

## 综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

## 亚/超临界水的理化性质与应用开发

李东元<sup>1</sup>, 何蕾<sup>2</sup>, 陈鸿珍<sup>3</sup>, 彭小俊<sup>4</sup>, 罗平亚<sup>5</sup>, 陈忠<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 成都理工大学油气藏地质与开发工程全国重点实验室, 四川 成都 610059; <sup>2</sup> 湖南鼎中明环保科技有限公司, 湖南 长沙 410004; <sup>3</sup> 中国科学院重庆绿色智能技术研究院湖泊与流域水安全全国重点实验室, 重庆 400714; <sup>4</sup> 西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610225; <sup>5</sup> 西南石油大学油气藏地质与开发工程全国重点实验室, 四川 成都 610500)

**摘要:** 从亚/超临界水的相图和定义出发, 呈现了 0.1~100 MPa、25~800℃范围内的密度、粘度、表面张力、氢键、介电常数、离子积、扩散系数、热容、导热系数、焓的详细数据。基于 8 个无量纲数, 阐明了这 10 个理化性质对动量、热量、质量传递及化学反应的影响机制。总结了亚/超临界水作为传热、分离、反应及多功能介质的四大领域、22 个方向的应用开发现状, 涵盖了应用场景、原理及目的、应用条件和开发程度。通过对比 5 个成熟方向和 17 个研发方向, 剖析了基础数据匮乏、设备腐蚀、管道堵塞、能耗成本、安全风险 5 个共性问题, 提出了原位探测研究、耐腐蚀材料创制、新工艺装备研发、节能降本、重点方向突破的建议, 可为亚/超临界水的应用开发提供基础数据和理论参考。

**关键词:** 超临界水; 水热; 热力学性质; 传递; 萃取; 反应

**中图分类号:** TQ 013.1; TQ 021.3; TQ 031

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (XXXX) XX-0001-19

## Subcritical and supercritical water: physicochemical properties and application development

LI Dongyuan<sup>1</sup>, HE Lei<sup>2</sup>, CHEN Hongzhen<sup>3</sup>, PEN Xiaojun<sup>4</sup>, LUO Pingya<sup>5</sup>, CHEN Zhong<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; <sup>2</sup> Human Dingzhongming Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changsha 410004, Hunan, China; <sup>3</sup> State Key Laboratory of Lake and Watershed Science for Water Security, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China; <sup>4</sup> Southwest Institute of Chemical Co., Ltd., Chengdu 610225, Sichuan, China; <sup>5</sup> State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

**Abstract:** Based on the phase diagram and the definition of sub- and supercritical water, this review presents detailed data of ten physicochemical properties (density, viscosity, surface tension, hydrogen bonding, dielectric constant, ionic product, diffusion coefficient, heat capacity, thermal conductivity, and enthalpy) in the ranges of 0.1 - 100 MPa and 25 - 800 °C. The influence mechanisms of these properties on momentum, heat, mass transfer and chemical reactions during hydrothermal process are elucidated via eight dimensionless numbers. The current status of application development in four major fields (heat transfer medium, separation medium, reaction medium, and multifunctional medium) covering 22 directions is summarized, including application scenarios, principles and

收稿日期: 2026-04-13 修回日期: 2026-05-26

通信作者: 陈忠(1986—), 男, 博士, 副研究员, chenzhong@cigit.ac.cn

第一作者: 李东元(1985—), 男, 博士, 副研究员, dongyuanli7788@cdut.edu.cn

基金项目: 四川省科技教育联合基金面上项目(2024NSFSC2037); 国家自然科学基金项目(22108268); 鼎中明环保科技创新项目(DZM001)

引用本文: 李东元, 何蕾, 陈鸿珍, 彭小俊, 罗平亚, 陈忠. 亚/超临界水的理化性质与应用开发[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-19

**Citation:** LI Dongyuan, HE Lei, CHEN Hongzhen, PEN Xiaojun, LUO Pingya, CHEN Zhong. Subcritical and supercritical water: physicochemical properties and application development[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-19

objectives, operating conditions, and technological maturity. By comparing five mature directions with seventeen directions still under research and development, five common bottlenecks are analyzed, i.e., lack of fundamental data, equipment corrosion, pipeline plugging, high energy consumption and cost, and safety risks. Furthermore, breakthrough strategies are proposed, including in-situ detection, development of novel corrosion-resistant materials, design of innovative process equipment, reduction of energy consumption and cost, and priority advancement in key directions. This review provides fundamental data and theoretical reference for the application development of sub- and supercritical water.

**Keywords:** supercritical water; hydrothermal; thermodynamic properties; transport; extraction; reaction

## 引 言

自然界中的水除了以液态、固态(冰)、气态(水蒸气)三种常见形态存在以外,亚/超临界水也广泛存在于地球深部并扮演着重要角色。例如,在板块俯冲带萃取富集金属成矿<sup>[1]</sup>或蛇纹石化产生天然氢<sup>[2]</sup>,在海洋和湖泊底部与沉积生物质演化形成石油和天然气<sup>[3]</sup>,在深海底部通过黑烟囱繁衍不依赖光合作用的生物群落<sup>[4]</sup>,而后者被认为是地球生命起源于海底热液系统的重要依据<sup>[5]</sup>。

受到上述自然过程的启发<sup>[6]</sup>,科学家们在实验室通过高温高压釜模拟亚/超临界水热过程,逐步发展成为一个重要的工业技术领域<sup>[7,8]</sup>,广泛应用于超(超)临界发电<sup>[9]</sup>、地热开采<sup>[10]</sup>、稠油热采<sup>[11]</sup>、有机合成<sup>[12]</sup>、材料制备<sup>[13]</sup>、生物质转化<sup>[14]</sup>、海水淡化<sup>[15]</sup>、废弃物处理<sup>[16]</sup>、分析仪器开发<sup>[17]</sup>等。除了这些刻意构建的水热体系以外,工业生产活动中还存在无意涉及的情况。例如,在采用水基泥浆进行深层( $\geq 4000$  km)和超深层( $\geq 6000$  m)钻井作业时,井底压力和温度普遍超过 45 MPa 和 150 °C,是典型的亚临界水热环境,易造成钻头腐蚀、钻井药剂失效等问题<sup>[18]</sup>。

针对上述各个细分方向,国内外学者及工程师们已开展了大量的基础研究和应用开发。但截至目前,实现大规模工业化应用的仅限于火力发电、核能发电、地热开采、热水解和湿式氧化 5 个方向,其余方向则尚处于基础研究阶段,或徘徊于小试、中试、工业化示范之间,始终未能取得实质性突破(详见后文第 3 节)。究其原因在于基础研究与工业化应用之间缺乏有效衔接。国内外已发表的相关研究及综述论文大多集中在基础研究方面,很少聚焦工业化应用,而将二者进行关联的论文更是鲜有报道。

为此,本文从水的相图出发,首先梳理了 0.1–100 MPa、25–800 °C 范围内水的 10 个理化性质的变

化特点,即密度、粘度、表面张力、氢键、介电常数、离子积、扩散系数、热容、导热系数、焓;其次,基于 8 个代表“三传一反”的无量纲数与理化性质之间的对应关系,阐述了亚/超临界水如何通过 10 个理化性质影响水热过程;再次,总结了亚/超临界水作为传热介质、分离介质、反应介质、多功能介质的四个领域、22 个方向的应用开发现状,主要讨论应用场景、工作条件、涉及理化参数及应用开发程度等;最后,剖析了应用开发过程中面临的基础数据匮乏、设备腐蚀及堵塞、能耗成本高、安全风险的问题,并展望了未来突破口。本文旨在构建“亚/超临界水理化性质——三传一反无量纲数——水热技术应用开发”之间的关联框架,为相关基础研究及应用开发提供基础数据和理论参考。

## 1 亚/超临界水的理化性质

### 1.1 水的相图

如图 1 所示,水在不同温度和压力下以固、液、气和超临界四种相态存在。液态与气态以气液平衡线为边界,从三相点(610.75 Pa、0.0076 °C)一直延伸至超临界点(22.064 MPa、373.946 °C),途径的沸点则是标准大气压(101.325 kPa)对应的温度点(100 °C)。低于沸点的水就是常见的普通液态水,其中介于常温(25 °C)与沸点之间的水通常称为温水或者热水(hot water)。高于沸点且处于气液平衡线以上的水为亚临界水(subcritical water),也被称为加压热水(pressurized hot water)或过热水(superheated water)。在实际水热体系中,亚临界水常与饱和蒸汽(saturated steam)以气液平衡线共存。

气液平衡线的终点为超临界点,根据国际水与蒸汽性质研究协会(IAPWS)的定义<sup>[19]</sup>,超临界点的压力和温度分别为 22.064 MPa、373.946 °C,一般四舍五入简写为 22.1 MPa、374 °C,越过该点的水为超临界水(supercritical water)。亚临界水和超临界水统

称为水热(hydrothermal),当其位于超临界温度点附近时(350–400℃)又称为近临界水(near-critical water)。当体系压力低于对应温度下的饱和蒸气压(亚临界区)或低于 22.064 MPa(超临界区)时,水以过热蒸汽形式存在(superheated steam)。饱和蒸汽与过热蒸汽均为气态水,但前者温度等于饱和温度,可能含液态水(湿蒸汽)或不含液态水(干蒸汽);后者温度高于饱和温度,不含液态水。湿蒸汽完全蒸发后继续加热得过热蒸汽,过热蒸汽冷却或降温后得湿蒸汽。

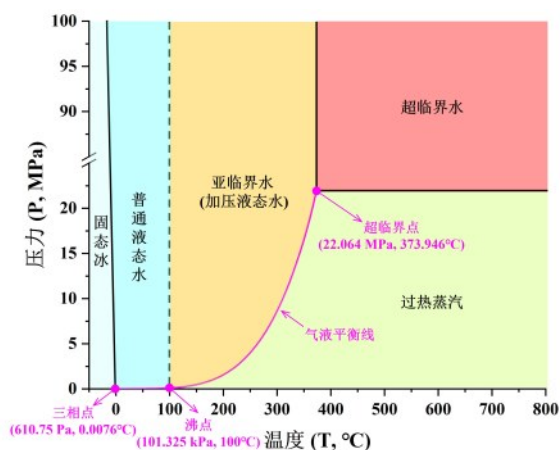
图1 水的相图<sup>[16]</sup>

Fig.1 Phase diagram of water

## 1.2 表面张力

表面张力(surface tension,  $\sigma$ )是指液态水表面分子由于受到不平衡的分子间作用力而自发收缩的趋势,表现为液体表面单位长度上所承受的收缩力,单位为 N/m。因此,表面张力只存在于液态的普通水和亚临界水中,采用半经验公式(1)进行计算,其中  $T$  为水的温度,单位为 K<sup>[20]</sup>。计算结果如图2所示,可以看出表面张力是温度的单调递减函数,由 25℃ 的 72 mN/m 持续降低至超临界点的 0 mN/m。表面张力代表着亚临界水与饱和蒸汽之间的界面传递阻力,数值越大,阻力越大,进而影响液体在微纳孔道中的流动及界面传递过程。超临界水为均一单相体系,不存在界面阻力,因此传递及反应效率得到了显著提升<sup>[21]</sup>。甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、正己烷、二氯甲烷、四氢呋喃、二甲亚砜等常用于萃取和反应介质的有机溶剂,其常温下的表面张力介于 15–40 mN/m,与 200–300℃ 的亚临界水相当,这正是采用亚临界水代替传统有机溶剂实现绿色化工过程的重要依据之一。

$$\sigma = 235.8 \times \left(1 - \frac{T}{647.096}\right)^{1.256} \times \left[1 - 0.625 \times \left(1 - \frac{T}{647.096}\right)\right] \quad (1)$$

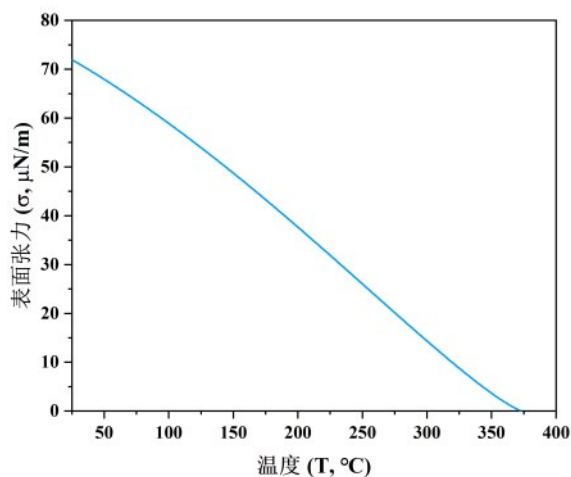


图2 水的表面张力随温度的变化曲线

Fig.2 Curve of surface tension of water as a function of temperature

## 1.3 密度

密度(density,  $\rho$ )是指在一定温度及压力条件下单位体积水的质量,反映了水分子间相互作用的宏观表现,单位为 kg/m<sup>3</sup>。除此以外,密度还是计算其他物性参数(如离子积、介电常数、自扩散系数等)的基本输入量。因此,密度是仅次于温度和压力,用于研究亚/超临界水理化性质的基本参数。目前,水的密度主要通过 IAPWS-95 和 IAPWS-IF97 两种方法计算获取。IAPWS-95 以亥姆霍兹自由能为基础,采用以密度和温度为自变量的状态方程,包含理想气体项(8项)与余项(56项)共 64 个拟合参数,通过数值迭代求解,计算复杂但精度极高,是科学研究和基准物性计算的国际标准<sup>[22]</sup>。IAPWS-IF97 将水的相图划分为 5 个区域,在不同区域采用吉布斯自由能方程或亥姆霍兹自由能方程进行计算,同时还提供了辅助性的反向计算方程,相比 IAPWS-95 大幅提高了计算速度,但精度有所降低,适用于工业用途<sup>[23]</sup>。

本文的密度数据取自基于 IAPWS-95 的美国国家标准与技术研究院(NIST)线上数据库<sup>[24]</sup>,如图3所示。根据图1所示的水相态,密度曲线也同样被划分为了4个相态。当  $T < 373.946^\circ\text{C}$  时,水分为气相和液相两相,二者通过虚线连接,两端端头分别为饱和液体(上)和饱和蒸汽(下)。随着温度的增加,二者逐渐靠近,在  $T = 373.946^\circ\text{C}$  时汇聚成为一点,该

点对应的密度称为超临界点密度,其数值为  $322 \text{ kg/m}^3$ <sup>[19]</sup>。当  $T > 373.946^\circ\text{C}$  时,密度开始骤降,超过  $400^\circ\text{C}$  以后降至常温水密度的  $1/5$  以下,而  $500^\circ\text{C}$  以后则再次趋于缓慢下降。增加压力可以增大水的密度,缓和这一骤降过程,压力越大,密度曲线越平滑,但在实际工业应用中,大部分压力控制在  $30 \text{ MPa}$  以内。

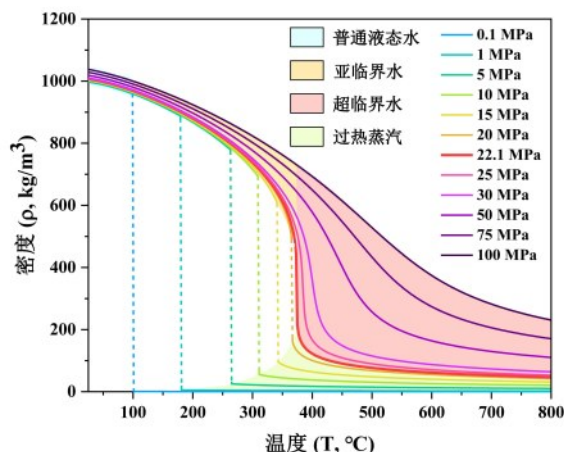


图3 水的密度随压力及温度的变化曲线

Fig.3 Curve of water density variation with pressure and temperature

#### 1.4 粘度

粘度(viscosity,  $\mu$ )是指水作为流体抵抗剪切变形的能力,反映了水分子间动量交换的强度,是描述其流动特性的核心参数,单位为  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。目前,亚/超临界水的粘度计算主要依据 IAPWS 发布的 IAPWS-85 公式(2008 年修订版)<sup>[25]</sup>。该公式采用三因子乘积结构,分别描述稀薄气体极限、有限密度及临界增强三部分贡献,包含 30 个拟合参数,计算时需结合温度和密度数据,其中密度数据由前述的 IAPWS-95 科学标准或 IAPWS-IF97 工业标准提供<sup>[26]</sup>。因此,粘度也有两个不同的数据版本,本文采用的依然是基于 IAPWS-95 的 NIST 线上数据库<sup>[24]</sup>,具体粘度曲线如图 4 所示。

与密度变化曲线(图 3)类似,图 4 也包括四个相态区,粘度也是随着温度的增加而降低,随着压力的增加而增大。但明显不同的是,温度对粘度的影响远远大于压力,且随着温度增加,亚临界水的粘度呈现急剧降低趋势,  $200^\circ\text{C}$  时已不足常温水粘度的  $1/6$ ,而超临界水的粘度却随着温度增加缓慢回升。增大压力同样可以缓和超临界点附近的粘度骤降现象,但其显著程度远低于前述的密度曲线。

#### 1.5 氢键

氢键(hydrogen bond, HB)是水分子间由于电荷

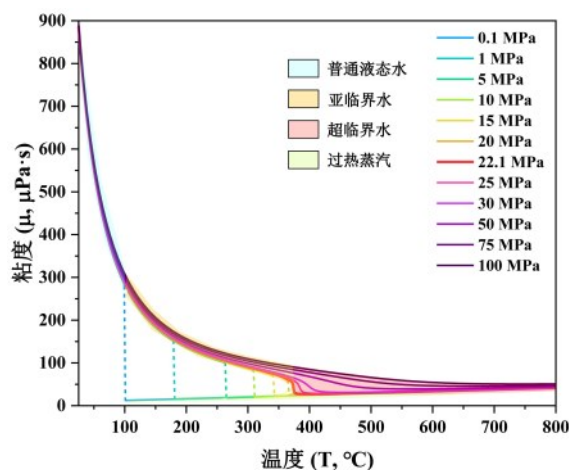


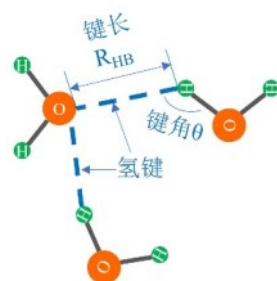
图4 水的粘度随压力及温度的变化曲线

Fig.4 Curve of water viscosity variation with pressure and temperature

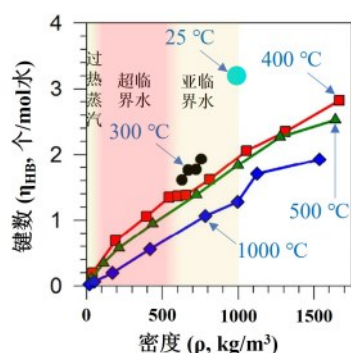
极化形成的弱相互作用,其强度与相关参数直接决定了水的沸点、表面张力、介电常数及溶剂化能力等宏观性质。目前, IAPWS 尚无推荐的亚/超临界水中氢键参数的获取方式,主要是通过文献的分子动力学模拟与光谱实验测定获取<sup>[27-32]</sup>。如图 5a 所示,一个水分子理论上最多可以参与形成 4 个氢键,即来自 2 个氢原子的各 1 个供体型氢键和来自 1 个氧原子(两对孤对电子)的 2 个受体型氢键。但在实际水中,每摩尔水分子参与形成的氢键很难达到 4 个,  $25^\circ\text{C}$  常温水约为 3.2 个,如图 5b 所示。随着温度和密度的变化,氢键结构发生显著变化。在亚临界水中,温度是主导因素,随其升高,氢键个数( $\eta_{\text{HB}}$ )从 3.2 降至约 2.1(图 5b),键能( $E_{\text{HB}}$ )由  $-18 \text{ kJ/mol}$  减弱至  $-17 \text{ kJ/mol}$ (图 5c),键长( $R_{\text{HB}}$ )由  $1.93 \text{ \AA}$  伸长至  $2.03 \text{ \AA}$ (图 5d),键角( $\theta$ )由  $160^\circ$  减小到  $153^\circ$ (图 5e)。在超临界水中,密度成为主导因素,随其降低,上述四个参数分别变为:  $\eta_{\text{HB}} < 1$ 、 $E_{\text{HB}} < -16.5 \text{ kJ/mol}$ 、 $R_{\text{HB}} > 2.05 \text{ \AA}$ 、 $\theta < 150^\circ$ 。其中,氢键网络在  $\eta_{\text{HB}} \approx 1.63$  将发生渗滤转变,这些转变点的连接线称为氢键渗滤线,标志着水由无限连通的网状结构破裂为相互孤立的二聚体或三聚体,代表着亚/超临界水几何连通性的改变<sup>[33, 34]</sup>。

#### 1.6 介电常数

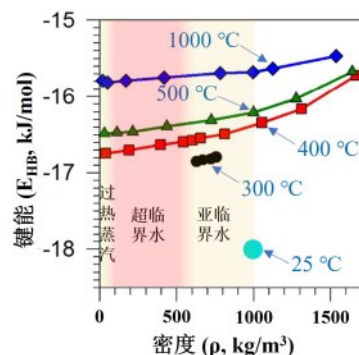
介电常数(dielectric constant,  $\epsilon$ )是描述亚/超临界水作为溶剂的极性参数,决定了不凝性气体、有机物及无机盐在其中的溶解性。IAPWS 于 1997 年发布了基于 Harris-Alder 的介电常数计算方法,将介电常数表达为密度与温度的函数,一直沿用至今<sup>[35]</sup>。该计算方法通过引入经验关联因子  $g$  描述分



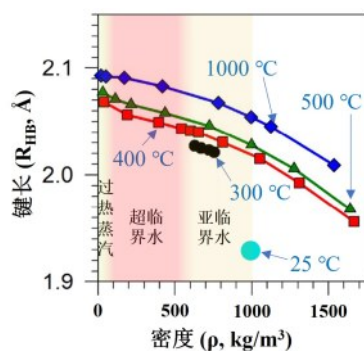
(a) 水分子之间的氢键示意图



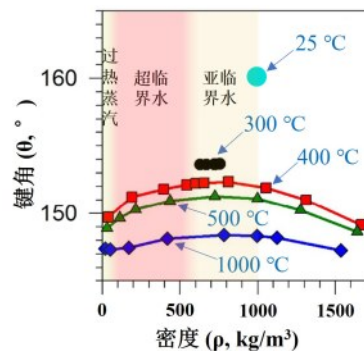
(b) 每摩尔水分子参与形成的氢键个数



(c) 氢键的键能



(d) 氢键的键长



(e) 氢键的键角

图5 水的氢键及其性质随密度及温度的变化曲线<sup>[29, 30]</sup>

Fig.5 Hydrogen bonds in water and their properties as functions of density and temperature

子间的偶极关联作用,密度则同样基于 IAPWS-95 获取<sup>[24]</sup>,适用于温度介于  $-35 - 600^{\circ}\text{C}$ 、压力高至  $1200\text{ MPa}$  范围内的介电常数计算<sup>[36]</sup>。如图 6 所示,介电常数的变化曲线与前述的粘度变化曲线(图 4)线较为相似,只是压力的影响更显著一些。 $25^{\circ}\text{C}$  常温水的介电常数高达 78.5,属于强极性溶剂,对无机盐的溶解性好,但难以溶解非极性的有机物及不凝性气体。这种强极性源于水分子间密集的氢键网络,使分子偶极高度协同取向。但随着温度的升高,氢键网络被逐渐瓦解,介电常数逐步降低至与一些常温有机溶剂相当<sup>[37]</sup>,例如: $170^{\circ}\text{C}$  时相当于二

甲亚砷(46.7)、 $230^{\circ}\text{C}$  时相当于甲醇(32.6)、 $260^{\circ}\text{C}$  时相当于乙醇(24.3)、 $270^{\circ}\text{C}$  时相当于丙酮(20.7)、 $365^{\circ}\text{C}$  时相当于二氯甲烷(8.9)、 $368^{\circ}\text{C}$  时相当于四氢呋喃(7.5)、 $371^{\circ}\text{C}$  时相当于乙酸乙酯(6.0)、 $373^{\circ}\text{C}$  时相当于乙醚(4.3)、 $374^{\circ}\text{C}$  时相当于正己烷(1.9)。这一连续变化使得水由强极性转变为非极性,有机物在其中的溶解度逐步增加,但无机盐的溶解度却不断下降,超临界水可以与非极性的不凝性气体完全混溶,而对无机盐的溶解度则趋近于零<sup>[38, 39]</sup>。

虽然超临界水对有机物的溶解能力很强,但不能与所有的有机物混溶。二者的混溶性高度依

赖于有机物分子结构,而非简单的分子量或碳数。例如:多环芳烃(如萘、蒽、菲、芘)在超临界水中表现出Type II相行为,可实现完全互溶;烷基苯(如甲苯、二甲苯)、十氢萘以及大多数烷烃则属于Type III相行为,仅能部分溶解,存在明显相界面<sup>[40]</sup>。采用蓝宝石可视窗反应器原位观测重质油的水热改质过程时也证实,沥青质即便在29 MPa、440℃的超临界水中也难以有效溶解<sup>[41]</sup>。因此,能否与超临界水混溶的关键在于分子的芳香性与结构规整性,具有稠环结构的纯多环芳烃易与超临界水混溶,而含有烷基侧链、饱和环烷结构或高度缩合的多分散大分子(如沥青质)则混溶性较差,往往需要极高水油比或特定反应条件才能部分溶解。

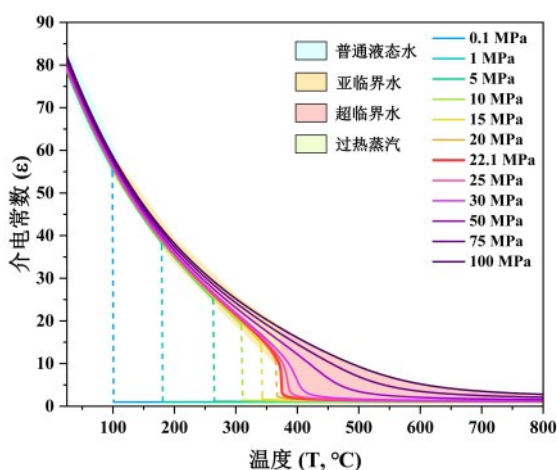


图6 水的介电常数随压力及温度的变化曲线

Fig.6 Curve of dielectric constant of water variation with pressure and temperature

### 1.7 离子积

离子积(ion product,  $K_w$ )是指  $H_2O$  在一定温度和压力条件下自发电离生成  $H^+$  和  $OH^-$  的平衡常数,又称为电离常数(ionization constant),表示为  $K_w = [H^+] \times [OH^-]$ 。25℃常温水的  $K_w = 10^{-14}$ ,为表示方便对其取对数,即  $\lg K_w = -14$ ,如图7所示。该数为无量纲数,是描述水作为离子溶剂时酸碱性质的核心参数,也代表了亚/超临界水的离子反应性<sup>[42]</sup>。目前,亚/超临界水的离子积计算主要依据 IAPWS 于2024年发布的修订版公式<sup>[43]</sup>。该公式基于 Bandura-Lvov 半经验模型,将离子积表达为温度与密度的函数,采用包含6个拟合参数的解析形式<sup>[44, 45]</sup>。

本文计算采用的密度数据依然是基于 IAPWS-95 的 NIST 在线数据库<sup>[24]</sup>,具体离子积变化曲线如图7所示。可以看出,相比于前面几个理化

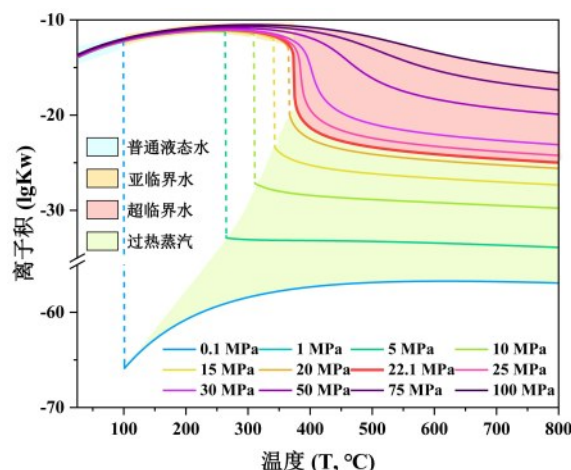


图7 水的离子积随压力及温度的变化曲线

Fig.7 Curve of ionic product of water variation with pressure and temperature

参数,压力对离子积的影响显著程度大幅提高。离子积在低压高温的过热蒸汽中低至  $10^{-20}$  以下,最低达到  $10^{-65}$ ,跨度达45个数量级,相比25℃常温水的  $10^{-14}$  降低了6~41个数量级。在超临界水中,压力的影响依然显著。例如,在500℃时,离子积从22.1MPa时的  $10^{-23}$  增加到了100MPa时的  $10^{-12}$ ,提高了11个数量级。在亚临界水中,温度代替压力成为主导因素,离子积随着温度增加呈现先增加后降低的变化趋势,在250~310℃附近达到最大值(压力越大,最大值处对应的温度也越大),在100MPa、307℃时达到  $10^{-10.5}$ ,高出常温水3.5个数量级。这正是亚临界水具有显著的离子反应性<sup>[42]</sup>和强腐蚀性<sup>[46]</sup>的关键原因。

### 1.8 自扩散系数

自扩散系数(self-diffusion coefficient,  $D$ )是指水分子在无宏观浓度梯度下因热运动而自发的平移扩散能力,反映了分子间动量交换与氢键网络的动态特性,是描述水分子迁移行为的关键参数,单位为  $m^2/s$ 。目前, IAPWS 尚无推荐的亚/超临界水自扩散系数的标准公式。因此,本文收集整理了相关文献数据,主要包括基于核磁共振脉冲场梯度自旋回波测量的实验数据<sup>[47-49]</sup>和基于分子动力学模拟的模拟数据<sup>[50]</sup>,如图8所示。自扩散系数是温度和密度的函数,但温度的影响远大于密度。随着温度升高,氢键网络逐步瓦解,自扩散系数呈指数级增长;而在等温条件下,自扩散系数随密度增大而减小。

图8展示了从过热蒸汽至常温水,自扩散系数随密度的变化趋势,整体呈现单调递减,但递减速率呈现“快-慢-快”三段式特征。首先,从  $4.6 kg/m^3$

(过热蒸汽)的 $8040 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 骤降至 $200 \text{ kg/m}^3$ (低密度超临界水)的 $200 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ;随后减速放缓,跨过超临界区至 $700 \text{ kg/m}^3$ (亚临界水)的 $45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ;最后再次加速骤降至 $1000 \text{ kg/m}^3$ (常温水)的 $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,前后相差1608倍。这一“快-慢-快”的变化规律反映了不同密度区间内水分子碰撞机制与氢键网络的演变:低密度区以二元碰撞为主,扩散对密度变化极为敏感;中密度区受氢键网络局部结构影响,递减速率放缓;高密度区则因紧密堆积和强氢键作用,扩散严重受限。

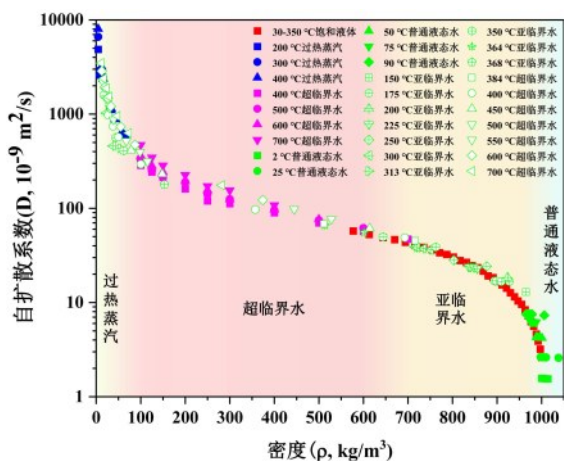


图8 水的自扩散系数随密度及温度的变化曲线(红色—实验数据<sup>[47]</sup>,粉色—实验数据<sup>[48]</sup>,蓝色—实验数据<sup>[49]</sup>,绿色—模拟数据<sup>[50]</sup>)

Fig.8 Curve of self-diffusion coefficient of water variation with density and temperature

## 1.9 定压热容

定压热容(isobaric heat capacity,  $C_p$ )是指单位质量的水在压力恒定的条件下温度升高1 K时所吸收的热量,是描述亚/超临界水热力学行为与能量存储能力的关键参数,单位为 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。目前,IAPWS给出的定压热容计算方法与前述密度一样,为1995年发布、2014年修订的IAPWS-95方法,以亥姆霍兹自由能为基础,通过热力学微分关系导出定压热容<sup>[22]</sup>。本文采用的定压热容数据即是基于此的NIST在线数据库<sup>[24]</sup>,具体变化曲线如图9所示。可以看出,定压热容在临界点附近呈现尖锐的峰值,且峰值向高温方向移动时逐步降低。这些峰值对应的温度点又称为伪超临界点(Pseudo-critical point)<sup>[51]</sup>,峰值点的连接线称为Widom线,反映了水从“类液”行为向“类气”行为的连续转变<sup>[52]</sup>。Widom线也是亚/超临界水密度、粘度等其他理化性质发生骤变的位置,即物性曲线斜率(导数)最大位置的连

接线<sup>[53]</sup>。

需特别说明的是,Widom线与前文1.5节讨论的氢键渗滤线都具有物性骤变的特点,且位置较为接近,但最新研究表明氢键渗滤线位于比Widom线更高密度和压力的区域,两者并不重合<sup>[52-54]</sup>。这是因为二者描述的是水在不同层面的物理特性,不存在因果关系。Widom线是热力学概念,描述的是水从“类液态”向“类气态”过渡的热力学行为边界。若水热工况位于Widom线附近,水的物性将发生剧烈波动,易引发水热过程的传热恶化,导致局部过热、结焦或壁面烧蚀等问题<sup>[53]</sup>。氢键渗滤线则是几何连通性概念,描述的是氢键“空间网状连通结构”与“二/三聚体碎片化结构”的临界线( $\eta_{\text{HB}} \approx 1.63$ )。当水中氢键处于空间网状连通结构时,水热体系以离子反应为主,介质极性高,易溶解无机盐,但传质效率低;当水中氢键处于二/三聚体碎片化结构时,水热体系以自由基反应为主,介质极性低,易溶解有机物及不凝性气体,且传质效率高<sup>[42, 54]</sup>。因此,在实际操作过程中,选取水热工况需同时考虑氢键渗滤线和Widom线:首先,以氢键渗滤线为参考边界,根据水热处理对象及目标(离子反应/自由基反应、极性高/低、传质要求高/低)确定初步工况;其次,尽量避开Widom线,避免传热恶化及其引发的腐蚀、堵塞等系列问题。

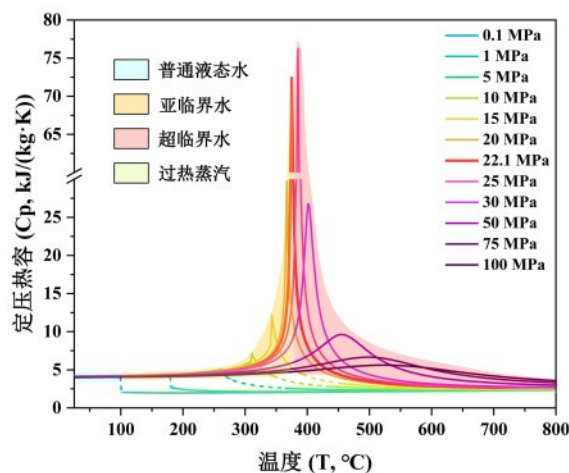


图9 水的定压热容随压力及温度的变化曲线

Fig.9 Curve of isobaric heat capacity of water variation with pressure and temperature

## 1.10 导热系数

导热系数(thermal conductivity,  $\lambda$ )是指单位温度梯度下单位时间内通过单位面积的热量,反映了水分子间能量传递的能力,是描述水的热传导性

能的参数,单位为  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。目前,亚/超临界水的导热系数主要通过 IAPWS 于 2011 年发布的推荐方法进行计算<sup>[55]</sup>。该公式同样以 IAPWS-95 提供的密度为基础,采用零密度极限项、残余项、临界增强项的三因子乘积加和结构计算求取<sup>[56]</sup>。本文采用的导热系数数据即是基于此的 NIST 在线数据库<sup>[24]</sup>,具体变化曲线如图 10 所示。

可以看出,导热系数与前文离子积(图 7)具有极为相似的变化曲线,即压力影响显著,特别是在超临界区,而亚临界区则温度影响更显著,同样呈现先增后减的抛物线趋势。不同之处有两点:一是导热系数最大值的温度区间介于  $135\text{--}155^\circ\text{C}$  之间,早于离子积最大值的温度区间( $250\text{--}310^\circ\text{C}$ );二是导热系数在  $22.1\text{--}25\text{ MPa}$  的低压超临界区附近存在一个尖锐的奇异峰,该峰对应于前文 1.9 节所述的 Widom 线位置。这是由于导热系数在临界点附近受密度涨落增强而出现发散行为,其对 Widom 线的敏感性远高于离子积。因此,在超临界水氧化/气化等工程应用中,需重点关注 Widom 线附近导热系数烈变对换热器设计与热应力分布的影响,而离子积的变化则主要影响酸碱催化路径的选择<sup>[42, 57]</sup>,详见前文 1.9 节。

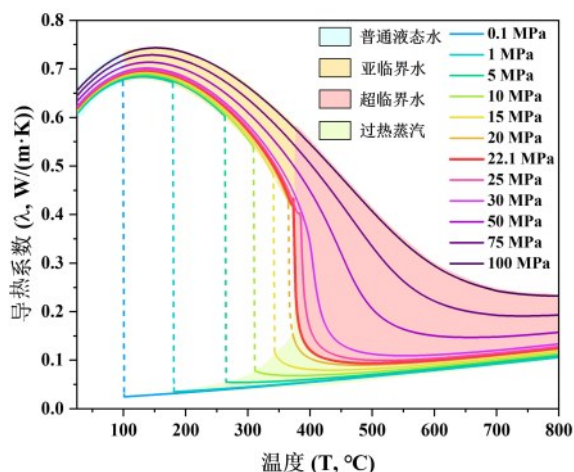


图 10 水的导热系数随压力及温度的变化曲线

Fig.10 Curve of thermal conductivity of water variation with pressure and temperature

### 1.11 焓

焓(enthalpy,  $H$ )是指单位质量水的热力学能与其压力与体积乘积之和,反映了水的总热含量,是描述水热力学状态与能量平衡的核心参数,单位为  $\text{kJ}/\text{kg}$ 。与密度数据一样,亚/超临界水的焓值可根据 IAPWS-95 科学公式或 IAPWS-IF97 工业公式进行

计算<sup>[58]</sup>。本文采用的焓值依然是基于 IAPWS-95 的 NIST 在线数据库<sup>[24]</sup>,具体变化曲线如图 11 所示。可以看出,焓值随着温度的升高持续增加。在亚临界区域,虚线连接的两端分别代表饱和蒸汽(上)和饱和亚临界水(下),二者的焓值之差即是对应压力及温度条件下的蒸发焓,温度越高,蒸发焓越小,最终在临界点处汇成一点,气液界面消失,进入超临界区。在超临界区域,压力的影响更为显著,同一温度下压力越大,焓值越低。

通观整个亚/超临界区域可知,同一温度下水的焓值始终低于对应饱和/过热蒸汽的焓值。这正是采用水热技术替代传统蒸发或热解技术处理高含水率废水或固废的基本依据:传统蒸发或热解需要将水分全部蒸发为蒸汽,需要跨越的焓值大;而水热技术则使水分始终处于液态或超临界态,需要跨越的焓值小,二者之差即是单位质量物料节约的能耗,且以亚临界区域的节能效果最为显著。

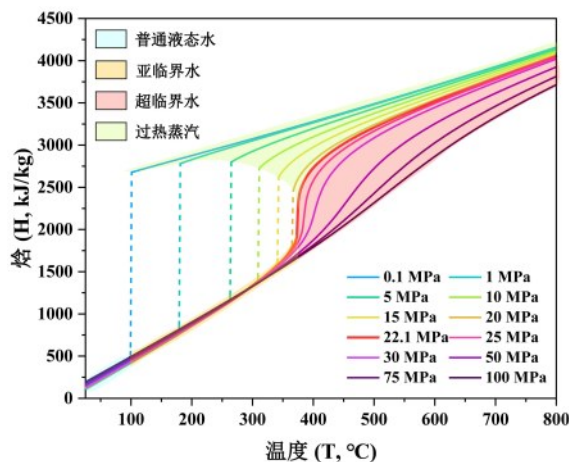


图 11 水的焓随压力及温度的变化曲线

Fig.11 Curve of water enthalpy variation with pressure and temperature

## 2 理化性质与三传一反

动量传递、热量传递、质量传递和化学反应的“三传一反”构成了化工过程的基本框架<sup>[59]</sup>,水热技术的独特优势正是源于亚/超临界水理化性质在“三传一反”中的具体表现。为此,本节选取了相互独立且覆盖“三传一反”的 8 个关键无量纲数,基于表 1 详细分析了前述 10 个理化性质与亚/超临界水热过程之间的关联性。

### 2.1 动量传递

动量传递描述流体运动过程中动量的迁移,决

表 1 亚/超临界水的理化性质与“三传一反”无量纲数之间的关联性

Table 1 Correlation between physicochemical properties of sub/supercritical water and dimensionless numbers for momentum, heat and mass transfer and chemical reaction

| 三传一反 | 无量纲数                      | 计算公式                                                         | 参数释义                                                                                                                                                                                                           | 关联性                                                                            |
|------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 动量传递 | Re (雷诺数)                  | $Re = \frac{\rho u L}{\mu}$                                  | ① $\rho$ —密度, kg/m <sup>3</sup><br>② $\mu$ —粘度, Pa·s<br>③ $u$ —流速, m/s<br>④ $L$ —特征尺寸, m                                                                                                                       | 通过 $\rho$ 和 $\mu$ 将动量传递中的惯性力与粘性力相关联, 用于表征流动状态 (层流/湍流)                          |
|      | We (韦伯数)                  | $We = \frac{\rho u^2 L}{\sigma}$                             | ① $\rho$ —密度, kg/m <sup>3</sup><br>② $\sigma$ —界面张力, N/m<br>③ $u$ —流速, m/s<br>④ $L$ —特征尺寸, m                                                                                                                   | 通过 $\rho$ 和 $\sigma$ 将动量传递中的惯性力与表面张力相关联, 表征液滴或气泡的破碎与聚并倾向                       |
| 热量传递 | Pr (普朗特数)                 | $Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$                               | ① $\mu$ —粘度, Pa·s<br>② $C_p$ —定压热容, J/(kg·K)<br>③ $\lambda$ —导热系数, W/(m·K)                                                                                                                                     | 通过 $\mu$ 、 $C_p$ 和 $\lambda$ 将热量传递中的动量扩散与热扩散相关联, 反映速度边界层与温度边界层的相对厚度            |
|      | Nu (努塞尔数)                 | $Nu = \frac{hL}{\lambda}$                                    | ① $\lambda$ —导热系数, W/(m·K)<br>② $h$ —对流传热系数, W/(m <sup>2</sup> ·K)<br>③ $L$ —特征尺寸, m                                                                                                                           | 通过 $\lambda$ 和其他物性参数间接相关的 $h$ 将热量传递中的总换热与导热相关联, 表征对流换热的强度                      |
| 质量传递 | Sc (施密特数)                 | $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$                                    | ① $\mu$ —粘度, Pa·s<br>② $\rho$ —密度, kg/m <sup>3</sup><br>③ $D$ —扩散系数, m <sup>2</sup> /s                                                                                                                         | 通过 $\mu$ 、 $\rho$ 和 $D$ 将质量传递中的动量扩散与质量扩散相关联, 反映速度边界层与浓度边界层的相对厚度                |
|      | Sh (舍伍德数)                 | $Sh = \frac{k_m L}{D}$                                       | ① $D$ —扩散系数, m <sup>2</sup> /s<br>② $k_m$ —对流传质系数, m/s<br>③ $L$ —特征尺寸, m                                                                                                                                       | 通过 $D$ 和其他物性参数间接相关的 $k_m$ 将质量传递中的总传质与扩散传质相关联, 表征对流传质的强度                        |
| 化学反应 | Da (达姆科勒数)                | $Da = \frac{k(T)L^2}{D}$ (扩散)<br>$Da = \frac{k(T)L}{u}$ (对流) | ① $D$ —扩散系数, m <sup>2</sup> /s<br>② $k(T)$ —反应速率常数, s <sup>-1</sup><br>③ $u$ —流速, m/s<br>④ $L$ —特征尺寸, m                                                                                                        | 通过 $D$ 和其他物性参数间接相关的 $k(T)$ 将化学反应速率与传质速率相关联, 判断反应控制步骤 (动力学控制或传质控制)              |
|      | Da <sub>th</sub> (热达姆科勒数) | $Da_{th} = \frac{(-\Delta H)C_0 k(T)}{\rho C_p u \Delta T}$  | ① $\rho$ —密度, kg/m <sup>3</sup><br>② $C_p$ —定压热容, J/(kg·K)<br>③ $\Delta H$ —反应焓变, J/kg<br>④ $C_0$ —初始反应物浓度, mol/m <sup>3</sup><br>⑤ $k(T)$ —反应速率常数, s <sup>-1</sup><br>⑥ $u$ —流速, m/s<br>⑦ $\Delta T$ —特征温差, K | 通过 $\rho$ 、 $C_p$ 和其他物性参数间接相关的 $C_0$ 、 $k(T)$ 将化学反应热与对流传热相关联, 评估反应器的热稳定性与热失控风险 |

注: ① 亚/超临界水的理化参数; ② 与亚/超临界水理化性质相关的参数; ③ 与亚/超临界水理化性质无关的参数。

定了水热体系内的混合效率、停留时间分布及压降。如表1所示,雷诺数(Re)和韦伯数(We)是表征动量传递的两个核心无量纲数,直接涉及到亚/超临界水的密度、粘度和表面张力。流速表面上与亚/超临界水的理化性质无关,但在水热体系的加热器、换热器、冷却器、反应器等变温场所,水的密度和粘度将发生显著变化,进而改变流速。因此,除了特征尺寸以外,表征动量传递的两个关键无量纲数全部取决于亚/超临界水的密度、粘度和表面张力。当水从亚临界态变为超临界态时,密度骤降、粘度达到最低值、表面张力消失,恒定质量流量下的流速加快,导致雷诺数显著增大,很容易从层流转变为湍流,从而显著提高水热体系的温度场及物质场的均匀性;韦伯数也急剧增大,导致油滴或气泡破碎成微小尺寸,从而提高相间接触面积,实现传质强化。

## 2.2 热量传递

热量传递涉及流体内部及流体与壁面之间的能量交换,决定了水热体系的热效率与温度分布。如表1所示,普朗特数(Pr)和努塞尔数(Nu)是表征热量传递的两个核心无量纲数,直接涉及到亚/超临界水的粘度、定压热容和导热系数。对流传热系数也与亚/超临界水的密度、粘度、定压热容、导热系数及流速密切相关,通过雷诺数和普朗特数影响努塞尔数而间接关联。因此,除了特征尺寸以外,表征热量传递的两个关键无量纲数本质上也全部由亚/超临界水的密度、粘度、定压热容、导热系数决定。当水从亚临界态变为超临界态时,定压热容出现峰值、导热系数升高、粘度降至最低,导致普朗特数显著减小,意味着热扩散能力相对于动量扩散更强,温度边界层厚于速度边界层;同时,导热系数升高以及湍流强化使努塞尔数增大,对流传热系数提升,从而显著增强热量传递能力。然而,近临界区物性的剧烈非线性变化也可能引发局部传热恶化<sup>[57]</sup>。

## 2.3 质量传递

质量传递描述组分在流体中的迁移过程,决定了水热体系内溶质的混合、萃取及反应物供给速率。如表1所示,施密特数(Sc)和舍伍德数(Sh)是表征质量传递的两个核心无量纲数,直接涉及到亚/超临界水的密度、粘度和扩散系数。对流传质系数与亚/超临界水的密度、粘度、扩散系数及流速密切相关,通过雷诺数和施密特数影响舍伍德数而间接

关联。因此,除了特征尺寸以外,表征质量传递的两个关键无量纲数本质上还是由亚/超临界水的密度、粘度、扩散系数决定。当水从亚临界态变为超临界态时,扩散系数较常温提高1-2个数量级,同时粘度降低、密度减小,导致施密特数显著减小,意味着质量扩散能力相对于动量扩散更强,浓度边界层显著厚于速度边界层;同时,湍流强化使舍伍德数增大,对流传质系数提升,从而大幅降低对流传质阻力,显著强化传质。

## 2.4 化学反应

化学反应涉及物质分子结构的重组,决定了水热体系中目标产物的选择性、生成速率及产率。如表1所示,达姆科勒数(Da)和热达姆科勒数( $Da_{th}$ )是表征化学反应与传递耦合的两个核心无量纲数,与亚/超临界水的密度、定压热容及扩散系数直接相关,而反应速率常数、反应焓变、初始浓度及流速则通过达姆科勒数和热达姆科勒数与亚/超临界水的离子积、介电常数、氢键、定压热容及密度间接关联。因此,除了特征尺寸以外,表征化学反应的两个关键准数本质上由亚/超临界水的密度、粘度、定压热容、导热系数、扩散系数、离子积、介电常数、氢键共同决定。当水从亚临界态变为超临界态时,扩散系数显著增大,使达姆科勒数减小,反应可能从传质控制转向动力学控制。离子积在250~310℃附近达到峰值,提供高浓度的 $H^+$ 和 $OH^-$ 催化酸/碱反应,而在超临界区离子积急剧下降、介电常数趋近非极性溶剂,反应机理转变为自由基路径,氢键网络的破坏进一步影响反应路径。热达姆科勒数在近临界区因热容峰值和导热系数升高使特征温差减小、流速增大而降低,反应热更易被带走,热稳定性提高;而在远离临界区的高温超临界区,热达姆科勒数可能增大,热失控风险上升。

综上所述,表征水热体系“三传一反”的8个无量纲数,直接涉及亚/超临界水10个理化参数中的6个(密度、粘度、定压热容、导热系数、界面张力、扩散系数)。另外4个也以不同方式间接参与其中,具体表现为:介电常数决定溶质溶解度,改变反应速率常数,影响达姆科勒数;离子积调控酸碱催化反应的速率常数,影响达姆科勒数;焓关联定压热容等热力学参数,影响普朗特数及热达姆科勒数;氢键是粘度、扩散系数等物性变化的根源,间接作用于全部准数。因此,用于计算这8个无量纲数的所有参数中,仅特征尺寸与亚/超临界水的理化性质无

关。特别地,普朗特数  $Pr$  和施密特数  $Sc$  可基于亚/超临界水的理化参数直接计算得出,不涉及任何其他参数,为纯物性无量纲数。

### 3 亚/超临界水的应用开发

凭借上述独特理化性质,亚/超临界水已在能源、环境、化工及材料等领域展现出广阔的应用前景,国内外学者及产业人员已开展了大量的基础研究、小试、中试及工业化应用示范<sup>[7, 8, 60-65]</sup>。如表2所列,根据亚/超临界水在这些应用中扮演的介质属性,将其分为四大类:一是利用其热容、导热系数及

焓变等物性,在火力发电、核能发电及地热开采中作为传热介质;二是利用其密度、粘度、界面张力及介电常数等物性,在污染物脱除、药物提取、贵金属回收、海水淡化及色谱分析中作为绿色萃取介质;三是利用其离子积、介电常数、氢键、自扩散系数等物性,在水解、合成、碳化、液化、氧化、气化等化学过程中作为反应介质,同时也会直接参与反应;四是在稠油热采、低熟页岩转化及地下煤层原位气化的应用中,亚/超临界水扮演了传热、分离及反应的多重角色,属于多功能介质。下文结合表2进行分类阐述。

表2 亚/超临界水的应用开发

Table 2 Application development of sub/supercritical water

| 性质应用                                                                                                          | 应用场景/<br>技术名称           | 原理及目的                                            | 应用条件                                                     | 开发程度           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------|
| 传热介质<br>(Re、We、Pr、Nu、 $\rho$ 、 $\mu$ 、 $\lambda$ 、Cp、H)                                                       | 火力发电 <sup>[9]</sup>     | 作为热力循环工质吸收燃烧热能推动汽轮机做功,提高发电热效率                    | 24.1~35MPa、580~720℃,需超纯水                                 | 成熟的大规模工业化应用    |
|                                                                                                               | 核能发电 <sup>[66]</sup>    | 第四代以超临界水为冷却剂、慢化剂兼热力循环工质,与传统火力发电对接,简化系统,热效率可接近45% | 第四代达25MPa、280~650℃,需超纯水                                  | 前三代已实现大规模工业化应用 |
|                                                                                                               | 地热开采 <sup>[67]</sup>    | 作为循环工质提取深层清洁热能,用于发电、供暖、疗养洗浴等                     | ~34MPa、~535℃,最好采用去离子水                                    | 除发电以外均已工业化应用   |
| 分离介质<br>(Re、We、Sc、Sh、 $\varepsilon$ 、 $\sigma$ 、 $\rho$ 、 $\mu$ 、D)                                           | 脱除有机污染物 <sup>[68]</sup> | 利用高扩散性及低极性萃取分离土壤及固废中的有机污染物                       | 0.1~10MPa、100~300℃                                       | 部分中试应用示范       |
|                                                                                                               | 提取药物 <sup>[69]</sup>    | 利用高扩散性及极性可调特点萃取分离生物质及中草药中生物活性成分                  | 0.1~15MPa、100~250℃、掺混CO <sub>2</sub> 或乙醇等有机溶剂            | 部分中试应用示范       |
|                                                                                                               | 回收贵金属 <sup>[70]</sup>   | 利用高扩散性及极性可调特点选择性提取废弃电池及电子垃圾中的贵金属                 | 0.1~30MPa、100~450℃、酸、碱、或与氧化配合                            | 实验研究阶段         |
|                                                                                                               | 海水淡化 <sup>[15]</sup>    | 利用超临界水低极性脱除海水中盐分,得到淡水及盐饼,实现零排放                   | 25~30MPa、430~450℃、海水或浓盐水                                 | 实验研究及小试阶段      |
|                                                                                                               | 色谱分析 <sup>[71]</sup>    | 利用亚临界水的极性随温度连续可调的特性,替代传统甲醇、乙腈等有机溶剂,作为色谱分析的绿色流动相  | ~20MPa、100~250℃                                          | 实验开发阶段         |
| 反应介质<br>(Re、We、Da、Da <sub>th</sub> 、Nu、Sh、Kw、 $\varepsilon$ 、HB、 $\rho$ 、 $\mu$ 、Cp、 $\lambda$ 、D、 $\sigma$ ) | 热水解 <sup>[72]</sup>     | 利用亚临界水的离子反应性水解污泥絮体大分子,提高生化性及脱水性                  | 0.5~4 MPa、150~250℃、30~90min、碱性催化剂                        | 成熟的大规模工业化应用    |
|                                                                                                               | 水热有机合成 <sup>[73]</sup>  | 利用亚超临界水的高扩散性和酸碱催化特性进行水解、加氢脱氧等反应                  | 0.2~20 MPa、120~350℃、~30min                               | 实验研究及小试阶段      |
|                                                                                                               | 水热芬顿 <sup>[74]</sup>    | 将传统芬顿反应置于水热环境中进行,提高反应速率及处理能力                     | ~10 MPa、~250℃、~60 min、二价铁、双氧水                            | 实验室到工业化应用的过渡阶段 |
|                                                                                                               | 水热碳化 <sup>[75]</sup>    | 模拟自然煤炭形成过程,将生物质及有机固废快速转化为水热炭                     | 0.5~4MPa、150~250℃、60~180 min,或负载Fe <sup>3+</sup> 等制成功能材料 | 少数中试应用示范       |
|                                                                                                               | 水热液化 <sup>[76]</sup>    | 模拟自然石油形成过程,将生物质及有机固废快速转化为生物原油                    | 4~25MPa、250~400℃、30~90min、酸或贵金属催化剂                       | 少数中试应用示范       |
|                                                                                                               | 湿式氧化 <sup>[8]</sup>     | 在催化剂和过量氧化剂的亚临界水热环境中产生HO·,以降解有机物(部分)              | 5~20MPa、220~350℃、30~90min、空气、氧气、催化剂                      | 成熟的大规模工业化应用    |

续表

| 性质应用                   | 应用场景/<br>技术名称                | 原理及目的                                           | 应用条件                                    | 开发程度              |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
|                        | 水热无机合成 <sup>[13]</sup>       | 利用亚/超临界水可变的极性及其反应性,将水溶性盐转化为固体微纳材料               | 0.1~30MPa、100~500℃、30~60 min            | 少数中试应用示范          |
|                        | 水热电解 <sup>[77, 78]</sup>     | 利用亚/超临界水的离子积变化,降低可逆电位和动力学过电位,且可免去产物(氧气和氢气)的压缩环节 | 6.5~30MPa、280~450℃                      | 实验研究阶段            |
|                        | 超临界水解聚 <sup>[79, 80]</sup>   | 利用超临界水的高扩散性、反应性及溶解性,快速分解天然或合成类聚合物,以获取燃料或化学品     | 23~30MPa、380~450℃、30~120 min, 需酸催化剂     | 少数中试应用示范          |
|                        | 超临界水氧化 <sup>[81]</sup>       | 在过量氧化剂的超临界水中产生大量HO·降解有机物(几乎全部)                  | 23~30MPa、400~550℃、0.1~10 min, 空气、氧气、催化剂 | 已有工业化应用,但难以长期稳定运行 |
|                        | 超临界水气化 <sup>[82]</sup>       | 在无氧或缺氧超临界水中,通过水气变换反应将有机物气化为富氢合成气                | 25~30MPa、400~600℃、10~60 min, 活性炭或贵金属催化  | 少数中试应用示范          |
| 多功能介质<br>(所有无量纲数及理化参数) | 稠油热采 <sup>[42, 83, 84]</sup> | 传热性物理降粘、反应性化学降粘、再结合萃取性大幅提高采收率                   | 10~50MPa、250~450℃、以金属氧化物或盐为催化剂          | 实验研究为主,少数现场测试     |
|                        | 低熟页岩转化 <sup>[85]</sup>       | 传热性加热、化学性裂解、再结合萃取性大幅提高油气产率                      | 20~25MPa、350~450℃、以金属氧化物或盐为催化剂          | 实验研究阶段            |
|                        | 煤层气化 <sup>[86]</sup>         | 传热性物理脱附、反应性化学裂解、再结合萃取性大幅提高产气率                   | 条件接近或略低于超临界水气化                          | 实验研究阶段            |

### 3.1 传热介质

亚/超临界水作为传热介质是将煤炭、天然气、垃圾等燃烧释放的热能,核反应产生的裂变能,地球深部的天然热能转化为电能。该过程的转化效率遵循卡诺循环,即热源与冷源之间的温差越大,热效率越高,由此驱动着发电技术不断追求更高的工质温度和压力。

传统火力发电一般采用蒸汽作为传热介质,汽轮机入口温度约540℃,热效率约38%;超临界机组将温度提升至约560℃、压力提升至24MPa以上,热效率提升至41%左右;而超(超)临界机组进一步将温度推高至600℃以上、压力至31MPa,热效率可接近45%,大幅降低了单位发电量的燃料量和碳排放量<sup>[9]</sup>。

核能发电同样遵循卡诺循环,但受限于堆芯包壳材料的耐温性能和核电厂的安全裕度,目前大规模应用的是第三代压水堆技术。以中国自主研发的“华龙一号”为例,采用15.5MPa、330℃附近的亚临界水为冷却剂和慢化剂,热效率约34%,远低于火力发电,但通过177堆芯设计、低泄漏装载、18个月换料等策略,在有限的热效率下尽可能提升了经济性和可利用率(达90%)<sup>[87]</sup>。为从根本上解决热效率问题,超临界水冷堆应运而生,最高出口温度可达650℃,与火力发电持平,可直接驱动汽轮机发电,省略了传统压水堆必需的蒸汽发生器、稳压器

等设备,使核岛结构大幅简化,热效率同样可接近45%<sup>[66]</sup>。超临界水冷堆作为目前世界上6种第四代核反应堆型之一,预计在2030年前后实现工业化应用。

地热开采同样是提供热能,不同之处在于其无需消耗任何燃料,为可再生的清洁能源。地热资源按温度分为高温(≥150℃)、中温(90~150℃)和低温(<90℃)三档。其中,仅高温地热资源用于发电,虽已有工业化应用,但受限于高温资源稀缺性和热效率(一般仅6.4%~18.6%),总体规模远小于水电、风电等其他可再生能源发电<sup>[67]</sup>。中温地热可用于工业利用和烘干,而低温地热则主要用于供暖、疗养洗浴、温室养殖等,已实现大规模工业化应用,但具有较强的地域性。

### 3.2 分离介质

亚/超临界水作为分离介质主要是利用其连续可调的极性(介电常数),以及低密度、低粘度、低表面张力的辅助作用,实现对无机或有机组分的分离,例如:利用亚临界水的中等极性及其热脱附效应萃取分离土壤、污泥等固体介质中的石油、农药等有机物污染<sup>[88]</sup>,或萃取分离生物质或中草药中的多酚、黄酮、精油等天然药物活性成分<sup>[37]</sup>;利用超临界水的非极性促使无机盐结晶沉积实现海水淡化<sup>[15]</sup>,或结合亚临界水的高极性实现对废旧电池、电子垃圾中贵金属的分离回收<sup>[70, 89]</sup>;利用极性随温度的连

续可调性代替传统有机溶剂,作为色谱分析的绿色流动相<sup>[71]</sup>。然而,亚/超临界水在作为分离介质的同时,或多或少都具有一定的反应性,可能导致目标化合物(如药物、色谱分析对象、弱酸或弱碱盐)发生水解或分解。此外,受限于选择性、分离效率及能耗成本等因素,该类应用目前尚无工业化案例。

### 3.3 反应介质

亚/超临界水作为反应介质主要是利用其低粘度、高扩散系数,以及可调控的极性、离子积和氢键结构等,用以代替传统有机溶剂进行化学反应。不仅如此,亚/超临界水自身也会参与反应<sup>[42]</sup>:在亚临界状态下以离子反应为主,如水热电解的最优条件为280℃、6.5MPa的亚临界水,刚好对应离子积最大值附近( $K_w \approx 10^{-11.2}$ );在超临界状态下则以自由基反应为主,如超临界水氧化、超临界水气化等。

当添加氧化剂和催化剂时,在水热芬顿和湿式氧化的亚临界水中,也会产生与超临界水氧化一样的羟基自由基( $HO\cdot$ ),利用其强氧化性高效降解有机物。其中,湿式氧化已实现大规模工业化应用;水热芬顿凭借其更低的温压条件,近年来受到产业界的广泛关注,工业化应用正在扩大;超临界水氧化虽然处理效率最高、效果最好,但技术难度和能耗成本也最高,国内外先后新建了几十个工业化项目,但几乎都已关停,难以长期稳定运行<sup>[16, 61, 90]</sup>。

热水解和超临界水解聚都是将大分子转化为小分子化合物:前者条件温和,处理对象主要为污泥,以水解反应为主,旨在破坏絮体结构、提高脱水性及生化性,已实现大规模工业化应用<sup>[72]</sup>;后者条件苛刻,处理对象主要为生物质和废塑料,以热裂解反应为主,旨在回收单体或平台分子,目前尚以实验研究为主<sup>[79, 80]</sup>。水热碳化、水热液化和超临界水气化则是模拟自然过程将生物质或有机固废快速转化为固态(煤)、液态(油)和气态(天然气)燃料,三者都已有中试尝试,其中以超临界水气化的条件最苛刻,技术难度最高<sup>[91, 92]</sup>。水热有机/无机合成与前几类不同,其原料一般为纯化学品,目标为高附加值的有机化学品或无机纳米材料,目前处于实验小试到中试示范的过渡阶段<sup>[13]</sup>。

### 3.4 多功能介质

我国是少数以煤炭为基础能源的国家,石油和天然气资源匮乏,对外依存度常年超过了70%和40%<sup>[93]</sup>。为缓解进口依赖,我国一方面加大对储量相对丰富的稠油、油页岩等重质油资源的勘探开

发,另一方面将煤炭转化为石油和合成气。亚/超临界水以其绿色属性,近年来被广泛研究应用于重质油的原位转化、提高采收率及煤层原位转化。亚/超临界水在其中同时扮演三个角色:一是作为传热介质,提供反应所需热量,并实现对稠油的物理降粘或轻质组分的热脱附;二是作为反应介质,通过碳正离子反应或自由基反应实现对稠油和煤层的裂化改质<sup>[42, 94, 95]</sup>;三是作为萃取介质,将裂化改质后的轻质组分萃取分离,以获得轻质油及合成气。由于该应用体系的复杂性,目前仍以实验研究和计算模拟为主,工业化应用任重而道远。

## 4 共性问题

如前表2总结,虽然亚/超临界水的应用开发已有22个方向,但仅火力发电、核能发电、地热开采、热水解、湿式氧化5个方向实现了大规模工业化应用,其余的17个方向仍徘徊不前。究其原因,除了前述的选择性、处理效果、副产物等个性问题外,还存在以下共性问题<sup>[51]</sup>。

### 4.1 基础数据匮乏

上述5个工业化应用方向中,就有3个是以亚/超临界水为传热介质的应用,其介质体系为超纯水。针对这样一个极其单一的纯水体系,就有类似IAPWS的协会专门对其性质进行持续的研究和数据更新。当亚/超临界水作为分离介质、反应介质及多功能介质时,其体系中除了水以外,还至少存在有机物、无机盐、氧化剂、催化剂、气体等中的一种<sup>[39]</sup>。相比于纯水体系而言,这种复杂的多元混合水热体系的相关数据极其匮乏,更无专属性的机构或协会进行研究和管理工作。不仅如此,亚/超临界水热体系须在高温高压容器中进行,其过程如同“黑箱”,研究者只能获得冷却卸压后的物料信息,其组成、形态等与真实水热体系存在显著差异。目前建立的反应路径、传质传热规律、热力学平衡、动力学参数等关键信息几乎全部是基于这些间接信息进行的合理推测,或辅以计算模拟<sup>[96-99]</sup>,真正可以原位获取的信息极为有限<sup>[100]</sup>。亚/超临界水热体系的基础数据匮乏已成为制约其应用开发的瓶颈问题。

### 4.2 设备腐蚀

设备是亚/超临界水发挥其功能的舞台,但截至目前,没有任何一种材料能完全耐受其腐蚀。亚/超临界水本身就具有一定的腐蚀性,这已是其作为传

热介质应用于火力发电和核能发电领域的重要研究课题<sup>[101]</sup>。这种体系的腐蚀性相对较弱,一般采用310S、800H等奥氏体不锈钢及镍基合金,可在500°C范围以内长期稳定运行,但更高温度下腐蚀风险将会增加<sup>[101]</sup>。在作为分离介质、反应介质及多功能介质时,水热体系中不可避免地存在 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等阴离子,以及空气、氧气、双氧水等氧化剂,使得腐蚀加剧<sup>[102]</sup>。此时,316不锈钢是最常采用的耐腐蚀材料,适用于500°C范围以内的亚/超临界水热体系,兼具成本和性能优势,但不适用于含 $\text{Cl}^-$ 等卤素离子及强氧化性的情况<sup>[46, 102]</sup>。为此,对于350°C以内的亚临界水热过程,一般选用钛合金或钽涂层<sup>[102, 103]</sup>;而对于400°C以上的超临界水热过程,则选用HC-276、Inconel 625等镍基合金<sup>[102, 104]</sup>,或者 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等陶瓷涂层<sup>[105]</sup>。但这些措施只能减缓腐蚀,将其控制在可接受范围内,无法根本消除。以腐蚀性最强的超临界水氧化技术为例,大部分的工业化装置都是因为腐蚀而关停<sup>[61]</sup>。因此,设备耐腐蚀材料已成为亚/超临界水热技术应用开发的卡脖子问题。

### 4.3 管道堵塞

堵塞是固体物质不断积累所致,不仅会阻碍管道内的流体流动,还会粘附于容器内壁致使传热受阻。堵塞的成因主要包括三类:一是高浓度有机质缩合生成粘稠焦油及焦炭,常发生在有机质含量高、水含量低的换热器、预热器、水热碳化、水热液化、水热裂化等环境中<sup>[106]</sup>;二是易溶于常温水的无机盐在亚/超临界水中因极性降低而结晶析出,形成盐颗粒,常发生在海水淡化及高盐废水处理场景中;三是设备腐蚀产生的锈渣日积月累,堵塞接头等狭小通道。针对上述成因,第一种堵塞可通过提高含水率或强化搅拌予以缓解或根除;第三种堵塞可通过选用或研制耐腐蚀材料加以缓解;然而,第二种无机盐结晶沉积堵塞是由亚/超临界水的自身极性所决定,尤其在处理高盐废弃物时无法直接避免,只能通过改变工艺路线或采用特殊反应器结构进行缓解或绕开<sup>[107]</sup>。因此,堵塞是亚/超临界水工业化应用的常见问题,特别是无机盐结晶导致的堵塞是最棘手、最难以根治的工程难题。

### 4.4 能耗与成本

除作为传热介质以外,亚/超临界水的其他应用全部需要额外热能。虽然部分反应会放热,通过余热回收可以减少能耗<sup>[108, 109]</sup>,但增压等动力能耗依然

无法减少,能耗成本通常占运行成本的一半以上。此外,前述的腐蚀和堵塞导致的频繁检修及易损部件更换等因素,也进一步推高了运行成本。由于亚/超临界水热设备属于高温高压装备,一次性设备投资成本也较高。因此,高能耗与高成本削弱了亚/超临界水热技术的市场竞争力。

### 4.5 安全风险

亚/超临界水热技术装备属于典型的高温高压设备,安全风险主要包括:设备外壁隔热不到位导致的高温烫伤风险,接头密封不严或腐蚀穿孔引发的泄漏风险,严重堵塞或腐蚀导致材料失效或剧烈放热引发的设备爆炸风险等<sup>[110, 111]</sup>。当处理对象具有放射性、腐蚀性、可燃性或毒性时<sup>[112, 113]</sup>,危险程度进一步加剧。因此,亚/超临界水热技术的工业应用必须配套完善的在线监测、仪表控制、应急响应措施等,并严格执行安全操作规范。这些配套设施一方面推高了设备投资及运行成本,也造成了工业化应用顾虑。

## 5 结论与展望

从亚/超临界水的基本定义出发,通过8个无量纲数将亚/超临界水的10个关键理化性质与水热过程的“三传一反”相关联,厘清了理化参数如何影响动量传递、热量传递、质量传递及化学反应;进而归纳总结了亚/超临界水作为传热介质、分离介质、反应介质及多功能介质的四大领域、22个方向的应用开发进展;最后从基础数据、设备腐蚀、管道堵塞、能耗成本与安全风险五个方面,剖析了工业化应用面临的共性问题。主要结论如下:

(1)亚/超临界水的理化性质随着温度和压力的变化而剧烈变化。从亚临界到超临界,液态水与饱和蒸汽之间的相界面消失( $\sigma=0$ ),水中氢键从复杂网络结构瓦解为零散多聚体,这一转变的分界线称为氢键渗滤线( $\eta_{\text{HB}} \approx 1.63$ )。密度作为温度和压力的函数,既是亚/超临界水的基本物性之一,也是用于计算其他理化参数的基础数据。例如,自扩散系数主要受密度控制,密度越低,自扩散系数越大。粘度和介电常数表现出与密度类似的变化趋势,即随着温度的增加而降低,随着压力的增加而增大,但温度的影响程度远大于压力。离子积和导热系数均表现出随温度的增加呈抛物线的趋势,在亚临界水中存在极大值,且极大值随着压力的增加而向温

度增加方向移动。定压热容在超临界点附近出现尖锐峰,峰高随压力增加而降低、峰位后移,该峰值连线即为 Widom 线,是热力学性质最敏感的区域。Widom 线虽然与氢键渗滤线位置接近,但前者为热力学概念,后者为几何连通性概念,二者既不重合也不具有因果关系。在实际操作过程中,以氢键渗滤线确定水热工况范围,同时避开 Widom 线附近区域,避免传热恶化等问题。

(2)将亚/超临界水的理化参数与“三传一反”8个无量纲数进行耦合分析发现:雷诺数和韦伯数通过密度、粘度和界面张力等决定流动状态与相分散特性;普朗特数和努塞尔数通过定压热容、导热系数和粘度等影响热量传递;施密特数和舍伍德数通过扩散系数、粘度和密度等控制质量传递;达姆科勒数和热达姆科勒数通过扩散系数、离子积、介电常数、氢键及焓变耦合反应速率与传质、传热。其中,亚/超临界水的6个理化参数(密度、粘度、定压热容、导热系数、界面张力、扩散系数)直接用于计算这8个无量纲数,剩余的氢键、离子积、介电常数和焓则通过改变其他物性间接影响准数数值。特别地,普朗特数和施密特数可完全由亚/超临界水的理化参数直接计算得出,为纯物性无量纲数。

(3)亚/超临界水的应用开发方向已达22个,涵盖能源、环境、化工、材料等多学科领域,但目前仅5个实现了大规模工业化应用,其余17个方向仍处于实验研究、中试或应用示范阶段。作为传热介质的火力发电、核能发电、地热开采的3个方向,已全部实现了大规模工业化应用,这得益于简单的纯水体系和显著的经济效益。作为分离介质的5个应用方向,因选择性、分离效率和能耗成本等因素,尚无工业化案例。作为反应介质的11个方向中,仅热水解和湿式氧化2个实现了大规模工业化应用,其余方向始终难以兼顾处理效率、技术瓶颈及能耗成本,特别是超临界水的相关应用,工程化难度极大。作为多功能介质的应用主要瞄准化石能源开采及转化方向,这对于我国“富煤缺油少气”的化石能源结构具有重要意义,但因起步较晚、体系复杂、技术难度大等原因,目前尚停留在实验研究阶段。

(4)基础数据匮乏、设备腐蚀、管道堵塞、高能耗、高成本、安全风险是制约亚/超临界水应用开发的共性问题,依次影响基础研究、设备开发、工业化推广和市场竞争力。

亚/超临界水的应用开发虽面临诸多挑战,但其

绿色、高效、多功能的本质属性,使其在“双碳”政策和化石能源日益紧缺的背景下依然具有蓬勃的发展潜力。通过对比已大规模应用的5个方向和17个尚未工业化应用的方向,建议从以下五个方面进行突破:

(1)在基础数据方面,借鉴已趋近完备的亚/超临界纯水数据库及其构建方法,开发基于光、电、辐射等手段的亚/超临界水热体系原位/在线检测技术,并结合传统异位研究手段及计算模拟方法,由简入繁、逐步构建水与有机物、无机盐、不凝性气体等物质组成的二元或多元水热体系的基础数据库,为基础研究和工业化开发提供基础保障。

(2)在耐腐蚀材料研发方面,利用高熵合金、纳米复合涂层及先进稳定剂掺杂等策略,开发更高耐受度的新型材料;结合电化学等原位探测与模拟计算,深入研究多因素耦合下的腐蚀机理;开展贴近真实工况的验证试验,建立可靠的腐蚀数据库与寿命预测方法;针对不同温度与介质条件,开发差异化的低成本耐腐蚀材料选配方案,为工业化开发提供设备保障。

(3)在设备及工艺开发方面,以水热体系的物质组成、理化参数为基础,以处理目标为导向,分段设计设备结构并选取耐腐蚀材料,优化进料、换热、预热、反应、冷却、分离、控压等单元的设备结构及工艺参数,针对性解决真实物料水热处理过程中常见的腐蚀和堵塞问题,为工业化开发提供技术保障。

(4)在安全保障方面,一是研发先进催化剂降低水热处理过程的温度及压力条件,二是在掌握基础数据、选取合适耐腐蚀材料、优化设备工艺的基础上,构建完备的安全保障措施及规范化操作流程,最大限度降低安全风险。

(5)在提高市场竞争力方面,一是优化水热过程能量利用,特别是耦合工业余热、太阳能、地热能等降低单位产品能耗,二是结合特定高附加值场景(如危废处理、贵金属回收、药物提取、纳米材料合成等),通过降本和增效两条路径增强市场竞争力。

## 符号说明

本文涉及的相关符号已在正文中相应位置直接说明(主要见表1),故不再单列符号说明,避免累赘重复

## 参考文献

- [1] 张荣华, 张雪彤, 胡书敏. 临界区流体与矿物和岩石在地球内部极端条件下的反应[J]. 地学前缘, 2009, **16**(1): 53–67.  
Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. Critical fluids and mineral (rock) interactions in extreme conditions of the Earth interior[J]. Earth Science Frontiers, 2009, **16**(1): 53–67.
- [2] Lamadrid H M, Rimstidt J D, Schwarzenbach E M, et al. Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine[J]. Nature Communications, 2017, **8**: 16107.
- [3] 吴嘉, 何坤, 孟庆强, 等. 沉积盆地超深层有机-无机复合生烃机理及地质模式[J]. 地质学报, 2023, **97**(3): 961–972.  
Wu J, He K, Meng Q Q, et al. Hydrocarbon generation mechanism via the organic-inorganic interaction pathway and its geological pattern in ultra-deep sedimentary basins[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, **97**(3): 961–972.
- [4] Milesi V, Shock E, Seewald J, et al. Multiple parameters enable deconvolution of water-rock reaction paths in low-temperature vent fluids of the Kama'ehuakanaloa (Lō'ihi) seamount[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2023, **348**: 54–67.
- [5] Russell M J. Cobalt: A must-have element for life and livelihood [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2022, **119**(3): e2117632119.
- [6] He D P, Wang X G, Yang Y, et al. Hydrothermal synthesis of long-chain hydrocarbons up to C<sub>24</sub> with NaHCO<sub>3</sub>-assisted stabilizing cobalt[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, **118**(51): e2115059118.
- [7] Peterson A A, Vogel F, Lachance R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies[J]. Energy & Environmental Science, 2008, **1**(1): 32–65.
- [8] 胡锐, 李先如, 朴玮玲, 等. 有机废水水热转化设备与技术研究进展[J]. 化工进展, 2024, **43**(7): 3672–3691.  
Hu R, Li X R, Piao W L, et al. Progress on the hydrothermal conversion equipment and technology of organic waste[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(7): 3672–3691.
- [9] 王倩, 王卫良, 刘敏, 等. 超(超)临界燃煤发电技术发展展望[J]. 热力发电, 2021, **50**(2): 1–9.  
Wang Q, Wang W L, Liu M, et al. Development and prospect of (ultra) supercritical coal-fired power generation technology[J]. Thermal Power Generation, 2021, **50**(2): 1–9.
- [10] 曾昭发, 周帅, 李静. 超临界地热资源地球物理勘探研究进展[J]. 地球物理学进展, 2025, **40**(1): 318–327.  
Zeng Z F, Zhou S, Li J. Progress in geophysical exploration of supercritical geothermal resources[J]. Progress in Geophysics, 2025, **40**(1): 318–327.
- [11] Zhao Q Y, Niu J C, Dong Y, et al. Sub- and supercritical water upgrading of heavy oil: a review of laboratory-scale research on upgrading performance and physicochemical mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **500**: 157376.
- [12] Savage P E. Organic chemical reactions in supercritical water[J]. Chemical Reviews, 1999, **99**(2): 603–622.
- [13] Darr J A, Zhang J Y, Makwana N M, et al. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(17): 11125–11238.
- [14] Zhang B, Biswal B K, Zhang J J, et al. Hydrothermal treatment of biomass feedstocks for sustainable production of chemicals, fuels, and materials: progress and perspectives[J]. Chemical Reviews, 2023, **123**(11): 7193–7294.
- [15] van Wyk S, Odu S O, van der Ham A G J, et al. Design and results of a first generation pilot plant for supercritical water desalination (SCWD)[J]. Desalination, 2018, **439**: 80–92.
- [16] Chen Z, Zheng Z J, He C L, et al. Oily sludge treatment in subcritical and supercritical water: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **433**: 128761.
- [17] Yang Y. Subcritical water chromatography: a green approach to high-temperature liquid chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2007, **30**(8): 1131–1140.
- [18] Yang J, Xu A G, Chen H Z, et al. Failure mechanism analysis for AMPs-family polymers in high-salinity hydrothermal environments[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, **242**: 111642.
- [19] IAPWS. Release on the values of temperature, pressure and density of ordinary and heavy water substances at their respective critical points[EB/OL]. (1992) [2026-03-27]. <https://iapws.org/documents/release/crits>.
- [20] IAPWS. Revised release on the surface tension of ordinary water substance[EB/OL]. (2014) [2026-03-27]. <https://iapws.org/documents/release/Surf-H2O>.
- [21] Chen Z, Wang G W, Mirza Z A, et al. Study of transpiring fluid dynamics in supercritical water oxidation using a transparent reactor[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, **88**: 117–125.
- [22] Wagner W, Prüss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2002, **31**(2): 387–535.
- [23] Wagner W, Cooper J R, Dittmann A, et al. The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000, **122**(1): 150–184.
- [24] NIST. Thermophysical properties of fluid systems[EB/OL]. (2026) [2026-03-27]. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [25] IAPWS. Release on the IAPWS formulation 2008 for the viscosity of ordinary water substance[EB/OL]. (2018) [2026-03-28]. <https://iapws.org/documents/release/viscosity>.
- [26] Huber M L, Perkins R A, Laesecke A, et al. New international formulation for the viscosity of H<sub>2</sub>O[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2009, **38**(2): 101–125.
- [27] Kalinichev A G, Bass J D. Hydrogen bonding in supercritical water. 2. computer simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1997, **101**(50): 9720–9727.
- [28] Martí J. Analysis of the hydrogen bonding and vibrational spectra of supercritical model water by molecular dynamics simulations [J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, **110**(14): 6876–6886.
- [29] Kalinichev A G. Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding[M]// Cygan R T, Kubicki J D. Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 2001: 83–129.
- [30] Kalinichev A G. Universality of hydrogen bond distributions in

- liquid and supercritical water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **241**: 1038–1043.
- [31] Yang X, Cheng K, Jia G Z. The molecular dynamics simulation of hydrogen bonding in supercritical water[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2019, **516**: 365–375.
- [32] Zhu S X, Jin H, Ou Z S, et al. In-situ Raman spectral investigation into hydrogen bonding characteristics of supercritical water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **355**: 118965.
- [33] Kalinichev A G, Churakov S V. Size and topology of molecular clusters in supercritical water: a molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, **302**(5/6): 411–417.
- [34] Blumberg R L, Stanley H E, Geiger A, et al. Connectivity of hydrogen bonds in liquid water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, **80**(10): 5230–5241.
- [35] IAPWS. Release on the static dielectric constant of ordinary water substance for temperatures from 238 K to 873 K and pressures up to 1000 MPa[EB/OL]. (2018) [2026-03-28]. <https://iapws.org/documents/release/Dielec>.
- [36] Fernández D P, Goodwin A R H, Lemmon E W, et al. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye – Hückel coefficients[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, **26**(4): 1125–1166.
- [37] He C L, Du H F, Tan C B, et al. Semi-continuous pressurized hot water extraction of black tea[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, **227**: 30–41.
- [38] Feng P, Yang W P, Xu D H, et al. Characteristics, mechanisms and measurement methods of dissolution and deposition of inorganic salts in sub-/ supercritical water[J]. *Water Research*, 2022, **225**: 119167.
- [39] Chen Z, Zheng Z J, He C L, et al. Precipitation of sodium sulfate and sodium carbonate during supercritical water oxidation/ gasification of ethanol[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, **181**: 105464.
- [40] Adeniyi K I, Zirrahi M, Hassanzadeh H. Phase equilibria of water-hydrocarbon (pentane to heavy oils) systems in the near-critical and supercritical water regions – A literature review[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, **178**: 105356.
- [41] Vilcúez J, Watanabe M, Watanabe N, et al. Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation[J]. *Fuel*, 2012, **102**: 379–385.
- [42] Chen Z. New insight into subcritical and supercritical water reactivity during non-catalytic hydrothermal upgrading of heavy oil[J]. *Fuel*, 2024, **366**: 131380.
- [43] IAPWS. Revised release on the ionization constant of H<sub>2</sub>O[EB/OL]. (2024) [2026-03-29]. <https://iapws.org/documents/release/Ionization>.
- [44] Arcis H, Bachet M, Dickinson S, et al. Revised parameters for the IAPWS formulation for the ionization constant of water over a wide range of temperatures and densities, including near-critical conditions[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2024, **53**(2): 023103.
- [45] Bandura A V, Lvov S N. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, **35**(1): 15–30.
- [46] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, **29**(1/2): 1–29.
- [47] Yoshida K, Matubayasi N, Nakahara M. Self-diffusion coefficients for water and organic solvents at high temperatures along the coexistence curve[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, **129** (21): 214501.
- [48] Lamb W J, Hoffman G A, Jonas J. Self-diffusion in compressed supercritical water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, **74** (12): 6875–6880.
- [49] Yoshida K, Matubayasi N, Nakahara M. Self-diffusion of supercritical water in extremely low-density region[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **125**(7): 074307.
- [50] Kalinichev A G. Molecular dynamics and self-diffusion in supercritical water[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1993, **97**(7): 872–876.
- [51] Chen Z, Chen H Z, Xu Y J, et al. Reactor for biomass conversion and waste treatment in supercritical water: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, **171**: 113031.
- [52] 董明, 徐进良, 刘广林. 超临界水非均质特性分子动力学研究 [J]. *化工学报*, 2023, **47**(7): 2836–2847.  
Dong M, Xu J L, Liu G L. Molecular dynamics study on heterogeneous characteristics of supercritical water[J]. *CIESC Journal*, 2023, **47**(7): 2836–2847.
- [53] Gallo P, Corradini D, Rovere M. Widom line and dynamical crossovers as routes to understand supercritical water[J]. *Nature Communications*, 2014, **5**: 5806.
- [54] Strong S E, Shi L, Skinner J L. Percolation in supercritical water: Do the Widom and percolation lines coincide?[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, **149**(8): 084504.
- [55] IAPWS. Release on the IAPWS formulation 2011 for the thermal conductivity of ordinary water substance[EB/OL]. (2018) [2026-04-01]. <https://iapws.org/documents/release/ThCond>.
- [56] Huber M L, Perkins R A, Friend D G, et al. New international formulation for the thermal conductivity of H<sub>2</sub>O[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2012, **41**(3): 033102.
- [57] 刘锦奇, 殷炜, 王国祥, 等. 超临界水异常区域热力学特性研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2026, **60**(7): 1–11.  
Liu J Q, Yin W, Wang G X, et al. Study on the thermodynamic properties in the anomalous region of supercritical water [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2026, **60**(7): 1–11.
- [58] IAPWS. Uncertainties in enthalpy for the IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use (IAPWS-95) and the IAPWS industrial formulation 1997 (IAPWS-IF97) [EB/OL]. (2003) [2026-04-01]. <https://iapws.org/public/documents/x2LDq/Advise1.pdf>.
- [59] 朱家骅, 叶世超, 夏素兰, 等. 化工原理-上册[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2005.  
Zhu J H, Ye S C, Xia S L. Principles of chemical engineering-volume I[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2005.
- [60] Kumar S, Barla F. Sub- and supercritical hydrothermal technology: industrial applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [61] Marrone P A. Supercritical water oxidation: Current status of full-scale commercial activity for waste destruction[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, **79**: 283–288.

- [62] Zhang F, Chen L, He H Q, et al. Applications of supercritical water technology in the petroleum industry[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **522**: 167750.
- [63] Li C R, Jin Z J, Zhang L P, et al. Advancing the application of sub- and supercritical water in the in-situ conversion of immature and low-maturity shale[J]. Fuel, 2024, **359**: 129891.
- [64] Rahman M M, Ji D X, Jahan N, et al. Design concepts of supercritical water-cooled reactor (SCWR) and nuclear marine vessel: a review[J]. Progress in Nuclear Energy, 2020, **124**: 103320.
- [65] Hosseinpour M, Fakhroleslam M, Salimi M, et al. Sustainable conversion of wet biomass, algae, and food waste to fuels in hot compressed water: Multi-Scale analysis[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2026, **112**: 101264.
- [66] 肖泽军, 李翔, 黄彦平, 等. 超临界水冷堆技术研发(第一阶段)综述[J]. 核动力工程, 2013, **34**(1): 1-4, 14.  
Xiao Z J, Li X, Huang Y P, et al. Overview of research and development (phase I) on key technologies for supercritical water-cooled reactor[J]. Nuclear Power Engineering, 2013, **34**(1): 1-4, 14.
- [67] 许天福, 汪禹, 封官宏. 深部超临界地热资源研究进展及开发前景展望[J]. 天然气工业, 2021, **41**(3): 155-167.  
Xu T F, Wang Y, Feng G H. Research progress and development prospect of deep supercritical geothermal resources[J]. Natural Gas Industry, 2021, **41**(3): 155-167.
- [68] Islam M N, Jung S K, Jung H Y, et al. The feasibility of recovering oil from contaminated soil at petroleum oil spill site using a subcritical water extraction technology[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, **111**: 52-59.
- [69] Plaza M, Turner C. Pressurized hot water extraction of bioactives[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, **71**: 39-54.
- [70] Su F Y, Zhou X Y, Liu X J, et al. Highly efficient selective extraction of Li from spent  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  assisted with activated pyrite in a subcritical water system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, **477**: 135386.
- [71] Bocian S, Dembek M, Kalisz O. Exploring the green frontier: Subcritical water chromatography for sustainable analytical practices[J]. Journal of Separation Science, 2024, **47**(9/10): 2300873.
- [72] Ngo P L, Udugama I A, Gernaey K V, et al. Mechanisms, status, and challenges of thermal hydrolysis and advanced thermal hydrolysis processes in sewage sludge treatment[J]. Chemosphere, 2021, **281**: 130890.
- [73] 刘志敏, 张建玲, 韩布兴. 超(近)临界水中的化学反应[J]. 化学进展, 2005, **17**(2): 266-274.  
Liu Z M, Zhang J L, Han B X. Chemical reactions in super- and subcritical water[J]. Progress in Chemistry, 2005, **17**(2): 266-274.
- [74] Yang J Q, Wang X, Xu Q Y, et al. Hydrothermal Fenton-like process for dehydrochlorination and recovering of PVC pipe microplastics in aquatic systems[J]. Water Research, 2026, **293**: 125483.
- [75] Shen Q, Zhu X Q, Peng Y, et al. Structure evolution characteristic of hydrochar and nitrogen transformation mechanism during co-hydrothermal carbonization process of microalgae and biomass[J]. Energy, 2024, **295**: 131028.
- [76] Cao M J, E R, Yuan C B, et al. Green coal and lubricant via hydrogen-free hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 722.
- [77] Borsboom-Hanson T, Holm T, Mérida W. Techno-economics of sub- and supercritical water electrolysis[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **265**: 115741.
- [78] Todd D, Schwager M, Mérida W. Thermodynamics of high-temperature, high-pressure water electrolysis[J]. Journal of Power Sources, 2014, **269**: 424-429.
- [79] Martínez C M, Adamovic T, Cantero D A, et al. Scaling up the production of sugars from agricultural biomass by ultrafast hydrolysis in supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, **143**: 242-250.
- [80] Peplow M. A new answer to the plastics pollution crisis? [J]. Nature, 2025, **638**(8049): 22-25.
- [81] Xu D H, Wang S Z, Tang X Y, et al. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, **90**(2): 288-297.
- [82] Guo L J, Jin H, Lu Y J. Supercritical water gasification research and development in China[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, **96**: 144-150.
- [83] He W Q, Li Z C, Li Y H, et al. Prospects of supercritical hydrothermal combustion as recovery technology for heavy oil reservoirs[J]. Geoenergy Science and Engineering, 2023, **227**: 211795.
- [84] 黄祖杰, 赵秋阳, 陈磊, 等. 超临界多元热流体提高稠油采收率机理研究[J]. 工程热物理学报, 2022, **43**(4): 974-981.  
Huang Z J, Zhao Q Y, Chen L, et al. Fundamentals of enhanced heavy oil recovery by supercritical multi-component thermal fluid flooding[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, **43**(4): 974-981.
- [85] Lu H, Li C Y, Zhao Q Y, et al. Hydrothermal conversion of source rocks containing Type III, II2 and III kerogens in sub- and supercritical water: Products and pathways[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2026, **196**: 107757.
- [86] 张子翔, 赵阳升, 冯子军. 煤原位注入超临界水制氢升温阶段的热流耦合数值模拟研究[J]. 矿业研究与开发, 2024, **44**(1): 228-236.  
Zhang Z X, Zhao Y S, Feng Z J. Study on the numerical simulation of heat-flow coupling in the heating stage of hydrogen production by in-situ injection of supercritical water into coal seam[J]. Mining Research and Development, 2024, **44**(1): 228-236.
- [87] 荆春宁, 赵科, 张力友, 等. "华龙一号"的设计理念与总体技术特征[J]. 中国核电, 2017, **10**(4): 463-467.  
Jing C N, Zhao K, Zhang L Y, et al. The design philosophy and general technical features of HPR1000[J]. China Nuclear Power, 2017, **10**(4): 463-467.
- [88] Chen Z, Zhou J Q, Chen Z L, et al. A laboratory evaluation of superheated steam extraction process for decontamination of oil-based drill cuttings[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, **6**(5): 6691-6699.
- [89] Chen J W, Meng T, Leng E W, et al. Review on metal dissolution characteristics and harmful metals recovery from electronic wastes by supercritical water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **424**: 127693.
- [90] 陈忠. 页岩气油基钻屑的超临界水氧化处理研究[D]. 重庆: 中国科学院大学(中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2018.  
Chen Z. Supercritical water oxidation treatment of oil-based drill

- cuttings from shale gas fields[D]. Chongqing: Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [91] Yang C, Wang S Z, Yang J Q, et al. Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: a review[J]. *Green Chemistry*, 2020, **22**(23): 8210–8232.
- [92] Lachos-Perez D, César Torres-Mayanga P, Abaide E R, et al. Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities[J]. *Bioresource Technology*, 2022, **343**: 126084.
- [93] 王彧嫣, 郑志红, 韩志强, 等. 2025年国内外油气资源形势分析及展望[J]. *中国矿业*, 2026, **35**(1): 30–40.  
Wang Y Y, Zheng Z H, Han Z Q, et al. Analysis of global and domestic oil and gas resource dynamics in 2025 and outlook[J]. *China Mining Magazine*, 2026, **35**(1): 30–40.
- [94] Zhou Z C, Li X F, Gao K, et al. A review on the reaction mechanism of heavy oil catalytic aquathermolysis: Carbocationic reactions or free radical reactions? [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, **186**: 106923.
- [95] 李芳, 王怡然, 张鹏鹤, 等. 烃转化过程中的氢转移反应[J]. *化工学报*, 2025, **76**(6): 2483–2504.  
Li F, Wang Y R, Zhang P H, et al. Hydrogen transfer reactions in hydrocarbon conversion process[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(6): 2483–2504.
- [96] Zhang H J, Sun B Y, Li X Y, et al. Insights into the catalytic effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on PEN plastic waste degradation in supercritical water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **521**: 166592.
- [97] Zhao L X, Lu Y J. Hydrogen production by biomass gasification in a supercritical water fluidized bed reactor: a CFD–DEM study[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, **131**: 26–36.
- [98] Zhang F M, Ma C Y. CFD simulation of a transpiring-wall SCWO reactor: Formation and optimization of the water film[J]. *AIChE Journal*, 2016, **62**(1): 195–206.
- [99] Xu D H, Feng P, Wang Y, et al. Effects of structural parameters on water film properties of transpiring wall reactor[J]. *AIChE Journal*, 2022, **68**(2): e17472.
- [100] Liu H C, Pan Z Y. Visual observations and Raman spectroscopic studies of supercritical water oxidation of chlorobenzene in an anticorrosive fused-silica capillary reactor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(6): 3384–3389.
- [101] Khumsa-Ang K, Fulger M, Sáez Maderuelo A, et al. A state-of-the-art review of R&D for the supercritical water-cooled reactor technology. Part II materials & chemistry[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2026, **449**: 114789.
- [102] Marrone P A, Hong G T. Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, **51**(2): 83–103.
- [103] Wang J L, Zhang S, Han F, et al. Corrosion performance and mechanisms of tantalum coatings on 316 stainless-steel in subcritical aqueous solutions of NaCl and NaBr[J]. *Corrosion Science*, 2024, **231**: 112006.
- [104] Zhang J, Fan R, Li X Y, et al. Corrosion behavior and mechanism of 316SS and Hastelloy C276 in supercritical water containing ammonia and ethanol[J]. *Fuel Processing Technology*, 2026, **285**: 108434.
- [105] Li Y H, Wang Q B, Zhu W, et al. Corrosion characteristics and mechanisms of ceramic coatings in subcritical and supercritical aqueous systems[J]. *Ceramics International*, 2025, **51**(15): 19743–19760.
- [106] 殷逢俊, 陈忠, 陈鸿珍, 等. 污泥在水热反应中的颗粒相转变规律及预热堵塞成因分析[J]. *环境化学*, 2017, **36**(6): 1255–1261.  
Yin F J, Chen Z, Chen H Z, et al. Analysis of particle phase transformation in hydrothermal reaction of sewage sludge and causes of clogging in the preheating process[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(6): 1255–1261.
- [107] Chen Z, Chen H Z, Liu X L, et al. An inclined plug-flow reactor design for supercritical water oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **343**: 351–361.
- [108] Zhang F M, Li Y F, Liang Z J, et al. Energy conversion and utilization in supercritical water oxidation systems: a review[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, **156**: 106322.
- [109] 顾旭波, 廖传华, 王常青. 超临界水氧化能量回收系统的设计优化[J]. *化工进展*, 2022, **41**(9): 5094–5102.  
Gu X B, Liao C H, Wang C Q. Design optimization of supercritical water oxidation energy recovery system[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(9): 5094–5102.
- [110] Chen Z, Xiong L K, Zhang P, et al. Tube explosion during continuous supercritical water oxidation of sludge: an incident investigation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, **181**: 131–142.
- [111] Wu P, Ren Y H, Feng M, et al. A review of existing SuperCritical Water reactor concepts, safety analysis codes and safety characteristics[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2022, **153**: 104409.
- [112] Chen Z, Tong K, Xu F L, et al. Development of supercritical water oxidation technology for application to hazardous waste treatment: an extreme case study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**(4): 105296.
- [113] Xu T T, Wang S Z, Li Y H, et al. Review of the destruction of organic radioactive wastes by supercritical water oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **799**: 149396.