

基于 ReaxFF 的煤超临界水气化无机硫迁移的分子动力学研究

朱非环¹, 黄成炜¹, 刘单珂¹, 徐加陵¹, 于立军¹

(1. 上海交通大学智慧能源创新学院, 上海 200240)

摘要: 煤炭的超临界水气化制氢技术前景广阔, 然而气化过程中生成的有毒硫化物限制了该技术的进一步发展。因此, 开展煤炭超临界水气化过程中的硫迁移机理研究, 对煤炭超临界水气化硫元素定向调控方法的建立具有重要意义。无机硫的迁移是煤炭超临界水气化过程硫迁移机理的重要组成部分, 以煤炭中无机硫的主要赋存载体—黄铁矿为研究对象, 建立了多种工况下黄铁矿超临界水气化的分子动力学模型, 总结了 H₂、H₂S 等关键产物的变化规律, 并使用动画追踪硫的脱出转化过程以获得迁移路径图。结果表明: 提高温度在促进氢气生成的同时可以抑制硫化氢气体的产生, 且有利于硫元素以自由基的形式从黄铁矿中脱离; 增加超临界水分子数量促进了硫原子脱离黄铁矿且可以提升氢气的产量, 但不会促进硫化氢气体的生成。在硫的迁移方面, 硫原子的迁移分为热解脱离与水分子协助脱离两种方式, 其中热解脱离发生在反应的前期, 水分子协助脱离则是硫原子的主要迁移方式, 硫的最终存在形态为 HOS、H₂OS 等含硫基团及 H₂S 气体, 含硫基团占据了脱出硫原子总量的 80% 以上。黄铁矿团簇演化的另一关键步骤是氧原子键入团簇, 其主要过程为水分子中的氧原子与铁原子成键并由团簇外侧逐渐向内部移动。

关键词: 黄铁矿; 超临界水; 硫迁移; 分子动力学; 反应力场

中图分类号: TQ53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)04-0199-08

Molecular dynamics study of inorganic sulfur transport in supercritical water gasification of coal based on ReaxFF

ZHU Feihuan¹, HUANG Chengwei¹, LIU Shanke¹, XU Jialing¹, YU Lijun¹

(1. College of Smart Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The prospects for supercritical water gasification technology for hydrogen production from coal are vast. However, the development of this technology is hindered by the formation of toxic sulfides during the gasification process. Therefore, conducting research on the sulfur migration mechanism during coal supercritical water gasification is of great significance for establishing targeted control methods for sulfur in coal supercritical water gasification. The migration of inorganic sulfur, as an essential component of the sulfur migration mechanism during the coal supercritical water gasification process, is the focus of this study. Taking pyrite, a major carrier of inorganic sulfur in coal, as the research subject, molecular dynamics models for pyrite supercritical water gasification under various conditions were established. The study summarized the variations in key products such as H₂ and H₂S, and employed animations to track the desorption and transformation process of sulfur, obtaining migration pathway diagrams. The results indicate that increasing temperature not only promotes hydrogen generation but also suppresses hydrogen sulfide production, facilitating the release of sulfur from pyrite in the form of radical groups. Moreover, an increase in the number of supercritical water molecules promotes the detachment of sulfur atoms from pyrite and enhances hydrogen production. However, it does not stimulate the generation of hydrogen sulfide gas.

收稿日期: 2023-11-10; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23111002

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52106206) 中国博士后科学基金资助项目(2021M702099);

作者简介: 朱非环(1998—), 男, 江西抚州人, 硕士研究生。E-mail: 839864941@qq.com

通讯作者: 刘单珂(1990—), 男, 江苏南通人, 副教授。E-mail: liushanke@sjtu.edu.cn

引用格式: 朱非环, 黄成炜, 刘单珂, 等. 基于 ReaxFF 的煤超临界水气化无机硫迁移的分子动力学研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(4): 199-206.

ZHU Feihuan, HUANG Chengwei, LIU Shanke, et al. Molecular dynamics study of inorganic sulfur transport in supercritical water gasification of coal based on ReaxFF [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 199-206.



Concerning sulfur migration, sulfur atom migration is divided into thermal dissociation desorption and water-assisted desorption. Thermal dissociation desorption occurs in the early stages of the reaction, while water-assisted desorption is the primary mode of sulfur atom migration. The final products include sulfur-containing groups such as HOS and H₂OS, along with H₂S gas. Sulfur-containing groups constitute over 80% of the total desorbed sulfur atoms. Another critical step in the evolution of pyrite clusters is the entry of oxygen atoms into the clusters. This process involves oxygen atoms from water molecules forming bonds with iron atoms, gradually moving from the outer to the inner regions of the clusters.

Key words: pyrite; supercritical water; sulfur migration; molecular dynamics; reaction force field

0 引言

我国以煤为主的能源结构短期内难以改变,然而煤在燃烧过程中会产生大量的温室气体及污染物,煤炭清洁高效转化已成为亟待解决的重要问题之一^[1]。近年来,煤的超临界水气化技术发展迅速^[2],在煤炭超临界水气化过程中,超临界水既是载能工质又是反应媒介,使煤中的C、H、O元素快速气化转化为氢气和二氧化碳,将煤炭化学能直接高效转化为氢气的化学能^[3],具有良好的发展前景。

硫以无机硫和有机硫的形式赋存于煤中^[4],其中无机硫的主要存在形式为黄铁矿。超临界水气化技术以转化和利用含硫燃料但无SO_x排放而闻名^[5],然而,在超临界水煤气化富氢的还原性氛围中,硫将生成具有腐蚀性的硫化氢,影响反应器的安全运行,因此,了解硫在超临界水中的变迁及确定硫的赋存形态对煤的清洁利用十分重要^[6]。MA^[7]等使用间歇装置研究了超临界水氧化体系对黄铁矿的氧化效果,发现若温度足够高,时间足够长,硫最终可以完全被水氧化为硫酸盐;Chen^[8,9]等比较了煤在超临界水气化过程和超临界水氧化过程中硫的不同迁移行为,前者的生成物为H₂S,后者则是硫酸盐。STIRLING^[10]等采用Born-Oppenheimer分子动力学模拟超临界水与黄铁矿的表面作用,发现超临界体系消除了常压时水在黄铁矿表面的吸附层,暴露了外层原子,有助于Fe和S后续的氧化还原反应;WANG^[11]等使用高压反应釜结合DFT方法研究了无机硫转化为硫化物和硫酸盐的反应机理,发现溶剂化效应和碱性环境使硫酸盐更加稳定并使硫化物的产量减少。

目前,煤炭超临界水气化过程无机硫的迁移规律研究大部分停留在实验阶段,学者们进行了初步研究,获得了其部分转化规律。然而,针对黄铁矿在超临界水中气化过程的研究还比较少,机理尚不明确,硫元素的迁移机理还缺少深入的研究。为此,本文建立了不同工况下黄铁矿超临界水气化的分子动力学模型,研究了硫的迁移机理及关键产物的生成规律。

1 模型建立与力场验证

1.1 ReaxFF 力场

分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)是一种通过数值计算解决分子、原子或其他粒子之间的相互作用,进而模拟其随时间变化的运动轨迹的方法,它被广泛用于研究物质的微观结构和性质。

近年来ReaxFF方法发展迅速,ReaxFF反应分子动力学结合了量子化学和传统分子动力学方法的优点,可用于模拟复杂体系的化学反应过程,且可以在不预设反应路径的情况下进行分子动力学的模拟,大大节约了模拟所需的时间和计算资源。已经有大量学者通过ReaxFF方法获得关键元素在超临界水反应过程中的反应机理^[12-14]。ReaxFF方法以原子为模拟的基本单位,按键序描述原子间键的形成和断裂,键序是通过计算相互作用的原子对之间的距离,凭经验得到的,系统总能量表示为:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{penl}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdWaal}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

其中, E_{system} 、 E_{bond} 、 E_{over} 、 E_{under} 、 E_{val} 、 E_{penl} 、 E_{tors} 、 E_{conj} 、 E_{vdWaal} 、 E_{Coulomb} 分别表示系统总势能、键能、过饱和键能、不饱和键能、键角能、共价键修正能、二面角能、共轭能、范德华相互作用能、静电相互作用能,关于该公式更详细的描述可以在DUIN^[15]等的工作中找到。本研究中所使用的ReaxFF反应力场包含C/H/O/N/Fe/S,采用了经典的键序截止法对产物进行分析,选定的临界值为0.3,即当两个原子之间的键序大于0.3时,认为它们之间形成了化学键,否之则没有形成化学键。

1.2 反应力场验证

扩散系数的定义是指当浓度梯度为一个单位时,单位时间内通过单位面积的气体量,它是描述扩散行为的重要参数,在传质传热中具有重要意义,也是描述物质在超临界水中理化性质的关键物理量。为了保证力场可以准确模拟超临界水体系,对H₂、CO₂及H₂S气体在超临界水环境中的扩散系数进行了测试,它们是黄铁矿超临界水气化过程中的主要气体产物。

测试工况的气体浓度为 5%，温度区间为 723 ~ 973 K，每 50 K 测试一次，压力设置为 250 个大气压，以确保系统处于超临界状态，模拟使用了经典的周期性边界条件，以消除表面效应带来的不良影响，在不同的模拟工况下，确定了系统的温度、压力和物质浓度后，通过 Peng-Robinson 状态方程计算了系统的密度。Peng-Robinson 状态方程由 Ding-Yu Peng 和 Donald Robinson 在 1976 年第一次提出，该方程本质上是一个数学模型，用于计算和预测纯组分和混合物在气体、液体和超临界流体状态下的行为，表达式如下：

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2)$$

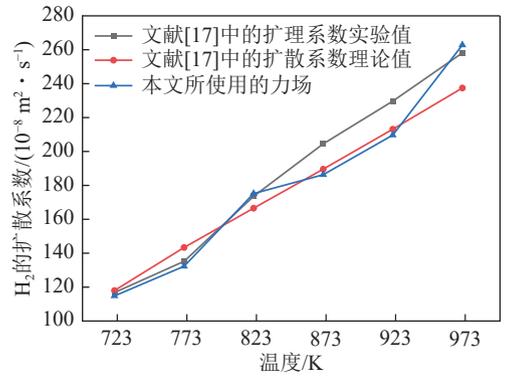
其中， P 为压力单位为 Pa， R 为气体常数， T 为温度单位为 K， v 为气体的摩尔体积单位为 m^3/mol ， α 为一个调整参数，根据不同的体系设定， a 和 b 则是根据物质特定的参数，用于描述分子间吸引力和分子体积，通常通过实验数据拟合得出，或从文献或计算软件中获得，本文所使用的数据来自 WU^[16] 等，测试的结果如下图所示。

图 1 显示了使用 ReaxFF 力场得到的三种气体在不同温度下的扩散系数值，并将其与文献的实验值进行了对比^[17-18]，结果显示， H_2 扩散系数的平均偏差值为 4.93%， CO_2 的平均偏差值为 8.67%， H_2S 的平均偏差值为 2.35%，均在合理范围内，这说明所使用的力场可以较准确地描述超临界水气化体系。

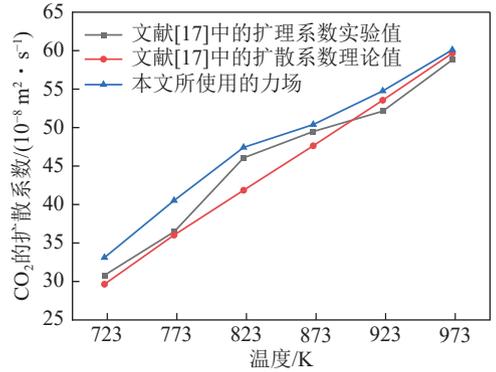
1.3 模型建立

以化合物模型为对象是分子动力学研究的常用手法，本节使用黄铁矿作为模型化合物研究煤在超临界水气化过程中无机硫的迁移规律和机理。黄铁矿的模型如图 2 所示。不同的原子以不同颜色进行区分，硫原子为黄色，铁原子为棕色，氢原子为白色，氧原子为红色。黄铁矿团簇中共有 110 个铁原子，221 个硫原子，黄铁矿模型在建立后优化其结构，使其能量最小化。所有的模拟都是使用 Amsterdam Modeling Suite (AMS) 软件进行的。一共设计了 7 种不同的工况以满足不同的研究目的，其中，工况 1~ 工况 4 用于研究温度对黄铁矿超临界水气化的影响，工况 5~ 工况 7 用于研究水分子数量对模拟的

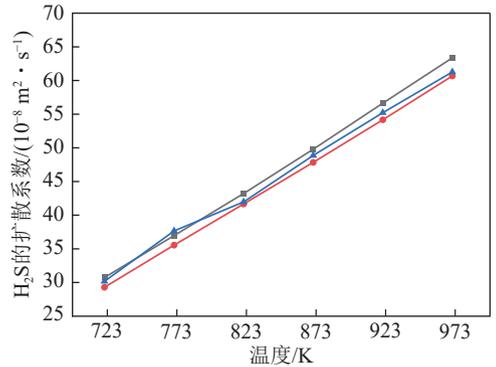
影响，所有工况的具体信息列于表 1 中。在正式模拟之前，所有的工况都在低温下弛豫 200 ps，以消除分子间不合理的作用力，随后以 50 K/ps 的速率升温至设定温度后停留 1 000 ps。在每个工况中，都使用软件构建了一个立方体盒子，并使用周期性



(a) H_2 的扩散系数



(b) CO_2 的扩散系数



(c) H_2S 的扩散系数

图 1 关键气体的扩散系数

Fig. 1 Diffusivity of key gases

边界条件来消除所有方向上可能的表面效应，考虑到超临界水的气化反应通常在恒定体积的密闭反应容器中进行，所以采用了经典的 NVT 系综，除了工况 5 (热解) 之外，所有工况的压强都设置在 23 MPa 以上，以确保系统处于超临界状态。因时间尺度的不同，在进行分子动力学模拟时学者们通常选择远高于实验温度的高温来加速反应，以减少模拟所需的计算时间，这是一种有效的常用手段^[19-20]。HAN^[21] 等在研究超临界水的相关机理时，验证了 2 000 K 和 3 000 K 下的分子动力学模型，发现温度升高会加速反应过程，但不同温度下萘的降解遵循相同的机理。因此，模拟的温度设置为 2 000 ~ 3 500 K，便于在较短时间内观察到反应

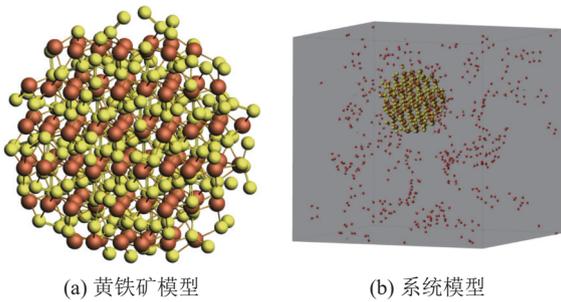


图2 黄铁矿和系统模型

Fig. 2 Pyrite and system model

表1 模拟工况

Table 1 Simulated condition table

序号	温度/K	水分子数量	系统尺寸/Å
1	2 000	1 000	63×63×63
2	2 500	1 000	63×63×63
3	3 000	1 000	63×63×63
4	3 500	1 000	63×63×63
5	2 000	0	63×63×63
6	2 000	500	63×63×63
7	2 000	2 000	63×63×63

现象。

2 模拟结果与讨论

2.1 温度对产物的影响

通过分析产物的构成及其生成规律有助于了解反应的基本原理,而温度对化学反应速率有着十分重要的影响,也是分子动力学模拟的关键变量之一。图3揭示了温度变化对典型产物的影响,除了体系中自带的H₂O分子以外,模拟过程主要的气体产物为H₂和H₂S,主要的含硫产物为小型含硫基团如HOS、H₂OS及OS。

图3a和图3b分别显示了温度对H₂分子数和H₂O分子数的影响,揭示了H₂O分子和H₂分子之间的联系。在温度较低(2 000 K)时,水分子的消耗量较少,消耗速率较为缓慢,且几乎不生成氢气;当温度从2 500 K升高到3 500 K时,剩余的水分子数量由830个减少到了740个,生成的氢气分子数量从40个提升到了120个。在不同温度下,超临界水分子的数量都从50 ps开始迅速减少,且温度越高水分子的消耗速率越快;相反,氢分子数量则从50 ps开始迅速增加,随着温度的升高,氢气的生成速率提高且水分子的消耗速度相应加快了,推测原因为高温下的超临界水分子会生成更多的OH自由基和H自由基,有利于H₂的生成,这也表明了超

202

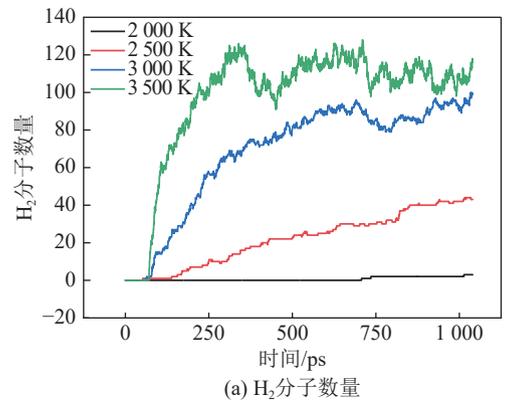
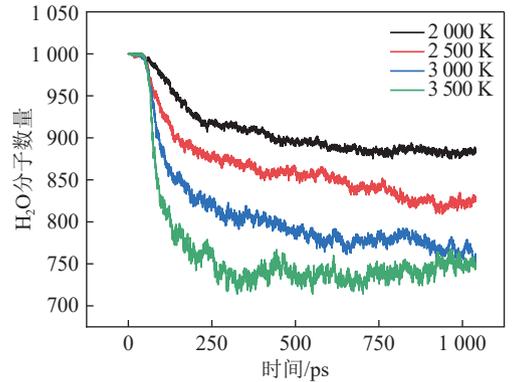
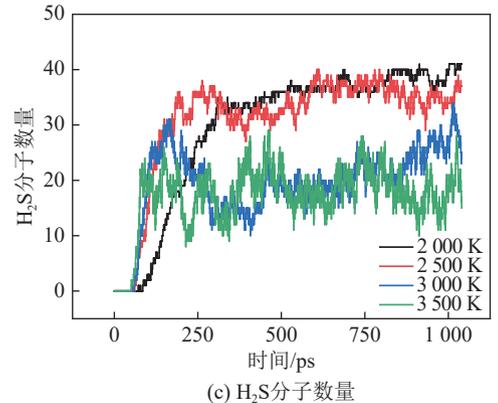
(a) H₂分子数量(b) H₂O分子数量(c) H₂S分子数量

图3 温度对典型产物的影响

Fig. 3 Effect of temperature on typical products

临界水分子作为反应媒介直接参与了反应过程。

图3c显示出温度对H₂S分子数的影响。随着温度提高,硫化氢气体的最终产量逐渐减少,但其到达峰值的时间相应提前,这表明提升温度在加快反应的同时抑制了硫化氢气体的生成,这可能是由于温度变化在一定程度上影响了硫元素脱离黄铁矿的方式,使更多的硫原子以自由基的形式脱离。

图4显示了模拟结束时不同下温度的硫原子分布情况。随着温度升高,体系中三种含硫基团的数量都有所上升,这表明温度提升有利于硫元素从黄铁矿中脱出,使其以自由基的形式存在于液相中;在三种含硫基团中,HOS是硫元素的主要存在形式,其次是H₂OS,OS则在温度较高(2 500 K)

时出现, 其中 HOS 与 H_2OS 基团的数量在 3 000 K 时到达峰值, 当温度提升到 3 500 K 后两种基团的平均数量没有明显变化, 而 OS 则受温度影响较大, 温度越高越有利于 OS 基团的生成。

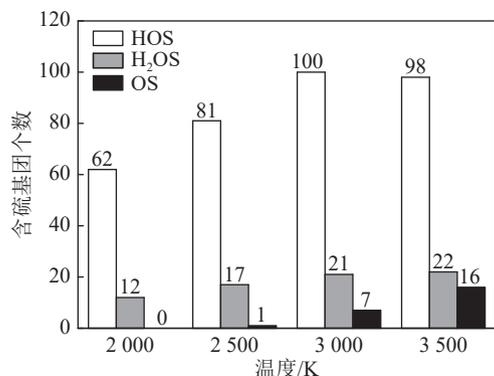


图 4 温度对硫分布的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the distribution of sulfur

综上所述, 温度对黄铁矿在超临界水中的反应过程有重要的影响, 温度越高, 反应进行得越快, 氢气的产量越高; 同时, 提高温度有利于硫元素以自由基的形式从黄铁矿中脱离, 起到抑制硫化氢气体生成的效果。

2.2 水分子数对产物的影响

超临界水分子特殊的物理化学性质会影响黄铁矿的特殊迁移转化行为, 所以探究水分子数量对模拟过程的影响意义重大, 图 5 和图 6 显示了超临界水分子对黄铁矿团簇的影响。

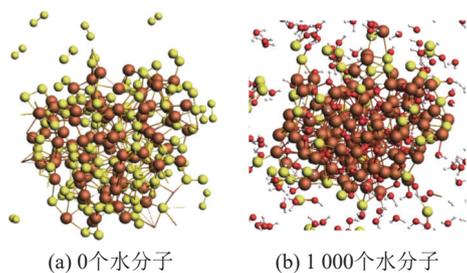
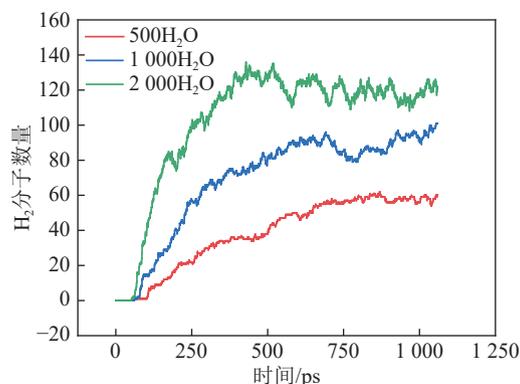


图 5 超临界水分子对黄铁矿团簇的影响

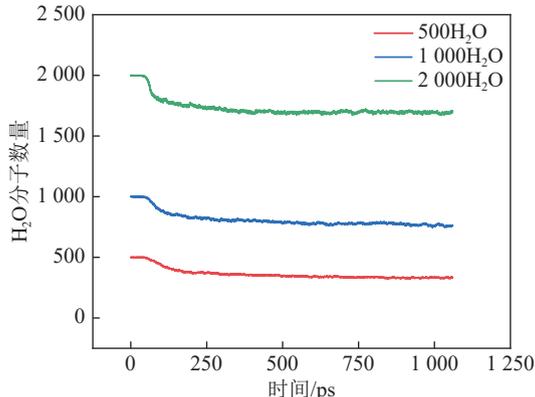
Fig. 5 Effect of supercritical water molecules on ferrous sulfide clusters

如图所示, 图 5a 和图 5b 分别显示了 0 个水分子工况 (热解) 和 1 000 个水分子工况下模拟结束时的黄铁矿团簇图片。在热解情况下黄铁矿的分解较为缓慢, 大部分硫原子仍存在于团簇中, 脱离的硫原子主要以 S_2 的形式游离在体系中; 当超临界水分子加入体系后, 硫原子的脱出速度和脱出数量明显提升, 此时硫元素的存在形式以 H_2S 气体及 HOS 等自由基为主。

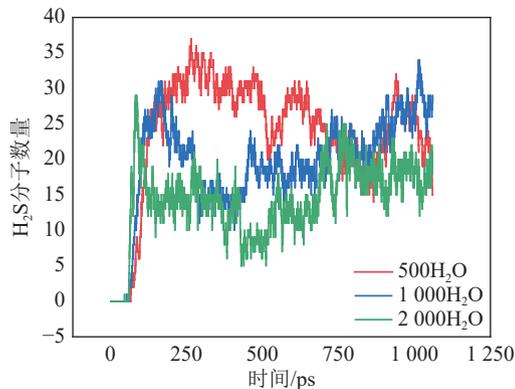
图 6a 和图 6b 显示了氢气分子数量与超临界水



(a) H_2 分子数量



(b) H_2O 分子数量



(c) H_2S 分子数量

图 6 水分子数对典型产物的影响

Fig. 6 Effect of the number of water molecules on typical products

分子数量的关系。当体系中的超临界水分子数量由 500 个提升到 2 000 个后, 其消耗量由 120 个提升到了 300 个, 氢气分子的数量则从 50 个提升到 130 个, 即氢气的产量随着水分子数量提升而提升。其原因为超临界水分子可以提供 OH 自由基和 H 自由基, 有利于氢气的生成, 再次表明超临界水分子作为反应媒介直接参与了反应过程。

图 6c 显示了超临界水分子数量对硫化氢的影响。3 种工况下硫化氢分子的最终数量相差不大, 但变化趋势有所不同, 在模拟的前 100 ps, 三种工况下的硫化氢分子的数量都迅速增加, 之后的变化

趋势受到超临界水分子数量影响。在 500 个水分子的工况下, 硫化氢分子的数量随模拟时间缓慢增加, 在 300 ps 左右到达峰值, 随后在峰值附近小范围震荡; 在 1 000 和 2 000 个水分子的工况下, 硫化氢分子的数量在 100 ps 左右就到达峰值, 随后在 50 ps 内快速减少到峰值的一半左右并维持到模拟中期, 之后再缓慢增加并回到峰值。初步推测原因与三种含硫基团的生成有关, 即含硫基团与硫化氢分子的生成有竞争关系。

图 7 显示了模拟结束时不同超临界水分子数量下含硫基团的分布情况。在 3 种含硫基团中, HOS 占据总数的 80% 以上, H_2OS 和 OS 则分别占据 15% 与 5%, 提升超临界水分子的数量可以同时促进三种基团的生成, 但不会改变三种含硫基团的占比。这表明增加超临界水分子的数量可以促进硫原子脱离黄铁矿且不改变其脱离的方式, 有利于反应进行。综上所述, 增加超临界水分子数量对反应过程有积极的影响。水分子的加入丰富了硫原子脱离黄铁矿的方式, 促进了这一过程且水分子数量越多, 硫原子脱离的越快; 另一方面, 氢气的生成依赖于超临界水分子, 增加超临界水分子的数量可以提升氢气的产量和生成速度。

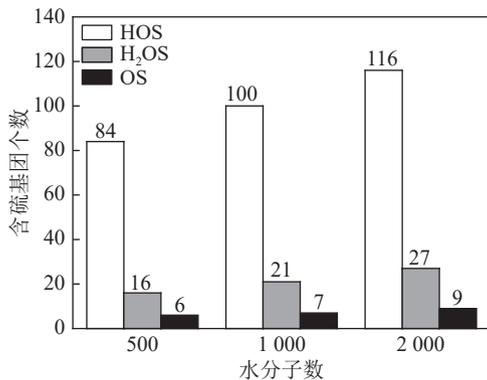


图 7 水分子数对硫分布的影响

Fig. 7 Effect of the number of water molecules on the distribution of sulfur

2.3 硫的迁移路径

本文选取了多个工况下的黄铁矿团簇为观测对象, 利用 AMS 软件对硫原子的迁移路径进行动画跟踪, 分析并总结了硫原子热解脱离和水分子协助脱离两种方式下的主要迁移路径, 其结果如图 8 和图 9 所示。

图 8 为硫原子热解脱离的迁移路径图, 分为前置反应和迁移路径两部分。其中前置反应为硫原子脱离团簇提供了必要的空间结构和化学键变化, 这部分反应在模拟刚开始时就随黄铁矿受热形变一同出现, 其过程主要发生在团簇外围, 即外侧的硫原

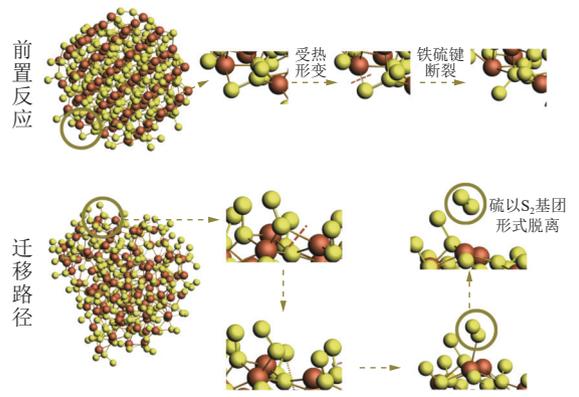


图 8 硫热解脱离的迁移路径图

Fig. 8 Migration path diagram of sulfur pyrolysis detachment

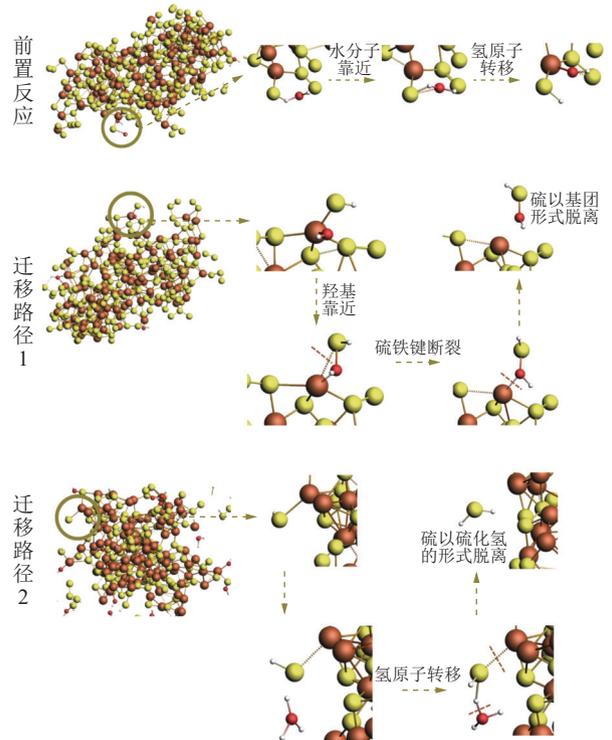


图 9 水分子协助硫原子迁移

Fig. 9 Water molecules assist sulfur atom migration path diagram

子及其相连的铁原子受热后空间结构发生改变, 随后二者间的化学键断裂, 使硫原子暴露在外。在迁移路径部分, 次外层的硫原子与团簇之间仅靠铁硫键相连, 在受热形变后原子间的距离变大, 两条铁硫键逐条断裂, 最后硫原子以 S_2 基团的形式脱离团簇。硫的热解脱离主要发生在模拟的前期, 此时团簇与超临界水分子还未充分接触, 硫在受热脱离的同时将团簇的内部结构暴露在超临界水分子中, 促进二者接触并发生反应。

图 9 为在超临界水分子协助下的硫原子迁移路径图, 分为前置反应和迁移路径两部分。在前置反应部分, 超临界水分子在力场作用下靠近硫原子,

其上的一个氢原子与硫原子成键, 随后转移到硫原子上, 原本的水分子失去氢原子后成为羟基连接在铁原子上或离开团簇。在迁移路径部分, 硫原子脱离团簇的路径有两种, 路径一中硫原子以基团的形式脱离, 路径二中硫原子以硫化氢的形式脱离。在路径一中, 相邻铁原子上的羟基与硫原子靠近并为之成键, 随后铁硫断裂, 硫原子以 H_2OS 基团的形式脱离团簇; 除了铁原子上的羟基外, 超临界水体自身也会产生大量的羟基自由基, 这些羟基在靠近硫原子后也会与硫原子成键, 使其以 HOS 基团的形式脱离团簇。

在路径二中, 超临界水分子靠近硫原子后其上的一个氢原子与之成键, 硫原子则得到第二个氢原子, 随后铁硫键断裂, 硫原子以 H_2S 的形式脱离团簇。水分子协助脱离是硫原子的主要迁移方式, 在两种路径中, 以基团形式脱离的硫原子又占据了脱出硫原子总量的 80% 以上, 是硫在体系中主要的存在形式。

2.4 黄铁矿团簇的演化

黄铁矿团簇的演化过程除了硫原子不断脱离外, 另一重要过程是铁原子通过与氧原子成键而不断捕获氧原子, 故本文也追踪总结了氧原子键入黄铁矿团簇的过程, 如图 10 所示。

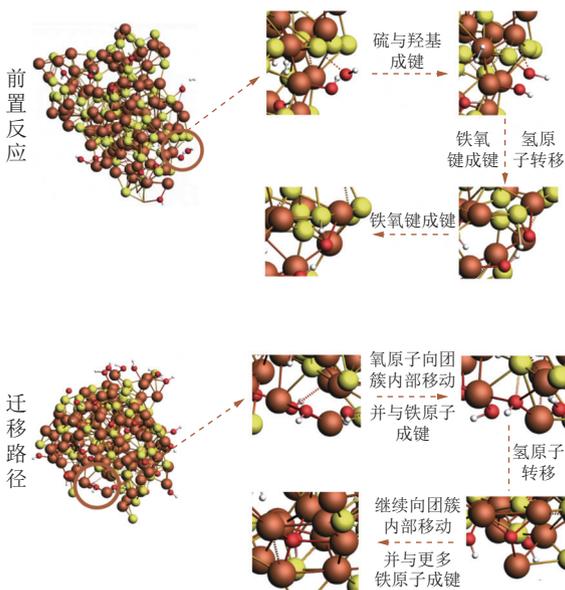


图 10 氧原子键入团簇

Fig. 10 Oxygen atoms enter clusters

氧原子键入团簇的路径可分为前置反应和迁移路径两部分。在前置反应部分, 超临界水中的羟基在力场作用下靠近硫原子, 羟基中的氧原子先与硫原子成键, 随后靠近铁原子并为之成键, 羟基上的氢原子在这一过程中有概率转移到硫原子上, 最后, 氧原子靠近另一个铁原子形成第二根铁氧键,

至此氧原子已初步键入到团簇外侧, 前置反应完成。

在迁移路径部分, 团簇外侧的氧原子逐渐向内部移动, 靠近新的铁原子后形成更多的铁氧键, 在此过程中, 氧原子上的氢原子转移到相邻的硫原子上, 随着氧原子不断向团簇内部移动, 与之成键的铁原子数量也逐渐增加, 最后彻底键入团簇内部。Liu^[22] 等人曾通过对比实验研究了超临界水中黄铁矿的转化规律, 发现 FeS_2 的转化依赖 H_2 的还原性环境, 并在 25 Mpa, 650 °C 条件下的固相产物中发现 Fe_3O_4 和 Fe_{1-x}S 等成分, 这说明氧原子的键入是黄铁矿的关键演化过程, 与本研究较为吻合。

3 结 论

1) 温度对黄铁矿在超临界水中的反应过程有重要的影响, 温度越高, 反应的速率越高, 氢气的产量越高; 同时, 提高温度有利于硫元素以自由基团的形式从黄铁矿中脱离, 起到抑制硫化氢气体生成的效果。

2) 增加超临界水分子数量丰富了硫原子脱离黄铁矿的方式, 促进这一过程且水分子数量越多, 硫原子脱离的越快; 另一方面, 氢气的生成依赖于超临界水分子, 增加超临界水分子的数量可以提升氢气的产量和生成速度, 抑制硫化氢气体的生成的同时使硫原子更多的以自由基团的形式存在于液相中。

3) 硫原子的迁移分为热解脱离与水分子协助脱离两种方式, 热解脱离主要发生在反应的前期, 其主要的方式为铁硫键受热断裂, 最后硫原子以 S_2 基团的形式脱离团簇; 在水分子协助脱离时, 氢原子的转移是关键步骤, 硫原子脱离团簇有两条路径, 其最终的存在形式为自由基团 (HOS 与 H_2OS) 和 H_2S , 以自由基团形式脱离的硫原子又占据了脱出硫原子总量的 80% 以上, 是硫在体系中主要的存在形式。

4) 氧原子键入团簇是黄铁矿团簇演化的另一关键步骤, 其主要过程为水分子中的氧原子与铁原子成键并由团簇外侧逐渐向内部移动, 最后彻底键入团簇内部, 在此过程中, 氧原子上的氢原子会转移到相邻的硫原子上。

参考文献 (References):

- [1] 方圆, 张万益, 曹佳文, 等. 我国能源资源现状与发展趋势 [J]. 矿产保护与利用, 2018, 38(4): 34-42, 47.
FANG Yuan, ZHANG Wanyi, CAO Jiawen, et al. Analysis on the current situation and development trend of energy resources in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 38(4): 34-42, 47.
- [2] MENG N, JIANG D D, LIU Y, et al. Sulfur transformation in coal

- during supercritical water gasification[J]. *Fuel*, 2016, 186: 394–404.
- [3] 金辉, 吕友军, 赵亮, 等. 煤炭超临界水气化制氢发电多联产技术进展 [J]. *中国基础科学*, 2018, 20(4): 4–9, 16, 2.
JIN Hui, LU Youjun, ZHAO Liang, et al. Development in the polygeneration-technology based on steaming coal with supercritical water gasification[J]. *China Basic Science*, 2018, 20(4): 4–9, 16, 2.
- [4] 孟楠. 超临界水煤气化过程中重金属和硫的迁移 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [5] 陈哲文. 超临界水煤气化方法及发电系统集成 [D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2018.
- [6] 马子鉴. 超临界流体携带助剂对煤中硫分脱除研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- [7] MA H H, WANG S Z, ZHOU L. Kinetics behavior and sulfur transformations of iron sulfide during supercritical water oxidation[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 524-527: 1939–1942.
- [8] CHEN G F, ZHANG Y, CHEN S Y, et al. Element transformation and gaseous products distribution for lignite gasification in supercritical water[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 448-453: 2999–3004.
- [9] CHEN G F, CHEN S Y, SONG Z L, et al. Lignite sulfur transformation during the supercritical water gasification process[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 116: 161–167.
- [10] STIRLING A, ROZGONYI T, KRACK M, et al. Pyrite in contact with supercritical water: The desolation of steam[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(26): 17375–17379.
- [11] WANG R Y, LU L B, CHEN J, et al. Combining experiment and density functional theory to study the mechanism of thermochemical sulfate reduction by hydrogen in supercritical water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 330: 115654.
- [12] LIU S K, JIN H, YANG Y, et al. Molecular dynamic investigation on sulfur migration during hydrogen production by benzothio-phenone gasification in supercritical water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(54): 27473–27482.
- [13] HAO W Q, LIU X J. Molecular dynamics investigation on the co-gasification of various components of sewage sludge in supercritical water[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126729.
- [14] JIANG J, ZHAO Y, ZHAO F Q, et al. The mechanism of methyl hydrazine degradation by supercritical water oxidation using ReaxFF simulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129832.
- [15] ASHRAF C, VAN DUIN A C T. Extension of the ReaxFF combustion force field toward syngas combustion and initial oxidation kinetics[J]. 2017, 121(5): 1051-1068.
- [16] WU J Z, PRAUSNITZ J M. Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: an extended Peng–Robinson equation of state[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(5): 1634–1643.
- [17] ZHANG B W, ZHAO X, CHEN Y N, et al. Investigation of H₂S diffusion in transcritical and supercritical water: A molecular dynamics simulation study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(6): 3026–3037.
- [18] ZHAO X, JIN H. Correlation for self-diffusion coefficients of H₂, CH₄, CO, O₂ and CO₂ in supercritical water from molecular dynamics simulation[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 171: 114941.
- [19] SO/RENSEN M R, VOTER A F. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events[J]. 2000, 112(21): 9599-9606.
- [20] MUELLER J E, VAN DUIN A C T, GODDARD W A III. Application of the ReaxFF reactive force field to reactive dynamics of hydrocarbon chemisorption and decomposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(12): 5675–5685.
- [21] HAN Y, MA T Z, CHEN F, et al. Supercritical water gasification of naphthalene over iron oxide catalyst: A ReaxFF molecular dynamics study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(57): 30486–30498.
- [22] LIU S K, LI L H, GUO L J, et al. Sulfur transformation characteristics and mechanisms during hydrogen production by coal gasification in supercritical water[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 12046–12053.