

# 超临界水中PVC定向气化的微观机理及制氢与脱氯特性 模拟研究

张鹏<sup>1</sup>, 于明双<sup>1</sup>, 李蕾<sup>1</sup>, 李新哲<sup>2</sup>, 崔茂<sup>2</sup>, 李德祥<sup>2</sup>

(1. 山东中实易通集团有限公司, 山东 济南 250000; 2. 山东大学 核科学与能源动力学院, 山东 济南 250061)

**摘要:**为解决废弃PVC在传统处理过程中脱氯能耗高、易生成有毒副产物等问题,采用反应力场分子动力学(ReaxFF-MD)方法,研究了PVC在超临界水中的定向气化机理及产物调控规律。通过构建超临界水体系和蒸汽体系,揭示了体系类型、温度(2700~3300 K)和反应时间(0~1500 ps)对产物分布的影响。结果表明,相较蒸汽体系,超临界水体系能够显著加速PVC分解。温度升高有利于促进碳链断裂和脱氯反应,在3300 K时93.3%(HCl中氯与PVC中氯数量之比)的氯元素以HCl形式脱除,未检测到氯代烃及二噁英类副产物。反应过程表现为两个阶段:前300 ps为快速脱氯阶段,随后进入碳链深度裂解和气体产物生成阶段。超临界水体系中水分子解离产生大量·OH和·H,能够持续促进PVC链断裂,并通过自由基耦合作用及水煤气反应提高H<sub>2</sub>产率。

**关键词:** PVC; 超临界水气化; 分子动力学模拟; 反应机理

中图分类号: TQ32 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-09

## Simulation study on microscopic mechanism of oriented gasification of PVC in supercritical water and its hydrogen production and dechlorination characteristics

ZHANG Peng<sup>1</sup>, YU Mingshuang<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, LI Xinzhe<sup>2</sup>, CUI Mao<sup>2</sup>, LI Dexiang<sup>2</sup>

(1. Shandong Zhongshiyitong Group Co., Ltd., Jinan 250000, Shandong, China; 2. School of Nuclear Science, Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China)

**Abstract:** To address the high dechlorination energy consumption and formation of toxic by-products in traditional treatment of waste PVC, the reaction force field molecular dynamics (ReaxFF-MD) method was employed to study the directional gasification mechanism and product regulation rules of PVC in supercritical water. By constructing supercritical water system and steam system the effects of system type, temperature (2700~3300 K) and reaction time (0~1500 ps) on product distribution were revealed. The results show that compared with the steam system, the supercritical water system can significantly enhance PVC decomposition. Increasing temperature further promotes carbon-chain cleavage and dechlorination reactions. At 3300 K, 93.3% (ratio of the amount of chlorine in HCl to that in PVC) chlorine is removed in the form of chlorine, with no chlorinated hydrocarbons or dioxin-like by-products detects. The reaction exhibits a two-stage pathway: Rapid dechlorination within the first 300 ps, followed by deep carbon-chain cracking and gas formation. In supercritical water system, dissociation of water molecules produces abundant ·OH and ·H, which accelerate PVC bond cleavage and enhance hydrogen formation through radical coupling and water-gas reactions.

**Keywords:** PVC; supercritical water gasification; molecular dynamics simulation; reaction mechanism

塑料因其轻便、耐用和成本低廉等优势,广泛应用于生产和生活领域<sup>[1]</sup>。随之而来的废弃塑料量呈指数级增长,严重威胁生态系统和人类健康,预

计到2050年全球废弃塑料量将达到66.1 t/a<sup>[2]</sup>。当前常见的废弃塑料处理方式如填埋<sup>[3]</sup>、焚烧<sup>[4]</sup>或直接排放进入环境中,均会对海洋<sup>[5]</sup>与土壤<sup>[6]</sup>系统造成持

收稿日期: 2025-11-07; 修回日期: 2025-12-09。

基金项目: 国家电网科研项目(ZSYT230901FWGKZB)。

第一作者: 张鹏(1982—), 本科, 高级工程师, 研究方向为超临界流体技术、电站及新能源调峰调频技术, E-mail: cccpdx2@163.com。

通信作者: 李德祥(1989—), 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 研究方向为CO<sub>2</sub>地质封存、超临界流体和气体水合物技术, E-mail: dexiang.li@sdu.edu.cn。

续污染。在电力行业,PVC因其绝缘性能优良而大量用于电线电缆制造,但其废弃物处理长期面临技术难点<sup>[7]</sup>。PVC含氯量高且化学稳定性强<sup>[8]</sup>,传统焚烧处理易产生二噁英等有毒物质,而化学回收技术又普遍存在脱氯能耗高和二次污染风险大的问题。因此,开发高效、绿色且适用于电厂含氯塑料废弃物的处理技术,具有重要意义。近年来,超临界水(SCW)凭借其低介电常数、高扩散性及强自由基生成能力<sup>[9]</sup>,在有机固体废弃物气化处理中展现出显著应用潜力,成为实现PVC无害化与资源化的新途径。

现有废弃塑料处理技术主要包括机械回收和化学回收两类<sup>[10]</sup>。其中机械回收适用于单一组份塑料,但循环利用性能有限;化学回收如热解、气化等技术可以将塑料转化为油气产品。近年来,微波强化热解/气化等新型技术也可用于促进有机质快速裂解与小分子燃气生成<sup>[11]</sup>,但在处理含氯塑料时普遍效率较低。针对高分子材料的降解机制,当前研究多聚焦于热解和蒸汽气化(SG)。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)降解的酶催化路径及中间体转化规律已有较系统报道<sup>[12]</sup>。DEMIRBAS<sup>[13]</sup>和MISKOLCZI等<sup>[14]</sup>通过热解实验将聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等塑料转化为汽油级碳氢化合物,但PVC热解存在残余质量高、脱氯不完全以及副产物毒性等问题。PVC作为二噁英的重要前驱体,其在热解或焚烧过程中的氯迁移与副产物形成与体系气氛、协同组分等密切相关<sup>[15]</sup>。SG技术则可以提高H<sub>2</sub>产量,如CHEN<sup>[16]</sup>等和HE等<sup>[17]</sup>指出高温下H<sub>2</sub>产率显著提升,但采用SG技术处理PVC时仍易形成氯代烃等不安全产物。相比之下,超临界水气化(SCWG)技术因其独特的物理化学性质,在生物质、煤和聚合物处理方面展现出更高的气化效率;WANG等<sup>[18]</sup>和SUN<sup>[19]</sup>等发现SCWG技术具有显著的制氢优势,而TAKESHITA<sup>[20]</sup>等以SCWG技术处理PVC,发现该技术可实现氯元素以HCl形式的定向脱除,避免生成有毒氯化物。然而,现有研究多基于宏观实验,对于超临界水体系中PVC分子链断裂、脱氯路径、氯迁移方式和自由基作用等微观反应行为缺乏系统认识。ReaxFF-MD是一种可同时描述化学键断裂与生成的反应力场方法,能够准确模拟复杂热化学反应的全过程,不需要预设反应路径。ReaxFF-MD由VAN DUIN等<sup>[21]</sup>提出并成功用于模拟PE<sup>[22]</sup>、煤<sup>[23]</sup>和聚偏二氟乙烯(PVDF)等<sup>[24]</sup>材料的气化过程,但应用于PVC的SCWG研究仍十分有限。目前关于

PVC在超临界水体系中的反应行为存在诸多未明晰之处:一方面,超临界水环境相较于蒸汽环境对PVC分解路径的具体影响机制尚未得到系统阐释,温度与反应时间等关键参数对气化产物选择性的调控规律不够明确;另一方面,氯元素由PVC主链逐步向HCl等含氯小分子转化的迁移过程有待深入揭示。

基于上述研究现状与不足,本文以电厂废弃PVC电线材料为研究对象,采用ReaxFF-MD构建超临界水与蒸汽两类反应体系,通过系统对比不同体系类型、反应温度(2700~3300 K)及反应时间(0~1500 ps)下的PVC分解行为,揭示其定向气化脱氯与高效制氢过程的微观动态机理。本研究重点分析C—C键与C—Cl键断裂规律、·OH和·H等自由基的生成与作用路径,以及气化产物的演化特征,旨在明确超临界水环境在加速PVC分解、提高H<sub>2</sub>产率以及促进氯元素以HCl形式脱除方面的关键作用机制,以期优化PVC废弃物的绿色处理工艺提供参考。

## 1 模拟体系构建、模型参数设置与计算方法

### 1.1 模型构建

以直链PVC为模型化合物,采用ReaxFF-MD研究PVC在超临界水和蒸汽中的气化过程,探究反应的主要路径并分析反应机理。所有MD模拟都是使用LAMMPS程序包进行,并采用WOOD等<sup>[25]</sup>开发的针对C/H/O/S/F/Cl/N的反应力场。此前,WOOD等<sup>[24]</sup>利用该力场模拟了PVDF在超临界水中的分解过程,所得模拟结果与实验表征结果一致,验证了该力场在描述含氯体系中键断裂与形成方面的可靠性。基于这一验证结果,本文将该反应力场用于超临界水条件下体系的模拟研究。首先,利用Materials Studio软件构建水分子和PVC分子链模型(图1)。

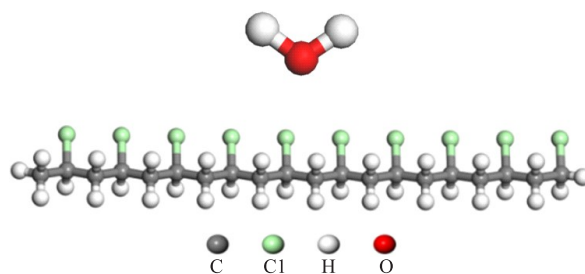


图1 水分子和PVC分子链模型

Fig. 1 Models of water molecules and PVC molecules chain

为了能够得到更准确的模拟结果,利用 Forcite 模块对 PVC 分子链进行了优化<sup>[26]</sup>,优化结构后的 PVC 分子链见图 2。以优化后的 PVC 分子链和 H<sub>2</sub>O 分子为基础,利用 MS 中的 Amorphous Cell 模块构建超临界水和水蒸气的反应体系(图 3)。在反应体系构建过程中,为了消除系统规模限制带来的边界效应,采用周期性边界条件,温度和压力分别设置为 298 K 和  $1.01 \times 10^5$  Pa。超临界水气化体系中纯水密度设置为  $0.22 \text{ g/cm}^3$ 。水蒸气体系中纯水密度设置为  $0.054 \text{ g/cm}^3$ 。

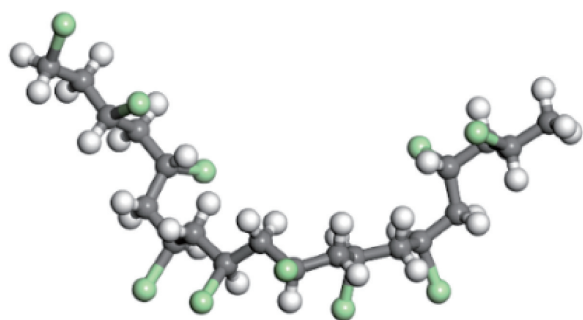


图 2 优化结构后的 PVC 分子链

Fig. 2 PVC molecular chain after structural optimization

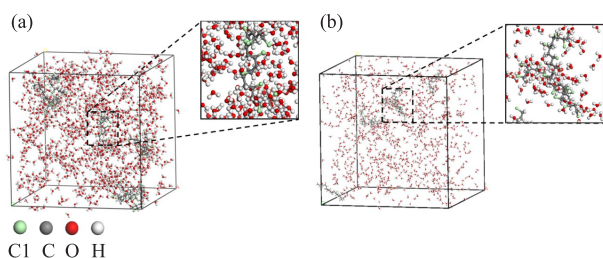


图 3 超临界水体系(a)和蒸汽体系(b)对应的模拟盒子

Fig. 3 Simulation box corresponding to supercritical water system (a) and steam system (b)

## 1.2 模拟细节

根据 Arrhenius 方程可知,温度会影响反应速率而不是活化能垒。因此,在模拟中选择比实验温度更高的温度来加速模拟中的反应<sup>[27]</sup>。如 XUAN 等<sup>[28]</sup>采用 ReaxFF 研究了 PE 在 2500~3500 K 下的 SCWG 机理。LIU 等<sup>[29]</sup>采用 ReaxFF 研究了木质素在 9 种不同温度(2000~6000 K)下的 SCWG 过程。YAN 等<sup>[30]</sup>采用 ReaxFF 模拟了废旧轮胎在超临界水中的解聚过程,并通过比较模拟产物发现,水的实际临界温度为 647 K,而在模拟中对应的等效临界温度为 2049.13 K。以上研究表明提高模拟温度来加速反应速率是合理的。因此,本研究将分子动力学模拟的温度范围设置为 2700~3300 K。

PVC MD 仿真系统的反应条件见表 1。除了温

度,其他关键模拟参数如水密度、反应体系规模和反应时间等同样对模拟结果有重要影响。水密度依据相态严格设定,准确模拟其溶剂化与解行为。反应时间为 0~1500 ps,确保足够长的时间观察 PVC 在超临界水中的气化与脱氯过程,同时避免反应时间过长导致计算资源浪费。

表 1 PVC MD 仿真系统的反应条件

Table 1 Reaction conditions of PVC MD simulation system							
系统编号	反应体系	PVC 分子链数	水分子数/个	温度 /K	密度 / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	反应时间 / ps	PVC 分子链质量分数 /%
1	超临界水	6	627	3100	0.293	500	25
2	超临界水	18	1881	3100	0.293	500	25
3	超临界水	36	3762	3100	0.293	500	25
4	超临界水	6	1182	3100	0.259	1500	15
5	蒸汽	6	1182	3100	0.054	500	15
6	超临界水	6	1182	2700~3300	0.259	500	15
7	超临界水	1	197	3100	0.259	500	15
8	蒸汽	1	197	3100	0.054	500	15

采用 LAMMPS 作为 MD 仿真软件,全局时间步长设置为 0.2 fs。整个模拟过程采用周期性边界条件。具体仿真过程如下:(1)进行能量最小化操作;(2)在 0.01~300 K 内,以 20 K/ps 的升温速率缓慢加热反应体系;(3)保持温度为 300 K 持续 2 ps;(4)以 50 K/ps 的升温速率继续升温,使体系整体温度迅速升高至反应温度;(5)在设定温度下进行一定时间的化学反应。所有反应体系均采用正则系综。

## 1.3 计算方法

为获得 PVC 分子键断裂过程的本征能量特征,并对 ReaxFF-MD 中的断键趋势进行量化验证,本研究采用密度泛函理论(DFT),通过 Dmol<sup>3</sup> 模块计算所有电子特征,对代表性局域结构开展 DFT 计算。利用 Materials Studio 软件中的 Dmol<sup>3</sup> 模块和 DFT 计算反应过程中的键解离能。DFT 计算采用 Gaussian 09 程序完成,采用广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA),泛函为 Becke-Lee-Yang-Parr(BLYP),设定为双数值加极化(DNP)基组,对所有氢原子采用极化  $p$  函数,以提高计算精度。针对 B3LYP 泛函在描述色散方面的不足,引入用于 VAN DER WAALS 修正的 DFT-D 参数。反应难度采用能量势垒( $E_{\text{barrier}}$ , kJ/mol)来表示,其计算方法见式(1)。

$$E_{\text{barrier}} = E_{\text{transitionstate}} - E_{\text{reactant}} \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{transitionstate}}$  为过渡态产物能量, kJ/mol;  $E_{\text{reactant}}$  为反

应物能量, kJ/mol。对于几何优化和性能计算, 能量变化、最大力和收敛标准分别设定为  $1 \times 10^{-5}$  Hartree、 $2 \times 10^{-3}$  Hartree/Å ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ) 和  $5 \times 10^{-3}$  Å。

为验证所采用 ReaxFF 力场在 PVC 体系中的适用性, 本研究进一步开展了针对 PVC 特征键的独立力场验证。首先, 选取 PVC 重复单元片段 ( $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ) 及其短链模型, 采用 B3LYP/6-31 + G(*d*, *p*) 方法计算 C—Cl 键、C—H 键与 C—C 键解离能, 并与 ReaxFF 静态扫描结果进行了对比。结果表明, 两种方法所得解离能在数值上差异均小于 8%, 且均预测 C—Cl 键优先断裂, C—H 键次之, C—C 键最后断裂。这意味着 ReaxFF 能够合理再现 PVC 分解中最关键的断键顺序与能垒特征。对优化后的 PVC 分子链进行了等温等压 (NPT) 弛豫, 得到室温密度为  $1.32 \text{ g/cm}^3$ , 与实验报道的  $1.30\sim 1.45 \text{ g/cm}^3$  区间高度一致, 进一步验证了该力场在 PVC 基本结构描述方面的可靠性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 体系效应影响研究

#### 2.1.1 反应体系规模的影响

反应体系规模越大, 体系内分子数量也就越多, 考虑到计算机能力受限, 需要确定适当的反应体系规模进行模拟。反应体系 1、2 和 3 中, PVC 分子链质量分数均为 25%, PVC 分子链数量分别为 6 个、18 个和 36 个。最终产物中 HCl、H<sub>2</sub> 和 C<sub>+</sub> (除 CO 和 CO<sub>2</sub> 以外的含碳产物) 的分子数量见图 4。由图 4 可知, 最终产物的分子数量与反应体系规模成正相关。此外, 反应体系 1、2 和 3 消耗的水分子数量分别为 68

个、196 个和 381 个, 也与反应体系规模成比例。这表明反应体系规模对最终模拟结果影响不大。因此, 为了节约计算时间和计算资源, 本研究选取 PVC 分子链数量为 6 个的反应体系进行分子动力学模拟研究。

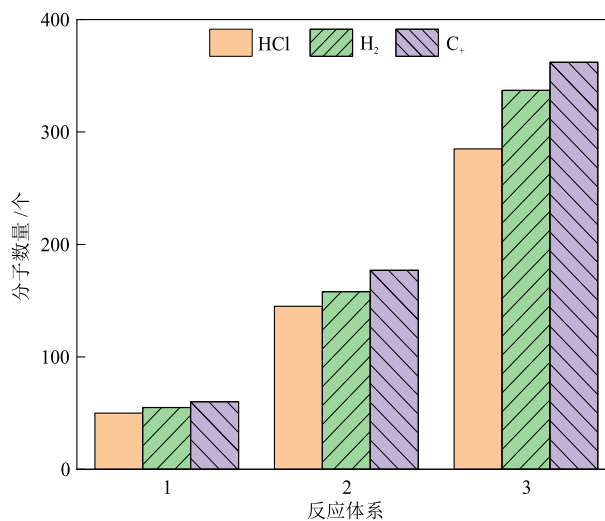


图 4 最终产物中 HCl、H<sub>2</sub> 和 C<sub>+</sub> 的分子数量

Fig. 4 Molecular numbers of HCl, H<sub>2</sub> and C<sub>+</sub> in final product

#### 2.1.2 反应体系类型的影响

在 PVC 分子链质量分数为 15%、反应时间为 500 ps 和反应温度为 3100 K 下, 探究了超临界水和蒸汽体系对 PVC 气化制氢和分解效率的调控作用, 结果见图 5。由图 5 可知, 在 500 ps 后, 超临界水体系和蒸汽体系的 H<sub>2</sub> 分子数量分别为 72 个和 65 个, HCl 分子数量分别为 52 个和 48 个。由此可见, 与蒸汽体系相比, 超临界水加速了 PVC 气化分解, 提高了 H<sub>2</sub> 和 HCl 产率。

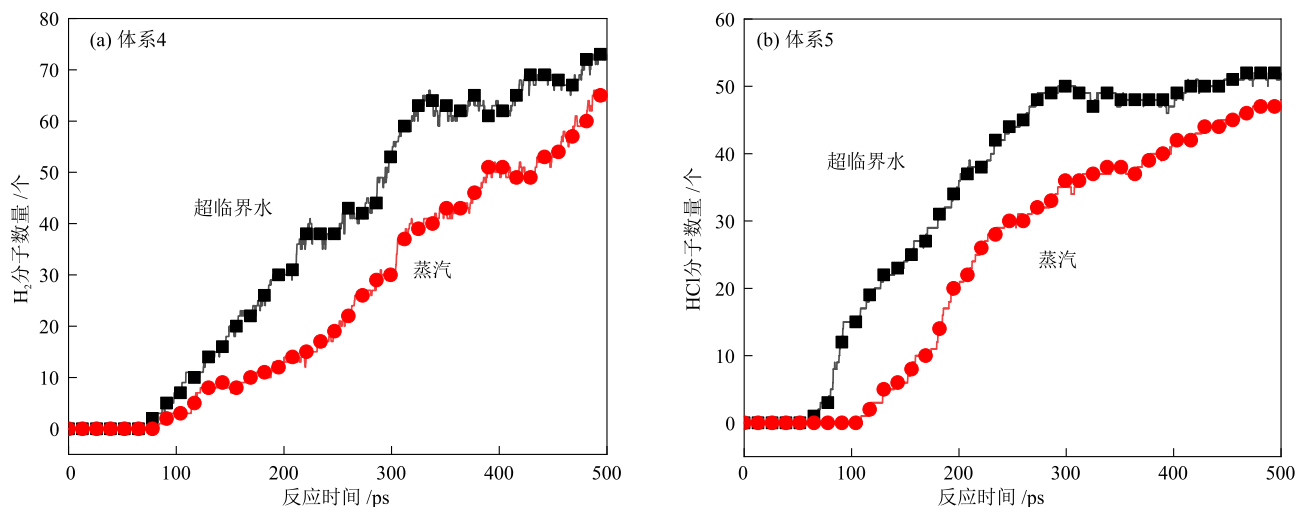


图 5 超临界水体系和蒸汽体系中 H<sub>2</sub>、HCl 分子数量随反应时间的变化

Fig. 5 Variations of numbers of H<sub>2</sub> and HCl molecules with reaction time in supercritical water system and steam system

在模拟过程中,水分子会分解产生大量 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ , $\cdot\text{OH}$ 会参与到PVC链分解中, $\cdot\text{H}$ 一部分与 $\cdot\text{Cl}$ 结合形成 $\text{HCl}$ ,另一部分则相互作用形成 $\text{H}_2$ 。超临界水和蒸汽体系中 $\cdot\text{OH}$ 数量随时间的变化见图6。由图6可知,超临界水体系中 $\cdot\text{OH}$ 第一次出现时间为63.76 ps,而蒸汽体系则为74.20 ps。随着反应时间延长,蒸汽体系中的 $\cdot\text{OH}$ 数量要远超超临界水体系,说明超临界水体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 相较于蒸汽体系活性更高,一旦生成,短时间内便可参与到PVC分子链分解过程中,因此超临界水体系中同时存在的 $\cdot\text{OH}$ 数量明显小于蒸汽体系。超临界水体系中 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率更快,更多 $\cdot\text{OH}$ 参与到PVC分子链分解中,因此,超临界水体系中PVC分子链气化分解所需时间更短,气化效率更高。

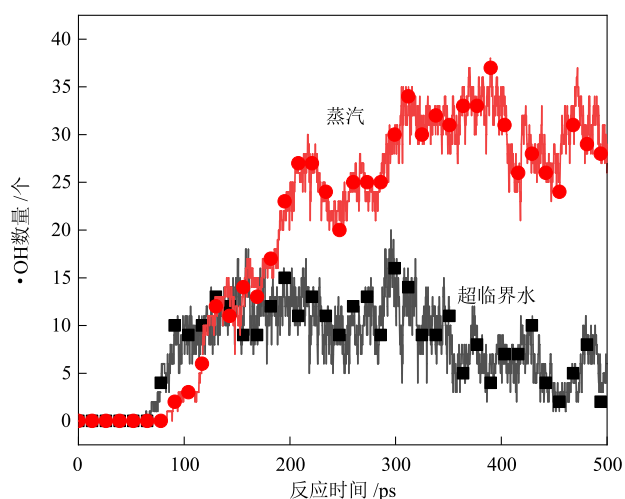


图6 超临界水体系和蒸汽体系中 $\cdot\text{OH}$ 数量随反应时间的变化  
Fig. 6 Variations of number of  $\cdot\text{OH}$  with reaction time in supercritical water system and steam system

## 2.2 关键反应条件对PVC超临界水气化行为的影响

### 2.2.1 反应时间的影响

反应时间的延长有利于PVC分子链在超临界水体系中的气化分解<sup>[30-32]</sup>,但反应时间过长会导致综合效益降低。考察了反应体系4在反应温度3100 K、反应时间1500 ps内体系总分子数量和水分子数量随反应时间的变化,结果见图7。由图7可知,在开始的前100 ps内反应较为剧烈,体系总分子数量快速增大,由反应开始时的1118个增大到1248个,增幅约为11.6%;随着反应时间延长,体系总分子数量增大速率急剧减小,当反应时间为1500 ps时,体系内总分子数量达到1340个,增幅约为19.9%,此时反应几乎达到平衡。与体系总分子数量的变化趋势相反,水分子数量随反应时间延长逐渐减小。

这说明PVC在超临界水体系中气化时会分解和产生许多小分子,而水分子为PVC在超临界水体系反应中的反应物和溶剂。

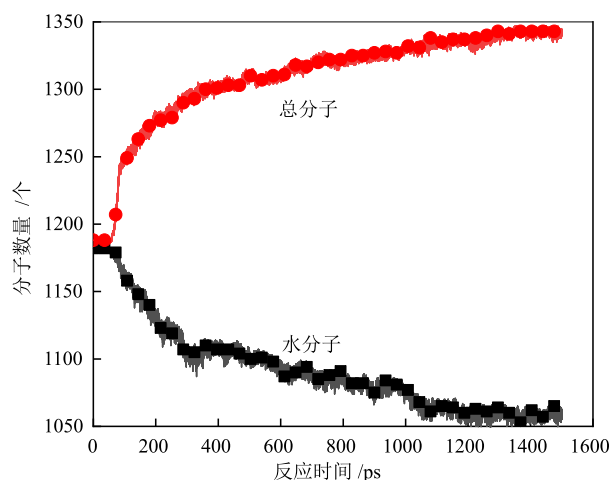


图7 反应时间对超临界水体系中分子数量的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on molecular numbers in supercritical water system

反应时间对超临界水体系PVC气化产物(除 $\text{HCl}$ 外的主要产物)的影响见图8。

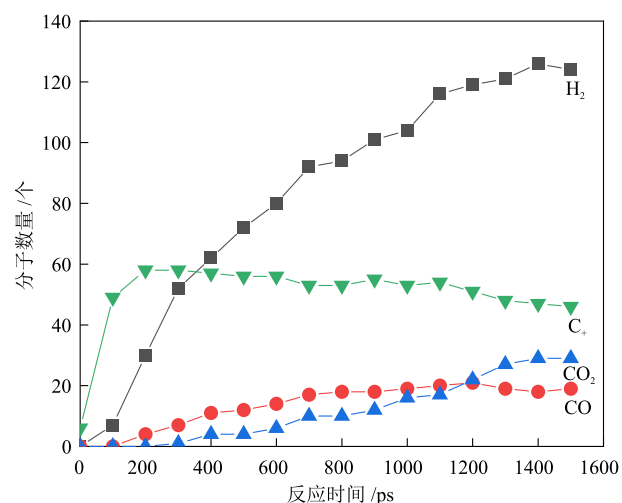


图8 反应时间对超临界水体系PVC气化产物的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on gasification products of PVC in supercritical water system

由图8可知,反应体系4中 $\text{C}_4$ 分子数量在前200 ps内快速增大,之后随着反应时间延长逐渐减小。这是因为在超临界水体系中PVC分子链线性结构容易先分解成1~5个碳原子的小分子片段,反应剧烈,反应时间较短, $\text{C}_4$ 分子数量在这一阶段快速增大;随着反应进行,小分子片段继续分解形成 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等气体产物,这一阶段反应平稳,反应时间也更

长。这种加速效应源于超临界水特有的溶剂化作用<sup>[33]</sup>：一方面，超临界水的低粘度和高扩散系数特性促进了传质过程；另一方面，超临界状态下水分子产生的自由基具有“攻击”作用，与气化-热解机制协同作用，降低了C—C键活化能，导致PVC分子链更容易断裂。

反应体系4中H<sub>2</sub>分子数量随反应时间延长而逐渐增大。在反应初期的300 ps内，H<sub>2</sub>生成速率明显快于反应后期。反应100 ps、200 ps和300 ps内生成的H<sub>2</sub>分子数量分别为7个、23个和22个，反应前300 ps生成的H<sub>2</sub>总分子数量为52个，占1500 ps时间内H<sub>2</sub>总分子数量的41.9%。随着反应时间延长，H<sub>2</sub>分子数量逐渐增大，直至1400 ps左右H<sub>2</sub>分子数量达到峰值并保持稳定。

PVC中的氯元素在超临界水体系气化过程中主要有氯代烃和HCl两种产物，考虑到氯代烃毒性以及HCl常温下在水中溶解度高便于回收处理的特性，研究PVC在超临界水体系气化过程中的HCl产率尤为重要。反应时间对HCl分子数量的影响见图9。在反应时间为0~300 ps内，HCl分子数量急剧增大，在300 ps时达到54个，此时HCl中氯元素含量占PVC中氯元素总含量的83.3%。随后HCl形成速率随反应时间延长而降低，在800 ps之后HCl几乎停止生成，与PVC热解过程中HCl生成趋势一致。在使用超临界水处理含有氯元素的聚合物时，需要考虑到产物中HCl对超临界水体系反应器的腐蚀和氯元素的回收。目前已经有研究学者采用

PVC热解产生的HCl回收废旧液晶显示屏(LCD)中的金属铟<sup>[34]</sup>，此外，采用CaO除去PVC热解过程中产生的HCl也是不错的选择<sup>[35]</sup>。

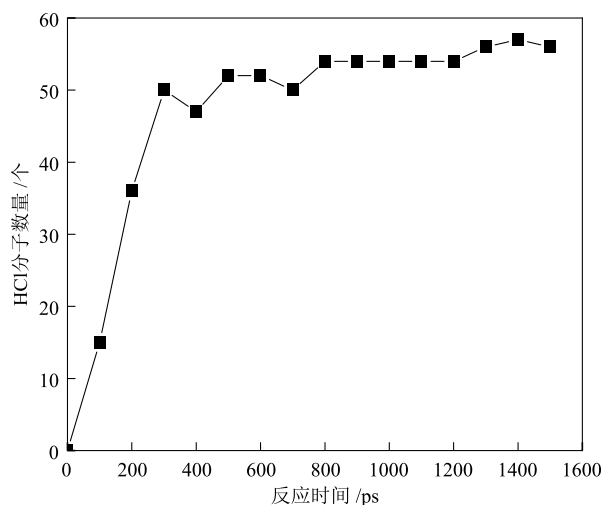


图9 反应时间对HCl分子数量的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on HCl molecule number

### 2.2.2 反应温度的影响

温度是影响SCWG反应速率和产物分布最重要的因素，反应温度越高，体系内活化分子所占比例越高<sup>[36]</sup>，发生化学反应的概率越大。在反应体系6中模拟了2700~3300 K内PVC在超临界水中的分解过程，其中PVC质量分数15%，反应时间设置为500 ps。通过自编脚本对模拟过程中生成的分子数量和最终产物分布进行了逐步统计与分析，结果见图10、图11。

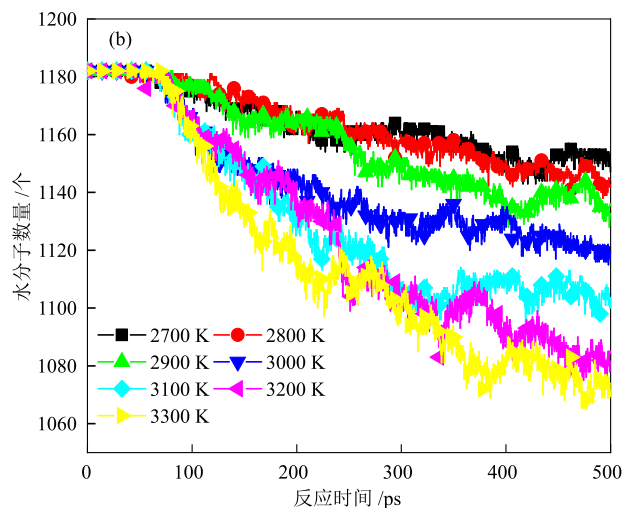
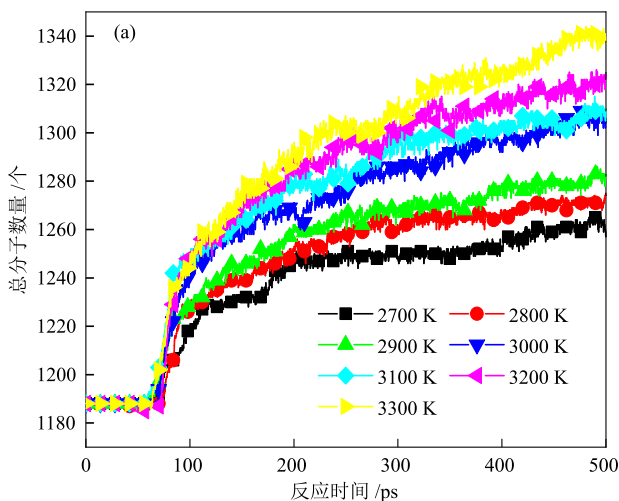


图10 反应温度对超临界水体系总分子数量和水分子数量的影响

Fig. 10 Effect of reaction temperature on total molecular numbers and water molecules number in supercritical water system

由图10可知，相同反应时间下，总分子数量随反应温度升高而逐渐增大。在一定温度条件下，有

有机物去除率随着温度升高而持续增大并最终达到最大值，且达到最大值所需停留时间随温度升高而

明显减小。体系4初始总分子数量为1188个,反应500 ps后,总分子数量呈现随温度升高而逐渐增大的趋势,2700 K时总分子数量为1259个,3300 K时总分子数量为1338个,分别较反应初始阶段增加了71个和150个。与之相反的是水分子数量随温度升高而减小,2700 K和3300 K下的水分子数量较反应初始阶段分别减少了33个和113个。这说明较高温度下水参与的反应更为剧烈,自由基生成速率更快,PVC分解也更加彻底,从而导致总分子数量增大与水分子消耗均更为明显。

由图11可知,随着反应温度从2700 K升高到3300 K, $H_2$ 分子数量从19个增大到113个,增幅约为495%,且 $H_2$ 占比( $H_2$ 分子数量与产物分子数量之比)由18.4%增大到44.5%。由此可见,升高温度可以大幅增大 $H_2$ 产率。这是因为温度升高大大加速了气水转移反应和蒸汽重整反应,有利于将反应平衡向产氢方向移动,高温条件下水分子数量消耗更多也可以证明这一现象。 $HCl$ 分子数量从2700 K的27个增加到3300 K的561个, $HCl$ 中氯元素与PVC中氯元素的比值由45%提高到93.3%。可见温度升高会提高PVC在超临界水中的气化效率和产气率。

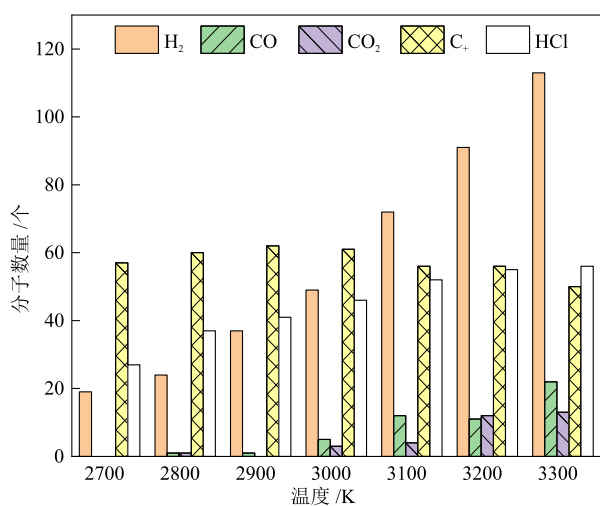


图11 反应温度对超临界水体系产物的影响

Fig. 11 Effect of reaction temperature on products of supercritical water system

此外,随着反应温度从2700 K升高到3300 K, $C_n$ 分子数量先增大后减小,再次证明了PVC在超临界水中首先分解成含碳量较高的小分子片段,之后小分子片段继续分解形成 $CO$ 、 $CO_2$ 等气体产物。在2700 K时,由于反应温度相对较低,PVC分解速率较慢,在有限模拟时间内反应并不彻底,主要分解

为小分子片段,几乎不产生 $CO$ 和 $CO_2$ 。随着反应温度由2700 K升高到2900 K,PVC的分解效率和速率得到改善,含碳量较高的小分子片段进一步分解, $C_n$ 分子数量逐渐增大。当温度进一步升高时, $C_n$ 进一步转化为 $CO$ 和 $CO_2$ ,因此 $C_n$ 分子数量逐渐减小,而气体产物总分子数量不断增大。

### 2.3 反应机理分析

为了深入解析PVC在反应体系7、反应体系8下的分解路径,利用可视化工具(Ovito)对上述模拟的原子轨迹进行了辅助分析。Ovito能够对LAMMPS输出的轨迹文件进行精确解析,并通过其内置的键识别与局域结构分析,清晰地呈现键断裂、原子团簇演化及产物形成等关键反应过程。PVC分子在超临界水和蒸汽体系中的初始分解机理见图12。超临界水体系中,PVC分子内C—C键第一次断裂出现在71.29 ps,反应72.69 ps后,PVC分子分解为5个小分子。而蒸汽过程PVC分子内C—C键第一次断裂发生在83.61 ps,反应89.44 ps,PVC分子分解为5个小分子。与超临界水体系相比,蒸汽体系PVC分子首次分解发生时间更晚,分解成5小分子的时间更长,从首次分解到分解为5个小分子间隔时间也 longer,说明蒸汽体系反应速率明显低于超临界水体系。

超临界水更易与PVC分子相互作用,促进PVC分子分解,加快PVC链中C—C键断裂,缩短反应时间。对PVC分子中首次断裂的C—C键进行了DFT计算,蒸汽体系和超临界水体系的键解离能分别为319.23 kJ/mol和306.77 kJ/mol,超临界水体系产生的 $\cdot OH$ 比蒸汽体系产生的 $\cdot OH$ 活性更高,更易与PVC分解产生的中间体结合,促进中间体分解成为更小的产物。

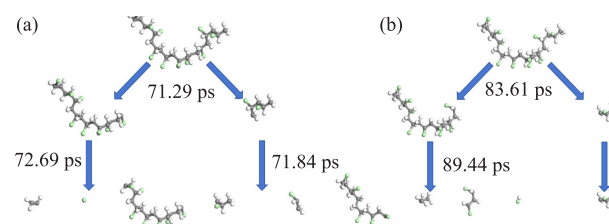


图12 PVC在超临界水体系(a)和蒸汽体系(b)中分解机理  
Fig. 12 Decomposition mechanism of PVC in supercritical water system (a) and steam system (b)

与PVC传统热解机理相似,PVC气化过程主要分为脱氯阶段和合成气生成阶段<sup>[37]</sup>。在脱氯阶段中,PVC分子链中的C—Cl键会首先断裂生成HCl,与热解初期类似,但气化环境中氧的存在加快了脱

氯反应速率。脱除HCl后形成的共轭多烯烃链段在高温下会进一步断裂,与热解机理不同的是,气化环境条件会抑制芳烃生成,转而通过氧化反应生成小分子碳氢气体化合物。在合成气生成阶段,伴随着碳链的氧化和重整,PVC脱氯后的碳骨架发生反应,生成CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>,气化过程中产生的焦油和焦炭也会在第二阶段充分反应,裂解形成小分子气体。第二阶段还可能发生甲烷重整反应( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ),这一反应无疑又增大了H<sub>2</sub>分子数量。

### 3 结论

基于ReaxFF-MD模拟系统揭示了PVC在超临界水中的定向气化微观机理,并系统分析了体系类型、反应温度与反应时间对气化路径及产物分布的影响,得出如下主要结论。

(1)与蒸汽体系相比,超临界水体系的PVC气化反应速率与脱氯效率明显升高,PVC分子首次分解时间缩短约16.8%,C—C键解离能降低至306.77 kJ/mol。更高活性的·OH促使链式裂解提前发生,导致H<sub>2</sub>与HCl的生成速率均显著提升;水分子解离生成的·OH活性更高,可在更短时间内参与PVC链裂解反应。

(2)温度显著影响产物选择性,反应呈现“两阶段特征”。在2700~3300 K内,升高温度能显著提升气化效率。当温度从2700 K升至3300 K时,H<sub>2</sub>分子数量增大了495%,HCl产率由45.0%提升至93.3%,这表明升温不仅会加速碳链断裂,还会促进氯元素以HCl形式的定向迁移。反应时间对气化过程呈现两阶段特征:前300 ps为快速脱氯阶段,第二阶段以碳链深度裂解为主。

(3)超临界水体系实现了氯元素的安全、定向转化。在3300 K下,超临界水体系中97.3%的氯元素以HCl形式脱除,整个反应未检测到氯代烃或二噁英类毒性中间物,说明超临界水体系通过快速脱氯、抑制芳构化反应实现了氯元素的绿色迁移与回收路径,比传统热解工艺更具环境优势。

(4)H<sub>2</sub>生成遵循多路径反应机理。超临界水体系中H<sub>2</sub>生成主要依赖以下反应路径:PVC分解产生的·H与水分子解离生成的·H耦合;·H与水分子反应生成H<sub>2</sub>和·OH;高温下水煤气反应和CO水汽变换反应协同作用。其中,水解离提供的·H密度显著高于PVC自身裂解产生的·H,构成促进H<sub>2</sub>高产的核心动力。超临界水中持续生成的·OH又会反

向促进C—C/C—Cl键断裂,形成良性反应循环,实现高效制氢与高选择性脱氯的协同效果。

综上,PVC在超临界水中的分解本质上是“逐步脱氯-碳链重构-自由基循环”耦合驱动的过程。超临界水体系不仅缩短了反应时间,提高了气化效率和H<sub>2</sub>产率,还可实现氯元素的高效且安全的定向回收。

### 参考文献

- [1] 孙艺蕾, 马跃, 李术元, 等. 聚烯烃塑料的热解和催化热解研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2784-2801.  
SUN Y L, MA Y, LI S Y, et al. Research progress in the pyrolysis and catalytic pyrolysis of waste polyolefin plastics [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(5): 2784-2801.
- [2] YAN H J, CORDIER M, UEHARA T. Future projections of global plastic pollution: Scenario analyses and policy implications [J]. Sustainability, 2024, 16(2): 643.
- [3] BHARATH M K, NATESAN U, VAIKUNTH R, et al. Spatial distribution of microplastic concentration around landfill sites and its potential risk on groundwater [J]. Chemosphere, 2021, 277: 130263.
- [4] MOUSANIA Z, ANGULO A V, POON J P H, et al. Quantifying the environmental impact of transportation for plastic film packaging end-of-life: Landfill, incineration, physical recycling, or chemical recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2024, 207: 107681.
- [5] MOHAMMADI A, MALAKOOTIAN M, DOBARADARAN S, et al. Occurrence, seasonal distribution, and ecological risk assessment of microplastics and phthalate esters in leachates of a landfill site located near the marine environment: Bushehr port, Iran as a case [J]. Science of the Total Environment, 2022, 842: 156838.
- [6] FIDA M, LI P, ALAM S M K, et al. Review of groundwater nitrate pollution from municipal landfill leachates: Implications for environmental and human health and leachate treatment technologies [J]. Exposure and Health, 2024, 16(5): 1225-1249.
- [7] 欧振宇, 韩俊伟, 焦芬, 等. 废旧PVC电线热重分析及热解试验研究[J]. 甘肃科学学报, 2023, 35(2): 48-54.  
OU Z Y, HAN J W, JIAO F, et al. Thermogravimetry analysis and pyrolysis experiment on waste PVC wires [J]. Journal of Gansu Sciences, 2023, 35(2): 48-54.
- [8] 万东兴, 陈玉远, 王小飞, 等. 电缆组分对热稳定性影响的试验研究[J]. 低温建筑技术, 2025, 47(6): 140-144.  
WAN D X, CHEN Y Y, WANG X F, et al. Experimental investigation of cable component eddects on thermal stability [J]. Low Temperature Architecture Technology, 2025, 47(6): 140-144.
- [9] 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.
- [10] WANG T T, ZHANG J Q, WANG T, et al. Current developments in multifunctional technology for waste plastic chemical recycling and case studies [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2025, 25: 19866.

- [11] 吴爽, 刘金宇, 刘心好, 等. 生物质微波热解气化技术研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2020, 40(5): 22-27.  
WU S, LIU J Y, LIU X H, et al. Progress and outlook of microwave assisted pyrolysis in biomass gasification [J]. Journal of Liaoning Petrochemical University, 2020, 40(5): 22-27.
- [12] 经楠楠, 刘文红, 李强, 等. PET塑料降解及其降解酶改造方法的研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2024, 37(1): 16-24.  
JING N N, LIU W H, LI Q, et al. Research progress of PET plastic degradation and modification methods of degrading enzymes [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(1): 16-24.
- [13] DEMIRBAS A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72(1): 97-102.
- [14] MISKOLCZI N, ANGYAL A, BARTHA L, et al. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(7/8): 1032-1040.
- [15] 刘旭, 张楷文, 张磊, 等. 城市生活垃圾各组份焚烧与热解行为研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(5): 9-16.  
LIU X, ZHANG K W, ZHANG L, et al. Insights on the pyrolysis and waste incineration behaviors of municipal solid waste [J]. Journal of Liaoning Petrochemical University, 2021, 41(5): 9-16.
- [16] CHEN A X, HU R R, HAN R, et al. The production of hydrogen-rich gas from sludge steam gasification catalyzed by Ni-based sludge char prepared with mechanical ball-milling [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 99: 21-30.
- [17] HE M Y, XIAO B, HU Z Q, et al. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(3): 1342-1348.
- [18] WANG C, DU M M, FENG H F, et al. Experimental investigation on biomass gasification mechanism in supercritical water for poly-generation of hydrogen-rich gas and biochar [J]. Fuel, 2022, 319: 123809.
- [19] SUN J L, FENG H F, XU J L, et al. Investigation of the conversion mechanism for hydrogen production by coal gasification in supercritical water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(17): 10205-10215.
- [20] TAKESHITA Y, KATO K, TAKAHASHI K, et al. Basic study on treatment of waste polyvinyl chloride plastics by hydrothermal decomposition in subcritical and supercritical regions [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004, 31(2): 185-193.
- [21] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [22] XUAN W W, CAO C Y, DONG Y W, et al. Exploration of the synergistic effect of co-pyrolysis of biomass and waste plastics based on ReaxFF-MD and DFT [J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 111: 101408.
- [23] ZHANG J L, WENG X X, HAN Y, et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study [J]. Fuel, 2013, 108: 682-690.
- [24] WOOD M A, VAN DUIN A C T, STRACHAN A. Coupled thermal and electromagnetic induced decomposition in the molecular explosive  $\alpha$ HMX; A reactive molecular dynamics study [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(5): 885-895.
- [25] CHEN J W, WANG Q T, WEI H D, et al. Molecular dynamic study on mechanisms of polyvinylidene fluoride decomposition by using supercritical water [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133958.
- [26] SUN H, JIN Z, YANG C, et al. COMPASS II: Extended coverage for polymer and drug-like molecule databases [J]. Journal of Molecular Modeling, 2016, 22(2): 47.
- [27] JIN H, WU Y, GUO L J, et al. Molecular dynamic investigation on hydrogen production by polycyclic aromatic hydrocarbon gasification in supercritical water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(6): 3837-3843.
- [28] XUAN W W, WANG H L, YAN S, et al. Exploration on the steam gasification mechanism of waste PE plastics based on ReaxFF-MD and DFT methods [J]. Fuel, 2022, 315: 123121.
- [29] LIU X Y, WANG T, CHU J C, et al. Understanding lignin gasification in supercritical water using reactive molecular dynamics simulations [J]. Renewable Energy, 2020, 161: 858-866.
- [30] YAN S, XIA D H, XUAN W W. New insight into enhancement effect of supercritical water on scrap tire depolymerization: A study based on ReaxFF-MD simulation and DFT method [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 200: 106309.
- [31] BOEL M J, WANG H, AL FARRA A, et al. Hydrothermal liquefaction of plastics: A survey of the effect of reaction conditions on the reaction efficiency [J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2024, 9(5): 1014-1031.
- [32] COLNIK M, KOTNIK P, KNEZ Z, et al. Degradation of polyvinyl chloride (PVC) waste with supercritical water [J]. Processes, 2022, 10(10): 1940.
- [33] POPELIER G, DOSSCHE G, KULKARNI S P, et al. A critical review of the influence of supercritical water on the pyrolysis of plastic waste: Modelling approaches and process effects [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 183: 106805.
- [34] 任浩华. 基于PVC热解生成HCl氯化回收LCD中的铜[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2015.  
REN H H. Chlorination recovery of indium in LCD with HCl produced by PVC pyrolysis [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, Beijing, 2015.
- [35] 王明磊. CaO添加下PVC热解特性及HCl脱除规律研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.  
WANG M L. Pyrolysis characteristics of PVC under CaO addition and HCl removal pattern under CaO [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2022.
- [36] 杨林月, 张振涛. 超临界水氧化技术处理磷酸三丁酯的实验研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(12): 2138-2144.  
YANG L Y, ZHANG Z T. Experiment study on treating tributyl phosphate by supercritical water oxidation [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2016, 50(12): 2138-2144.
- [37] HORTON S R, WOECKENER J, MOHR R, et al. Molecular-level kinetic modeling of the gasification of common plastics [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3): 1662-1674.