

热处理 POPs 的化学平衡计算

田君国¹, 王贵全¹, 邓 晶¹, 徐永香¹, 盛宏至¹, 蔡伶俐²

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100190; 2. 陕西迈科瑞环境科技有限公司, 咸阳 713201)

摘 要: 为利用等离子体处理持续有机污染物 POPs, 需要根据某些已有的 POPs 数据判断其对于各类 POPs 的销毁能力. 基于 Gibbs 自由能最小原理和能量守恒原理建立了平衡计算模型, 并与实验结果进行对照. 结果表明, 模型在给定有机废物组分和产物温度的情况下与实验结果符合较好. 利用该模型模拟了加水量对等离子体温度区域范围内处理数种 POPs 的平衡产物, 以及不同温度下的摧毁率. 该方法可用于预测采用等离子体技术处理各种 POPs 的摧毁效果.

关键词: Gibbs 自由能; 平衡计算模型; POPs 平衡产物; POPs 摧毁率

中图分类号: TK448.21

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2013)06-0524-05

Equilibrium Modeling Study on Thermal Treatment of POPs

Tian Junguo¹, Wang Guiquan¹, Deng Jing¹, Xu Yongxiang¹, Sheng Hongzhi¹, Cai Lingli²

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Shanxi Megagreen Environmental Science and Technology Company Limited, Xianyang 713201, China)

Abstract: In order to estimate the destruction efficiency for many sorts of POPs (the persistent organic pollutants) based upon the experimental data from several sorts of POPs destructed by plasma technology, this paper sets up an equilibrium model for predicting the reaction product distribution of organic wastes of given constituents under given reaction temperature. The model is based on Gibbs free energy principle and energy conservation, and agrees with experimental data very well. The results show that this model can be applied to predict the reaction products and destruction efficiency for many sorts of POPs under different reaction temperatures, even under arc plasma temperature, and with water added.

Keywords: Gibbs free energy; equilibrium modeling; POPs products; POPs destruction efficiency

持续性有机污染物 POPs 含有大量卤族元素, 主要是氯和氟. 氯和氟极强的化学活性, 使其成为强氧化剂, 有很强的阻燃作用, 因而用焚烧法处置 POPs 常会带来焚烧不彻底, 二次污染物高的后果, 因此联合国环保署等大力推进等离子体法等非焚烧的方法. 氟氯烃虽含有碳和氢, 但热值不高, 很难得到准确的 POPs 热值数据, 不利于对处理过程进行预测. 为了便于利用等离子体处理持续有机污染物 POPs, 需要根据某些已有的 POPs 数据判段等离子体法对于各类 POPs 的销毁能力, 进一步了解在高温处理方法下

的各种 POPs 的反应产物, 发展了本文的计算方法.

1 Gibbs 自由能最小法

平衡常数法与吉布斯自由能最小法是到目前为止已经被建立的用于计算静平衡的两种方法^[1-2]. 平衡常数法需要定义特定的化学反应, 要想得到准确的结果, 必须选择合适的化学反应以及关于所选化学反应的平衡常数, 因此对于复杂的化学反应来说, 平衡

收稿日期: 2013-09-06.

基金项目: 中华人民共和国环境保护部国家环境保护公益性行业科研专项基金资助项目(201009029).

作者简介: 田君国(1981—), 男, 博士, 工程师, tianjunguo@china-cdtxny.com.cn.

通讯作者: 盛宏至, hz_sheng@imech.ac.cn.

常数法难以应用. 而 Gibbs 自由能最小法的优点是不需要考虑任何化学反应, 根据热力学第二定律, 对于一个多元多相的复杂化学反应体系, 在定温定压条件下, 达到平衡态系统 Gibbs 自由能最小, 这对复杂体系平衡计算是非常方便的. 此种情况下, 热力学第二定律可以表述为

$$(dG)_{T,p,\min} = 0 \quad (1)$$

其中, 系统 Gibbs 自由能可表示为

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2)$$

式中: i 为系统中第 i 种组分; N 为系统包含的组分数; n_i 第 i 种组分的物质的量; μ_i 为第 i 种组分的化学势. 化学势可以表示为

$$\mu_{i,T} = \mu_{i,T}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_{i,T}^0} \right) \quad (3)$$

式中: R 为气体常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为物质温度; f_i 为第 i 种组分的逸度; $\mu_{i,T}^0$ 为常压下第 i 种组分在温度 T 时的化学势; $f_{i,T}^0$ 为常压下第 i 种组分在温度 T 时的逸度; ϕ 为逸度系数.

式(3)可以用压力表示为

$$\mu_{i,T} = \mu_{i,T}^0 + RT \ln \left(\frac{\phi p_i}{p_T} \right) \quad (4)$$

在压力接近于零时, f 和 p 可取相同的值, 在此条件下, 实际气体接近于理想气体. 若所有气体都假设为在标准大气压下的理想气体, 式(4)可表示为

$$\mu_{i,T} = \mu_{i,T}^0 + RT \ln y_i \quad (5)$$

式中 y_i 为第 i 种组分的摩尔分数. 将式(5)代入式(2)得

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_{i,T}^0 + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left(\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \right) \quad (6)$$

约束条件为原子守恒, 可以表示为

$$\sum_{i=1}^N n_{ij} n_i = p_j \quad (j=1,2,3,\dots,k) \quad (7)$$

式中: n_{ji} 为第 i 种组分中第 j 种原子个数; p_j 为第 j 种原子总物质的量. 联立式(1) ~ (7)即可进行平衡计算, 本文采用 CHEMKIN-III 子程序 EQUIL 计算^[3].

1.1 计算流程

POPs 的元素多为 C、H、O、Cl. 在热解过程中, 加水可消除产物中炭黑的生成, 并回收具有热值的合成气. 根据元素分析结果计算出废物完全热解的理论含水率, 调整不同的含水率即有不同的输出产物. 不同的 POPs 成分不同, 加水量也不同, 含水率不是一个可互相对比的量, 氧碳摩尔比对热解产物的分布起着至关重要的作用, 因此本文以氧碳摩尔比为变量, 利用 EQUIL 计算产物成分分布随温度的变化关系.

在应用 EQUIL 进行计算时, 要人为选定产物成份, 如果漏选了某些重要组分, 计算结果就变得毫无意义. 一般做法是通过现有知识判断何种产物比较重要, 或者通过敏感性分析筛选出重要的产物.

通过式(8)求 $\mu_{i,T}^0$, 即

$$\mu_{i,T}^0 = h_{i,T}^0 - T s_{i,T}^0 \quad (8)$$

式中: $h_{i,T}^0$ 为常压下温度 T 时第 i 种组分的比焓; $s_{i,T}^0$ 为常压下温度 T 时第 i 种组分的比熵.

如果已知第 i 种组分的定压摩尔比热, 则对温度 T 积分得到 $h_{i,T}^0$, 即

$$h_{i,T}^0 = \int_{T_s}^T c_{p_0,i}(T) dT + h_{i,T_s}^0 \quad (9)$$

式中: T_s 为标准状态下温度 298 K ; p_0 为标准状态下压力 0.1 MPa ; $c_{p_0,i}(T)$ 为压力 p_0 、温度 T 时第 i 种组分的定压比热; h_{i,T_s}^0 为标准状态下第 i 种组分比焓.

$c_{p_0,i}(T)$ 以多项式的形式给出, 即

$$\frac{c_{p_0,i}(T)}{R} = a_{i1} + a_{i2}T + a_{i3}T^2 + a_{i4}T^3 + a_{i5}T^4 \quad (10)$$

式中 $a_{i1} \sim a_{i5}$ 为 $c_{p_0,i}(T)$ 多项式的拟合系数.

由热力学第一定律得知, 定压下有:

$$dh_{i,T}^0 = T ds_{i,T}^0 \quad (11)$$

将式(10)代入式(9)求出 $h_{i,T}^0$, 再由式(11)求出 $s_{i,T}^0$, 然后根据式(8)算出 $\mu_{i,T}^0$. 对式(9)和(11)积分时, 得到两个分别表征标准状态下比焓和比熵的积分常数, 即

$$a_{i6} = \frac{h_{i,T_s}^0}{R}, \quad a_{i7} = \frac{s_{i,T_s}^0}{R} \quad (12)$$

式中 s_{i,T_s}^0 为标准状态下的比熵. 显然, $a_{i1} \sim a_{i7}$ 代表了第 i 种组分的定压比热、焓、熵和 Gibbs 自由能等数据, EQUIL 中的 therm.data 文件包含了许多物质的拟合系数 $a_{i1} \sim a_{i7}$ 的数据. 当 therm.data 缺少某种物质拟合系数 $a_{i1} \sim a_{i7}$ 的数据时, 可通过热力学手册^[4]或网络数据库查找 $c_{p_0,i}(T)$ 、 h_{i,T_s}^0 和 s_{i,T_s}^0 数据, 拟合出 $a_{i1} \sim a_{i5}$, 再通过式(12)计算出 a_{i6} 和 a_{i7} , 然后将 $a_{i1} \sim a_{i7}$ 数据导入 therm.data 中.

引入拉格朗日算子 λ_j , ($j=1,2,3,\dots,k$), 与原子守恒约束条件相乘, 得到拉格朗日函数为

$$L = G - \sum_{j=1}^k \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N n_{ij} n_i - p_j \right) \quad (13)$$

求偏导数得极值点

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right) = 0 \quad (14)$$

式中: $0 \leq n_i \leq n_{\text{tot}}$, 解式(9), 同时考虑原子守恒方程

式(7), 因是非线性的方程, 需要迭代求解.

2 模型验证与计算结果

2.1 所选的 POPs

狭义的 POPs, 主要指《持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的禁用物质. 本计算仅针对受控目录中 21 种 POPs 中含 C—H—O—Cl 的 15 种: 灭蚊灵、滴滴涕、毒杀酚、氯丹、七氯、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、六氯代苯等 9 种有机氯杀虫剂, 多氯联苯化学品, 以及六氯环己烷等杀虫剂生产副产品和十氯酮、五氯苯.

2.2 平衡模型验证

由于 POPs 的高危险性, 在北京市区实验室进行实验不便, 因此验证实验采用氯代芳香族化合物 C_6H_5Cl 作为 POPs 替代物进行机理研究^[5]. 通过加水蒸气来改变反应物中的元素摩尔比, 并将实验结果与平衡计算结果对比. 实验工作气为工业纯 Ar, 流量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$, C_6H_5Cl 进料速率为 20 g/h , 温度范围 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$, 温度控制范围为 20°C , O/C(原子数比值)为: 0.25、0.45、0.7、1.0.

若反应物中 H 和 Cl 的原子数比值大于 1, 热解产物中 Cl 元素主要以 HCl 的形式存在; 尾气成分体积分数由气相色谱仪瓦里安 CP—3800 测得.

产物中 HCl 单位时间生成的物质的量来计算热解的摧毁效率. 产物中 HCl 的生成速率 $n_{\text{HCl}}(\text{mol/h})$ 的计算为

$$c_{\text{Ar}} = 1 - \sum c_i$$

$$\frac{c_{\text{Ar}}}{c_{\text{HCl}}} = \frac{0.5 \text{ m}^3/\text{h}}{n_{\text{HCl}} \times 22.4 \text{ L/mol}} \quad (15)$$

式中 c_i 为产物中各物质的量浓度.

结合表 1 和图 1 可以看出, 在相同的氧碳摩尔比情况下, 温度的升高可降低反应达到平衡的时间, 即增加反应速率, 温度越高则摧毁效率越高. 并且产物中 CO 、 H_2 与 HCl 的体积分数也就越高.

在相同温度下, 尾气中 CO 与 H_2 的体积分数随氧碳摩尔比的增加而升高, 即加入的水蒸气有利于合成气的回收, 输入的能量转移到合成气的热值之中; 反应后炉内的炭黑随氧碳摩尔比的增加而减少, 当氧碳摩尔比为 1 时, 炉内几乎无炭黑生成; 尾气中 HCl 的体积分数随氧碳摩尔比的增加而降低.

温度相同, 表 1 中各工况的摧毁效率随氧碳摩尔比的增加先上升后下降. 这是因为改变氧碳摩尔比加入的水蒸气对反应起双重作用: 一方面, 水蒸气的

增加导致热解后产生 H 与 OH 活性粒子的增加, 有利于 C_6H_5Cl 反应, 从而加速有机氯的无机化, 消除其毒性; 另一方面, 水蒸气的增加使得反应物的物质的量的增加, 而有限的能量投入使得单个分子得到的能量减少, 从而降低了单个分子的平均反应温度, 不利于 C_6H_5Cl 的热解. 在本实验中, 摧毁效率最高的工况为氧碳摩尔比为 0.45 时, 此时提供的水蒸气既保证有足够多的活性粒子增强反应速率, 又未带入过多的反应物使单个分子的平均反应温度降低.

表 1 不同工况反应区温度, 氧碳摩尔比和摧毁效率

工况编号	温度/ $^\circ\text{C}$	氧碳摩尔比	摧毁效率
1	1 200	0.25	92.8%
2	1 300		95.1%
3	1 400		95.9%
4	1 200	0.45	95.1%
5	1 300		95.2%
6	1 400		96.7%
7	1 200	0.70	91.7%
8	1 300		94.5%
9	1 400		96.1%
10	1 200	1.00	89.2%
11	1 300		92.0%
12	1 400		94.6%

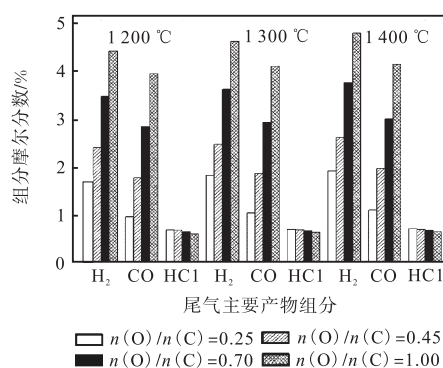


图 1 尾气主要产物随氧碳摩尔比的分布

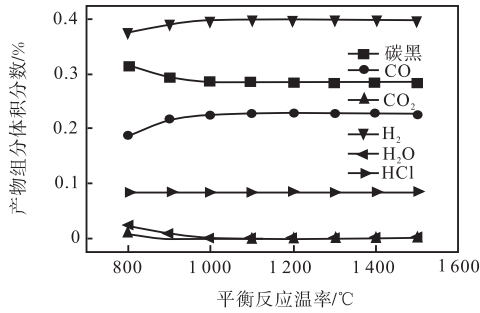
将计算的平衡产物组分体积分数随温度与氧碳摩尔比的变化在图 2 中给出. 从图 2(a)中可以看出, 随温度的升高, 在 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 阶段, 是合成气剧烈生成的阶段, 在反应器内发生的反应为



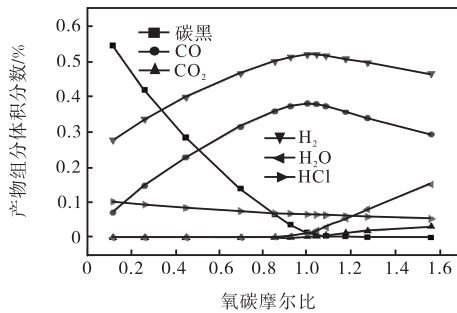
而在 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ 阶段, 尾气成分体积分数趋于稳定, CO 与 H_2 体积分数缓慢增加, 这与本实验结果一致.

从图 2(b)中可以看出, 随氧碳摩尔比的变化, 产物中各组分的体积分数存在拐点. 当氧碳摩尔比小于 1 时, 尾气中 CO 与 H_2 的体积分数随氧碳摩尔比的增加而大幅升高, 而 HCl 的体积分数则随氧碳摩尔比的增加而缓慢降低, 这与本实验考察的工况范围

所得结果符合(参见图 1). 同时, 实验工况 6 中, 在氧碳摩尔比为 0.45、温度 1400 °C 时摧毁效率最高, 可以达到 96.7%, 由平衡计算可以看到, 当温度高于此温度, 合成产物几乎不再变化, 可以认为此时的有机物完全被摧毁, 而在等离子体炉中, 高温条件是很容易满足的.



(a) 氧碳摩尔比为 0.45



(b) 1300 °C

图 2 计算的平衡产物组分体积分数分布

2.3 计算结果与讨论

将平衡计算模型应用于 15 类计算的含 C—H—O—Cl 的 POPs, 选择毒杀酚、狄氏剂、三氯联苯为代表, 研究狭义上 POPs 物质. 并以 C_6H_5Cl 为参考, 进行计算. 计算中以 1773 °C 时的计算结果作为特征尺度, 对计算得到的主要产物 C(s)、HCl、 H_2 、 H_2O 、 O_2 、CO、 CO_2 的摩尔浓度无量纲化, 得到的结果如图 3 ~ 图 8 所示.

可以看到, 在图 3、图 4、图 5 中, 各产物 C(s)、 O_2 、CO、 CO_2 无量纲摩尔浓度随温度变化趋势几乎相同, 且在 1500 °C 以上几乎不变(氧碳摩尔比为 0.45). 而在图 6 中, $C_{10}Cl_{12}$ 、 C_6Cl_6 、 $C_{10}Cl_{10}O$ 共 3 类不含 H 的物质与其他 7 类含 H 的物质迫近于 1 的趋势孑然相反. 在图 7 中有与图 6、图 8 相同的变化趋势, 但是由于此 3 类物质中 H_2O 含量几乎不变, 而其他 7 类物质的量变化达到上千倍, 因此在图中并不会将此不同明显的表现出来.

在图 6 中, 虽然图中 $C_{10}Cl_{12}$ 、 C_6Cl_6 、 $C_{10}Cl_{10}O$ 3 类不含 H 的物质计算得到的 H_2 摩尔浓度的无量纲数会在高于 1500 °C 急剧增加, 但由计算得到的 H_2

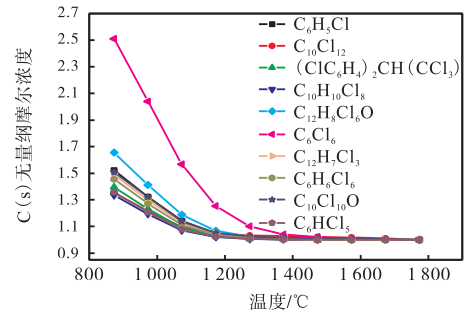


图 3 C(s) 的无量纲摩尔浓度随温度变化

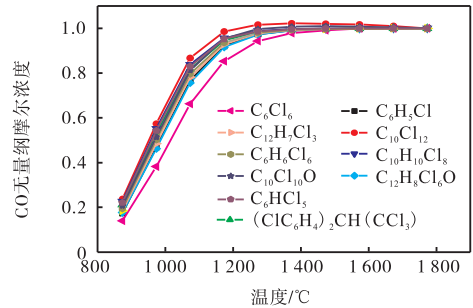


图 4 CO 的无量纲摩尔浓度随温度变化

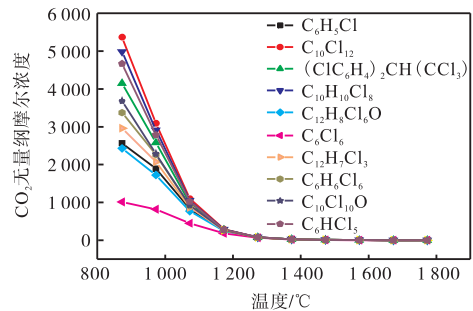


图 5 CO_2 的无量纲摩尔浓度随温度变化

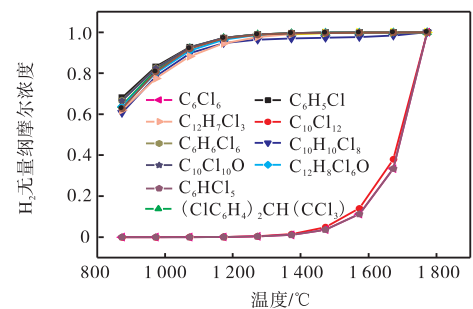


图 6 H_2 的无量纲摩尔浓度随温度变化

的摩尔浓度数量级约为 $10^{-7} \sim 10^{-12}$, 因此其无量纲数虽然急剧增加, 但其真正的量微乎其微, 甚至可以认为其在反应产物中可以忽略. 在图 8 中 $C_{10}Cl_{12}$ 、 C_6Cl_6 、 $C_{10}Cl_{10}O$ 3 类不含 H 的物质 HCl 摩尔浓度的无量纲数会在高于 1500 °C 急剧下降, 与图 6 规律不同. 但实际上, HCl 无量纲量变化区域仅为 1.0 ~ 1.03, 可以认为其摩尔浓度在 10 类物质的计算产物中几乎保持不变.

通过平衡计算模型的建立以及对其应用实例的模拟,可以得到对于只有 4 种元素 C—H—O—Cl 的系统,当温度在 1 473 ~ 1 773 °C 之间的非氧化环境时,主要的平衡产物生成规律如下:①当氢氯摩尔比大于 1 时,氯在产物中始终以 HCl 的形态存在,在 POPs 处理过程中,一般加入足够的 H 元素保证氢氯摩尔比大于 1,以将有机的有机氯彻底的无机化,以致无害化;②当氧碳摩尔比小于 1 时,氧原子优先与碳原子结合生成 CO,当氧碳摩尔比大于 1 时,富余的氧原子优先与氢原子结合,将所有的氢原子氧化成水后,如果仍有多余的氧原子,它再与 CO 结合生成 CO₂。在以上分析的基础上,可以进一步得到,6 类含 H 的 POPs 物质计算得到的主要产物 C(s)、HCl、H₂、H₂O、O₂、CO、CO₂ 的摩尔浓度无量纲数与参考物质 C₆H₅Cl 变化趋势相同;除去摩尔浓度很低(到可以忽略)的 H₂ 与摩尔浓度在 10 类物质的计算产物中几乎保持不变的 HCl,选取的其他 3 类不含 H 的 POPs 物质与 C(s)、H₂O、O₂、CO、CO₂ 无量纲摩尔浓度随温度变化趋势几乎相同。

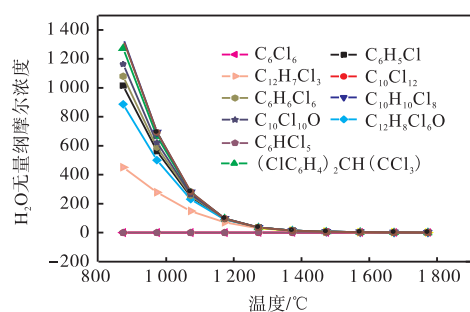


图 7 H₂O 的无量纲摩尔浓度随温度变化

根据等离子体加水热解 C₆H₅Cl 的实验结果,其在氧碳摩尔比为 0.45,温度在 1 473 °C 以上,摧毁效率均高于 95%,而在温度 1 673 °C 时摧毁效率最高,可以达到 96.7%。根据计算结果可以证明,含 C—H—O—Cl 类 POPs 在加水热解时的规律与参考物质 C₆H₅Cl 类似。因此可以得到如下结论:含 C—H—O—Cl 类 POPs 在加水热解过程中,温度高于 1 573

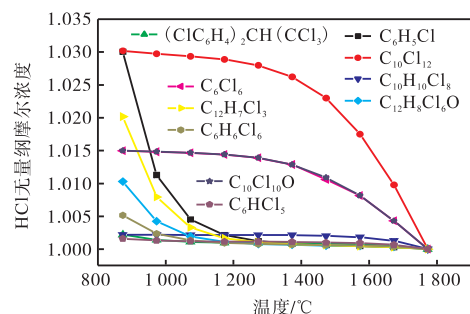


图 8 HCl 的无量纲摩尔浓度随温度变化

°C,摧毁效率应与 C₆H₅Cl 类似,可以达到 95%以上。在等离子体热解炉中,很容易达到高于 1 573 °C 的高温环境,如可以保证在此环境保持足够长的停留时间,POPs 物质可以被有效地无害化分解。

3 结 论

(1) 通过实验证明,基于 Gibbs 自由能最小方法建立的平衡模型可以用于 POPs 热处理过程的分析,采用 therm.data 等数据库可以得到满足实际使用的精度。

(2) 对典型 POPs 的分析计算表明,各类 POPs 物质产物中,C(s)、H₂O、O₂、CO、CO₂ 无量纲摩尔浓度随温度变化趋势几乎相同,且在 1 500 °C 以上几乎不变。不含 H 的 POPs 的 H₂ 无量纲摩尔浓度随温度变化趋势与含 H 的 POPs 不同。

(3) 含 C—H—O—Cl 类 POPs 在加水热解过程中,温度高于 1 573 °C,摧毁效率可以达到 95%以上。

(4) 本方法可以用于预测采用等离子体技术处理各种 POPs 的摧毁效果。

参考文献:

- [1] Zainal Z A, Ali R, Lean C H, et al. Prediction of the performance of a down draft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials[J]. *Energy Convers Manage*, 2001 (42): 1499-1515.
- [2] Koukari P, Pajarre R. Introduction mechanistic kinetics to the Lagrangian Gibbs energy calculation[J]. *Comp Chem Eng*, 2006 (30): 1189-1196.
- [3] Lutz A E, Rupley F M, Kee R J. EQUIL: A Chemkin-III Implementation of Stanjan, for Computing Chemical Equilibria[R]. Sandia National Laboratories Report: SAND96-8216, UC-405, 1996.
- [4] 伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 程乃良, 牛四通, 徐桂英, 等译, 北京: 科学出版社, 2003. Ihsan Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* [M]. Translated by Cheng Nailiang, Niu Sitong, Xu Guiying, et al. Beijing: Science Press, 2003 (in Chinese).
- [5] 田君国. 等离子体电弧技术处理 POPs 等有机污染物的研究[D]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2010. Tian Junguo. *The Research on Plasma-Arc Technology for the Treatment of Organic Pollutants Including POPs* [D]. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2010 (in Chinese).