

文章编号: 0253-2409(2005)04-0497-05

## 塑料焚烧过程中 PAHs 生成的动力学模拟

曹玉春, 严建华, 李晓东, 陈 彤, 岑可法

(浙江大学热能工程研究所, 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**通过化学反应动力学机理, 计算了塑料热解气在绝热燃烧反应体系中多环芳烃 PAHs 的生成情况。研究表明, 在同样的反应温度下, 随着燃烧摩尔比的增加, 体系的反应不完全性加剧, 同时 PAHs 生成峰值显著增加; 在同样的燃烧摩尔比下, 提高燃烧温度可以减小体系反应的不完全性, 反应体系中 PAHs 生成峰值出现的时间均逐渐提前, 同时其生成量也逐渐增大。随着反应温度的提高, 生成 PAHs 的峰值幅度显著减小; 在同样的反应体系温度和燃烧摩尔比下, 纸张 PAHs 生成量比塑料和织物生成量小得多, 而塑料和织物的 PAHs 生成量相当。

**关键词:** 燃烧; 动力学模拟; 化学反应机理; 多环芳烃

**中图分类号:** TK223.21 **文献标识码:** A

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 有很强的致癌、致畸、致突变作用, 并具有生物累积性。随着环保要求的提高, 国内外许多学者对燃烧过程的 PAHs 形成机理进行了深入研究<sup>[1-4]</sup>。燃料、生活垃圾、塑料等在燃烧过程中, 都有可能产生一定量的 NO<sup>[5,6]</sup>、PAHs<sup>[7,8]</sup> 等污染物。气相燃烧化学反应动力学, 尤其是基于详细的基元反应动力学的研究逐渐成为热点。从 1980 年美国 Sandia 国家实验室开发了 CHEMKIN (CHEMICAL KINETICS)<sup>[9]</sup> 系列大型气相化学反应动力学软件包, 旨在处理和计算燃烧中涉及的化学问题。由于该系列软件包具有结构合理、可靠性好、易移植性等特点, 成为当今燃烧领域普遍使用的模拟计算工具。Elena 等<sup>[10]</sup> 通过 Chemkin 计算了废弃物焚烧过程中二噁英前驱物的气相生成。

本文采用气相化学软件 CHEMKIN, 通过详细的反应机理模型, 计算气相燃烧过程中产生的 PAHs 浓度, 分析不同工况因素对燃烧产物的影响。

### 1 PAHs 反应生成模型

对燃烧系统中 PAHs 的形成已经提出了许多模型<sup>[3,4,11]</sup>, 以寻求控制 PAHs 排放的有效措施。详细的由烃分子向 PAHs 的化学转化机理, 包含 101 种组分, 544 个反应<sup>[1,3,11]</sup>, 描述的芳香烃分子达 4 个苯环。反应包括 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 组分的裂解和氧化、链状烃类分子的生成, 苯和萘的生成, 以及芳香烃的氧

化。本文根据最新的 GRI-Mech 3.0 机理对热力学数进行了更新<sup>[12]</sup>, 下面对该机理的两个关键步骤作简单的介绍<sup>[1,3,11]</sup>。

#### (1) 第一个苯环的形成

根据 PAHs 形成的动力学理论, 第一个苯环的气相生成有许多途径。如在快速的 Diels-Alder 反应中, 乙炔 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 同丁二烯反应生成苯。另外乙炔 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 同 n-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 或 n-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> 自由基在高温或低温下生成苯环。炔丙基 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) 也可以反应结合生成苯或苯基。

#### (2) 两环或更高环芳烃的形成

两环或更高环芳烃的形成有许多途径, 苯环一旦形成, 可以通过 HACA (Hydrogen-Abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition) 反应机理或聚合反应形成 PAHs<sup>[1,3,11]</sup>。HACA 反应机理是指通过如下两个顺序的过程生长: 氢原子解吸附, 以激活芳香烃分子; 乙炔分子添加, 以促使芳香烃分子的生长和 PAH 的环化反应, 这就是所谓“氢原子解吸附-乙炔分子添加”。而对于芳香烃燃料, 环与环的直接化合过程在整个反应路径中变得较为重要。

### 2 数学模型

焚烧炉内的燃烧过程包括: 将物粒加热干燥, 达到一定温度后, 水分与挥发分析出, 析出的挥发分在高温环境下与氧气发生燃烧反应, 残留的炭逐步燃烬。

收稿日期: 2004-11-12; 修回日期: 2005-05-31。

基金项目: 国家自然科学基金 (59836210)。

作者简介: 曹玉春 (1973-), 男, 江苏盐城人, 博士研究生, 主要从事能源环境领域的多相流、燃烧和数值计算方面的研究。

E-mail: yuchuncao@zju.edu.cn。

假定在一个绝热封闭的反应体系中,反应的守

$$\text{恒控制方程如下: } m = \sum_{k=1}^K m_k, \quad (1)$$

$K$  为气体种数,  $m_k$  为  $k$  种气体组分质量, 其值为:

$$dm_k/dt = V\dot{\omega}_k W_k, \quad (2)$$

$$dY_k/dt = \nu\dot{\omega}_k W_k, \quad (3)$$

$$Y_k = \frac{m_k}{m}, c_v = \sum_{k=1}^K Y_k c_{vk}, p = \frac{\rho RT}{\bar{W}}, \quad (4)$$

$$c_v \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^K e_k \frac{dY_k}{dt} + p \frac{dV}{dt} = 0, \quad (5)$$

$$k_f = AT^\beta \exp(-E/RT). \quad (6)$$

其中,  $\dot{\omega}_k$  为单位体积第  $k$  组分的生成速率,  $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ ;  $W_k$  为第  $k$  种组分的摩尔质量,  $\text{kg}/\text{mol}$ ;  $V$  是系统体积,  $\text{m}^3$ ;  $e_k$  是  $k$  组分气体的内能;  $c_v$  混合物定容热容,  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;  $c_{vk}$  第  $k$  组分定容热容,  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;  $\bar{W}$  混合物平均相对分子质量;  $\rho$  为密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $R$  为通用气体常数,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ;  $p$  为压力,  $\text{Pa}$ ;  $k_f$  为反应速率常数;  $A$  和  $\beta$  分别为反应的频率因子和修正系数;  $E$  为活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ .

### 3 计算输入

选取三组典型固体废弃物热解混合气体, 计算其在不同工况下生成 PAHs 的情况, 具体的热解气

成分见文献 [13].

### 4 计算结果及讨论

首先定义燃烧的摩尔比  $r_B$ , 它是燃料和空气的实际摩尔比同理想比的比值, 具体定义如下:

$$r_B = (F/A)_{\text{actual}} / (F/A)_{\text{stoich}}. \quad (7)$$

图 1 为不同的燃烧工况下塑料热解气的火焰燃烧结构。从图 1(a) 和图 1(b) 的比较看, 同样的燃烧摩尔比的情况下, 1273 K 火焰组分比 1173 K 先达到组分平衡, 同时, 随着温度的升高, 反应更加完全, 水分和  $\text{CO}_2$  的体积分数均比前者高,  $\text{CO}$  的体积分数比前者低。从图 1(a)、1(c) 和图 1(d) 的比较看, 在同样反应温度下, 随着燃烧摩尔比的增加, 反应更加完全, 水分和  $\text{CO}_2$  的体积分数升高,  $\text{CO}$  的体积分数进一步降低。

图 2 为 1173 K 反应时, 不同的燃烧摩尔比对 PAHs 生成的影响。从图 2 中可以看出, 随着燃烧摩尔比的增加, 反应体系中 PAHs 生成峰值都显著增加。其中反应体系中  $A_1$ (苯)、 $A_2$ (联苯) 和  $A_3$ (菲) 的生成量, 到达一定的峰值后, 随着停留时间的增加, 都会逐渐降低, 但是从图 2(d) 中可以看出, 在燃烧摩尔比  $r_B = 1.33$  的情况下,  $A_4$ (芘) 随着停留时间的增加, 先到达峰值, 然后下降, 但随着停留时间

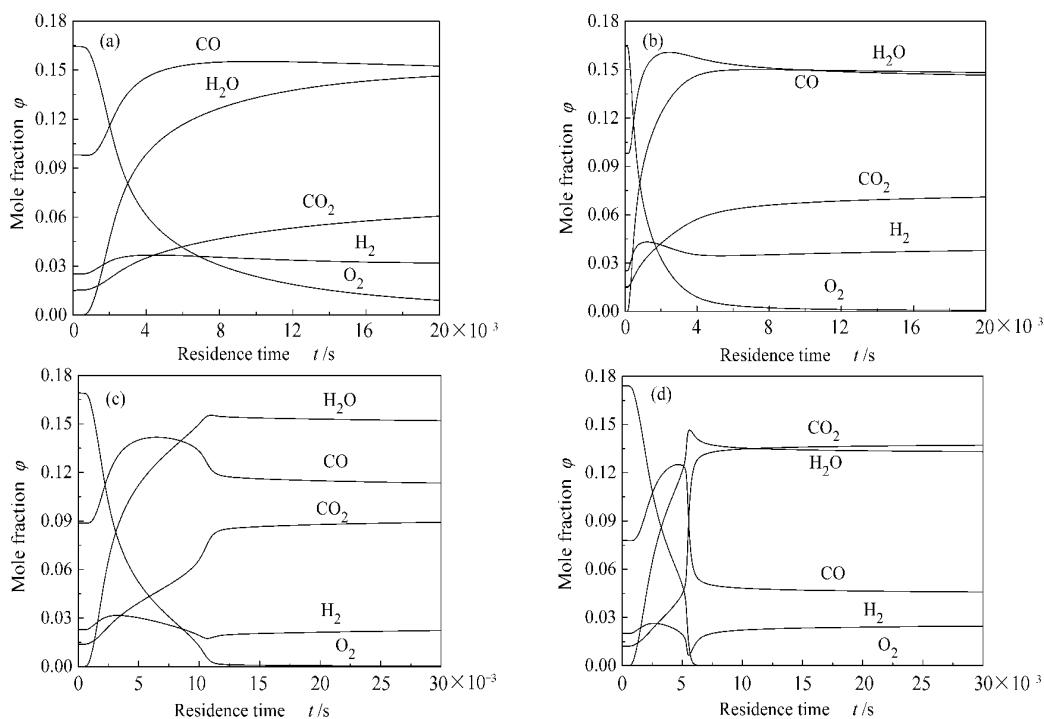


图 1 塑料热解混合气体燃烧火焰结构

Figure 1 Flame structure of mixture gases from plastic pyrolysis

(a)  $r_B = 0.75$ , 1173 K; (b)  $r_B = 0.75$ , 1273 K; (c)  $r_B = 0.85$ , 1173 K; (d)  $r_B = 1.0$ , 1173 K

的进一步增加 其值又逐渐增加 这可能是由于反应体系中低环的 PAHs 进一步融合反应生成高环 PAHs 的缘故。

图 3 为在燃烧摩尔比  $r_B = 1.0$  下 , 反应体系的温度对 PAHs 生成的影响。从图 3 中可以发现 随着反应体系的温度的升高 ,  $A_1$ ( 苯 )、 $A_2$ ( 联苯 )、 $A_3$

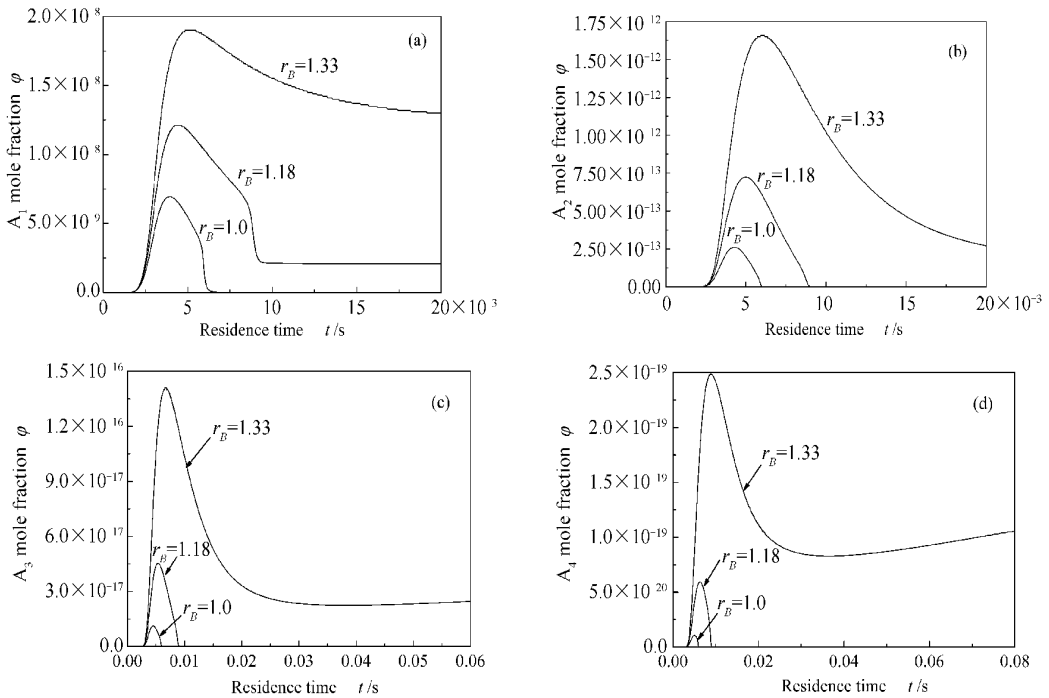


图 2 不同摩尔比对 PAHs 排放的影响

Figure 2 Effects of different molar ratios on the emission of PAHs ( 1 173 K )  
( a )  $A_1$ ( benzene ); ( b )  $A_2$ ( biphenyl ); ( c )  $A_3$ ( pyrene ); ( d )  $A_4$ ( phenanthrene )

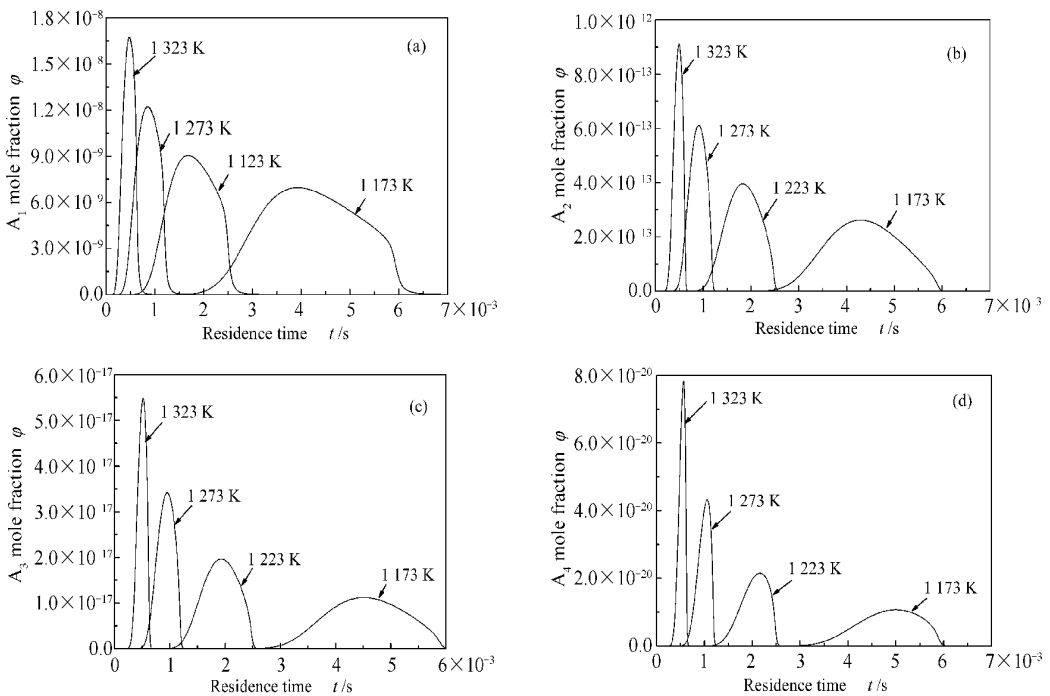


图 3 温度对 PAHs 排放的影响

Figure 3 Effect of temperature on the emission of PAHs (  $r_B = 1.0$  )  
( a )  $A_1$ ( benzene ); ( b )  $A_2$ ( biphenyl ); ( c )  $A_3$ ( pyrene ); ( d )  $A_4$ ( phenanthrene )

(菲)和  $A_4$ (芘)出现峰值的时间均逐渐提前;同时其生成量也逐渐增大。而且随着反应温度的提高,生成 PAHs 的峰值幅度显著减小。

同时比较了在 1 273 K 燃烧摩尔比  $r_B = 1.0$  下塑料、织物和纸张的热解气在绝热反应器中 PAHs 的生成量,由图 4 可知,纸张 PAHs 生成量比塑料和织物生成量小得多,而且在纸张热解气的燃烧反应体系中,  $A_3$ (菲)和  $A_4$ (芘)的量很小,模型计算中已

经不能反映。而塑料和织物的 PAHs 生成量相当。这是因为同纸张相比,塑料和织物的热解气中含有更多的烃类组分,它们在燃烧时生成更多的 PAHs。由图 4 也可知,织物、塑料和纸张反应体系中出现 PAHs 峰值依次提前,这是因为织物、塑料和纸张的热解混合气中惰性体组分的相对比例逐渐增加的缘故,这样不利于反应向正反应方向进行。

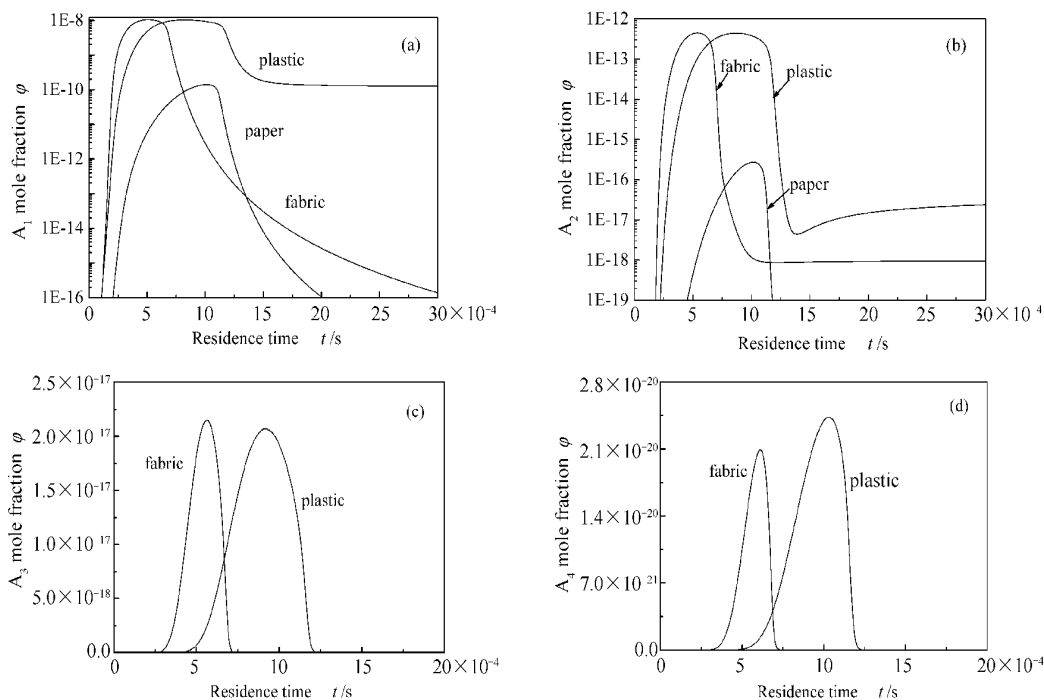


图 4 不同物料 PAHs 排放比较

Figure 4 Comparisons of PAHs emission for different fuels (1 273 K,  $r_B = 1.0$ )

(a)  $A_1$ (benzene); (b)  $A_2$ (biphenyl); (c)  $A_3$ (pyrene); (d)  $A_4$ (phenanthrene)

## 参考文献:

- [1] RICHTER H, HOWARD J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways [J]. Prog Energy Combust Sci, 2000, 26(4-6): 565-608.
- [2] KENNEDY I M. Models of soot formation and oxidation [J]. Prog Energy Combust Sci, 1997, 23(2): 95-132.
- [3] APPEL J, BOCKHORN H, FRENKLACH M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flame of  $C_2$  hydrocarbons [J]. Combust Flame, 2000, 121(1-2): 122-136.
- [4] BOCKHORN H. Soot formation in combustion: Mechanisms and models [M]. Berlin: Springer, 1994.
- [5] 曹欣玉, 董洪彬, 牛志刚, 应凌俏, 周俊虎, 刘建忠, 岑可法. 无烟煤挥发分 and 焦炭独立燃烧过程中 NO 生成规律 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 140-145.
- (CAO XIn-yu, DONG Hong-bin, NIU Zhi-gang, YING Ling-qiao, ZHOU Jun-hu, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa. Characteristics of NO release for the combustion of chars and volatiles of anthracite [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(2): 140-145.)
- [6] 张东平, 李晓东, 严建华, 池涌, 岑可法. 垃圾在流化床中焚烧 NO 排放特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 322-327.
- (ZHANG Dong-ping, LI Xiao-dong, YAN Jian-hua, CHI Yong, CEN Ke-fa. NO emission characteristics in fluidized bed combustion of waste [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(4): 322-327.)
- [7] LI C-T, ZHUANG H-K, HSIEN L-T, LEE W-J, TSAO M-C. PAH emission from the incineration of three plastic wastes [J]. Environ Int, 2001, 27(1): 61-67.
- [8] 尤孝方, 李晓东, 陆胜勇, 倪明江, 严建华, 岑可法. 垃圾与煤混烧 PAHs 排放特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 130-135.
- (YOU Xiao-fang, LI Xiao-dong, LU Sheng-yong, NI Ming-jiang, YAN Jian-hua, CEN Ke-fa. PAHs emission from co-combustion of MSW and coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(2): 130-135.)

- [ 9 ] KEE R J , RUPLEY F M , MILLER J A , COLTRIN M E , GRCAR J F , MEEKS E , MOFFAT H K , LUTZ A E , DIOXIN L G , SMOOKE M D , WARNATZ J , EVANS H , LARSON R S , MITCHELL R E , PETZOLD L R , REYNOLDS W C , CARACOTSIOS M , STEWART W E , GLARBORG P , WANG C , ADIGUN O. CHEMKIN collection release 3.0[ M ]. San Diego , CA : Reaction Design Inc. , 2000.
- [ 10 ] ELENA D L , ALEXANDER A K , JACQUES D R. Modeling the formation of precursors of dioxins during combustion of woody fuel volatiles[ J ]. Fuel , 2005 , 84( 4 ) : 323-334.
- [ 11 ] TAO Feng. Numerical modeling of soot and NOx formation in non-stationary diesel flames with complex chemistry[ D ]. Göteborg : Chalmers University of Technology , 2003.
- [ 12 ] SMITH G P , GOLDEN D M , FRENKLACH M , MORIARTY N W , EITENEER B , GOLDENBERG M , BOWMAN C T , HANSON R K , SONG S , Jr GARDINER W C , LISSIANSKI V V , QIN Z . GRI-MECH 3.0[ EB ] , Available from : [http://www. me. berkeley. edu/gri-mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/).
- [ 13 ] 陈勇, 马晓茜, 李海滨, 赵增立. 固体废弃物能源利用[ M ]. 广州: 华南理工大学出版社, 2002. 108-113.  
( CHEN Yong , MA Xiao-qian , LI Hai-bin , ZHAO Zeng-li. Energy utilization from solid waste[ M ]. Guangzhou : South China University of Technology Press , 2002. 108-113. )

## Kinetic simulation of PAHs formation during incineration of plastic

CAO Yu-chun , YAN Jian-hua , LI Xiao-dong , CHEN Tong , CEN Ke-fa

( Institute for Thermal Power Engineering , Key Laboratory of Clean Energy and Environmental Engineering of Ministry of Education , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

**Abstract :** With the increasingly strictness of the pollutants emission limits , people have paid more and more attention to the polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) formation during combustion process. Based on the analysis of PAHs formation mechanisms , including 101 gas species and 504 elemental reactions , the kinetic simulation of PAHs formation during gas phase combustion of the typical volatile matter from plastic pyrolysis using elementary reaction mechanisms was carried out in this work.  $r_B$  is defined as the ratio of actual fuel/air to stoichiometric fuel/air. The simulation results show that with the increase of  $r_B$  in combustion at same reaction temperature , the combustion becomes incomplete and the peak value of PAHs mole fraction goes up. Under the same value of  $r_B$  in combustion , increasing combustion temperature can reduce the incomplete reaction , at the same time , the peak of PAHs appears early , and the peak value increases. In addition , the simulation results of three typical wastes at same conditions of  $r_B$  and combustion reaction temperature show that the mole fractions of PAHs in the flue gas of paper combustion are less than those of plastic and fabric , and the yields of PAHs for plastic and fabric are almost the same.

**Key words :** combustion ; kinetic simulation ; reaction mechanisms ; PAHs formation pathways

**Foundation item :** National Natural Science Foundation of China ( 59836210 ).

**Author introduction :** CAO Yu-chun( 1973- ) , male , Ph. D. student , majored in the research on the model of combustion , pollutants formation and multiphase flow. E-mail : yuchuncao@zju.edu.cn.