

文章编号: 1006-9941(2012)02-0218-05

催泪弹药剂焚烧销毁参数的确定

吕琦华, 刘禄胜, 刘一粟

(武警工程大学, 陕西 西安 710086)

摘要: 为了能安全有效地销毁废旧催泪弹, 确定最佳的焚烧销毁参数, 根据最小自由能法计算了催泪弹药剂在不同温度, 空气过量系数分别为 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 下发生燃烧反应的平衡产物, 验证了焚烧炉焚烧法销毁废旧催泪弹的可行性。并对烟气中相关生成物的浓度变化规律进行了研究和讨论, 分析确定了催泪弹药剂安全焚烧销毁所需的最佳焚烧温度为 1473 K 及空气过量系数为 1.6。

关键词: 军事装备学; 最小自由能; 催泪弹; 焚烧温度; 空气过量系数

中图分类号: TJ5; TJ45

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.018

1 引言

催泪弹是防暴执勤中使用数量最多, 使用最广泛的防暴弹药。由于弹药储存规律, 每年都有数量不等的催泪弹报废, 需要安全销毁处理。如果销毁方法选择不当, 将会给环境、社会带来严重的安全隐患。而现阶段, 还没有关于废旧催泪弹销毁的理论研究和相关的销毁设备, 很多情况下都是采用原始、简单的方式来销毁废旧催泪弹, 如露天焚烧, 掩埋等方式。这些方式不但会对环境造成很大污染, 而且还留下安全隐患。采取什么样的方法销毁废旧催泪弹, 实现上级“不伤一人, 不留隐患”的防暴弹药处废工作的安全目标, 是目前一个亟待解决的问题。焚烧炉焚烧法因为能干净安全彻底地销毁刺激剂, 不对环境造成伤害, 因而, 是处理废旧催泪弹的理想方法之一。焚烧炉设计的各项参数合理与否是关系到药剂焚烧效果好坏的关键因素。

现有的焚烧炉的研究大都是针对垃圾焚烧, 针对特定物质, 特别是催泪药剂等刺激性物质的研究比较少, 设计的焚烧炉的处理对象一般是城市垃圾。垃圾焚烧炉处理量大, 体积庞大, 占地面积广, 安全性要求不高。催泪弹药剂的销毁量同城市垃圾比起来, 处理量小, 并且因为催泪弹药剂有刺激性和微毒性, 就要求焚烧炉有很高的密闭性、处理彻底性。因而, 焚烧催泪弹药剂的焚烧炉在炉体体积、焚烧方式、安全性要求等

方面都和垃圾焚烧炉不同。药剂在焚烧炉里焚烧会受到药剂的性质、停留时间、焚烧温度、湍流度和空气过量系数的影响。本文通过分析讨论药剂在不同温度、空气过量系数下完全燃烧的产物的浓度变化规律, 然后分析确定最佳的焚烧温度和空气过量系数, 为具体的焚烧炉的设计提供理论依据。

2 计算原理与方法

2.1 催泪弹燃烧的理论温度的计算

催泪弹药剂是一种烟火剂, 和其他烟火剂一样, 有自己的燃烧特性。通过计算药剂燃烧的热值、所需空气量、以及理论燃烧温度, 为焚烧参数的确定提供基础。催泪弹弹种多样, 但大多只是释放方式不同, 其主装药剂大同小异。本研究选择数量最多、使用最广泛的燃烧型催泪弹为研究对象, 其药剂所含元素及比例如表 1。

表 1 催泪弹药剂所含元素比例

Table 1 Elements in tear bomb

| element | C | H | O | N | Cl | Mg | K |
|-----------|------|-----|----|------|-----|-----|-----|
| content/% | 31.9 | 3.1 | 36 | 2.91 | 2.4 | 3.9 | 9.8 |

因为催泪弹药剂在燃烧反应的所有区域内热量保持平衡, 凝聚相中产生的反应过程靠自气相中所放出的热量实现, 因此, 药剂的燃烧能够自持续。药剂的高位热值可按式^[1]进行计算。

收稿日期: 2011-05-05; 修回日期: 2011-06-28

作者简介: 吕琦华(1986-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事非致命武器研究。e-mail: 443099173@qq.com

$$H_H = 4.18 \times \left[7831M_{C_1} + 35932 \left(M_H - \frac{M_O}{8} - \frac{M_{Cl}}{35.5} \right) + 2212M_S - 3546M_{C_2} + 1187M_O - 578M_N - 620M_{Cl} \right] \quad (1)$$

式(1)中, H_H 是高位热值, kJ/kg; M_{C_1} 、 M_{C_2} 分别为有机碳(有机物中所含的碳)和无机碳(无机物中所含的碳)的质量分数, M_x 为元素 x 的质量分数。

低位热值可由下式求得,

$$H_L = H_H - 4.18 \times 583 \left[M_{H_2O} + 9 \left(M_H - \frac{M_{Cl}}{35.5} \right) \right] \quad (2)$$

式(2)中, H_L 为低位热值, kJ/kg; M_{H_2O} 为水的质量分数。

按照下列公式^[1] 计算药剂完全燃烧所需要标准状态下的氧气、空气量和烟气量。

$$V_0 = 32 \left(\frac{M_C}{12} + \frac{M_H}{4} + \frac{M_S}{32} - \frac{M_O}{32} \right) \quad (3)$$

式(3)中, V_0 为药剂所需理论氧气量, kg/kg; M_C 、 M_H 、 M_O 、 M_S 分别为单位质量药剂中相应元素的质量, kg。

$$V_a = \frac{32}{0.23} \left(\frac{M_C}{12} + \frac{M_H}{4} + \frac{M_S}{32} - \frac{M_O}{32} \right) \quad (4)$$

式(4)中, V_a 为药剂所需空气质量, kg/kg。

$$V_a' = \frac{22.4}{0.21} \left(\frac{M_C}{12} + \frac{M_H}{4} + \frac{M_S}{32} - \frac{M_O}{32} \right) \quad (5)$$

式(5)中, V_a' 为药剂所需标准状态下空气体积量, m^3/kg 。经过计算 1 kg 催泪弹药剂完全焚烧所需氧气质量为 0.71 kg, 空气质量为 3.09 kg, 空气体积为 2.37 m^3 。假设药剂中所有的 C 均氧化成 CO_2 , 所有的 S 均氧化成 SO_2 , 所有的 N 均以 N_2 存在于烟气中, 但实际情况并非如此, 不完全燃烧将产生 CO, 而少部分 N 会变成 NO_x 以及 Cl 有一部分会变成 HCl, 在本估算中忽略其影响, 则生成烟气量可以由下式进行估算:

$$V = (a - 0.21)V_a' + \frac{22.4}{12} \left(C + 6H + \frac{2}{3}W + \frac{3}{8}S + \frac{3}{7}N \right) \quad (6)$$

式(6)中, V 为药剂燃烧所生产烟气量(标准状态), m^3/kg ; a 为空气过量系数。 V_a' 为药剂所需空气量, m^3/kg 。

理论燃烧温度(绝热火焰温度)可以通过下列近似方法求得,

$$T = \frac{H_L}{VC_{pg}} + T_0 \quad (7)$$

式(7)中, C_{pg} 为药剂产生的废气在 T 及 T_0 间平均比热容, kJ/($m^3 \cdot ^\circ C$); V 为药剂燃烧所产生烟气量(标准状态), m^3/kg ; T_0 为助燃空气温度, $^\circ C$; T 为最终理论

燃烧温度, $^\circ C$ 。经过计算得出: 催泪弹药剂低位热值为 7650.5 kJ/kg, 空气过量系数为 2 时, 理论燃烧温度(绝热温度)为 1050 $^\circ C$, 达不到《危险废弃物焚烧污染控制标准》(GB18484-2001)中对危险废弃物焚烧温度的要求(1100 $^\circ C$ 以上)。所以, 在焚烧过程中必须添加辅助燃料。

2.2 最小自由能法计算平衡产物

通过前面计算得出药剂自身燃烧的理论温度为 1050 $^\circ C$, 完全燃烧所需空气质量为 3.09 kg, 所以, 本研究的焚烧温度为 800 ~ 1200 $^\circ C$, 步长为 100 $^\circ C$; 过量空气系数为 1.2 ~ 2.0, 步长为 0.2。为防止药剂在焚烧过程中的有害气体溢出, 炉内一般采用微负压状态, 研究定为一个标准大气压。1 kg 药剂在不同空气过量系数下参加反应的元素及物质的量见表 2。

表 2 参加反应的元素及物质的量(mol)

Table 2 The amount of substance for elements in reaction calculated with different excess air rates

| element | excess air rate | | | | |
|---------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |
| C | 26.6 | 26.6 | 26.6 | 26.6 | 26.6 |
| H | 30.6 | 30.6 | 30.6 | 30.6 | 30.6 |
| O | 75.64 | 84.39 | 93.57 | 102.45 | 111.32 |
| N | 206.06 | 240.36 | 277.56 | 307.99 | 341.99 |
| Cl | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| Mg | 1.58 | 1.58 | 1.58 | 1.58 | 1.58 |
| K | 2.47 | 2.47 | 2.47 | 2.47 | 2.47 |

根据热力学原理, 在高温条件下, 烟火剂的燃烧气体产物可视为理想气体, 这时物系的自由能就等于组成该体系各组分的自由能之和^[4]:

$$G(x) = \sum G_i(x_i) \quad (8)$$

物质的自由能是温度、压力和浓度的函数。当体系达到化学平衡时, 则体系的自由能为最小。因此, 在一定的温度和压力条件下, 求出既能使体系的自由能最小, 又能满足体系质量守恒的一组组分值, 即为该条件下的平衡组分。根据最小自由能法原理, 在给定的温度和压力下, 求解一组既含气态产物又含有凝聚态产物的平衡组成。

设一个系统由 l 种化学元素组成, 燃烧后该系统生成 m 种气态产物和 $(n - m)$ 种凝聚态产物, 则系统的自由能函数之和可表示为:

$$G(x) = \sum_i^m G_i^g(x_i^g) + \sum_{i=m+1}^n G_i^c(x_i^c) \quad (9)$$

对于气相产物每一组分的自由能函数为:

$$G_i^g(x_i^g) = x_i^g \left(C_i^g + \ln \frac{x_i^g}{\bar{x}^g} \right) \quad (10)$$

$$\text{式中, } \bar{x}^g = \sum_{i=1}^m x_i^g; C_i^g = \left(\frac{G_m^g}{RT} \right)_i + \ln p$$

对于凝聚相产物每一组分的自由能函数为:

$$G_i^c(x_i^c) = x_i^c C_i^c \quad (11)$$

$$\text{式中, } C_i^c = \frac{G_m^c}{RT}_i$$

则系统的总自由能函数为:

$$G(x) = \sum_{i=1}^m \left[x_i^g \left(\frac{G_m^g}{RT} \right)_i + x_i^g \ln p + x_i^g \ln \frac{x_i^g}{\bar{x}^g} \right] + \sum_{i=m+1}^n x_i^c \left(\frac{G_m^c}{RT} \right)_i \quad (12)$$

式(12)中, $G(x)$ 为系统总吉布斯自由能函数; $G_i^g(x_i^g)$ 为第 i 种气态组分吉布斯自由能函数; $G_i^c(x_i^c)$ 为第 i 种凝聚态组分吉布斯自由能函数; C_m^g 为物质的标准吉布斯自由能; x_i^g 为第 i 种气体组分物质的量; x_i^c 为第 i 种凝聚态组分物质的量; N 为系统组分物质的量之和; p 为系统的压力; T 为系统的温度; R 为摩尔气体常数。

对于反应体系的元素质量守恒方程为:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}^g x_i^g + \sum_{i=m+1}^n a_{ij}^c x_i^c = N_j \quad (j=1, 2, 3, \dots, l) \quad (13)$$

式(13)中, N_j 为系统中 j 元素的原子物质的量; a_{ij}^g 为第 i 种气体组分中 j 元素原子物质的量 ($i \leq m$); a_{ij}^c 为第 i 种凝聚态组分中 j 元素原子物质的量 ($m+1 \leq i \leq n$)。

系统自由能函数方程式(12)和元素的质量守恒方程式(13)是计算系统平衡各组分的基本方程。通过计算催泪弹药剂在空气过量系数为 1.2, 系统反应温度为 800 °C (1073 K), 压强为 1 标准大气压时反应后的平衡产物见表 3。

3 结果与讨论

通过编程计算出药剂在每组空气过量系数和对应温度下发生反应后的平衡产物, 通过分析相关产物在烟气中的浓度变化, 讨论焚烧温度以及空气过量系数对药剂焚烧效果的影响。

CO 浓度是反映焚烧效果的重要指标。图 1 是在不同焚烧温度、不同空气过量系数下 CO 气体在烟气中的摩尔浓度变化曲线。从图 1 可以看出, CO 的浓度随着空气过量系数的增加而降低, 随焚烧温度的升高而升高, 并且当温度超过 1400 K 时, 上升幅度明显增大; 在同一温度下, 空气过量系数为 1.6 ~ 2.0 时, 浓度变化梯度不大。

NO₂ 是焚烧过程中产生的污染气体, 所以浓度越低越好。图 2 是药剂在不同工况下焚烧生成的 NO₂ 的浓度变化曲线。从图 2 可以看出随着反应温度的升高, NO₂ 的浓度也随之升高, 随着空气过量系数的增大, 其浓度也随之升高。在同一温度下, 当空气过量系数在 1.6 ~ 1.8 之间时, NO₂ 浓度增加比较缓慢。

表 3 产物及物质的量

Table 3 The amount of substance of Products calculated at 1073 K, 1 atm with excess air rate of 1.2

| resultant | amount of substance/mol |
|-----------------------|-------------------------|
| N ₂ | 1.0303E+02 |
| NO | 3.2098E-03 |
| O ₂ | 3.0346E+00 |
| KMgCl ₃ | 3.0945E-04 |
| NO ₂ | 3.2839E-05 |
| MgCl ₂ | 4.2009E-06 |
| HONO(g ₂) | 2.0674E-07 |
| CO | 1.1160E-07 |
| MgO(s) | 1.5797E+00 |
| (KCl) ₂ | 4.5420E-02 |
| H ₂ O(g) | 1.4788E+00 |
| Cl | 6.0192E-04 |
| KCl(g) | 9.7711E-02 |
| ONCl | 6.3381E-07 |
| KOH | 5.5526E-07 |
| N ₂ O | 1.9639E-07 |
| ClO | 4.4705E-06 |
| CO ₂ | 2.6600E+01 |
| Cl ₂ | 2.1300E-03 |
| HCl | 1.0245E+00 |
| OH | 3.7305E-05 |
| HOCl | 2.7409E-05 |
| HOO | 2.3276E-07 |
| HONO(g) | 1.6041E-07 |
| KCl(s) | 2.2811E+00 |

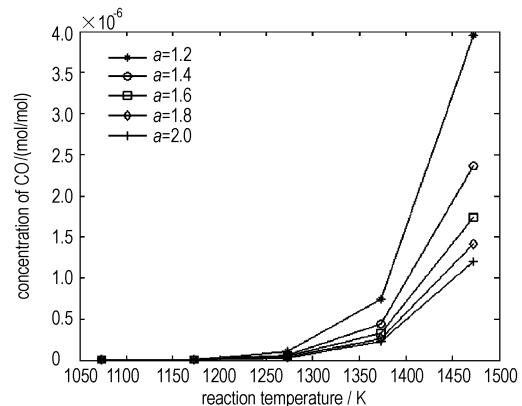


图 1 CO 浓度变化曲线

Fig. 1 Concentration change curve of CO

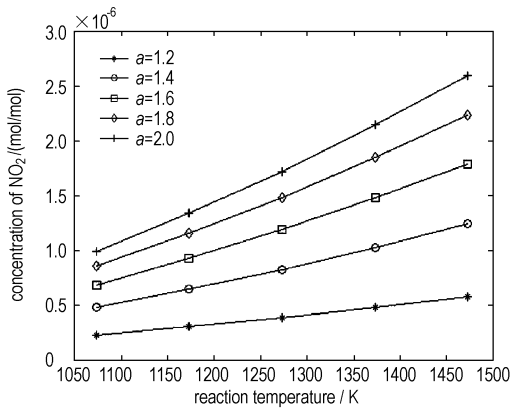


图 2 NO₂ 浓度变化曲线

Fig.2 Concentration change curve of NO₂

因为药剂成分中含有 Cl 元素,反应过程中会有 Cl₂ 生成,所以在选择反应温度时一定要考虑温度对 Cl₂ 生成的影响。图 3 是不同焚烧温度、空气过量系数下生成的 Cl₂ 在烟气中的摩尔浓度变化曲线。从图 3 可以看出,Cl₂ 浓度随着温度的升高而降低,温度从 1073 K 上升到 1173 K 时变化梯度很大,并且在相同空气过量系数下,1373 K 和 1473 K 之间,其浓度变化梯度最小。另外,随着空气过量系数的增加,在空气过量系数为 1.4 以下时,其浓度增加较快,在 1.4 ~ 1.8 时,其浓度基本保持平稳,在 1.8 以上时,稍有下降。

由于 KCl 的熔点为 1044 K,反应生成的 KCl 在温度较低时,呈固体状态,但随着温度的升高,KCl 就会气化进入烟气中,使烟气中的固体粉尘含量升高,增大除尘难度。图 4 是空气过量系数为 1.6,不同焚烧温度下 KCl 气体在烟气中的摩尔浓度变化曲线。从图 4 中可以看出,反应温度在 1100 K 以下时,气体 KCl 的含量比较少,在 1200 K 时,却急剧增加。

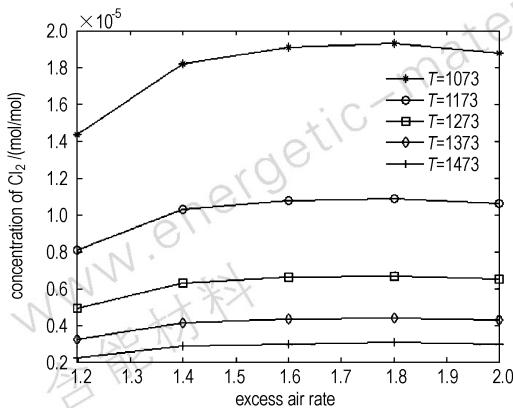


图 3 Cl₂ 浓度变化曲线

Fig.3 Concentration change curve of Cl₂

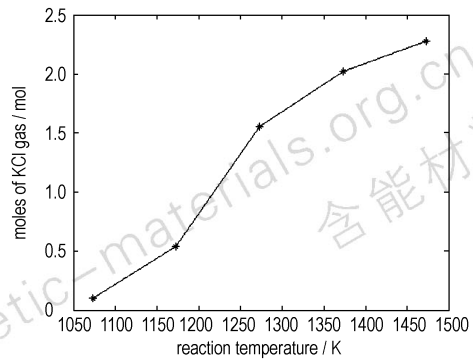


图 4 KCl 气体物质的量变化曲线

Fig.4 Amount of substance change curve of KCl(g)

综上所述,CO、NO₂、Cl₂、KCl 的浓度都随着焚烧温度和空气过量系数的变化而发生巨大变化,所以用焚烧炉焚烧法销毁催泪弹药剂时与系统的反应温度和空气过量系数都有很大关系。空气过量系数过小,药剂燃烧不充分;空气过量系数过高,会生成较多的 NO₂ 污染物。焚烧温度过低,不足以把药剂中的有害物质全部销毁;过高,又会增加烟气中固体气化物。所以,确定最佳的焚烧温度和空气过量系数还必须综合考虑药剂焚烧后的产物在后续过程中的处理难度以及对环境的危害程度,确保产生的污染性气体量最小。因此,结合 NO₂ 在不同过量空气系数时的生成量,为使其生成量最小,系统反应较合理的空气过量系数为 1.6。因为反应中有 KCl 生成,为保证生成的 KCl 不被气化以及不产生大量的 Cl₂,所以,必须把焚烧过程分两段进行,设计的焚烧炉采取固体和气体两个燃烧室的结构(见图 5)。

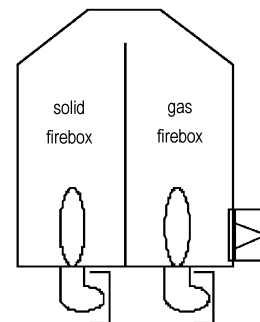


图 5 焚烧炉示意图

Fig.5 Sketch map of incinerator

由 KCl 气体变化曲线(见图 4)可知,焚烧温度超过 KCl 的熔点 1044 K,KCl 气体量就急剧增加,所以,固体燃烧室最高温度不能超过 1073K。由 Cl₂ 浓度的变化曲线可知,焚烧温度在 1473 K 以上时,浓度最低,

所以, 气体燃烧室最高温度要在 1473 K 以上。催泪弹药剂首先在温度较低的固体焚烧室中焚烧, 刺激性物质将被初步焚烧和气化, 产生的废气将通过烟道进入温度较高的气体燃烧室, 并被彻底安全地烧毁。

4 结 论

通过分析讨论在不同焚烧温度和空气过量系数下生成的 CO、NO₂、Cl₂、KCl 在烟气中的浓度变化规律, 确保生成的烟气中有毒有害气体含量最低, 可以得出以下结论:

(1) 从 CO 和 NO₂ 的浓度变化中可以看出, 系统反应最合理的空气过量系数为 1.6。一是可以保证药剂的完全燃烧, 二是不至于产生过多 NO₂。

(2) 因为反应中有 KCl 生成, 为保证生成的 KCl 不被气化以及不产生大量的 Cl₂, 所以, 必须把焚烧过程分两段进行。设计的焚烧炉采取固体和气体两个燃烧室的结构, 固体燃烧室最高温度不超过 1073 K。气体焚烧室要在 1373 K 以上, 保证有害气体能完全焚烧。考虑温度过高会产生更多 NO₂ 的以及设备实现难易度, 气体焚烧室温度在 1473 K 为宜。

参考文献:

- [1] 蒋建国. 固体废物处理处置工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
JIANG Jian-guo. Dispose and Treatment Engineer of Solid Rubbish[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 李培生, 孙路石, 向军, 等. 固体废物的焚烧和热解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
LI Pei-sheng, SUN Lu-shi, XIANG Jun, et al. Combustion and Pyrogenation of Solid Rubbish[M]. Beijing: China Environment Science Press, 2006.
- [3] 万俊华. 燃烧理论基础[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2007.
WAN Jun-hua. Base of Combustion Theoretics[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2007.
- [4] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2007.
PAN Gong-pei. Altitude Fireworks Learn[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2007.
- [5] Zuzanna Brozek-Mucha, Grzegorz Zadora. Grouping of ammunition types by means of frequencies of occurrence of GSR[J]. *Forensic Science International*, 2003, 135: 97-104.
- [6] 王雪, 潘功配, 李毅, 等. 最小自由能法烟火剂平衡产物计算[J]. 火炸药学报, 1999, 4: 61-63.
WANG Xue, PAN Gong-pei, LI Yi, et al. Calculation of pyrotechnic composition equilibrium products based on principle of free-energy minimization[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 4: 61-63.

Calculation on Parameters of Burning Destory for Tear Bomb

Lü Qi-hua, Liu Lu-sheng, Liu Yi-su

(Engineering College of the CAPF, Xi'an 710086, China)

Abstract: In order to destroy the waste tear bomb safely and effectively and obtain the optimal parameter of burning destory for tear bomb. Minimum free energy method is adopted to calculate the equilibrium products of combustion from the combustion of the tear bomb at diffierent temperatures and excess air rate. Though it, the way of destroying waste tear gas in incinerator is proved to be feasible. In this paper, the variable concentration of the correlative resultant of the gas is analyzed, the proper temperature is 1047 K and excess air rate is 1.6 which are required by the safe and eddective incineration of the tear bomb.

Key words: military equipment; free-energy minimization; tear gas; burning temperature; excess air coefficient

CLC number: TJ5; TJ45

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.018