

文章编号: 1006-9941(2013)01-0103-05

废旧 CS 焚烧销毁原理与作业参数的优化

王玄玉, 王黎娜

(防化学院四系, 北京 102205)

摘要: 根据燃烧理论和邻氯代苯亚甲基丙二腈(CS)刺激性控暴剂的化学结构,分析了焚烧法销毁CS刺激性控暴剂的反应原理和影响焚烧效果的主要因素,确定了CS完全燃烧的反应产物与反应方程式。通过焚烧试验研究了第一燃烧室和第二燃烧室温度、单次进料量、进料间隔时间对CS焚烧销毁效果的影响,据此优化确定了焚烧销毁废旧CS刺激性控暴剂的作业参数。结果表明,在过剩空气系数为2.0,单次进料量400g,第一燃烧室温度750℃、第二燃烧室温度1100℃,进料间隔时间3min的条件下利用试验设备能够有效地焚烧销毁CS控暴剂。

关键词: 应用化学; 危险化学品; 控暴剂; 邻氯代苯亚甲基丙二腈(CS); 焚烧; 销毁

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.022

1 引言

CS学名邻氯代苯亚甲基丙二腈,最先由Corson和Stoughton于1928年在美国合成,1960年被美军列为正式装备,曾作为刺激性毒剂在越南战争中多次使用,用量达到7000余吨^[1]。CS具有良好的化学稳定性,不仅可以装填炮弹、航弹通过爆炸作用进行分散,也可装填毒烟手榴弹、毒烟罐通过热作用进行分散,目前已成为世界上很多国家防暴警察使用的控暴剂^[2]。CS引起催泪作用的阈值浓度^[3]约 $0.01\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,作用1min的不可耐浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$;与代号为CN的苯氯乙酮相比刺激性更强、作用更快。随着时间的推移,累积的废旧CS数量会越来越多,对安全管理和社会安定均构成一定威胁,急需进行安全、彻底的销毁处理。我国在反恐防暴领域也涉及到CS类反恐防暴弹药,因此研究CS的销毁处理技术具有现实意义。

国际上主要采用化学法和焚烧法对刺激性控暴剂进行销毁处理^[4]。本工作仅对焚烧法销毁CS的原理进行较为深入的研究,并通过试验优化确定了CS焚烧销毁的作业参数。

2 理论部分

CS的化学式为 $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CN})_2\text{Cl}$,其纯品在常温下为白色片状、有胡椒味的晶体,含有杂质时呈淡黄或棕黄色,熔点 $93\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $310\sim 315\text{ }^\circ\text{C}$,自燃点 $650\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$,完全焚烧最低温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]。根据化学式可知,CS中C、H、N、Cl各元素的含量依次为63%、3%、15%和19%,显然CS含有丰富的可燃元素C,因此非常适合焚烧销毁,但CS对热非常稳定,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下加热20s只有30%分解,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下加热10s只有50%分解^[5]。因此必须在更高的温度下利用明火使其燃烧并分解成高氧化态的水蒸气、二氧化碳和氮气等小分子化合物,而氯则转化为氯化氢,从而使其毒性降低或者完全失去毒性。

2.1 CS焚烧反应原理

焚烧法销毁废旧CS等特种危险化学品通常采用具有两个燃烧室的小型专用焚烧系统,燃烧室的温度分别在数百度至上千度以上。根据经典的燃烧理论,一般可燃物质的燃烧并非物质本身在燃烧,而是物质受热分解出的可燃气体在空气中燃烧^[6]。同大多数可燃物质一样,CS的燃烧也可分为气化、分解、氧化燃烧三个阶段。在初始阶段,主要是固态CS受热气化,由于第一燃烧室温度通常远高于CS的沸点,因此这一过程很短暂,并伴有少量苯环断裂等分解反应,大部分CS则直接转化为气相。气相CS和其它小分子分解产物进入第二燃烧室以后,随着温度骤然升高,CS

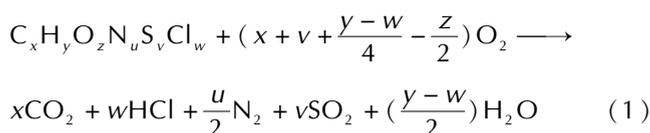
收稿日期: 2012-01-05; 修回日期: 2012-03-29

基金项目: 国防基础预研基金(FHA26010109JX01)资助项目

作者简介: 王玄玉(1965-),男,教授,主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: wxyrcs@yahoo.com.cn

气相分解反应非常迅速、彻底,随后进入燃烧过程的第三阶段,主要为可燃元素或化合物发生氧化反应。

根据燃烧理论,物质完全燃烧的氧化反应可用总反应式来表示^[6]:



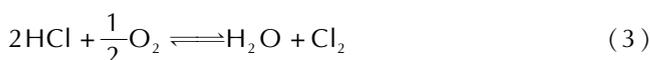
由 CS 的化学式可知,CS 中可燃和助燃组分可用 $C_{10}H_5O_0N_2S_0Cl_1$ 表示,则与氧发生完全燃烧反应的反应方程式可以写为:



根据式(2)可知,焚烧法销毁 CS 的主要产物为 CO_2 、HCl、 N_2 和 H_2O 等物质,其中,CS 中 Cl 原子的含量较高,质量分率达到 19%,因此,要重点加强尾气中 HCl 的监测控制。

2.2 尾气中 HCl、Cl 的控制

CS 中有机氯的焚烧产物是 HCl。由于氧和氯的电负性相近,当体系中氢量不足时,存在下列可逆反应并生成游离的氯气:



添加天然气或石油等辅助燃烧或通入较高温度的水蒸气(1100 °C)可以减少尾气中游离氯气的含量^[7]。本实验在焚烧中采用柴油作为燃料,可以有效减少单质卤素的产生。此外,由于反应产物中包含大量的 HCl 酸性气体,所以焚烧产生的尾气必须经过碱液吸收等净化处理之后才能达到表 1 所示有关排放标准。

表 1 部分国家焚烧作业尾气排放标准

index	Canada	China	Italy	Ukraine	Denmark	Singapore
$C_{Soot}/mg \cdot m^{-3}$	20	65	120	70	57	50
$C_{Cl}/mg \cdot m^{-3}$	-	-	-	5	-	-
$C_{HCl}/mg \cdot m^{-3}$	50	60	70	70	60	60
$C_{NO_x}/mg \cdot m^{-3}$	-	200 ^[9]	-	-	-	-
$C_{CO}/mg \cdot m^{-3}$	57	80	-	140	140	100

表 1 为加拿大、中国、意大利、英国、丹麦和新加坡等国相关焚烧作业的烟尘(Soot)、游离卤素(Cl_2)、氯化氢和一氧化碳等尾气中有害组分的排放标准^[3,8]。

2.3 过剩空气系数与尾气中 NO_x 控制

作为可燃物,CS 为显著的负氧平衡,根据其完全燃烧的化学反应方程式可以求得其氧平衡值^[9]为:

$$OB = \frac{(0 - 11 \times 2) \times 16}{188.62} = -1.866 \quad (4)$$

因此,若供氧不足将会产生较多量的 CO 。在焚烧室中,CS 气化分解产生的可燃物质很难与空气形成理想混合,为了确保全部的 C 完全燃烧生成 CO_2 ,实际空气供给量要明显高于理论空气需要量,即过剩空气系数要明显大于 1.0。但是如果过剩空气系数太高,又会导致炉温降低,影响刺激性控暴剂的焚烧效果。

一般液体焚烧炉过剩空气系数为 1.4 ~ 1.7,流动床焚烧炉为 1.31 ~ 1.5,固体焚烧炉 1.8 ~ 2.5^[10],CS 为固体,并考虑 CS 完全燃烧负氧程度较高,焚烧作业时取过剩空气系数 $m = 2.0$ 。若空气中氧气含量为 21%,则根据 CS 中可燃元素 C、H 和 O 的质量含量可计算出单位质量 CS 完全燃烧所需的空气量^[12]为:

$$V_0 = \frac{22.4}{21 \times 188.62} \left(\frac{10 \times 12}{12} + \frac{5}{4.032} \right) = 0.0636 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

则实际需要供给的空气量为:

$$V = m \times V_0 = 0.127 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

合理控制进风量可以有效避免进风量过大引起的炉温降低,同时将进风口设在室内并加长进风段管路,可在一定程度上利用焚烧系统自身散发的热量起到对空气预热的作用,从而有效控制 NO_x 的生成。

2.4 尾气中 CS 控制标准

由于目前尚无 CS 排放的国家标准,故根据空气中 CS 对人员危害的阈浓度确定尾气中 CS 的浓度应低于 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 作为排放标准。为了保证焚烧彻底和净化处理的有效性,必须有针对性地优化焚烧销毁的各种条件。

3 实验部分

3.1 仪器与设备

3.1.1 仪器

YQ-2 烟气采样器,流量 $0.1 \sim 2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,具有自动恒温 and 取样管 $0 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热功能。TH990F 微电脑智能烟气分析仪,分辨率 $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,准确度 $\pm 2\%$ 。HP5890 气相色谱,对尾气中 CS 的检测限为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。SI-234 分析天平仪器。

3.1.2 设备

采用图 1 所示某种小型专用特种危险化学品焚烧

系统进行废旧 CS 焚烧实验。该系统单次进料量在 100 ~ 500 g 之间,以柴油为辅助燃料,采用二段火式燃烧器加热与辅助助燃,助燃空气采用强制多管配风形式。炉膛第一燃烧室温度 $T_1 = 400 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$,物料在炉内高温剧烈燃烧,产生高温烟气进入第二燃烧室。第二燃烧室的停留时间 $\geq 2 \text{ s}$,温度 $T_2 = 800 \sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$,足以使危险化学品完全燃烧。

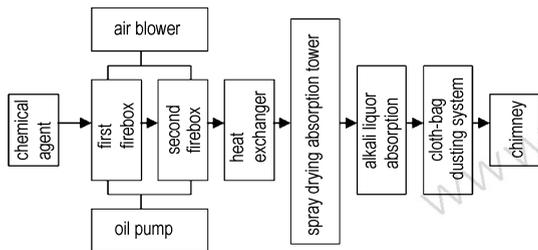


图 1 特种危险化学品焚烧销毁系统

Fig. 1 Combustion destruction system for special chemicals

物料焚烧后产生的高温烟气首先经过由换热器和热水循环组成的换热系统进行热量交换,换热后的烟气进入喷雾吸收塔,碱性吸收液与烟气充分接触,在被烟气干燥的同时也中和烟气中的酸性物质。反应后的烟

气进入滤袋材质为聚四氟乙烯毡的布袋除尘器,经处理达到国家排放标准后再经引风机、烟囱向高空排放。

3.2 实验过程与结果

利用废旧 CS 进行焚烧实验,利用烟气分析仪监测空气过剩系数的变化情况并及时调节进风量。适时监测尾气中有害组分的含量。

3.2.1 燃烧温度对 CS 焚烧效果的影响

在单次进料 CS 质量 300 g,进料间隔时间 3 min 的条件下,依次调节第一燃烧室温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850 \text{ }^\circ\text{C}$,同步调节第二燃烧室燃烧温度为 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$,分别监测或取样分析喷雾吸收塔前烟温 T_3 、布袋前烟温 T_4 和尾气中 CS 控暴剂残余含量及 SO_2 、 HCl 、 CO 、 NO_x 、烟尘、单质卤素等有害组分的浓度,结果见表 2。

根据表 2 可知,随着燃烧温度提高,焚烧效果得到逐步改善。但考虑滤袋材质为聚四氟乙烯毡的布袋除尘器可耐受温度不应超过 $232 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11],同时为了确保 CS 的焚烧效率并有效控制 NO_x 、 HCl 等有害组分的含量,因此,选定在第一燃烧室温度 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 、第二燃烧室温度 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下焚烧销毁 CS 刺激性控暴剂。

表 2 温度条件对焚烧销毁效果的影响

Table 2 Influence of temperature on combustion effect

index	$T_1 \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}, T_2 \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_1 \geq 750 \text{ }^\circ\text{C}, T_2 \geq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_1 \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}, T_2 \geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_1 \geq 850 \text{ }^\circ\text{C}, T_2 \geq 1300 \text{ }^\circ\text{C}$
$T_3 / ^\circ\text{C}$	≤ 222	≤ 226	≤ 232	≤ 241
$T_4 / ^\circ\text{C}$	≤ 148	≤ 152	≤ 156	≤ 169
$C_{\text{CS}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
$C_{\text{soot}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	51	47	40	39
$C_{\text{HCl}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	44	42	42	41
$C_{\text{CO}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	63	54	50	48
$C_{\text{NO}_x} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	37	39	35	35
$C_{\text{Cl}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2.2	2.0	2.1	2.0

Note: $C_{\text{CS}} < 0.001$ means CS has not been found by the detecting device under the experimental condition.

3.2.2 单次进料量对 CS 焚烧效果的影响

单次进料量即上料车向第一燃烧室一次投放刺激性控暴剂的质量。一方面,单次进料量越大,作业效率越高,但可能会导致尾气中有害气体含量越大,对碱液浓度与流量要求相应增大。另一方面,单次进料量越小,作业效率越低,但尾气中有害气体含量低,对碱液浓度与流量要求也较低。将第一燃烧室燃烧温度定为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$,第二燃烧室燃烧温度设定为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$,将一次投放的 CS 质量 M 分别设定为 300 g、350 g、400 g、450 g,进料间隔时间设定为 3 min 进行焚烧实验,结果见表 3。

表 3 单次进料量对焚烧销毁效果的影响

Table 3 Influence of single feed-in waste quantity on combustion effect

index	$M = 300 \text{ g}$	$M = 350 \text{ g}$	$M = 400 \text{ g}$	$M = 450 \text{ g}$
$C_{\text{CS}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
$C_{\text{soot}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	47	49	53	57
$C_{\text{HCl}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	42	44	49	51
$C_{\text{CO}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	54	55	55	62
$C_{\text{NO}_x} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	39	43	44	47
$C_{\text{Cl}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2.0	2.2	2.3	2.3

根据表 3 可知,尾气中有害物质含量随 CS 单次

进料量增加相应增加,尤其是当单次进料量为 450 g 时 HCl 含量已接近国家排放标准,因此,在进料间隔时间为 3 min,第一燃烧室温度 750 °C,第二燃烧室温度 1100 °C 的条件下,设定单次进料量为 400 g 即能够有效销毁 CS 并确保排放的尾气达到国家标准。

3.2.3 进料间隔时间对 CS 焚烧的影响

进料间隔时间是指上料车两次进料中间的时间间隔。一方面来说,进料间隔时间越短,作业效率越高,但同时可能造成供氧不足、燃烧不充分、尾气中有害气体含量越大,对碱液浓度与流量要求相应增大;另一方面来说,进料间隔时间越长,作业效率越低,但尾气中有害气体含量低,对碱液浓度与流量的要求较低。将进料间隔时间 t 分别设为 1 min、2 min、3 min、4 min,一次进料量设定为 400 g,将第一燃烧室温度设为 750 °C,第二燃烧室温度设定为 1100 °C 进行焚烧实验并对排放尾气进行采样分析,实验结果见表 4。

表 4 进料间隔时间对焚烧销毁效果的影响

Table 4 Influence of time interval of the input on combustion effect

index	$t=1$ min	$t=2$ min	$t=3$ min	$t=4$ min
$C_{CS}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
$C_{\text{soot}}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	75	66	53	46
$C_{\text{HCl}}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	54	51	49	47
$C_{\text{CO}}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	83	71	55	39
$C_{\text{NO}_x}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	49	45	44	42
$C_{\text{Cl}}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2.4	2.5	2.3	2.3

根据表 4 可知,进料间隔时间对尾气中有害物质的含量具有较为显著的影响,随着进料间隔时间的增加,有害组分含量呈下降趋势。综合考虑尾气排放标准和作业效率,在单次进料量为 400 g,第一燃烧室温度 750 °C,第二燃烧室温度 1100 °C 的条件下可设定进料间隔时间为 3 min,从而确保销毁效率和尾气排放达标。

4 结论

综合考虑尾气排放标准和焚烧效果、作业效率,利用特种危险化学品焚烧销毁系统焚烧销毁 CS 控暴剂的作业条件为:(1)空气过剩系数 2.0;(2)第一燃烧室温度 750 °C,第二燃烧室温度 1100 °C;(3)单次进料量为 400 g;(4)进料间隔时间 3 min。在上述条件下对数公斤废旧 CS 进行了焚烧销毁,在系统排放的尾气中均未检测出被销毁的目标物,氮氧化物、氯化氢、一氧化碳等有害组分的含量完全达到国家危险废物焚烧销

毁标准,部分指标达到或优于国外同领域排放标准,表明运用焚烧原理在经过优化的焚烧作业条件下能够科学有效地销毁废旧 CS 刺激性控暴剂。

参考文献:

- [1] 陈冀胜. 化学、生物武器与防化装备[M]. 北京: 原子能出版社等,2003: 33-34.
CHEN Ji-sheng. Chemical & Biological Weapons and Equipment for Chemical Defence[M]. Beijing: Atomic Energy Press,2003: 33-34.
- [2] 杨理明. 警用刺激剂与刺激性控暴武器[J]. 现代兵器,1994(1): 28-30.
YANG Li-ming. Irritant and irritational anti-riot weapon for police [J]. *Modern Weaponry*,1994(1): 28-30.
- [3] 陈金周,陈海平,王玄玉,等. 化学武器效应及销毁[M]. 北京: 兵器工业出版社,2002: 1-13.
CHEN Jin-zhou, CHEN Hai-ping, WANG Xuan-yu, et al. Effect and Destruction of Chemical Weapons[M]. Beijing: Weapons Industry Press,2002: 306-310.
- [4] 王玄玉,诸雪征,张宏远,等. 废旧特种危险化学品检测销毁理论与技术[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社,2008: 32-33.
WANG Xuan-yu, ZHU Xue-zheng, ZHANG Hong-yuan, et al. Detection and Destruction Theory and Technology for Special Danger Chemical Wastes[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House,2008: 32-33.
- [5] 赵国辉,陈海平,董汉昌. 化学武器[M]. 北京: 兵器工业出版社,1991: 179-180.
ZHAO Guo-hui, CHEN Hai-ping, DONG Han-chang. Chemical Weapons[M]. Beijing: Weapons Industry Press,1991: 179-190.
- [6] 崔克清. 安全工程燃烧爆炸理论与技术[M]. 北京: 中国计量出版社,2005: 2-3.
CUI Ke-qing. Combustion and Explosion Theory and Technology for Safe Engineering[M]. Beijing: China Metrology Publishing House,2005: 2-3.
- [7] 柴晓利,赵爱华,赵由才,等. 固体废物焚烧技术[M]. 北京: 化学工业出版社,2006: 19-20.
CHAI Xiao-li, ZHAO Ai-hua, ZHAO You-cai, et al. Combustion Technology for Solid Waste[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2006: 19-20.
- [8] 李媛媛,卢立栋,刘瑞,等. 危险废物焚烧烟气排放标准对比研究[J]. 环境科学与管理,2008,33(11): 26-31.
LI Yuan-yuan, LU Li-dong, LIU Rui, et al. Comparative study of the emission standard of hazardous wastes incineration[J]. *Environmental Science And Management*,2008,33(11): 26-31.
- [9] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社,2005: 28-29.
PAN Gong-pei. Higher Pyrotechnic Theory[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press,2005: 28-29.
- [10] 孙英杰,赵由才. 危险废物处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社,2006: 120-163.
SUN Ying-jie, ZHAO You-cai. Destruction Technology of Danger Waste[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2006: 116-117.
- [11] 刘联胜. 燃烧理论与技术[M]. 北京: 化学工业出版社,2008: 50-51.
LIU Lian-sheng. Combustion Theory and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2008: 50-51.

Principle and Optimized Parameters for Destroying CS by an Incinerator

WANG Xuan-yu, WANG Li-na

(4th Department, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: According to combustion theory and chemical structure of *o*-chlorobenzylidene malononitrile (CS), the principle for destroying CS by Incineration was analyzed, and the reaction products and equation of the incineration were determined. By incineration experiments, the major influencing factors on the incineration effect, such as single feed-in waste quantity, feed-in time interval, temperatures of the first and second firebox were discussed. Moreover, the optimized parameters for destroying CS by incineration equipment were determined. As a result, CS can be thoroughly destroyed by the special incineration equipment under the optimized parameters that the excess air coefficient is 2.0, the feed-in waste quantity is 400 g each time, the feed-in time interval is 3 min, the temperature of the first firebox is 750 °C and the second firebox is 1100 °C.

Key words: applied chemistry; dangerous chemical; lacrimatory agent; *o*-chlorobenzylidene malononitrile (CS); incineration; destroying

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.022

读者·作者·编者

《火工药剂学》出版

由劳允亮和盛涤伦两位教授编著的面向“十二五”高等学校精品规划教材《火工药剂学》2011年8月由北京理工大学出版社出版。

火工药剂作为一种特殊的化学能源,具有许多独特的性能和功能。该书全面论述了这种特种能源材料的基本原理、性能和制备技术。全书共分13章,前3章论述火工药剂的基本原理和性能基础,第4~第8章论述各类起爆药的结构特征、热力学、动力学、爆炸性能和制备工艺等,第9~第12章分别论述点火药、延期药、击发药和共沉淀等混合火工药剂的基本原理与设计技术,第13章介绍了火工药剂的新技术和新药剂以及环保型火工药剂等。

因此,《火工药剂学》具有基础理论与工艺技术相结合特点,涵盖全部火工药剂学的全部内容,可作为高等院校特种能源工程与烟火技术、含能材料、爆破器材、安全工程、武器系统设计和航天工程等相关专业的教材和研究生参考书,同时也可作为从事火工品、烟火技术、特种弹药、爆破器材等工程技术人员的参考书。