

苯氯乙酮焚烧销毁机理及作业参数优化

王玄玉* 诸雪征 王黎娜

(防化指挥工程学院四系 北京 102205)

摘要 根据燃烧理论和苯氯乙酮的化学结构,分析了焚烧法销毁苯氯乙酮的反应机理和影响焚烧销毁效果的主要因素,确定了苯氯乙酮完全燃烧的反应产物与反应方程式。通过焚烧实验研究了一燃室和二燃室温度、单次进料量、进料时间间隔对苯氯乙酮焚烧销毁效果的影响,据此优化确定了利用特种危险化学品焚烧销毁装置焚烧销毁苯氯乙酮的主要作业参数。结果表明,在过剩空气系数为2.5、单次进料量400 g、一燃室温度800 ℃、二燃室温度1200 ℃、进料时间间隔3 min的条件下,利用实验设备能有效焚烧销毁苯氯乙酮。

关键词 危险化学品,催泪剂,苯氯乙酮,焚烧,销毁,参数优化

中图分类号:O643.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)08-0933-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00375

苯氯乙酮(Chloroacetophenone),学名 α -氯代苯乙酮,分子式 C_8H_7ClO ,是美国人在第一次世界大战期间研制的军用刺激性毒剂,代号为CN,二战后被很多国家大量生产并且装备部队,美军在越南战争中也曾多次对越南军民使用^[1]。苯氯乙酮具有良好的混溶性和化学稳定性,不仅可以装填炮弹、航弹通过爆炸作用进行施放,也可装填于毒烟手榴弹、毒烟罐等器材通过燃烧作用进行分散,现已成为世界上很多国家储存和使用的控暴剂^[2]。由于代号为CS、CR和OC等刺激性更强、作用更快的新型控暴剂相继研制成功并广泛应用,传统的苯氯乙酮控暴剂逐渐退出历史舞台。随着时间的推移,废旧苯氯乙酮数量越积越多,而且苯氯乙酮化学性质稳定,一旦落入恐怖分子手中或发生意外爆炸等事故将会产生难以预料后果,因此,研究废旧苯氯乙酮的销毁技术并对其进行科学、有效的销毁处理具有现实意义。

目前,国际上对废旧毒剂和控暴剂主要采用化学法和焚烧法进行销毁处理^[3]。根据苯氯乙酮的分子式可知,苯氯乙酮含有67%的可燃元素C、H和10%的助燃元素O,非常适于焚烧销毁。因此,本文对焚烧销毁苯氯乙酮的反应机理及销毁作业参数优化问题进行了初步探讨和实验研究。

1 实验部分

1.1 焚烧设备

实验采用的某小型特种危险化学品焚烧销毁系统如图1所示。该系统单次进料量在100~500 g之间,采用二段火式燃烧器加温与辅助助燃,助燃空气采用强制多管配风形式。其中炉膛一燃室有效容积约0.25 m³,温度400~850 ℃,物料在炉内高温剧烈燃烧,形成的高温烟气进入二燃室继续燃烧。二燃室有效容积约0.35 m³,停留时间 ≥ 2 s,温度800~1300 ℃,足以使常见危险化学品完全燃烧。

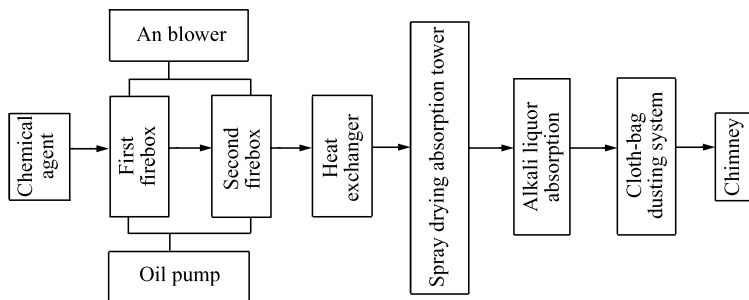


图1 特种危险化学品焚烧销毁系统

该系统具有碱液自动补偿功能,能够确保对尾气中酸性组分的净化效果。

Fig. 1 Combustion destruction system for special dangerous chemicals

1.2 分析检测仪器

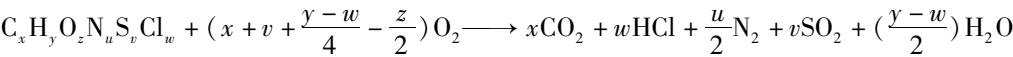
YQ-2 型烟气采样器(青岛崂山电子仪器总厂有限公司),流量 0.1~2 dm³/min,具有自动恒温和取样管 0~200 ℃ 加热功能。TH990F 型微电脑智能烟气分析仪(武汉市天虹仪表有限责任公司),分辨率 1 mg/m³,准确度 ± 2%。HP5890 型气相色谱仪(美国安捷伦公司),对尾气中苯氯乙酮的检测限 0.05 mg/m³。

2 结果与讨论

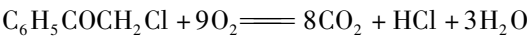
2.1 焚烧反应与尾气控制

苯氯乙酮常温下为无色、有荷花香味的晶体,熔点 58~59 ℃,沸点 245~247 ℃,含有杂质时颜色会变为棕黄色或棕绿色。苯氯乙酮热稳定性好^[4],必须在远高于其沸点的温度条件下,利用明火使其充分燃烧才能将其分解成高氧化态的水蒸气和 CO₂ 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。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^[5]。同大多数可燃物质一样,苯氯乙酮的燃烧也可分为气化、分解和氧化燃烧 3 个阶段。在初始阶段,主要是固态苯氯乙酮受热气化,由于一燃室温度远高于苯氯乙酮的沸点,因此这一过程很短,并伴有少量苯环断裂等分解反应^[6],大部分苯氯乙酮则直接转化为气相。气相苯氯乙酮和其它小分子分解产物进入二燃室以后,随着温度骤然升高,苯氯乙酮气相分解反应非常迅速、彻底,随后进入燃烧过程的第 3 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:

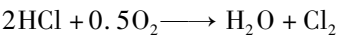


根据苯氯乙酮的化学结构式可知,苯氯乙酮中可燃和助燃元素可用 C₈H₇O₁N₀S₀Cl₁ 表示,则苯氯乙酮完全燃烧的反应方程式可表示为:



苯氯乙酮是一种以产生催泪作用为主要毒害目的的控暴剂,引起催泪作用的阈值浓度^[4]为 0.3 mg/m³,作用 1 min 的不可耐浓度为 10 mg/m³,当浓度达到 100 mg/m³时皮肤会产生强烈的烧灼感。由于目前尚无苯氯乙酮排放的国际标准或国家标准,故控制焚烧销毁作业尾气中残留的苯氯乙酮浓度必须低于其阈值浓度。本文取排放浓度低于阈值浓度的 50%,即 0.15 mg/m³。

苯氯乙酮中有机氯的焚烧产物是 HCl。由于苯氯乙酮中 Cl 原子的含量较高,质量分数达到 23%,因此,要重点加强尾气中 HCl 的监测控制。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^[7]:



因此,游离氯气是尾气中可能产生的有害组分之一。通过添加天然气或石油等进行辅助燃烧或通入较高温度的水蒸气(1 100 ℃)可以减少废气中游离氯气的含量^[8]。本文在焚烧实验中采用柴油作为燃料,可以有效减少单质卤素的产生。

表 1 为加拿大、中国、意大利、英国、丹麦和新加坡等国家相关焚烧作业的烟尘(Soot)、游离卤素(Cl₂)、HCl 和 CO 等尾气中有害组分的排放标准^[9-10]。

表 1 部分国家焚烧作业尾气排放标准
Table 1 Smoke emission standards of several countries

Detecting items	Index	Canada	China	Italy	Ukraine	Denmark	Singapore
Soot/(mg·m ⁻³)	ρ _{Soot}	20	65	120	70	57	50
Cl ₂ /(mg·m ⁻³)	ρ _{Cl}	—	—	—	5	—	—
HCl/(mg·m ⁻³)	ρ _{HCl}	50	60	70	70	60	60
CO/(mg·m ⁻³)	ρ _{CO}	57	80	—	140	140	100

实验中经过换热后的烟气进入喷雾吸收塔,由 10% NaOH 碱性吸收液与烟气充分接触,烟气在被干

燥的同时也中和了其中的 HCl 等酸性物质。反应后的烟气进入布袋除尘器,经处理达到国家排放标准后通过引风机、烟囱高空排放。为了保证焚烧彻底和净化处理的有效性,必须有针对性的优化焚烧销毁作业的各种工作参数。

2.2 焚烧销毁作业参数优化

根据燃烧理论,影响物质焚烧效果的因素主要包括过剩空气系数、燃烧室温度、单次进料量和进料时间间隔等作业条件。

2.2.1 过剩空气系数 实际空气供给量一般应高于理论空气需要量,但是如果过剩空气系数太高,又会增加鼓风量进而提高设备成本并且导致炉温降低,影响毒物的焚烧效果,所以要合理控制过剩空气系数。作为可燃物,根据苯氯乙酰完全燃烧的化学反应式可以求得其氧平衡值^[11]为:

$$OB = \frac{(1 - 9 \times 2) \times 16}{154.59} = -1.759$$

计算表明,苯氯乙酰为显著的负氧平衡,若供氧不足燃烧时将会产生较多量的 CO。实际应用时过剩空气系数 α 应明显高于 1.0 以确保全部的 C 完全燃烧生成 CO₂。一般废旧物资焚烧炉的过剩空气系数为 1.2 ~ 1.7^[12],有些情况下可达 2.0 以上^[13],考虑苯氯乙酰完全燃烧负氧程度较高,燃烧时取过剩空气系数 α = 2.5。若空气中氧气含量为 21%,则根据苯氯乙酰中可燃元素 C、H 和 O 的质量分率可计算出 1 kg 苯氯乙酰完全燃烧所需的空气量^[14]:

$$V_0 = \frac{22.4}{21 \times 154.59} \left(\frac{8 \times 12}{12} + \frac{7}{4.032} - \frac{16}{32} \right) = 0.0637 \text{ m}^3/\text{kg}$$

则实际需要供给的空气量为:

$$V = \alpha \times V_0 = 0.16 \text{ m}^3/\text{kg}$$

2.2.2 燃烧温度控制 燃烧温度是影响焚烧销毁效果的根本原因:一方面,燃烧温度越高毒物分解越彻底;另一方面,高温焚烧法销毁应在足够安全的前提下提高作业效率,其中布袋除尘器耐受的溫度不应超过 170 ℃,否则会降低其使用寿命。

利用废旧苯氯乙酰进行焚烧实验,并对排放的尾气进行采样分析。表 2 为单次投放苯氯乙酰质量为 300 g,进料时间间隔 3 min 的条件下对一燃室温度 t₁、二燃室燃烧温度 t₂进行调节时对尾气中苯氯乙酰含量 ρ_{CN}、喷雾吸收塔前烟温 t₃、布袋前烟温 t₄和尾气中 HCl、CO 的质量浓度 ρ_{HCl}、ρ_{CO}以及烟尘含量 ρ_{Soot}、游离氯气含量 ρ_{Cl}等指标的检测结果。根据表 2 可知,在一燃室温度 750 ℃、二燃室温度 1 150 ℃的条件下即可彻底销毁苯氯乙酰。但实验结果表明,燃烧温度越高,尾气中有害组分的含量相对越低,因此,考虑布袋除尘设施的安全要求,在不损坏设备的前提下,操作中可将一燃室最高温度设定为 800 ℃,二燃室最高温度设定为 1 200 ℃进行苯氯乙酰焚烧销毁作业。

表 2 温度条件对焚烧效果的影响

Table 2 Influence of temperature on combustion effect

Index	t ₃ /℃	t ₄ /℃	ρ _{CN} /(mg·m ⁻³)	ρ _{Soot} /(mg·m ⁻³)	ρ _{HCl} /(mg·m ⁻³)	ρ _{CO} /(mg·m ⁻³)	ρ _{Cl} /(mg·m ⁻³)
t ₁ ≥700 ℃, t ₂ ≥1 100 ℃	≤226	≤150	<0.05	53	17	64	2.9
t ₁ ≥750 ℃, t ₂ ≥1 150 ℃	≤228	≤153	<0.05	38	15	42	1.8
t ₁ ≥800 ℃, t ₂ ≥1 200 ℃	≤232	≤158	<0.05	20	14	23	1.5
t ₁ ≥850 ℃, t ₂ ≥1 250 ℃	≤235	≤162	<0.05	19	16	18	1.0

Annotation: ρ_{CN} < 0.05 means CN has not been found by the detecting device under the experimental conditions.

2.2.3 单次进料量优化控制 单次进料量即上料车向一燃室一次投放毒物的质量。单次进料量越大,作业效率越高,但可能会导致尾气中有害组分含量越大,对碱液浓度与流量要求相应增大。反之,单次进料量越小,作业效率低,但尾气中有害组分含量低,对碱液浓度与流量要求也相应较低。

将苯氯乙酰的单次进料量 m 分别设定为 300、350、400 和 450 g 进行焚烧实验,表 3 为进料时间间隔设定为 3 min、一燃室燃烧温定为 800 ℃、二燃室燃烧温度设定为 1 200 ℃时的实验结果。

表3 单次进料量对焚烧销毁效果的影响

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

Index	$\rho_{\text{CN}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{Soot}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{HCl}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{CO}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{Cl}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$
300 g	<0.05	20	14	23	1.5
350 g	<0.05	26	17	29	1.7
400 g	<0.05	35	22	34	2.6
450 g	<0.05	59	34	45	3.2

根据表3可知,随苯氯乙酮单次进料量的增加,尾气中有害组分的含量均相应增加,特别是颗粒物含量已接近排放上限。因此,在投料时间间隔为3 min,一燃室温度不低于800℃,二燃室温度不低于1200℃时,设定单次进料量为400 g时能够有效销毁苯氯乙酮,并且确保排放的尾气达到国家相关标准。

2.2.4 进料时间间隔控制 进料时间间隔是指两次进料中间的间隔时间。进料时间间隔越短,作业效率越高,但同时可能造成毒物燃烧不充分、尾气中有害组分含量增大,对碱液浓度与流量要求相应增高;反之,进料时间间隔越长,作业效率低,但尾气中有害组分含量低,对碱液浓度与流量要求也会相应较低。实验时将苯氯乙酮进料间隔时间分别设为1、2、3和4 min,单次进料量设定为400 g,将一燃室烟温定为800℃,二燃室燃烧温度不低于1200℃,对排放的尾气进行采样分析,检测结果见表4。

表4 进料时间间隔对焚烧销毁效果的影响

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

Index	$\rho_{\text{CN}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{Soot}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{HCl}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{CO}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{Cl}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$
1 min	<0.05	71	25	86	2.7
2 min	<0.05	41	23	52	2.5
3 min	<0.05	35	22	34	2.6
4 min	<0.05	25	23	30	2.4

根据表4可知,进料时间间隔对尾气中有害物质的含量具有较为显著的影响,随着进料时间间隔的增加,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,一燃室温度不低于800℃,二燃室温度不低于1200℃的条件下可设定进料时间间隔为3 min,从而确保销毁效率和尾气排放达标。

3 结 论

焚烧销毁苯氯乙酮的主要产物为H₂O、HCl和CO₂,尾气中重点控制的有害组分为烟尘中的颗粒物、HCl、Cl₂和CO。在过剩空气系数为2.5、单次进料量400 g、一燃室温度800℃、二燃室温度1200℃、进料时间间隔3 min的条件下利用实验设备焚烧销毁了数公斤废旧苯氯乙酮,在系统排放的尾气中均未检测出被销毁的目标物,达到预期焚烧销毁该控暴剂的安全要求,HCl、CO、烟尘和游离氯气等有害组分的排放指标完全达到国家焚烧销毁危险废物的排放标准,部分指标达到或优于国外同领域排放标准,表明运用本焚烧装置和经过优化的焚烧作业参数能够科学有效的焚烧销毁苯氯乙酮毒物。

参 考 文 献

[1] CHEN Jisheng. Chemical & Biological Weapons and Equipment for Chemical Defence[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2003:33-34(in Chinese).
陈冀胜. 化学、生物武器与防化装备[M]. 北京:原子能出版社,2003:33-34.

[2] WANG Zhenhua. The Application of Lacrimatory Police Sprayer[J]. Police Technol,2010,7:76-78(in Chinese).
王振华. 警用催泪喷射器的实战应用[J]. 警察技术,2010,7:76-78.

[3] CHEN Jinzhou, CHEN Haiping, WANG Xuanyu, et al. Effect and Destruction of Chemical Weapons[M]. Beijing: Weapons Industry Press, 2002:306-310(in Chinese).
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,2002:306-310.

[4] ZHAO Guohui, CHEN Haiping, DONG Hanchang. Chemical Weapons[M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1991:179-

- 190(in Chinese).
- 赵国辉,陈海平,董汉昌. 化学武器[M]. 北京:兵器工业出版社,1991:179-190.
- [5] CUI Keqing. Combustion and Explosion Theory and Technology for Safe Engineering[M]. Beijing:China Metrology Publishing House,2005:2-3(in Chinese).
- 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.
- [6] SUN Yingjie,ZHAO Youcai. Destruction Technology of Danger Waste[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2006:116-117(in Chinese).
- 孙英杰,赵由才. 危险废物处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:116-117.
- [7] WANG Xuanyu,ZHU Xuezheng,ZHANG Hongyuan,*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(in Chinese).
- 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.
- [8] CHAI Xiaoli,ZHAO Aihua,ZHAO Youcai. Combustion Technology for Solid Waste[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2006:19-20(in Chinese).
- 柴晓利,赵爱华,赵由才. 固体废物焚烧技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:19-20.
- [9] LI Yuanyuan,LU Lidong,LIU Rui,*et al.* Comparative Study of the Emission Standard of Hazardous Wastes Incineration[J]. *Environ Sci Manage*,2008,**33**(11):26-31(in Chinese).
- 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.
- [10] Bossmann S H,Oliveros E. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions[J]. *J Phys Chem A*,1998,**102**(28):5542-5550.
- [11] PAN Gongpei. Higher Pyrotechnic Theory[M]. Harbin:Harbin Engineering University Press,2005:28-29(in Chinese).
- 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.
- [12] ZHU Ying,JIN Baosheng,WANG Xiaofang,*et al.* Study on Operational Parameters of Municipal Solid Waste Incinerator by Equilibrium Calculations[J]. *Boiler Technol*,2007,**38**(3):62-66(in Chinese).
- 朱颖,金保升,王小芳,等. 平衡算法研究城市生活垃圾焚烧炉运行参数[J]. 锅炉技术,2007,**38**(3):62-66.
- [13] BIE Rushan,YANG Lidan,LIU Wentie,*et al.* Thermodynamic Analysis of the Burning of Organic Waste Liquid in a Fluidized Bed Incinerator[J]. *J Eng Thermal Energy Power*,2001,**16**(4):437-440(in Chinese).
- 别如山,杨励丹,刘文铁,等. 流化床中焚烧有机废液的热力特性分析[J]. 热能动力工程,2001,**16**(4):437-440.
- [14] LIU Liansheng. Combustion Theory and Technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2008:50-51(in Chinese).
- 刘联胜. 燃烧理论与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008:50-51.

Principle and Optimized Parameters for Destroying Chloroacetophenone by Incineration Equipment

WANG Xuanyu*, ZHU Xuezheng, WANG Lina

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

Abstract According to combustion theory and chemical structure of chloroacetophenone, the principle for destroying chloroacetophenone by incineration was analyzed, and the reaction products and equation of the incineration were determined. By incineration experiments, the major influencing factors, such as feed-in waste quantity, feed-in time interval, temperatures of the first and second fireboxes, were discussed. Moreover, the optimized parameters for destroying chloroacetophenone by incineration equipment were determined. As a result, chloroacetophenone may be scientifically and thoroughly destroyed by the special incineration equipment under the following optimized parameters; the excess air coefficient is 2.5, 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 800 °C, while the second firebox is 1200 °C.

Keywords danger chemicals, lacrimatory agent, chloroacetophenone, incineration, destruction, optimized parameters