

文章编号: 1006-9941(2004)06-0368-03

环保型绿色火焰剂的研究

唐桂林^{1,2}, 杜志明¹, 赵家玉¹, 宋志民¹, 李敏¹

(1. 北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081;

2. 中国电子科技集团公司第十八研究所, 天津 300381)

摘要: 为了消除传统绿色火焰剂燃烧产生的钡盐污染和减少燃烧产生的可吸入颗粒物, 通过选用氧化铜作染焰剂和氧化剂, 并利用两种有机物作为可燃物获得了一种环保型的绿色火焰剂, 氧化铜、可燃物 A 和可燃物 B 质量比为 5: 1.8: 2。在同样条件下, 新的绿色火焰剂的色纯度比传统药剂高 17%, 透过率高 50%, 而产生的二氧化氮、一氧化碳和可吸入颗粒物 (PM₁₀) 分别是传统药剂的 14%, 50% 和 2%。结果表明, 新的绿色火焰剂有较好的环保性能。

关键词: 环境化学; 绿色火焰剂; 氧化铜; 可吸入颗粒物

中图分类号: TJ45; O69; TQ567

文献标识码: A

1 引言

众所周知, 钡盐是绿光剂中不可或缺的成分。然而, 随着人们环保意识的增强, 烟火药剂也必须考虑药剂本身及反应产物对环境的影响。

传统配方都使用钡盐作为染焰剂, 从化学危险品手册可知配方中使用的钡盐都是有毒的; 燃烧产生的氧化钡毒性更强, 被列为剧毒物质^[1]。而且传统色焰剂燃烧产生的烟和可吸入颗粒物较多, 会影响到能见度和观赏效果, 甚至危害人体健康。本研究的目的是不使用钡盐作为染色剂, 从而消除氧化钡的危害; 减少色焰剂燃烧产生的烟和粒径小于 10 μ m 的可吸入颗粒物 (PM₁₀), 以利保护环境。

2 配方设计

烟火药剂的性能取决于配方。配方设计中主要组分的选择要遵守以下原则。

2.1 染焰剂的选择

绿色火焰的辐射体有 Tl, Cu, CuO, CuCl 和钡化合物 BaCl, BaBr, BaI, BaO, BaF 的双原子分子等^[2]。现在使用的绿色染焰剂都是基于钡化合物的双分子辐射体。

Cu 外层电子结构为 3d¹⁰4s¹, 容易失去一个电子成

为 Cu⁺, 失去两个电子成为 Cu²⁺, 分别产生 324.8, 327.4 nm 的光辐射。但是有资料表明铜原子在 511, 515, 522 nm 处有辐射光谱^[3]。同时, 有研究证明^[2,4], 火焰中产生氧化铜可以发出绿色光。绿色出现在火焰外圈的氧化层内, 尤其是出现在大量氢或有机物质的地方, 其绿色光带系中波长为 549, 540, 527 nm 光带最强, 同时在温度特别高的情况下还伴有铜原子谱线。因此, 选用氧化铜作染焰剂是较佳的选择之一。

2.2 氧化剂的选择

铜焰对钠杂质比较敏感, 含 1/500 钠就足以使火焰变成浊黄色^[2]; 钾在火焰中呈现紫色, 会对绿色产生影响; 锶火焰中呈现红色, 也对绿色有很强的影响; 钡盐燃烧后产生有毒物质; 经初步实验, 氧化铁和四氧化三铁使药剂的燃烧不容易进行; 因此可采用氧化铜和硝酸铵作为氧化剂。

氧化铜可以促进有机物的燃烧, 减少烟的生成^[5]。虽然氧化铜的放氧能力不是很强, 但考虑到染焰剂是使用氧化铜, 因此氧化剂也选用氧化铜, 其它氧化剂作为第二氧化剂加入。

2.3 可燃物的选择

可燃物的燃烧热对于控制烟火药燃烧温度有重要作用。最理想的燃料应对火焰不产生附加颜色, 但实际上这种燃料是没有的, 因此必须选用对火焰颜色干扰尽可能小的燃料。金属粉是常用的烟火药可燃物, 它们往往具有燃烧热高、发火点低的特点。但是金属可燃物燃烧过程中经常产生大量的可吸入颗粒物, 对

收稿日期: 2004-05-09; 修回日期: 2004-08-02

作者简介: 唐桂林 (1978 -), 男, 硕士, 研究方向为材料化学。
e-mail: tangguilin78@sina.com

于环境有较大的影响。最后实验过程中选择了木炭、硝化纤维素、六次甲基四胺、蔗糖、乳糖、淀粉中的某两种配合使用。

3 结果与讨论

经过初步实验,设计了一组配方,测试结果见表1。

表1 色焰剂配方及实验测试结果
Table 1 Compositions and test results

sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CuO/g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	4.0	6.0	5.0	5.0	5
A/g	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
B/g	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
NH ₄ NO ₃ /g	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	2.0	4.0
temperature/K	-	1148	1123	1060	1053	-	1060	1043	1058	1143	1143	-
permeation percent /%	-	44.5	70.3	73.8	77.3	89.6	69.3	73.3	86.4	78.4	74.7	58.8
color purity/%	-	70	78	81	82	83	59	68	73	79	75	74

注: (1) A, B 为有机可燃物; (2) 表中“-”表示未燃烧; (3) 燃烧温度使用热电偶测定; (4) 透过率采用自制的烟箱测定, 产生的烟量越少则透过率就越高; (5) 色纯度采用北京师范大学光电仪器厂生产的 OPT-2000 型光谱辐射计测定; 相同条件下传统绿色火焰剂^[6] (配方: 硝酸钡 68%, 酚醛树脂 6%, 六氯代苯 16%, 镁铝合金粉 10%) 的色纯度为 65%。

3.1 可燃物 B 含量的影响

由表1的1[#]~6[#]配方可以看出: 随着B含量的增加燃烧温度有所降低; 色纯度增加; 透过率增加, 即色焰剂燃烧产生的烟减少。随着可燃物B含量的增加, 燃烧温度降低, 有利于氧化铜的分子辐射, 因此色纯度增加。燃烧温度降低, 燃速减慢, 使得单位时间内燃烧产生的烟量减少。

3.2 氧化铜含量的影响

由表1中的7[#]、8[#]、5[#]、9[#]配方可以看出: 氧化铜的含量对燃烧温度的影响不是很大, 但对色纯度的影响较大。随着氧化铜的增加, 色纯度开始增加, 后来减少, 在5g的时候最高。分析其原因, 认为氧化铜含量在3~5g阶段, 色纯度增加是因为氧化铜的增加使得火焰中氧化铜的含量增加, 辐射增强, 色纯度增加。在后阶段, 氧化铜的增多, 可燃物含量降低。可燃物燃烧产生的气体量减少, 导致燃速快速减低, 气体产物不能有效地将氧化铜带入火焰中, 使其分子辐射减低, 色纯度也就相应地降低。

3.3 第二氧化剂 NH₄NO₃ 的影响

从表1中的5[#]、10[#]~12[#]配方可知: 随着NH₄NO₃的加入, 燃烧温度有所改变; 但色纯度明显降低。

3.4 环保性能

从色纯度和发烟量两个方面综合考虑, 认为5[#]配方是环保型绿色火焰药剂的最佳配方。因此, 请国家环境分析测试中心对相同质量的5[#]配方和传统绿色火焰剂进行了环保性能测试, 测试结果见表2。

表2 国家环境分析测试中心测试结果

Table 2 Test results from National Research Center for analysis and measurement

item	5 [#]	classical
NO ₂ /mg · m ⁻³	0.055	0.401
CO/mg · m ⁻³	2.19	4.36
CO ₂ /mg · m ⁻³	2550	1740
PM ₁₀ /mg · m ⁻³	0.326	14.3
permeation percent / %	77.3	27.6

由表2可以看出, 传统绿色色焰剂燃烧产生的有害气体和可吸入颗粒物分别是本文所设计的绿色色焰剂的7.3倍、2.0倍、43.9倍。本实验所设计的色焰剂燃烧产生的NO₂和CO小于环境空气质量标准GB3095-1996规定的二级标准0.08mg · m⁻³和4mg · m⁻³, 而传统绿色色焰剂都超标; CO₂略高于传统色焰剂, 也略高于室内空气质量标准GB/T18883-2002规定的2000mg · m⁻³。PM₁₀也比室内空气质量标准GB/T18883-2002规定的0.15mg · m⁻³略高, 但是与传统绿色色焰剂相比, 有明显的降低。由此可以证明所设计的绿色色焰剂比传统绿色色焰剂具有更好的环保性能。

测定结果浓度较大的主要原因是为了减小测定误差, 选择的测试空间较小(33.86m³), 而且用量较大。如果在空间较大的体育馆, 测试的结果就会满足室内空气质量标准。

4 结论

本课题研制出新的绿色染焰剂,采用氧化铜作染焰剂和氧化剂,两种有机物作可燃物,其质量比为 5:1.8:2。该色焰剂消除了传统绿色色焰剂带来的重金属钡盐污染;色纯度提高 17% (传统绿色色焰剂为 65%,本文设计的色焰剂为 82%);发烟量和有害气体 (NO₂、CO) 以及可吸入颗粒物 (PM₁₀) 都明显降低,体现了较好的环保性能。

利用有机物作为可燃物减少了金属燃烧带来的可吸入颗粒物,这也为今后环保型烟火药剂的研究提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 刘德辉. 化学危险品最新实用手册[M]. 北京:中国物资出版社,1995.
LIU De-hui. A new practical handbook of hazardous chemicals[M]. Beijing:National Material Press, 1995.
- [2] 希洛夫著,马永利译. 烟火药火焰的发光[M]. 北京:国防工业出版社,1959.

- Shlov. Translation by Ma Y L. Pyrotechnics fiery radiation[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1959.
- [3] 原子发射光谱图编制小组. 元素发射光谱图[M]. 北京:原子能出版社,1976.
The publish group of atom emission spectra. Element emission spectra [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1976.
- [4] Pearse R W B, Gaydon A G. The identification of molecular spectra[M]. New York: Halsted Press, 1976.
- [5] 李斌,王建祺,丁养兵. CuO 对硬质 PVC 热解、阻燃和抑烟的锥形量热仪研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999(5):124-127.
LI Bin, WANG Jian-qi, DING Yang-bing. Investigation of thermal degradation, flame retardance and smoke suppression of rigid PVC by using cone calorimeter[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1999, 5:124-127.
- [6] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997.
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Pyrotechnics [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.

Study on Environmental Friendly Composition for Green Flare

TANG Gui-lin^{1,2}, DU Zhi-ming¹, ZHAO Jia-yu¹, SONG Zhi-min¹, LI Min¹

- (1. State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300381, China)

Abstract: In order to eliminate pollution caused by the barium oxide and decrease the inhalable particulates, a new green flare composition was obtained by using copper oxide as oxidant and color substance, two kinds of organisms A, B as combustible. The proportion of ingredients CuO, A and B is 5: 1.8: 2 by weight. The color purity and the permeation percent are respectively higher 17% and 50% than that of traditional green flare composition under the same conditions, but the amounts of nitrogen dioxide and carbon monoxide and inhalable particulates decreased by 14%, 50% and 2%. And the impacts of the content of copper oxide and two combustibles on the color purity and the smoke are studied. Results show that the pollution caused by barium salt can be eliminated using copper oxide as color substance; inhalable particulates can be decreased using organic substance as combustible.

Key words: environmental chemistry; green flare composition; copper oxide; inhalable particulates