

文章编号: 1006-9941(2011)02-0176-04

# 一种烟花用微烟发射药的设计及其性能

刘国生<sup>1</sup>, 关华<sup>1</sup>, 宋东明<sup>1</sup>, 刘代雨<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 山东省邹城第四中学, 山东 邹城 273500)

**摘要:** 烟花用发射药主要是黑火药, 黑火药燃烧过程中产生大量烟雾, 严重影响烟花的观赏效果, 造成环境污染。为解决烟花发射过程中产生烟雾量大的问题, 设计了一种新型微烟发射药, 其各组分配比为: NC 77%,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  13%, 端羟基聚丁二烯 (HTPB) 5% 和钝感剂 5%, 对微烟发射药和黑火药的点火与做功能力、烟雾性能及机械感度进行了对比测试。结果表明: 微烟发射药产生的烟雾量较黑火药降低 79.5%; 微烟发射药的点火延迟时间为 72.7 ms, 压力冲量为 320.0 MPa·ms, 点火性能较黑火药有所改善, 做功能力增强 28%; 机械感度符合要求。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 微烟; 发射药; 配方设计; 性能测试

**中图分类号:** TJ55; TQ567.9; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.012

## 1 引言

黑火药是烟花行业长期使用的一种发射药, 它具有制作工艺简单、点燃与引燃性能优良、发射力强等优点<sup>[1]</sup>, 但其燃烧产物除含有二氧化硫、氮氧化物等吸湿性有毒气体外, 还含有氧化钾、硫化钾等吸湿性固体颗粒物, 使烟花在发射过程中产生大量烟雾, 影响烟花的观赏效果。为了减少烟花发射过程中产生的烟雾, 国内外学者开展了大量研究工作<sup>[2-4]</sup>, 其中, 使用军用退役火药粉、氧化剂和可燃剂组成的发射药产生的烟雾量较黑火药少, 具有较好的微烟性能, 但由于烟花发射管不能提供一定气密性的燃烧室, 使其燃烧速度变慢, 导致了点火效果较差、发射高度一致性差等缺陷<sup>[5]</sup>。针对以上问题, 本实验研制了一种具有微烟性能的发射药, 并对其主要性能进行了测试研究, 为烟花用发射药的微烟化技术实现奠定基础。

## 2 实验部分

### 2.1 微烟发射药配方

在微烟发射药的配方设计时, 综合考虑了以下几

收稿日期: 2010-06-07; 修回日期: 2010-08-13

基金项目: 国家科技支撑项目 (2008BAK40B03)

作者简介: 刘国生 (1985-), 男, 博士研究生, 主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: lgsh1985@126.com

通讯联系人: 关华 (1965-), 女 (满族), 教授, 主要从事军事化学与烟火技术研究。

点: (1) 使用如单基火药粉等成本低廉的微烟药剂作为可燃剂; (2) 在配方中加入含羟基、羰基、胺基等基团的低温材料作为消烟剂; (3) 加入钝感剂, 降低发射药的机械感度。

因此, 实验首先以硝化棉 (NC) 为可燃剂, 高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ )、高氯酸铵 ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) 及重铬酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 作为氧化剂, 对微烟发射药配方进行设计。经过大量实验, 得到微烟发射药的优化配方, 配方组成见表 1。

表 1 微烟发射药配方

Table 1 Composition of smokeless propellants %				
No.	NC	$\text{KMnO}_4$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1	90	10	-	-
2	85	-	15	-
3	85	-	-	15

### 2.2 测试装置及仪器

发射药点火与做功能力测试: 密闭爆发器, 50 mL; 瞬态压力测试仪, 美国 PCB 公司; M102A07 地隔离高灵敏度 ICP 压力传感器, 灵敏度 0.1439 mV/MPa。

烟雾性能测试: 透明烟雾箱 (尺寸: 68.5 cm × 43.5 cm × 48.2 cm, 光程: 0.435 m); 光源 200 W 白炽灯; 上海嘉定学联仪表厂, ZDS-10 型照度计,  $P \leq 45$  mW。

### 2.3 测试及计算方法

发射药点火与做功能力测试: 将 0.1 g 发射药包在普通电点火头上, 放入密闭爆发器内测试, 由压力测试装

置测出  $p-t$  曲线,得出发射药至最大压力的时间( $t_m$ )、点火延迟时间( $t_{ig}$ )、最大压力值( $p_m$ )和压力冲量( $I$ )。

烟雾性能测试及微烟性计算:发射药的微烟性用相对黑火药烟雾透过率的降低率表示,烟雾透过率测试时将白炽灯和照度计分别固定在烟雾箱同一轴线的两侧,将 1 g 发射药放置在烟雾箱内,记录烟雾箱内发射药点燃前后照度计采集的照度值,直至读数稳定。根据发射药燃烧前后光源照度变化,计算烟雾透过率,并根据式(1)计算微烟发射药烟雾透过率降低率( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\alpha = 1 - T \quad (2)$$

式中, $\eta$  为烟雾浓度变化百分比,%;  $\alpha_1$  为微烟发射药的烟雾遮蔽率,%;  $\alpha_0$  为黑火药的烟雾遮蔽率,%;  $T$  为烟雾透过率,%。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 氧化剂对微烟发射药烟雾性能的影响

利用透明烟雾箱对表 1 中微烟发射药配方和黑火药进行燃烧烟雾性能测试,结果见表 2,表中 4<sup>#</sup> 为黑火药(本文涉及黑火药的配方为  $\text{KNO}_3$ : S: C = 75: 10: 15)。

表 2 微烟发射药与黑火药燃烧烟雾测试结果

Table 2 Smoke volume of smokeless propellant and black powder

No.	light intensity /lx							120 s smoke transmission /%	$\eta$ /%
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s	100 s	120 s		
1	435	423	420	415	412	408	406	93.3	81.3
2	450	435	433	426	424	419	421	93.5	81.9
3	384	361	358	360	360	360	351	91.4	76.0
4	415	300	323	285	277	286	284	64.1	0

由表 2 结果知,微烟发射药与黑火药的 120 s 烟雾透过率分别为  $T_1 = 93.3\%$ 、 $T_2 = 93.5\%$ 、 $T_3 = 91.4\%$  和  $T_4 = 64.1\%$ ,相对于黑火药,三种微烟发射药的烟雾浓度分别降低  $\eta_1 = 81.3\%$ 、 $\eta_2 = 81.9\%$  和  $\eta_3 = 76.0\%$ ,下降幅度较大。这是因为 NC 是微烟发射药配方的主要成分,其燃烧产生的固体残渣很少,生成不易吸湿的气体化合物,使烟雾浓度大幅降低。另外,在以  $\text{KMnO}_4$  作为氧化剂时,由于其在配方中的含量较小(10%),生成少量的固体残渣,且残渣不易吸湿成烟,故 1<sup>#</sup> 微烟发射药燃烧产生的烟雾浓度降幅较大;以  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  作为氧化剂时,其燃烧生成不易吸湿的气体化合物,且不产生固体残渣,因此 2<sup>#</sup> 微烟发射

药的燃烧烟雾浓度降幅最大;  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作为氧化剂时,由于其在配方中含量相对较高(较 1<sup>#</sup>),且燃烧后产生氧化铬少量成烟,使得 3<sup>#</sup> 微烟发射药的燃烧烟雾浓度较 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 微烟发射药略有增加。

#### 3.2 氧化剂对微烟发射药点火与做功能力的影响

发射药的点火与做功能力是衡量发射药性能的重要指标。以普通电点火头为发火元件,对微烟发射药与黑火药的点火与做功能力进行了对比试验,得出  $p-t$  曲线,如图 1 所示,表 3 为点火与做功能力测试结果。

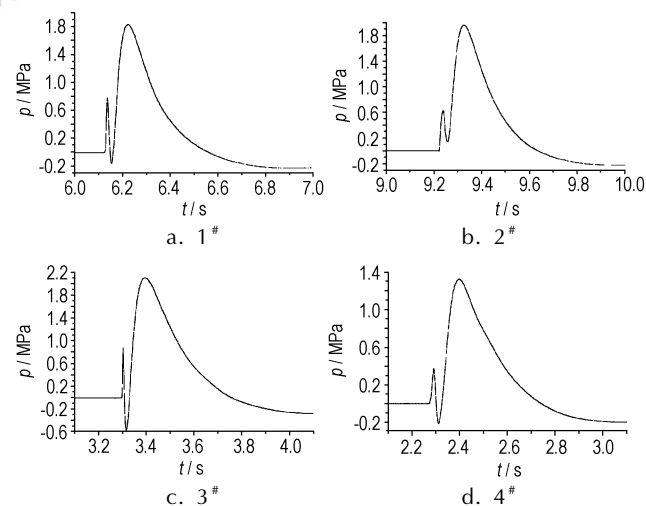


图 1 微烟发射药与黑火药的  $p-t$  曲线

Fig. 1  $p-t$  curves of smokeless propellant and black powder

表 3 微烟发射药与黑火药密闭爆发器测试结果

Table 3 Performance closed bomb test results of smokeless propellant and black powder

No.	$t_{ig}$ /ms	$t_m$ /ms	$p_m$ /MPa	$I$ /MPa·ms
1	74.3	99	1.831	306.6
2	70.5	94	1.958	329.3
3	72.7	97	2.097	397.6
4	93.8	125	1.321	250.4

Note:  $t_{ig}$  is ignition delay time,  $t_m$  is maximum  $t_{ig}$ ,  $p_m$  is maximum pressure,  $I$  is impulse.

由图 1 可看出,在电点火头触发后,微烟发射药与黑火药经过一段时间的压力上升后达到最大值,然后逐渐下降,三种微烟发射药的最大压力值较黑火药均有所增大,这是由于以 NC 为可燃剂的微烟发射药其火药力和爆热均优于黑火药,且其产气量也较大所致。另外还可看出,在  $p-t$  曲线的压力上升初期有一个压力反复变化(突然下降又上升)的过程,这是由于电点火头的点火能量与发射药的点火能量不匹配造成的,电点火头作用以后,发射药不能被立即点燃,各微烟发射药的点火能

量不同,因此在经一定时间后的能量传递后被点燃。

点火延迟时间是指从输入电压信号到出现第一个火焰的时间间隔,工程上通常规定为压力达到最大压力的75%所需的时间。由表3结果知,微烟发射药与黑火药的点火延迟时间分别为  $t_{ig1} = 74.3 \text{ ms}$ 、 $t_{ig2} = 70.5 \text{ ms}$ 、 $t_{ig3} = 72.7 \text{ ms}$  和  $t_{ig4} = 93.8 \text{ ms}$ ,可见,三种微烟发射药配方的点火性能较黑火药均有所改善,其中2<sup>#</sup>微烟发射药的点火延迟时间最短,点火性能较好。发射药的点火延迟时间越短,其反应速度越快,在烟花发射过程中,发射药是封装在非密闭发射管内的,因此反应速度较快的发射药可在较短时间内产气达到最大压力,保证气体的做功效率,有利于提升发射药的发射能力。

压力冲量可以衡量发射药的做功能力。由表3还可看出,微烟发射药与黑火药的的压力冲量分别为  $I_1 = 306.6 \text{ MPa} \cdot \text{ms}$ 、 $I_2 = 329.3 \text{ MPa} \cdot \text{ms}$ 、 $I_3 = 397.6 \text{ MPa} \cdot \text{ms}$ 、 $I_4 = 250.4 \text{ MPa} \cdot \text{ms}$ ,三种微烟发射药的做功能力较黑火药有所增强,其中2<sup>#</sup>与3<sup>#</sup>微烟发射药的做功能力较强。

NC的爆点(180~185℃)较低,在电点火头作用下,NC首先被点燃并产生高温气体,高温燃气一部分用于自身加热,另一部分使氧化剂的温度迅速升高,使得NC与氧化剂发生激烈的氧化还原反应。在三种氧化剂中,由于 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 表面吸附的 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HClO}_4$ 气体易发生解吸<sup>[6]</sup>, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的分解温度较低,因此二者反应相对较容易,点火性能较好,做功能力也较强。黑火药的热分解则需经过硫磺、硝酸钾的相变与熔化,木炭与熔融态硝酸钾、硫磺的化学反应等步骤<sup>[7]</sup>,其发火点在300℃左右,且产气量较少,所以点火性能较差,做功能力也较弱。

### 3.3 微烟发射药最终配方确定

由以上实验结果知,以 $\text{KMnO}_4$ 为氧化剂的1<sup>#</sup>微烟发射药,其微烟性能以及点火与做功能力相对较弱,另外由于氧化剂含量相对较小,在混药和造粒时易发生混药与造粒不均的现象;以 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂的2<sup>#</sup>微烟发射药,点火与做功能力较强,但其微烟性能较差,且燃烧产物中含有有毒性固体残渣;以 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 为氧化剂的3<sup>#</sup>微烟发射药,微烟与点火性能最好,做功能力也较强。综上所述,实验最终选取NC作为微烟发射药的可燃剂, $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 为氧化剂,并在此基础上添加少量粘合剂与钝感剂。因此,微烟发射药的最终配方确定为:NC 77%, $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  13%,端羟基聚丁二烯(HTPB)5%和钝感剂5%。

## 4 微烟发射药性能测试

### 4.1 微烟发射药烟雾浓度测试

对微烟发射药最终配方进行燃烧烟雾性能测试,表4为测试结果。

由表4结果知,微烟发射药与黑火药燃烧120s后的烟雾透过率分别为92.6%和64.1%,微烟发射药产生的烟雾浓度相对于黑火药下降79.5%,降幅很大。这是由于微烟发射药配方中NC与 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 为主要成分,其燃烧产生不易吸湿的气体化合物,基本不产生固体残渣;另外加入HTPB作为粘合剂,这种高分子材料可在高温下成熔融状态,大分子之间发生聚合反应,形成长链聚合物,浮于药物表面,宽肩阻碍效果显著<sup>[8-9]</sup>,能起到减少粉尘的喷发,减小烟雾的效果。

表4 微烟发射药最终配方与黑火药燃烧烟雾测试结果

Table 4 Smoke volume of the final compositions of smokeless propellant and black powder

sample	light intensity / lx							120 s smoke transmission / %	$\eta$ / %
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s	100 s	120 s		
smokeless propellant	448	430	426	424	419	416	415	92.6	79.5
black powder	415	300	323	285	277	286	284	64.1	0

### 4.2 微烟发射药点火与做功能力测试

对微烟发射药最终配方进行点火与做功能力的测试,其 $p-t$ 曲线如图2所示。由图2的结果进一步计算可知,微烟发射药最终配方的点火延迟时间和压力冲量分别为  $t_{ig} = 72.7 \text{ ms}$  和  $I = 320.0 \text{ MPa} \cdot \text{ms}$ ;与表3中2<sup>#</sup>发射药相比,微烟发射药最终配方的点火与做功能力略有减弱,这是由于加入钝感剂后,由于钝感剂的热容较大、导热系数小,致使其吸收了热点处的部分热量,并阻碍了已形成的热点在晶粒间快速传播造成的<sup>[10]</sup>,但与黑火药相比,其点火延迟时间仍较短,点火性能较好;做功能力较黑火药增强28%。

### 4.3 微烟发射药机械感度测试

参照GJB5383.2对微烟发射药最终配方的撞击感度进行了测试,测试条件:10kg落锤,落高25cm,装药量50mg;参照GJB5383.4对微烟发射药最终配方的摩擦感度进行了测试,测试条件为:装药量20mg。测试结果见表5。由表5结果知,同样测试条件下,微烟发射药与黑火药的撞击感度分别为4%和96%,摩擦感度为48.3%和26.7%,相对于黑火药,

微烟发射药的撞击感度明显下降,摩擦感度也较低,符合烟花用发射药对机械感度的要求。

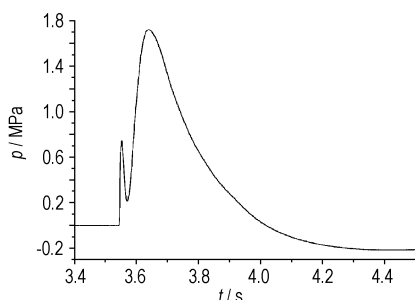


图2 微烟发射药最终配方的  $p-t$  曲线

Fig. 2  $p-t$  curve of final composition of smokeless propellant

表5 微烟发射药与黑火药机械感度

Table 5 Mechanical sensitivities of smokeless propellant and black powder %

sample	impact sensitivity	friction sensitivity
smokeless propellant	4	48.3
black powder	96	26.7

## 5 结论

通过配方的设计与优化,得到微烟发射药的最终配方为:NC 77%,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  13%, HTPB 5%, 钝感剂 5%。微烟发射药具有如下性质:(1)燃烧产生的烟雾浓度较黑火药降低 79.5%,微烟性能良好;(2)点火与做功能力较黑火药有所改善,其中做功能力增强 28%;(3)撞击感度为 4%,摩擦感度为 48.3%,机械感度符合要求。

致谢:在实验中得到了王俊、魏峰和乔立等教研室同学的大力帮助,在此表示感谢。

## Formula and Performance of a Smokeless Propellant Used in Fireworks

LIU Guo-sheng<sup>1</sup>, GUAN Hua<sup>1</sup>, SONG Dong-ming<sup>1</sup>, LIU Dai-yu<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. Zoucheng Fourth Middle School in Shandong Province, Zoucheng 273500, China)

**Abstract:** Black powder is usually used as propellant in fireworks industry. To solve problem of the huge smoke produced in fireworks, a new smokeless propellant was designed with the formula of: NC 77%,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  13%, HTPB 5% and deterrent material 5%. Its ignition and working capacity, smoke performance and mechanical sensitivity of smokeless propellant were tested and compared with that of black powder. Results show that the smoke volume of smokeless propellant decreases by 79.5% compared to black powder. The ignition has been delay time and pressure impulse of smokeless propellant are 72.7 ms and 320.0 MPa · ms, which indicates the ignition performance has been improved. The working capacity is increased by 28% compared with black powder. The mechanical sensitivity meet the requirements of propellant used in fireworks.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; smokeless; propellant; formula design; performance test

**CLC number:** TJ55; TQ567.9; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.012

## 参考文献:

- [1] 晋东. 黑火药[M]. 北京: 国防工业出版社, 1978.  
JIN Dong. Black powder[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1978.
- [2] 刘亚利, 吴美芝. 国内外花炮技术和相关技术现状及发展趋势分析[J]. 火工品, 2000, (3): 54-56.  
LIU Ya-li, WU Mei-zhi. Development trend of the technologies of national and international fireworks and firecrackers[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2000, (3): 54-56.
- [3] Hersh, Stuart. Smokeless igniter. USP4988286[P], 1991.
- [4] Ronald R. Walker, Columbus, MT, Russell R. Nickel, Columbus, MT. Method and apparatus for smokeless pyrotechnic display. United States Patent 20040159259A1[P], 2004.
- [5] 王泽山. 废弃火炸药的处理与再利用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 87-107.  
WANG Ze-shan. Treatment and reclamation of waste propellants and explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 87-107.
- [6] 樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 等. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究[J]. 化学学报, 2009, 67(1): 39-44.  
FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, FU Xiao-long, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(1): 39-44.
- [7] 任慧, 崔庆忠, 焦清介. 黑火药的热分解过程与反应动力学参数研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 29-32.  
REN Hui, CUI Qing-zhong, JIAO Qing-ji. Thermal decomposition and kinetic parameters of black powder reaction[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 29-32.
- [8] 王泽山, 欧育湘, 任务. 火炸药科学技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002: 157-186.  
WANG Ze-shan, OU Yu-xiang, REN Wu. science and Technology of Explosives and Propellants[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002: 157-186.
- [9] 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. Principle of pyrotechnics[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [10] 松全才, 杨崇惠, 等. 炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.  
SONG Quan-cai, YANG Chong-hui, et al. Explosive theory[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1997.