

文章编号: 1006-9941(2018)05-0432-04

## 六种蓝光烟火药的热力学研究

霸书红, 蒋大千, 王树涛

(沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 为了比较不同蓝光烟火药的发光效果和探讨配方优化设计的新方法, 利用 REAL 热力学计算程序对六种蓝光烟火药进行了热力学研究, 建立了蓝光烟火药燃烧反应焓与火焰温度和辐射光子数之间的关系, 根据计算得到的燃烧火焰温度和辐射蓝光的光子数, 优选了蓝光烟火药配方及配比。结果表明, 六种不同蓝光烟火药的燃烧温度为 1651~2880 K, 这与利用 NASA-CEA 程序的计算结果一致, 在最大波长处辐射的光子数为  $0.02011 \sim 0.0435 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 且产生蓝色火焰的主要辐射体为 CuCl。借助蓝光烟火药的燃烧反应焓、火焰温度和辐射光子数之间的函数关系式, 计算得出含  $\text{KClO}_3$ 、 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  和 S 的蓝光烟火药燃烧温度为 1651 K, 辐射光子数为  $0.0435 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 在六种配方中其蓝光辐射效果最好, 该配方的最佳配比为  $\text{KClO}_3/2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{S}=63/19/18$ , 为其它火焰烟火剂的设计和 optimization 提供了一种新的方法。

**关键词:** 烟火药; 蓝光; 辐射体; 热力学参数

中图分类号: TJ55; TJ411.7

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.010

### 1 引言

色光烟火药一般是由氧化剂、可燃剂、粘合剂以及染焰剂组成<sup>[1]</sup>。目前国内外色光烟火药配方研究很多<sup>[2-6]</sup>, 但这些配方都是建立在经验传承和实验基础之上, 缺乏相应的理论指导, 这大大阻碍了烟火学的发展。尼古拉耶夫<sup>[7]</sup>指出烟火药燃烧发出蓝光是因为配方中加入了产生氯离子的含氯载体, 如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。拜尤<sup>[8]</sup>、清水武夫<sup>[9]</sup>、斯特曼<sup>[10]</sup>和派瑞坤尼尔<sup>[11]</sup>等均研究得出含铜烟火药的蓝色火焰是由 CuCl 谱带产生, 蓝光辐射体 CuCl 在 1660~2500 K 蓝光较强, 超过 2500 K, 由于 CuCl 热分解使蓝光大大减弱。盖都等<sup>[12]</sup>研究 CuCl、 $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ 、 $\text{Cu}_5\text{Cl}_5$  解离的质量光谱时, 在 550~700 K 加热过程中, 发现了 CuCl 蒸汽光谱, 同时也观察到  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ 、 $\text{Cu}_5\text{Cl}_5$  蒸汽光谱。多拉塔尔<sup>[13]</sup>却认为蓝光真正辐射体是  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ , 而不是 CuCl。为了确定主要蓝光辐射体, 建立蓝光烟火药燃烧反应焓、火焰温度和辐射光子数之间的关系, 本研究利用 REAL 热力学程序对六种蓝光烟火药的热

力学参数和燃烧平衡产物进行计算, 基于燃烧温度和辐射光子数优化烟火药配方, 以期建立蓝光烟火药优化设计的新方法。这有助于更加深入地研究蓝光辐射机理, 也为其它色光烟火药的配方设计和 optimization 提供理论参考。

### 2 蓝光烟火药配方的选择

选取了六种蓝光烟火药为研究对象, 各种配方的组成、配比以及原材料的分子式和生成焓见表 1。

### 3 蓝光烟火药的热力学计算

#### 3.1 REAL 计算程序

利用 REAL 程序进行蓝光烟火药热力学参数的计算, 首先要求给定热力学平衡状态, 即焓和压力 ( $HP$ )、温度与压力 ( $TP$ )、熵和压力 ( $SP$ )、温度和体积 ( $TV$ )、内能和体积 ( $UV$ ) 或熵和体积 ( $SV$ )<sup>[14]</sup>, 然后根据实际问题输入所需参数, 如反应物名称、百分含量、初始温度和压力等, 程序自动计算非线性方程组, 进而得出满足精度要求的各变量计算结果。本研究假定蓝光烟火药为恒压绝热燃烧, 初始条件  $p=0.1 \text{ MPa}$ ,  $H=0$ , 选择维里状态方程<sup>[15]</sup>进行计算。

#### 3.2 六种蓝光烟火药的热力学参数计算

利用 REAL 程序计算了六种蓝光烟火药的热力学参数, 结果见表 2。

收稿日期: 2017-09-29; 修回日期: 2018-01-19

基金项目: 辽宁省兵器科学与技术重点实验室开放基金 (4771004kfs04)

作者简介: 霸书红 (1970-), 男, 博士, 副教授, 从事新型含能材料及光电对抗效应研究。e-mail: shuhongba@163.com

表 1 六种蓝光烟火药的配方、组成及其生成焓

Table 1 The formulations, components and their enthalpies of formation of six blue light pyrotechnic compositions

component	chemical formula	$\Delta H_f$ /kJ · kg <sup>-1</sup>	formulations					
			1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
ammonium perchlorate	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-2521.00			74.2		70	70
copper	Cu	0			11.1	15		
copper( II ) carbonate, basic ( azurite )	2CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	-5014.97	19	5				
copper( II ) carbonate, basic ( malachite )	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	-4828.05						5
copper( I ) chloride	CuCl	-1571.72		10				10
dextrin	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-5854.32						5
hexamethylene tetramine	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	895.40						15
magnesium	Mg	0						15
paraffin wax	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	-2420.40			3.7			
polyvinyl chloride	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) <sub>n</sub>	-1505.60					17	
potassium chlorate	KClO <sub>3</sub>	-3192.20	63	65				
potassium perchlorate	KClO <sub>4</sub>	-3121.70					68	
shellac	C <sub>6</sub> H <sub>9.6</sub> O <sub>1.6</sub>	-4104.48		3				10
starch	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-5854.32					5	
stearic acid ( stearin )	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	-3335.90			11.1			
sulfurs	S	0	18	17				

表 2 六种蓝光烟火药热力学参数的 REAL 计算结果

Table 2 Calculation results of the thermodynamic parameters of six blue light pyrotechnic compositions by REAL program

formulations	T/K		H /kJ · kg <sup>-1</sup>	S /kJ · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	U /kJ · kg <sup>-1</sup>	V <sub>g</sub> /m <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup>
	REAL	NASA-CEA				
1	1651	1661	-2964	4.51091	-3072	1.66195
2	1939	1898	-2605	5.19186	-2856	2.50079
3	2256	2253	-2328	10.75351	-3069	7.41227
4	2381	2372	-2544	6.49406	-2954	4.09796
5	2503	2499	-2077	10.65141	-2867	7.89022
6	2880	2888	-2416	9.93241	-3190	7.73608

Note: T is the combustion temperature; H is the enthalpy of reaction; S is the entropy of reaction; U is the thermodynamic energy; V<sub>g</sub> is the volume of gas product.

由表 2 可得,六种蓝光烟火药的燃烧火焰温度为 1651~2880K,这与利用 NASA-CEA 热力学计算程序计算的结果<sup>[10]</sup>一致,说明利用 REAL 程序进行蓝光烟火药热力学研究是可行的。根据  $G = H - TS$  可计算得到各种烟火药燃烧反应的吉布斯函数值 G 分别为 -10411.5, -12672.0, -26587.9, -18006.4, -28737.5, -31021.3 kJ · kg<sup>-1</sup>,由此可见,以高氯酸铵为氧化剂的蓝光烟火药(配方 6)反应温度较高,反应能力较强,但能否产生色纯度高的蓝光,还需要进一步确定燃烧产物中蓝光辐射体的含量及辐射出的蓝光光子数。

### 3.3 燃烧反应焓与燃烧温度和辐射光子数的相关性

根据热力学第一定律<sup>[15]</sup>,可得

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W - W' \quad (1)$$

蓝光烟火药燃烧反应是在恒压条件下进行的,因

此得到式(2):

$$W = P(V_2 - V_1) \quad (2)$$

将式(2)代入式(1),得到:

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q - W' \quad (3)$$

结合焓的定义  $H = U + PV$ ,可得:

$$\Delta H = Q - W' \quad (4)$$

由于燃烧反应可近似按绝热反应处理,因而  $Q = 0$ ,可得:

$$\Delta H = -W' \quad (5)$$

光是一种非体积功,非体积功的大小也就是光子的能量<sup>[16]</sup>。假设烟火药燃烧时,蓝光辐射体在最大波长处辐射出  $n$ mol 光子,那么所做非体积功为

$$W' = nE_m = nNhc/\lambda_m = 0.1196n/\lambda_m \quad (6)$$

式中,  $E_m$  为摩尔光子能量, J · mol<sup>-1</sup>; N 为阿伏加德罗

常数,  $6.02 \times 10^{23}$ ;  $h$  为普朗克常数,  $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $c$  为光速;  $\lambda_m$  为最大波长,  $\text{m}$ 。

将式(6)代入式(5), 得

$$\Delta H = -0.1196n/\lambda_m \quad (7)$$

而  $\lambda_m T = b$ ,  $b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ , 可以得出蓝光烟火药燃烧时, 燃烧反应焓与火焰温度以及辐射体在最大波长处辐射的光子数关系为

$$\Delta H = -41.2698nT \quad (8)$$

利用式(8)和表2中相关数据, 可计算出六种蓝光烟火药燃烧时在最大波长处辐射的光子数, 结果见表3。

由表3可得, 六种蓝光烟火药燃烧时, 配方1的燃烧温度为1651 K, 发出的光子数最多, 其蓝光辐射效果最好, 故该配方属于产生蓝光的最优配方。据此也可进行其它色光烟火药的配方设计和优化。

表4 六种蓝光烟火药的气相平衡产物

Table 4 The gas phase equilibrium products of six blue light pyrotechnic compositions

formulations	CuCl	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	CuO	CuOH	Cu	Cl
1 <sup>#</sup>	0.032837	0.013119	<0.000005	<0.000005	0.000019	0.000184
2 <sup>#</sup>	0.066912	0.000360	0.000028	0.000047	0.001519	0.000330
3 <sup>#</sup>	0.125318	<0.000005	0.000007	0.00008	0.026585	0.002449
4 <sup>#</sup>	0.170213	0.000012	0.000404	0.000401	0.028411	0.004686
5 <sup>#</sup>	0.068495	0.000296	0.000031	0.000091	0.019364	0.012957
6 <sup>#</sup>	0.015658	<0.000005	0.000125	0.000095	0.018171	0.029279

由表4可见, 蓝光辐射效果较好的烟火药气相燃烧产物中, CuCl的含量比其它含铜化合物大很多, 所以, 产生蓝光的辐射体主要是CuCl。

### 3.5 蓝光烟火药配方1的配比优化

蓝光烟火药配方1中, KClO<sub>3</sub>为氧化物, S为可燃物和粘合剂, 2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>为染焰剂。利用REAL程序对配方1的配比进行优化。希望燃烧过程中得到较多的蓝光辐射体CuCl, 所以在固定硫含量为18%的基础上, 改变KClO<sub>3</sub>与2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>的含量, 计算得出燃烧温度和CuCl含量的结果见表5。

表5 蓝光烟火药配方1的燃烧温度和CuCl含量

Table 5 The combustion temperature and CuCl content for formulation No. 1 of blue light pyrotechnic compositions

formulations	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	KClO <sub>3</sub>	T /K	CuCl /mol·kg <sup>-1</sup>
1-1	13	69	1591	0.019636
1-2	15	67	1609	0.023445
1-3	17	65	1630	0.027804
1-4	19	63	1651	0.032837
1-5	21	61	1647	0.031887
1-6	23	59	1642	0.030804

表3 六种蓝光烟火药燃烧时发出的光子数

Table 3 The photon numbers emitted by the combustion of six blue light pyrotechnic compositions

formulations	T/K	H/kJ·kg <sup>-1</sup>	n/mol·kg <sup>-1</sup>
1	1651	-2964	0.0435
2	1939	-2605	0.03255
3	2256	-2328	0.025
4	2381	-2544	0.02589
5	2503	-2077	0.02011
6	2880	-2416	0.02033

Note:  $T$  is the combustion temperature;  $H$  is the enthalpy of reaction;  $n$  is the photon number.

### 3.4 六种蓝光烟火药的气相平衡产物

燃烧平衡时, 六种蓝光烟火药产生的含铜气相化合物和气态氯原子的计算结果见表4。

由表5可见, 在固定硫含量为18%, 只改变KClO<sub>3</sub>和S含量的条件下, 蓝光烟火药配方1在最高燃烧温度1651 K时, 产生CuCl辐射体最多, 为0.032837 mol·kg<sup>-1</sup>, 所以最佳配比为2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>/KClO<sub>3</sub>/S=19/63/18。

## 4 结论

(1) 利用REAL程序计算得出, 六种不同蓝光烟火药的燃烧火焰温度为1651~2880 K, 这与利用NASA-CEA程序的计算结果相一致, 产生蓝色火焰的主要辐射体为CuCl。

(2) 理论推导出蓝光烟火药的燃烧反应焓、燃烧温度和辐射光子数之间的函数关系式, 据此计算了含KClO<sub>3</sub>、2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>和S的蓝光烟火药。在固定硫含量为18%, 只改变KClO<sub>3</sub>和S含量的条件下, 得出其最佳配比为KClO<sub>3</sub>/2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>/S=63/19/18, 燃烧温度为1651 K, 发出的光子数为0.0435 mol·kg<sup>-1</sup>, CuCl的含量为0.032837 mol·kg<sup>-1</sup>。

## 参考文献:

- [1] 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. Principles of pyrotechnics[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [2] 马永忠, 赵陕冬, 李其祥. 长燃烧时间黄色信号剂的研究[J]. 火工品, 2010(6): 38-41.  
MA Yong-zhong, ZHAO Shan-dong, LI Qi-xiang. Study on yellow signal agent with long combustion time[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2010(6): 38-41.
- [3] 唐桂林, 杜志明, 赵家玉, 等. 环保型绿色火焰剂的研究[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 367-369.  
TANG Gui-lin, DU Zhi-ming, ZHAO Jia-yu, et al. Study on environmental friendly composition for green flare[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 367-369.
- [4] 鸿雁. 有色火焰剂[J]. 花炮科技与市场, 1999(1): 33-35.  
HONG Yan. Colored flame agent[J]. *Fireworks Technology and Market*, 1999(1): 33-35.
- [5] Goldfarb J, Bleeman J. Long-lasting flame colorant composition, device, and method of production: US 20080271365A1 [P], 2008.
- [6] Rutger W, Martijn Z, Franciscus Z J, et al. Low-smoke pyrotechnic composition for producing colored flames: US20090577079 [P], 2010.
- [7] 希洛夫. 烟火药火焰的发光[M]. 马永利译. 北京: 国防工业出版社, 1959.  
Shilov. Flame radiation of fireworks composition[M]. Translated by MA Yong-li. Beijing: National Defence Industry Press, 1959.
- [8] Barrow R, Caldin E. Some spectroscopic observations on pyrotechnic flames[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1949(62): 32-39.
- [9] Shimizu T. Fireworks from a physical stand point[M]. Austin Texas: Pyrotechnic Publications, 1983.
- [10] Sturman B T. On the emitter of blue light in copper-containing pyrotechnic flames[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(1): 70-75.
- [11] Parekunnel T, Brien L C, Kellerman T L. Fourier transform emission spectroscopy of CuCl[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2001(206): 27-32.
- [12] Guido M. Mass spectrometric study of the vaporization of cuprous chloride and the dissociation energy of  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  and  $\text{Cu}_5\text{Cl}_5$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1971, 55: 45-66.
- [13] Dolata D. Reassessment of the identity of the blue light emitter in copper-containing pyrotechnic flames-is it really CuCl? [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 63-66.
- [14] 焦清介, 霸书红. 烟火辐射学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.  
JIAO Qing-jie, BA Shu-hong. Radiology of pyrotechnics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2009.
- [15] 刘俊吉, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学[M]. 第六版. 北京: 高等教育出版社, 2017.  
LIU Jun-ji, ZHOU Ya-ping, LI Song-lin, et al. Physical chemistry[M]. Sixth edition. Beijing: Higher Education Press, 2017.
- [16] 高志崇. 波长对 NO 光解反应的影响[J]. 辽宁大学学报, 2005, 32(4): 296-298.  
GAO Zhi-chong. The effect of light wavelength on NO photolytic reaction[J]. *Journal of Liaoning University*, 2005, 32(4): 296-298.

## Thermodynamic Research on Six Kinds of Blue Light Pyrotechnic Compositions

BA Shu-hong, JIANG Da-qian, WANG Shu-tao

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** To compare the luminescence effect of different blue light pyrotechnic compositions and explore the new method of optimal design of formulations, the thermodynamic study on six kinds of blue light pyrotechnic compositions was carried out by REAL thermodynamic program. The relationship among the enthalpy of combustion reaction, flame temperature and emitted photon numbers of blue light pyrotechnic compositions was established. The formulation and proportion of blue light pyrotechnic compositions was optimized and selected based on the combustion flame temperature and photon numbers of emitted blue light obtained by calculation. Results show that the combustion temperatures of six kinds of blue light pyrotechnic compositions are 1651-2880 K, which is in accordance with the results calculated by NASA-CEA program. The photon numbers emitted at the maximum wavelength are  $0.02011-0.0435 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  and the major emitter that produces blue flame is CuCl. With the help of the relationship among the enthalpy of combustion reaction, flame temperature and emitted photon numbers of blue light pyrotechnic compositions, the combustion temperature of the blue light pyrotechnic composites containing  $\text{KClO}_3$ ,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  and S is 1651 K. The emitted photon number is  $0.0435 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The emitted effect of blue light is better in the six kinds of formulations. The optimal proportion of the formulation is  $\text{KClO}_3/2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{S}=63/19/18$ . It provides a new method for the design and optimization of the other light pyrotechnic compositions.

**Key words:** pyrotechnic composites; blue light; emitter; thermodynamic parameter

**CLC number:** Tj55; Tj411.7

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.010