

烟花爆竹用有色火焰药剂燃放有害气体产物研究^{*}

刘向阳^① 刘传新^② 陈 勇^① 杨瑞章^① 曹 军^①

①盐城出入境检验检疫局(江苏盐城,224002)

②北方特种能源集团有限公司(陕西西安,710061)

[摘 要] 文章通过最小自由能法理论计算和模拟实验研究,选取典型烟花爆竹产品中较为常用的红、绿、蓝、黄焰色药剂为研究对象,对烟花爆竹用有色火焰药剂燃放时的有害气体产物开展了研究。结果表明:有色火焰药剂燃放产物中的有害气体产物主要为 CO,有色火焰药剂配方的负氧平衡是其燃放产物中有 CO 生成的主要原因,提高配方氧平衡可减少 CO 的生成。

[关键词] 烟花爆竹 有害气体产物 CO

[分类号] TQ567

引言

烟花爆竹是人们辟邪祈福、年节喜庆等活动必不可少的娱乐佳品。然而烟花爆竹在燃放过程中会发生化学反应,生成的气体中含有 CO、氮氧化物、硫化物等有毒有害物质^[1]。这些有害气体会对大气产生污染,不利于人体健康,当达到一定浓度时,会引起人体中毒甚至死亡。2003 年春节期间,震耳欲聋的爆竹声,曾给山西省太原市炸出两个 5 级天气。因此,对有害气体产物进行检测,对控制有害气体的生成、人体健康以及环境保护都具有重要的意义。

有色火焰药剂是烟花爆竹中最为常用的烟火效应药剂^[2-3]。本文拟以典型烟花爆竹用有色火焰药剂为研究对象,首先通过最小自由能法理论计算,对典型有色火焰药剂配方燃放的有害气体产物进行预估,并在此基础上,采用烟气分析仪对模拟燃放条件下的有害气体产物进行分析和探讨。

1 理论研究

1.1 理论计算原理及方法^[4-8]

在热力学中,燃烧气体产物在高温下可视为理想气体。最小自由能法的基本原理是封闭体系的自由能等于组成该系统各组分的自由能之和,当体系达到化学平衡时,体系的自由能最小,并满足质量守恒定律的组成,即为该体系的平衡组成。利用最小自由能法的基本方程组,给定有色火焰药剂燃烧产物理论计算所需的热力学初值参数,经数学转换和计算,可得到体系自由能函数最小时的平衡组成,该组成即为有色火焰药剂的理论燃烧产物。

1.2 研究对象

选取典型烟花爆竹产品中较为常用的红、绿、

蓝、黄焰色药剂为研究对象,对其燃放有害气态产物的形成进行理论预估。有色火焰药剂配方见表 1。

表 1 研究用有色火焰药剂配方

成分	配方/%			
	红	绿	蓝	黄
KClO ₄	45	23	45	45
Ba(NO ₃) ₂	—	39	—	—
Sr(CO ₃) ₂	18	—	—	—
冰晶石	—	—	—	15
CuO	—	—	27	—
MgAl	22	22	—	23
酚醛树脂	6	6	6	7
S	—	—	15	—
聚氯乙烯	5	6	6	6
虫胶	4	4	—	4

1.3 理论计算结果

使用表 1 配方,装药量为 1 g,假定燃烧空间与试验用燃烧箱一致,理论预估其在常压状态下的燃烧产物,分析其中的有害气体组分。表 2 所示数据为理论计算所得 4 种配方的氧平衡及主要有害气体产物^[9-10]。由表 2 可知,4 种配方的燃烧产物中都有较大的 CO,并且配方氧平衡值越低,产物中的 CO

表 2 有色火焰药剂主要有害气体燃烧产物浓度和氧平衡计算值

序号	药剂类别	产物浓度 /10 ⁻⁶		氧平衡/%
		CO	SO ₂	
1	红	246.6	—	-35.05
2	绿	170.5	—	-21.26
3	蓝	198.6	17.9	-23.84
4	黄	101.2	—	-16.50

^{*} 收稿日期:2012-03-25
作者简介:刘向阳(1980~),男,硕士,工程师,主要从事烟花爆竹检测方向研究。E-mail: liuxiangyang2007@ gmail.com

生成浓度也越高;同时,在蓝色有色火焰药剂配方燃烧产物中还有一定的 SO_2 生成。

2 实验部分

2.1 试验仪器与装置

1) 烟气分析仪:英国 KANE KM9106E 便携式综合烟气分析仪,该烟气分析仪可同时测量 CO 、 SO_2 、 NO 等项目。实物如图 1 所示。



图 1 英国 KANE KM9106E 综合烟气分析仪

2) 封闭燃烧试验箱($1\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m}$):金属框架,航空有机玻璃材质隔离封闭,内置气体循环和排气装置的正方形燃烧箱,自制。实物如图 2 所示。

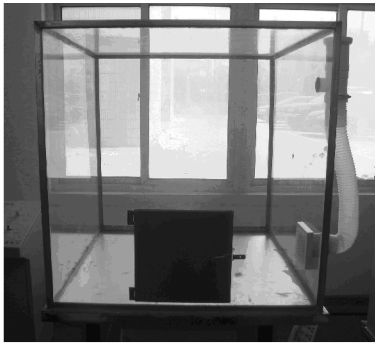


图 2 封闭燃烧试验箱

2.2 试验方法

称取 1 g 试验样品,放置于燃烧试验箱中部;点火完成后,开启试验箱内气体循环,使药剂燃放产生的气体在空间内快速均匀分布,同时启动烟气分析仪进行分析;仪器采样时间满足测试要求后,关闭分析仪器,开启试验箱抽风系统,排空燃烧气体。

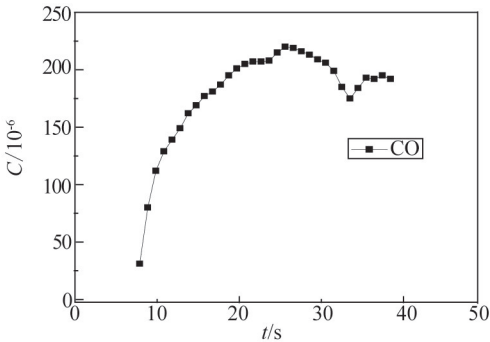
3 结果与讨论

3.1 有害气体产物的实验结果分析

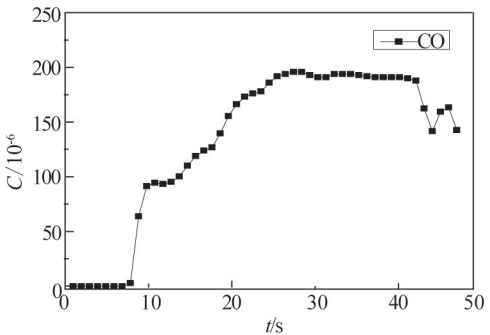
利用表 1 所示配方,分别选取相应的有色火焰药剂品种进行试验。4 种有色火焰药剂燃烧后有害气体产物浓度变化曲线见图 3。同时,测得的药剂燃烧有害气体产物浓度见表 3。

由图 3 和表 3 的试验结果可知,4 种有色火焰药剂燃烧后 CO 的生成浓度,按照红、绿、蓝、黄的顺序分别为 225.6×10^{-6} 、 195.8×10^{-6} 、 200.6×10^{-6} 和 145.6×10^{-6} ;同时在蓝焰色药剂燃放产物中有

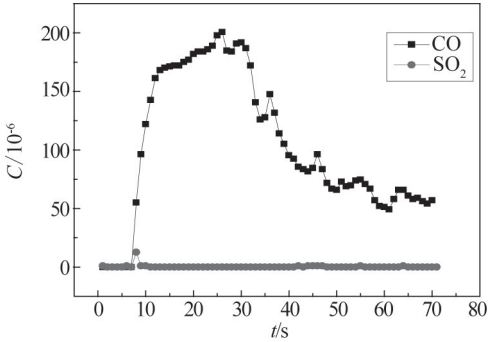
12.6×10^{-6} 的 SO_2 生成,该实验研究结果与理论计算结果基本一致。这表明,在本文所选择的配方条件下,燃放产物中的有害气体主要为 CO ,并且蓝焰色药剂燃放产物中有一定量 SO_2 生成。有色火焰药剂在燃放过程中会有有害气体生成,污染大气环境。



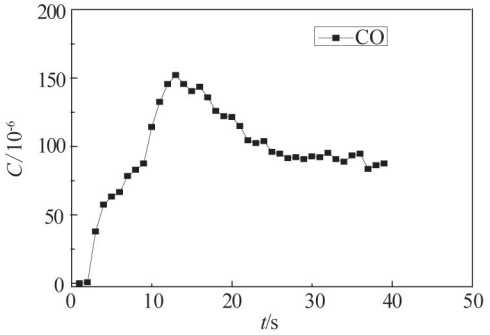
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) 红焰色药剂;(b) 绿焰色药剂;
(c) 蓝焰色药剂;(d) 黄焰色药剂

图 3 药剂封闭燃烧后的有害气体产物浓度变化曲线

表 3 有色药剂燃烧后有害气体产物实测值

序号	药剂品种	产物浓度/ 10 ⁻⁶	
		CO	SO ₂
1	红	225.6	—
2	绿	195.8	—
3	蓝	200.6	12.6
4	黄	145.6	—

3.2 有色火焰药剂燃放有害气体产物的形成分析

由理论计算和实验研究可知,本文选用的有色火焰药剂配方燃放产物中主要的有害气体为 CO。表 1 所示 4 种有色火焰药剂的配方元素组成中除金属元素外,主要为 C、H、O 等非金属元素,在氧元素充足的情况下,完全燃烧产物应为 CO₂、H₂O 等;但在氧元素较少时,燃烧产物中就会有 CO 生成。而氧元素充足与否,体现在有色火焰药剂配方中氧平衡的高低:配方氧平衡达到零氧平衡或更高时,其完全燃烧,就不会有 CO 生成;当配方低于零氧平衡,即氧平衡为负时,则有 CO 生成,并且其氧平衡值越低,燃烧产物中的 CO 生成量就越高。

结合表 2 的理论计算结果可知,所选红、绿、蓝、黄 4 种配方氧平衡分别为 -35.05 %、-21.26 %、-23.84 %、-16.50 %。说明 4 种配方的氧平衡都为负,其燃烧产物中将会有 CO 生成。同时,4 种有色火焰药剂配方的氧平衡是按照黄、绿、蓝、红的顺序逐渐降低的;综合理论和实验研究结果,这 4 种配方的 CO 生成量也是按照黄、绿、蓝、红的顺序逐渐增加的。这表明,配方氧平衡值为负时,燃烧产物中会有 CO 生成,并且 CO 生成量随着配方氧平衡值的降低而逐渐增加。因此适当提高有色火焰药剂配方的氧平衡,有助于减少有害气体 CO 生成量。因此,在有色火焰药剂配方设计过程中,应考虑其配方的氧平衡,在保证药剂性能的前提下,选用氧平衡较高的配方,以减少有害气体产物的生成。

4 结论

烟花爆竹用有色火焰药剂在燃放过程中会生成较大量的 CO,易引起大气环境污染。提高有色火焰药剂配方氧平衡有助于减少有害气体 CO 的生成。可在不影响燃放效果的前提下,选用氧平衡较高的药剂配方,减少烟花爆竹燃放的环境污染。

参 考 文 献

[1] 潘功配,杨硕.烟火学[M].第 1 版.北京:北京理工大学出版社,1997.

[2] 娄建武,卢云.氯酸钾炸药爆炸性能研究[J].爆破器材,2008,37(1):15-17.

[3] 郭子庭,刘厚平,肖国.高氯酸钾与氯酸钾的性能分析[J].爆破器材,2004,33(增刊):102-104.

[4] Williford R. E., Armstrong T. R., Gale J. D. Chemical and Thermal Expansion of Calcium-doped Lanthanum Chromite [J]. J. Solid Chem., 2000, 149(2): 320-326.

[5] Cheynet B., Dall Aglio M., Garavelli A., et al. Trace Elements from Fumaroles at Volcano Island (Italy): Rates of Transport and a Thermochemical Model[J]. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2000, 95(1-4):273-283.

[6] 郑文芳,郭长平,蔺向阳,等. DBP 对发射药燃烧可燃气体产物影响的理论研究[J]. 火炸药学报,2011,34(4):78-82.

[7] 郑文芳,潘仁明,蔺向阳,等.邻苯二甲酸二丁酯含量与发射药燃烧游离碳生成量的关系[J].含能材料,2011,19(3):330-334.

[8] 宋东明,潘功配,王乃岩.基于最小自由能法的烟火药燃烧产物预测模型[J]. 弹箭与制导学报,2006,26(1):120-122.

[9] 刘继华.火药物理化学性能[M].北京:北京理工大学出版社,1997.

[10] 王泽山,徐复铭,张豪侠.火药装药设计原理[M].北京:兵器工业出版社,1995.

Research of Hazardous Gas Products of Coloured Flame Agents in Fireworks

LIU XiangYang^①, LIU Chuanxin^②, CHEN Yong^①, YANG RuiZhang^①, CAO Jun^①

①Yancheng Entry-Exit inspection and quarantine Bureau(Jiangsu Yancheng, 224002)

②North Special Energy Group Co., Ltd. (Shaanxi Xi'an, 710061)

[ABSTRACT] By calculating and simulation experiment according to the principle of minimum free energy, the hazardous gas products of colored flame agents, including red, green, blue and yellow agent, in fireworks were researched here. The results show that the major hazardous gas in the combustion products of coloring flame is CO. Negative oxygen balance in the coloring agents is found to be the main reason for the formation of CO, and therefore raising the oxygen balance in the agents could reduce the formation of CO.

[KEY WORDS] fireworks, hazardous gas products, CO