

CNTs 复合材料对烟火药产生气态污染物的影响研究

谭欣 程爱宝 陈昊彬 卿惠广
(湖南安全技术职业学院, 湖南长沙 410100)

摘要: 碳纳米管 (CNTs) 复合材料独特的性能对烟火药燃烧能起到一定催化作用, 将 CNTs 复合材料与烟火药按照不同比例混合, 分析烟火药燃烧后产生气体污染物的浓度变化。研究结果表明: CNTs 复合材料通过增大烟火药剂中氧化剂与还原剂组分之间的接触面积、提高燃烧反应过程中的热传导率, 明显促进了烟火药的完全燃烧反应。燃烧相同质量的烟火药剂, 添加 5% CNTs 复合材料时, 产生大气污染物 CO 的量比未添加 CNTs 复合材料减少 30% 左右, 添加适量 CNTs 复合材料的烟火药所释放大气污染物的浓度更低, 更符合当今及未来社会对烟花爆竹燃放的环境保护要求。

关键词: CNTs 复合材料; 烟火药; 气态污染物; CO

烟花爆竹长期以来都是中国人民生活中重要的一部分, 各种绚丽多彩、高低爆响的烟花爆竹承载了人们喜庆、吉祥、欢愉的情感表达以及对美好未来的希望寄托。因烟花爆竹燃放带来的安全和环保问题, 我国烟花爆竹燃放政策从不作限制到全面严格禁放, 再到限制性燃放, 这系列政策的变化, 反映了人们对于烟花爆竹又爱又恨的感情。烟花爆竹集中燃放带来的大气污染问题近年来受到人们的广泛关注, 大气污染物包括固体颗粒污染物和气态污染物, 而气态污染物主要成分包括碳氧化物 (CO、CO₂)、硫氧化物 (SO_x)、氮氧化物 (NO_x) 等, 其中 CO 相比其他几类污染物排放量相对较少, 且在现实环境中更易受其他污染源排放的影响而不易被测量与溯源, 被认为由烟花爆竹燃放对大气中 CO 浓度变化的影响较小。CO 是一种有毒有害气体, 长期微量吸入会造成人体的慢性缺氧, 引发人体组织、器官的生理紊乱, 短期大量吸入则对人体大脑、心脏、肺部、肾脏都有着严重危害, 威胁生命安全, 相较其他气体污染物, CO 更易增加儿童呼吸系统疾病的发病风险。

烟火药是由氧化剂和还原剂等固体颗粒组成, 因固体颗粒存在晶体缺陷, 在被引燃后晶格松弛, 扩散和反应速率都迅速提升, 发生固相反应, 促使相邻固体颗粒继续升温、燃烧、放热, 不断循环, 最终实现设定的烟火效应。传统的烟火药多使用氯酸盐作为氧化剂, 由于氯酸盐的摩擦感度与撞击感度很高, 安全性较差, 现国家已禁用氯酸盐作为烟花爆竹的原料, 多改用高氯酸钾等作为替代药剂。相比氯酸盐, 含高氯酸钾的烟火药反应速率较慢, 同等条件下, 反应容易因不充分燃烧造成更多的大气污染物。碳纳米管 (CNTs) 具有长径比大的特别结构, 同时拥有尺寸小、密度低、比表面积大、热导速率高等显著特点, 应用在烟火药中可起到提升烟火药剂反应速率, 促进氧化还原反应完全程度, 减少由不完全燃烧引起的大气污染物产生浓度。本文通过添加不等量 CNTs 复合材料于两种以高氯酸钾为氧化剂的烟火药剂配方中进行燃烧实验, 测量烟火药燃烧产生的大气污染物 CO 的浓度变化。

一、实验方案

(一) 实验材料

CNTs 复合材料: 碳纳米管负载催化剂。

高氯酸钾: 化学纯。

还原剂 (商用): 购买的烟花爆竹工业生产用还原剂, 通

过 EDS 能谱分析, 其主要构成元素及含量为: C 的质量百分比 56.68%, O 的质量百分比 25.97%, Na 的质量百分比 0.22%, S 的质量百分比为 0.16%, K 的质量百分比为 5.41%, Cu 的质量百分比为 0.57%。

邻苯二甲酸氢钾: 化学纯。

碳粉 (400 目): 化学纯。

(二) 样品配备

1. 选取高氯酸钾和商用还原剂烟火药配方, 高氯酸钾与商用还原剂质量比为 7: 3, 依次添加烟火药总质量 1%、3%、5%、7%、9% 的 CNTs 复合材料, 配比如下:

表 1 高氯酸钾和商用还原剂烟火药配方实验配比

组别	组号	高氯酸钾 (g)	还原剂 (商用) (g)	CNTs 复合材料 (g)	CNTs 复合材料 W%
对照组	0	7.0	3.0	0	0
实验组	1	7.0	3.0	0.10	1
	2	7.0	3.0	0.30	3
	3	7.0	3.0	0.50	5
	4	7.0	3.0	0.70	7
	5	7.0	3.0	0.90	9

1. 选取高氯酸钾、邻苯二甲酸氢钾和碳粉烟火药配方, 该配方的氧平衡值为 -10.8%, 依次添加烟火药总质量 1%、3%、5%、7%、9% 的 CNTs 复合材料, 配比如下:

表 2 高氯酸钾、邻苯二甲酸氢钾和碳粉烟火药配方实验配比

组别	组号	高氯酸钾 (g)	邻苯二甲酸氢钾和碳粉 (g)	CNTs 复合材料 (g)	CNTs 复合材料 W%
对照组	0	7.0	2.86	0	0
实验组	1	7.0	2.86	0.10	1
	2	7.0	2.86	0.30	3
	3	7.0	2.86	0.49	5
	4	7.0	2.86	0.69	7
	5	7.0	2.86	0.89	9

(三) 样品处理

所需试剂干燥后冷却至室温, 用玛瑙研钵小心研磨, 试剂经筛孔尺寸为 0.125mm 试验筛过筛后备用; 称量各组试剂重量, 先将商用还原剂、邻苯二甲酸氢钾、碳粉与 CNTs 复合材料混合均匀, 并再次将混合物充分研磨混匀, 使催化剂 CNTs 复合材料与还原剂充分接触; 最后与 KClO₄ 试剂混合, 使用筛孔尺寸为 0.125mm 试验筛过筛, 使药剂各组充分混合。

(四) 实验仪器和装置

采用 TD1198-CO 便携式一氧化碳检测仪对 CO 浓度进行检测, 通过 1L/min 的泵吸式气体采样, 采用量程为 0-2000ppm, 带有补偿电极的四电极结构传感器, 能降低干扰并具有 0.1ppm 的分辨率。该设备可用于监测环境中或密闭空间中一氧化碳浓度。

TD1198-CO 便携式一氧化碳检测仪检测 CO 测量结果为 ppm, 通过式 1 进行气体浓度换算:

$$C = C' \times \frac{M}{22.4} \times \frac{273}{(273+t)} \times \frac{p}{101.325} \quad (式 1)$$

式中 C 表示大气污染物浓度 (mg/m^3), C' 为大气污染物浓度 (ppm), M 为该气体的摩尔质量, 22.4 为空气在标准状态下 (0°C , 101.325kPa) 的平均摩尔体积, t 为环境温度 ($^\circ\text{C}$), p 为环境气压 (kPa)。

(五) 实验步骤

分别取不同配比烟火药 1.0g 放置于陶瓷坩埚中, 在一个可以密闭的长 68cm、宽 28cm、高 48cm 的长方体玻璃透明箱体内进行实验, 将 CO 测量仪放置在距离盛装烟火药坩埚 0.4m 处, 用电子点火器点燃烟火药, 因气体污染物浓度极易受气象及空气扩散条件和其他污染源的影响, 因此在密闭空间内测量 CO 产生的浓度。

二、分析与讨论

(一) 气体污染物 CO 浓度变化分析

通过对不同配比烟火药燃烧后空气中的 CO 浓度的测量, 对比产生 CO 的浓度与 CNTs 复合材料添加量的关系, 如图 1 所示。

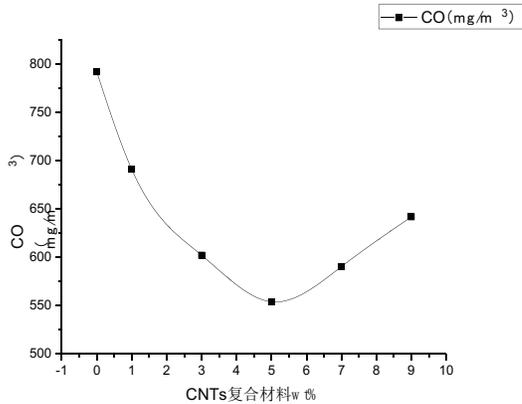


图 1 CO 浓度 -CNTs 复合材料添加量关系 (高氯酸钾与还原剂 - 商用配方)

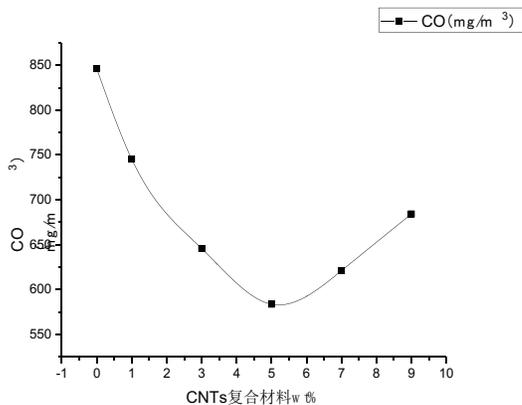


图 2 CO 浓度 -CNTs 复合材料关系 (高氯酸钾、邻苯二甲酸氢钾和碳粉配方)

由图 1 可知, 对于高氯酸钾和商用还原剂配方烟火药, 在未添加 CNTs 复合材料时, 产生 CO 浓度最高为 $791.5 \text{ mg}/\text{m}^3$, CNTs 复合材料添加质量达到 5% 时, 产生 CO 浓度为 $553.7 \text{ mg}/\text{m}^3$, 降

幅为 30%; 继续增大 CNTs 复合材料添加量, 发现产生 CO 浓度呈现升高趋势, 说明在烟火药剂中添加适量的 CNTs 复合材料可以促进和提高烟火药的完全燃烧反应。由图 2 可知, 对于高氯酸钾、邻苯二甲酸氢钾和碳粉配方烟火药, 产生 CO 浓度从 $846.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 降至 $583.7 \text{ mg}/\text{m}^3$, 降幅为 31%, 在添加 CNTs 复合材料质量比 5% 之后产生 CO 浓度开始增大。由此可说明, CNTs 复合材料烟火药剂燃烧反应是否充分和完全会对生成的 CO 浓度造成一定影响。CNTs 复合材料因具有中空细长管状结构, 并有着良好的导热性能、吸附性能, 在烟火药中增大了各组分之间的比表面积, 同时提高热传导率, 能加快固 - 固化学反应, 使烟火药能更进一步充分完全燃烧, 减少不充分燃烧导致的 CO 产生, 减少大气污染。

(二) 其他气态污染物分析

烟火爆竹燃放释放的 NO_x 是由于烟火药剂中含有含氮元素化合物在氧气充足和正氧平衡条件下, 生成的氮气在高温条件下被氧化为 NO 、 NO_2 或 N_2O_4 氮氧化物。大气污染物 SO_2 主要由于烟火药剂中添加的硫磺, 在与氧化剂发生反应后生成了金属硫化物, 金属硫化物又进一步被氧气氧化, 生成了 SO_2 。

本实验选取的高氯酸钾与还原剂 - 商用配方和高氯酸钾、邻苯二甲酸氢钾和碳粉配方中均不含氮元素化合物和硫磺, 则不考虑 NO_x 和 SO_2 的产生影响。

三、结语

烟火爆竹的可持续发展应该是既满足人们的娱乐需求, 同时尽可能减少对人们赖以生存的大气环境的污染和破坏。烟花爆竹燃放和烟火药燃烧, 特别是氧平衡值为负值的烟火药燃烧爆炸反应不可避免将产生大气污染物 CO。一方面可以尽量适当地提高烟火药的氧平衡值来减少大气污染物 CO 的生成, 另一方面在氧平衡值为负的高氯酸钾烟火药中添加 CNTs 复合材料, 来促进完全燃烧反应, 因 CNTs 复合材料能增加烟火药剂各组分的接触面积, 增大反应空间, 降低药剂的热分解温度, 提升反应热传导率, 使烟火药燃烧反应更充分, 减少由反应不充分不完全而导致大气污染物 CO 的产生总量, 降低烟花爆竹燃放的负面效应。

参考文献:

[1]Attri.A.K., Kumar U., Jain V.K., Formation of Ozone by Fireworks [J].Nature.411 (2001): 1015.
 [2]周国治, 唐岳晖, 潘海婷.2015 ~ 2019 年春节期间烟花燃放对长沙空气质量的影响分析 [J].四川环境, 2020.
 [3]史亚妮, 董继元, 刘玉荣.兰州市空气污染对儿童呼吸疾病的影响 [J].中国环境科学, 2020, 40 (4): 8.
 [4]范小花, 蔡治勇, 易俊, 等.烟花爆竹安全用药项目分析 [J].重庆科技学院学报 (自然科学版), 2009 (03): 60-62.
 [5]赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等.石墨烯 / 碳纳米管复合材料的制备及应用进展 [J].化学学报, 2014, 72 (2): 16.
 [6]刘向阳, 刘传新, 陈勇, 等.烟花爆竹用有色火焰药剂燃放有害气体产物研究 [J].爆破器材, 2012, 41 (5): 3.
 [7]邹彤, 霸书红.碳纳米管在烟火药中的应用 [J].科技与创新, 2016.

基金项目: 湖南省教育厅资助科研项目 (19C0300), 湖南省应急厅科技项目 (2021-QYC-1027755-25869)。

作者简介: 谭欣 (1988-), 湖南长沙人, 硕士, 工程师, 主要从事含能材料研究。