

文章编号: 1003-1480 (2022) 06-0074-04

低锶含量的高纯度无氯红光烟火药

刘非凡, 唐井爽, 王羿凯, 朱晨光

(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘要: 为避免传统的红光烟火药形成致癌多氯芳香化合物的可能, 以及减少 Sr 盐带来的潜在危害, 研究了 Sr 盐对 Li 盐光谱的影响, 设计不同含量 Sr 盐的无氯红光烟火药配方, 并进行了性能测试。结果表明: 10% Sr 盐含量的烟火药即具备高亮度和高色纯度, 该配方不含氯, 以 SrOH 和 Li 为红光发射源, 符合绿色烟火药的发展趋势。

关键词: 红光烟火药; 光谱; 锶; 无氯; 发光强度

中图分类号: TJ55; TQ567.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.06.016

Chlorine-free Red Flare Pyrotechnic Composition with Low Strontium Content and High Purity

LIU Fei-fan, TANG Jing-shuang, WANG Yi-kai, ZHU Chen-guang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract: To avoid the possibility of forming carcinogenic polychlorinated aromatic compounds of traditional red flare pyrotechnic composition, and reduce the potential hazards associated with strontium salts, the effect of strontium salts on lithium salt spectra was investigated, a chlorine-free red flare pyrotechnic composition formulas with different strontium content was designed, and the properties were tested. The test results show that the formula containing 10% strontium salt possesses high brightness and high color purity. The formula doesn't contain chlorine, and adopts SrOH and Li as red light emission source, which is corresponding to the development tendency of green pyrotechnic composition.

Key words: Red flare pyrotechnic composition; Spectrum; Strontium; Chlorine-free; Light intensity

随着人们对健康环保的重视, 开发“绿色”烟火药愈发重要。传统的红光信号剂常常使用 SrCl 作为红光发射源, 因此会在药剂中添加高氯酸盐、PVC 等含氯物质, 然而高氯酸盐有污染土壤和公共饮水的倾向^[1], 持续摄取高氯酸盐会抑制甲状腺对碘的摄取^[2]。此外, 在高温中氯和有机物还可能会形成 PCBs、PCDDS、PCDFs 等致癌物。

为此, 研究人员开展了低锶、无氯、高纯度的红光烟火药配方设计研究。Jesse J. Sabatini^[3]在配方中加入五氨基四氮唑和乌洛托品, 通过产生的足量氢气和一氧化碳对火焰进行脱氧, 来减少气态和冷凝的 SrO

的量。结果显示, 通过 SrOH 获取高亮度和高饱和的红色火焰是可行的, 并且理论计算表明, 火焰气体中 x_{SrOH} 在很低范围 (0.000 01~0.005 6) 就可以产生明亮的红色火焰。因此, 获得了第 1 个不需要氯的高色纯度的红光信号剂, 从根本上解决了氯的问题。Dominykas Juknelevicius^[4]研究了各种气体添加剂对红光烟火药性能的影响, 与其他产气剂相比, 硝酸胍本身含有氧化部分——硝酸盐阴离子, 可以更好的支持强负氧烟火的燃烧。因此, 作者进一步研究了硝酸胍在红光烟火药中的燃烧特性, 并且采用硝酸胍研究了富镁和无氯的烟火组合, 结果其燃烧的光强度和效率

收稿日期: 2022-05-31

作者简介: 刘非凡 (1998-), 男, 在读硕士研究生, 从事红光烟火药研究。

与含氯组合物相似，但火焰颜色纯度降低到 80% 左右。

由于作为可靠红光发射源的锶也面临着环保问题^[5]，目前锂被认为是最有可能替代锶的红光发射源^[6-8]，然而锂却很难产生高质量、高亮度的红光，在色纯度和亮度的综合性能上远远不如 Sr 盐。本文评估了少量锶对于锂光谱的影响，并研究采用少量锶的高质量红光信号剂配方，在保持信号剂的高质量发光和色纯的同时减少 Sr 盐带来的潜在危害。

1 实验试剂与仪器

实验所用主要试剂与仪器见表 1~2。

表 1 实验主要试剂

Tab.1 Main reagents in the experiment

试剂	类型/规格	生产厂家
碳酸锂	AR	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸锶	AR	国药集团化学试剂有限公司
镁粉	-	唐山威豪镁粉有限公司
硝酸胍	AR	国药集团化学试剂有限公司
酚醛树脂	AR	上海麦克林生化科技有限公司
环氧树脂	AR	南京生健康石化仪器有限公司
5-氨基四氮唑	AR	上海迈瑞尔化学技术有限公司

表 2 实验主要仪器

Tab.2 Main experimental instruments

仪器	型号	生产厂家
光谱光度计	OPT-2000	北京奥博迪光电技术有限公司
高速摄影仪	UX50型	日本Photron公司

2 少量锶对锂光谱的影响

本实验中首先评估锶对锂光谱的影响，设计了不同锶含量的烟火药配方，见表 3，并采用 Sabatini^[3] 的无氯红光烟火药配方作为对比配方，如表 4 所示。

表 3 不同 Sr(NO₃)₂ 含量的烟火药配方 (%)

Tab.3 Formulas of pyrotechnic composition with different content of Sr(NO₃)₂

成分	A	B	C	D	E	F
Li ₂ CO ₃	30	29	28	27	25	20
Sr(NO ₃) ₂	-	1	2	3	5	10
Mg(100 目)	40	40	40	40	40	40
GN	30	30	30	30	30	30

表 4 Sabatini 的无氯红光配方^[3]

Tab.4 Sabatini's chlorine-free red composition

成分	w/%
Sr(NO ₃) ₂	48
Mg(50/100 目)	33
5-氨基四氮唑	12
环氧树脂*	7

注: Sabatini 使用的粘合剂原为 Epon 813/Versamid 140

表 3 配方中 Li 盐采用碳酸锂，这是因为相对于

其他 Li 盐来说，碳酸锂不具有吸湿性^[9]，可燃剂为镁粉，添加剂为硝酸胍。采用传统的机械混合制备烟火药，将 2g 烟火药装入内径 19mm 的柱形管壳中进行点火，使用 OPT-2000 光谱仪进行测试。

测试得到表 3 配方 A~F 的光谱图，如图 1 所示，图 1 中 588nm 及 767nm 处的杂质峰分别为 Na 和 K。

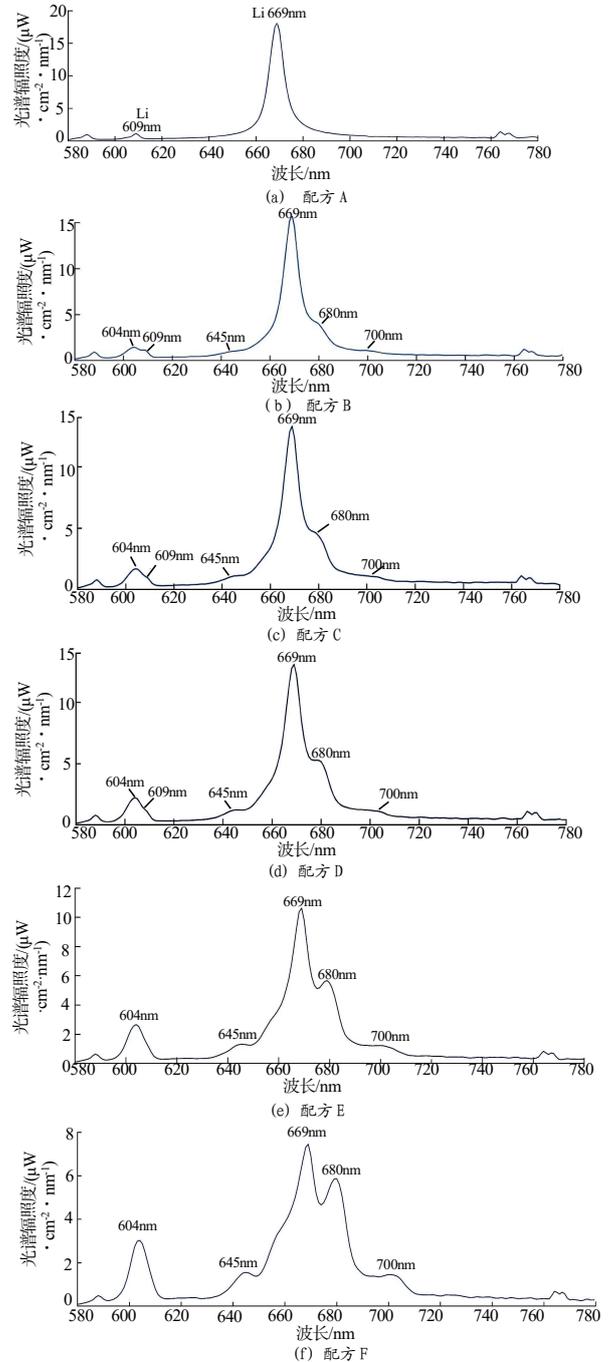


图 1 配方 A~F 光谱图

Fig.1 Spectrum of formula A~F

从图 1 可以看出，相比纯 Li 盐的配方 A，仅仅 1% 含量的 Sr 盐配方 B 的光谱图中已经出现 SrOH 在

604nm的谱峰, 645, 680, 700nm处也可以看到未完全形成谱峰的平台, 在配方C中604nm的峰更为明显, 并且随着Sr盐含量的提高, Li盐在609nm的峰逐渐被SrOH在604nm的峰所遮盖, 在3%Sr盐时(配方D), 609nm的峰几乎全部被遮盖, 并且SrOH在645nm的峰开始完全显现出来。将Sr盐含量提高到5%时(配方E), Li盐在609nm的峰完全被Sr盐的峰遮盖, SrOH在680nm的峰完全显现出来, 而10%Sr盐含量时, 700nm的SrH峰也完全显示出来。

对比配方的光谱见图2。对比图2可见, 图1A~F配方中未出现SrOH在666nm的峰, 这是因为Li在669nm的峰较高, 遮盖了SrOH的峰, 但随着Sr盐含量的增加, 可以看到669nm周围光谱宽度增加, 说明666nm的SrOH峰对669nm的Li光谱有促进作用。对比图2, 图1中所有在669nm处的高峰也表示Li在光谱中起到的作用, 而Li在609nm处的峰, 虽然随着Sr盐的含量增加与代表Sr盐的峰相融合, 但是不能忽略其在发光中所起到的作用。

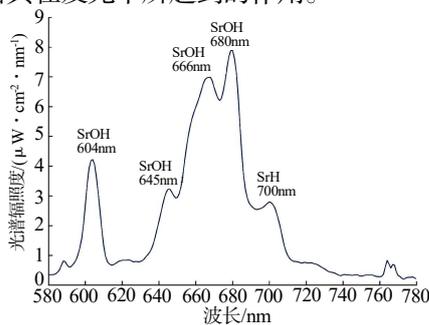


图2 对照配方光谱图
Fig.2 Spectrum of control formula

3 配方设计及其性能研究

锂在600~700nm的可见光谱峰只有2个, 分别为609nm和669nm, 669nm的峰容易激发且峰强度较高, 然而峰较窄, 这对产生高亮度、高纯度的红光不利。Sr盐在600~700nm有着较宽的谱峰, 这也是其更易发出高质量红光的原因。为此, 考虑通过少量的Sr盐去拓宽Li盐较窄的发射峰, 同时Li盐的发射峰也进一步提高Sr盐的峰, 以弥补少量Sr盐的不足。

设计配方G~I, 如表5所示, 按照配方采用机械混合制备烟火药, 使用酚醛树脂造粒, 过40目筛。

压药时, 样品1g, 点火药0.06g, 压药模具内径10mm, 压药压力135kg, 保压8s。使用OPT-2000光谱仪, 测定并计算了燃烧时间(BT)、主波长(DW)、发光强度(LI)、光谱色纯度(SP), 测试距离2.39m, 最大满意度控制在50%~100%。测试结果见表6。

表5 配方G~I (%)
Tab.5 Formula G~I

成分	G	H	I
Li ₂ CO ₃	30	25	20
Sr(NO ₃) ₂	-	5	10
Mg(100目)	45	45	45
GN	25	25	30
酚醛树脂*	4	4	4

*酚醛树脂在配方之外添加。

表6 配方G~I的测试结果

Tab.6 Test results of formula G~I

配方	DW/nm	SP/%	LI/cd	BT/s
对比配方 ^①	608.5	88.8	2 037.3	5.20
G	602.5	75.4	358.8	4.50
H	606.6	82.6	763.0	4.35
I	608.4	87.6	1 592.5	4.10

由表6可以看出, 随着Sr盐的加入, 红光烟火药的主波长、色纯、发光强度都有提高, 对比Sabatini的无氯配方可见, 配方I仅仅使用了10%的Sr盐, 其红色纯度与对比配方已经相差无几, 亮度也达到了对比配方的80%左右, 通过进一步的优化还可以提高亮度。因此, 将Sr盐含量控制在10%左右可以满足烟火药的高发光要求。

配方G~I及对比配方烟火药的燃烧火焰如图3所示。由图3可见随着Sr盐含量的增加, 烟火药产生更大的火焰气氛, 以及更多的火花粒子。相比对比配方, 配方G~I烟火药产生的火花更大, 这是由硝酸胍的影响所致^[4]。

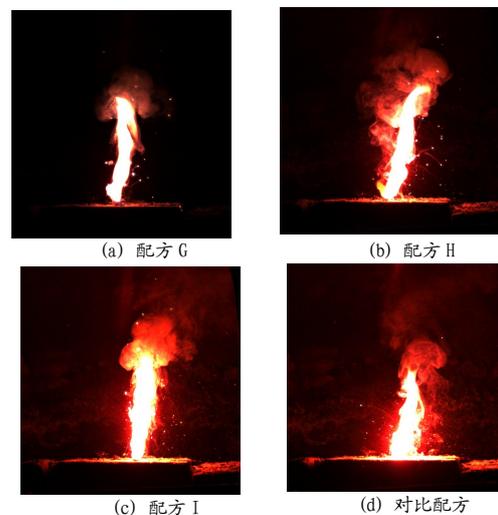


图3 燃烧火焰图像
Fig.3 Photo of combustion flame

通过 real 热力学计算各配方的产物,结果见表 7。

表 7 热力学计算产物

Tab.7 Thermodynamic calculation product

参数	T/K	x_{Li}	x_{Sr}	x_{SrOH}	x_{SrO}
对比配方	2 566	-	0.023 906	0.002 498	0.000 205
G	2 304	0.209 206	-	-	-
H	2 330	0.181 390	0.006 525	0.000 147	0.000 005
I	2 359	0.151 144	0.013 586	0.000 378	0.000 014

由表 7 可以看出,配方 H、I 所产生的 SrOH 浓度远远低于对比配方,然而配方 I 的红光纯度已经与对比配方相似,表明即便很少的 SrOH 便可以产生很好的红色火焰,配方中的 Li 盐在其中起到很大的作用。

4 结论

为避免传统红光信号剂中含氯物质形成多氯芳香化合物的致癌风险,以及 Sr 盐的潜在危害,本文研究了少量 Sr 盐对 Li 盐光谱的影响,并设计了少量 Sr 盐含量的烟火药配方,对不同配方开展燃烧时间、主波长、发光强度及光谱色纯度测试。得到以下结论:

(1) 少量的 Sr 盐即可以弥补 Li 盐谱峰过窄的不足。

(2) 在 Li 盐基础上,使用约 10%含量的 Sr 盐便可以形成高亮度、高色纯的红光烟火药。该配方不含氯,采用 SrOH 和 Li 作为红光发射源,满足“绿色”烟火药的要求。

参考文献:

- [1] Sellers K, Alsop W, Clough S, et al. Perchlorate : environmental problems and solutions[M]. Boca Raton: CRC press, 2006.
- [2] Sass J. U.S. Department of defense and white house working together to avoid cleanup and liability for perchlorate pollution[J]. International Journal of Occupational and Environmental Health, 2004,10(3): 330-334.
- [3] Sabatini J J, Koch E, Poret J C, et al. Chlorine-free red- burning pyrotechnics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(37): 10 968-10 970.
- [4] Juknelevicius D, Alenfelt P, Ramanavicius A. The performance of red flare pyrotechnic compositions modified with gas generating additives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(4): 671-679.
- [5] Agency U S E P. EPA Makes preliminary determination to regulate strontium in drinking water[EB/OL]. 2014. [2022-05-30]. https://archive.epa.gov/epapages/newsroom_archive/newsreleases/327f339e63facb5a85257d77005f4bf9.html.
- [6] Dufter A M W, Klapötke T M, Rusan M, et al. Comparison of functionalized lithium dihydrobis(azolyl)borates with their corresponding azolates as environmentally friendly red pyrotechnic coloring agents[J]. ChemPlusChem, 2020, 85(9): 2 044-2 050.
- [7] Glück J, Klapötke T M, Rusan M, et al. A strontium-and chlorine-free pyrotechnic illuminant of high color purity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017,56(52):16 507-16 509.
- [8] Dufter Münster A M W, Harter A G, Klapötke T M, et al. Lithium nitropyrazolates as potential red pyrotechnic colorants [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2022,2022(8): e202101048.
- [9] Stober H C. Analytical profiles of drug substances [M]. Amsterdam: Elsevier, 1986.