

CNTs 复合材料对烟火药产生固体颗粒物的影响研究

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

摘要: 为了解 CNTs 复合材料对烟火药燃烧产生固体颗粒物的影响, 将不同比例的 CNTs 复合材料与商用还原剂和 $KClO_4$ 混合燃烧, 研究了在 CNTs 复合材料催化作用下固体颗粒物的粒径分布、PM2.5 和 PM10 的浓度变化规律。结果表明: (1) 固体颗粒物粒径分布随 CNTs 复合材料增加呈先增后减趋势, 添加量为 4.7% 时最佳, 受重力沉降作用固体颗粒物越大可活动范围越小; (2) 对比未添加 CNTs 复合材料的烟火药和添加 4.7% 的 CNTs 复合材料的烟火药, 由 PM2.5 和 PM10 的浓度与时间关系可知, 添加 CNTs 复合材料的烟火药燃烧产生 PM2.5 和 PM10 的沉降速率更快, 在相同条件下添加 CNTs 复合材料的烟火药更绿色环保。

关键词: CNTs 复合材料; 烟火药; 粒径分布; PM2.5; PM10

随着全球工业化进程的加快, 环境污染日益严重。2012 年除夕北京部分地区在燃放烟花爆竹后 PM2.5 浓度上升至 $1500\text{mg}/\text{m}^3$, 烟花爆竹燃放的环境污染问题引起人们的广泛关注。传统烟火药以黑火药为主, 其成分为硝酸钾: 硫磺: 木炭 = 75: 10: 15 (质量比), 不完全燃烧可产生的污染物有固体颗粒物、一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物、臭氧等有害气体或气溶胶。随着化学工业的不断发展, 新型烟火药接踵而至, 如采用金属氧化物、高氯酸盐等氧化剂代替硝酸钾提高原料安全性, 添加镁粉、铝粉等金属增强烟火药的声光效应等。但这些改变都只是从烟花效果和安全性考虑, 未考虑环境污染问题。烟火药燃烧过程释放大量烟尘, 这些烟尘以悬浮颗粒物形态随大气湍流四处飞扬, 造成环境污染: 形成烟雾降低能见度, 附着有害物质造成建筑物和设备腐蚀; 人体长期吸入大量粉尘可对皮肤、眼睛、消化系统和呼吸系统造成严重损伤, 导致职业禁忌证和职业病。碳纳米管 (CNTs) 的管状结构具有限位效应, 负载催化剂能提高烟火药燃烧速率和反应完全度, 可降低烟火药释放的固体颗粒物对环境的影响。本文以高氯酸钾和商用还原剂为基础药, 加入少量 CNTs 复合材料, 通过燃烧实验测试烟火药产生固体颗粒物的变化规律。

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。

商用还原剂成分见表 1:

表 1 商用还原剂能谱分析结果

元素	线类型	Wt%	Wt% Sigma	At%
C	K 线系	56.68	0.27	69.73
O	K 线系	25.97	0.21	23.99
Na	K 线系	0.22	0.05	0.14
S	K 线系	0.35	0.04	0.16
K	K 线系	14.33	0.14	5.41
Cu	L 线系	2.44	0.12	0.57

(二) 样品处理

选用高氯酸钾和商用还原剂作为基础药, 添加 2.9% 至 9.1% 的 CNTs 复合材料, 配比如下:

对照组: $3.0\text{g}KClO_4 + 7.0\text{g}$ 商用还原剂;

配比二: $3.0\text{g}KClO_4 + 7.0\text{g}$ 商用还原剂 + 0.3g CNTs 复合材料;

配比三: $3.0\text{g}KClO_4 + 7.0\text{g}$ 商用还原剂 + 0.5g CNTs 复合材料;

配比四: $3.0\text{g}KClO_4 + 7.0\text{g}$ 商用还原剂 + 1.0g CNTs 复合材料。

上述药剂晒干后研磨, 经 120 目实验筛过筛备用; 按上述配

比称量后, 先将商用还原剂与 CNTs 复合材料混合, 使催化剂与还原剂充分接触; 再与高氯酸钾混合后经 120 目实验筛过筛, 使氧化剂与还原剂混合均匀。

(三) 仪器和实验

固体颗粒物粒径分布采用麦卡思 MKS800 尘埃粒子计数器测量: 将 5g 烟火药堆放成 0.7m 的长度, 以电子点火器点燃, 在距离堆放地点 2m 处放置计数器。麦卡思 MKS800 尘埃粒子计数器是基于米散射理论设计, 其散射程度的变化量由粒子半径与辐射波长决定, 即散射尺度数 $\alpha = 2\pi r/\lambda$; 当 $0.1 \leq \alpha \leq 50$ 时, 各波长的散射能力相同, 适用于烟火药燃烧后产生的均匀球形粒子测量。该设备有 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 六个粒径通道, 可将粉尘按粒径不同进行分类; 采样时长 60s。

PM2.5 和 PM10 的浓度采用 IDG3000D 型多参数检测仪测量: 取烟火药 0.5g 配比一和 0.5g 配比三分别置于 1m^3 的长方体透明玻璃缸内, 将仪器放置在距离烟火药 0.4m 处, 密闭玻璃缸, 用电子点火器点燃烟火药, 实时观察 PM2.5 和 PM10 的浓度随时间变化。

二、结果与讨论

(一) 固体颗粒物的粒径分布

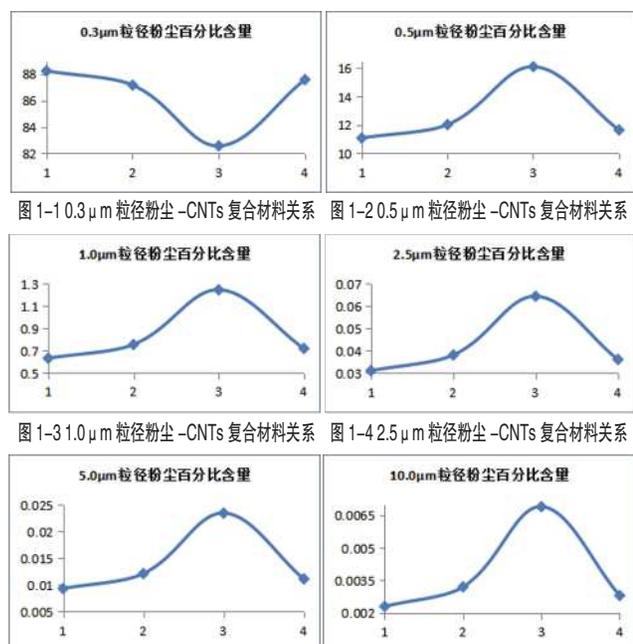


图 1-1 0.3 μm 粒径粉尘 - CNTs 复合材料关系 图 1-2 0.5 μm 粒径粉尘 - CNTs 复合材料关系
图 1-3 1.0 μm 粒径粉尘 - CNTs 复合材料关系 图 1-4 2.5 μm 粒径粉尘 - CNTs 复合材料关系
图 1-5 5.0 μm 粒径粉尘 - CNTs 复合材料关系 图 1-6 10.0 μm 粒径粉尘 - CNTs 复合材料关系
图 1 不同配比烟火药燃烧产生的粉尘粒径与 CNTs 复合材料添加量的关系

注: 横坐标由左至右依次为配比一、配比二、配比三和配比四。通过对不同配比烟火药燃烧后空气中的粉尘测量, 对比通过

各粒径占总粉尘的百分比得到粉尘粒径与 CNTs 复合材料添加量的关系,如图 1 所示。

由图 1 可知,粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的粉尘随 CNTs 复合材料添加量的增加先减后增,粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 的粉尘数量呈先增后减的趋势,在 CNTs 复合材料的添加量到 1% 发生反转。对比图 1-2、图 1-3、图 1-4、图 1-5 和图 1-6 可知,随着 CNTs 复合材料添加量由 0 增加至 4.7% 时,曲线斜率逐渐增大,且越靠近 1% 曲率变化速率越快,说明 CNTs 复合材料在催化烟火药反应的过程中产生的固体颗粒物由小粒径向大粒径迁移;当 CNTs 复合材料添加量大于 4.7% 以后,烟火药的反应速率下降,固体颗粒物粒径分布规律趋向于为添加催化剂的方向。由此可见,当烟火药的反应速率加快时,固体颗粒物的粒径增大;而大粒径固体颗粒物受重力作用可快速沉降,可缩小固体颗粒物的污染范围。

(二) PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的浓度与时间关系

烟火药燃烧释放 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的浓度随时间的变化关系(实验组为配比三),如图 2 和图 3。

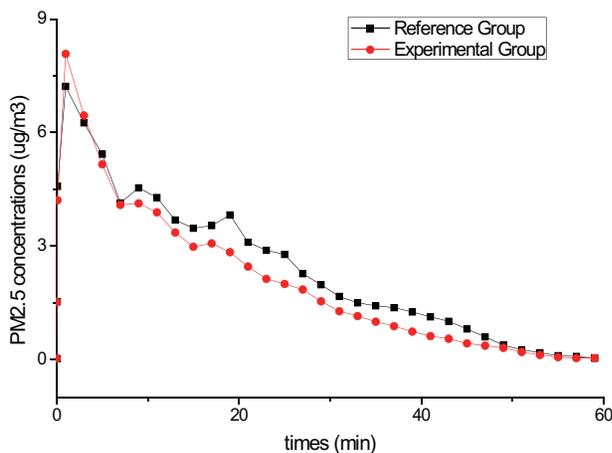


图 2 PM_{2.5} 浓度 - 时间关系曲线

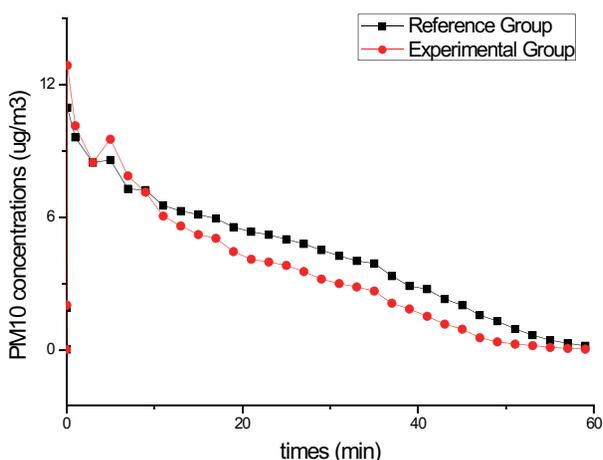


图 3 PM₁₀ 浓度 - 时间关系曲线

由图 2 和图 3 可知,添加 CNTs 复合材料的烟火药 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 在 6s 左右上升至最大值,随后逐渐降低至燃放前空气中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的浓度。图中实验组由于烟火药在 CNTs 复合材料的催化作用下加快固相反应速率,PM_{2.5} 和 PM₁₀ 均随速率增加而升高,随后快速沉降;在 40~45min 基本下降至初始浓度。而参照组,由于反应速率较实验组慢,PM_{2.5} 和 PM₁₀ 均低于实验组;但

沉降速率也低于实验组,在 50~55min 降低至初始浓度。

综上所述,CNTs 复合材料的催化作用加快了烟火药燃烧速率的同时也提高了 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 浓度,但由于粉尘粒径也随燃烧速率加快而向大粒径迁移,受重力作用的影响,粉尘沉降速率加快,烟火药燃烧产生的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 在空气中存在的时间更短。就空气中固体颗粒物而言,CNTs 复合材料可催化烟火药形成大颗粒物,可降低烟火药燃放产生的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 对周边环境的影响。

三、结语

1. 烟花爆竹燃放产生的颗粒物治理的方法主要有加强空气对流和人工降雨等,这种末端治理法成本极高,要从根本上解决烟火药的环境污染问题,必须从源头治理。环保型烟花是解决 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的根本途径之一。CNTs 是一类由碳元素组成的纳米级单壁或多壁管状壳层结构,比表面积和比热容均较大,且因层间结合力弱是一种良好的热导体[5-6],负载金属氧化物等催化剂后还可改变固相反应历程,加快反应速率,同时由于 CNTs 存在空腔可增大氧化剂与还原剂的接触面积,在不加化学添加剂的情况下就能使反应更加完全,可从源头上降低烟花爆竹燃放对周边环境的污染,符合当前绿色环保的经济发展形势。

2. 因沉降速率快,PM₁₀ 浓度随大气湍流运动的范围较短,对周边环境影响较小;而 PM_{2.5} 在空气中的分布与高度无关。添加 CNTs 复合材料的烟火药燃烧产生的固体颗粒物向大粒径迁移,降低了小粒径固体颗粒物浓度,可减少烟火药对环境的影响。

3. 烟火药燃放具有固体颗粒物释放时间短的特点,受风速梯度和地面粗糙度影响,在热力湍流和机械湍流共同作用粉尘以烟团形式释放。因粒径大于 $15\mu\text{m}$ 的粉尘可在重力作用下迅速沉降,可忽略其对环境的影响;粒径小于 $15\mu\text{m}$ 的颗粒物可采用有限长线源烟团扩散模型,在排放量确定、各方向的扩散系数和风速不变的情况下,定点监测的固体颗粒物浓度与时间呈负指数关系。图 2 和图 3 中,PM_{2.5} 和 PM₁₀ 均呈现从高密度逐渐降低的趋势,对比而言,CNTs 复合材料催化的烟火药燃烧产生的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 浓度降至正常水平更快,更利于环境保护。

参考文献:

- [1] 韦敏,潘锋,陈桔香,邹澜,肖湘杰.烟花爆竹环境污染分类研究[J].湖南安全与防灾,2015(01):46-49.
- [2] 李德钊.烟火药粉尘的危害与防治[J].安全,2015,36(04):20-23.
- [3] 杨红刚,唐丽莎,梁开水,吴渝婷,刘念.高架桥拆除爆破工程粉尘扩散模型研究[J].爆破,2014,31(02):18-20.
- [4] 于跃,韩志跃,邓利,杜志明.烟花爆竹燃放污染与防治研究进展[J].安全与环境学报,2021,21(06):2804-2812.
- [5] 张步允,焦清介,任慧,贾永杰,张阔,武冠男,刘国权.CNTs/KClO₄ 复合材料的形貌特征及热行为[J].含能材料,2011,19(04):401-404.
- [6] 刘建勋.新型碳纳米管基复合燃烧催化剂的制备及其在固体推进剂中的应用[D].南京理工大学,2008.
- [7] 唐丽莎.城市拆除爆破工程线状尘源扩散模型研究[D].武汉理工大学,2015.

基金项目:湖南省教育厅科学研究项目(19C0300),湖南省应急厅科技项目(2021-QYC-1027755-25869)。

作者简介:卿惠广(1982-),湖南邵阳人,工程师,硕士,主要从事含能材料研究。