

УДК 662.121

**ГОРЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ
СОСТАВОВ С ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ****^{1,2}Елемесова Ж.К., ^{1,2}Камунур К., ¹Пустовалов И.А., Имангазы А.М.,
^{1,2}Лесбаев Б.Т., ³Ruiqi Shen**¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби²РГП Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан³Нанкинский Университет Науки и Технологии, Китай

E-mail: janer-kaznu@mail.ru

Аннотация

В предлагаемой работе исследована возможность применения нитратов стронция, бария и меди для получения красной и зеленой цветовой гаммы в пиротехническом составе на основе перхлората аммония и магния. Определены скорость и продолжительность горения с применением метода высокоскоростной съемки. С использованием спектрометра определены характеристики спектров излучения и значений длин волн.

Ключевые слова: пиротехнический состав, горение, связующие, соли металлов.

Введение

Пиротехнические составы цветных огней, дымов применяются в военной отрасли, при проведении спасательных работ, в кино-съемочной индустрии и др. В Казахстане разработка и производство пиротехнической продукции практически не ведется. Достижения в развитии химии и физики горения обеспечивают возможность создания новых видов пиротехнических составов. Знание закономерностей влияния физико-химических свойств компонентов на уровень комплекса характеристик пиротехнических смесей и продуктов их горения имеет важное теоретическое и практическое значение при разработке пиротехнических устройств. Физика процесса цветовой насыщенности в пиротехнических составах определяется присутствием в нем твердых частиц - продуктов горения и степенью их накала. Для получения пламени, ярко окрашенного в один из цветов видимого спектра, необходимо использовать излучение атомов или молекул, способных испускать кванты только в узких областях спектра [1,2]. Знание химии позволяет осуществлять подбор веществ с атомарным излучением для получения определенного насыщенного цвета при горении пиротехнических составов.

Пиротехническое пламя используется как специальный источник излучения в требуемой области спектра. Такими специальными источниками излучения являются и

цветные пиротехнические пламена, имеющие определенную окраску пламени. В спектре цветных племён будут проявляться линии и полосы тех продуктов сгорания, потенциал возбуждения которых достигается при определенной температуре пламени [3]. Цветное пламя характеризуется излучением в заданном узком спектральном диапазоне. Для описания природного многообразия цветов используются следующие параметры: доминирующая длина волны λ и чистота цвета излучения P [4]. При разработке таких специальных источников излучения требуется определение этих критериев цветности. Существуют методы определения параметров цветности: метод фотометрической колориметрии и спектрофотометрический метод.

В современных пресованных пиротехнических составах используются различные виды органических связующих, однако механизм горения и свойства полимерных связующих исследованы недостаточно. Классические органические связующие, такие как нитроцеллюлозные лаки и эпоксидные смолы, не являются оптимальными для использования их в составах цветных сигнальных огней. Это объясняется тем, что при горении такие составы нуждаются в хлорид-ионах, которые в соединении с щелочноземельными металлами обеспечивают определенную окраску пламени, но, так как классические связующие не имеют в своем составе атомов хлора, приходится вводить в пиротехническую систему дополнительные компоненты, являющиеся донорами хлорид-ионов. Обычно в качестве доноров

хлорид-ионов в составы цветных огней вводят хлорат калия, который также играет роль окислителя в системе [5]. Но такие пиротехнические системы представляют некоторую опасность при транспортировке, хранении и использовании.

При построении составов цветных огней необходимо учитывать, прежде всего, требования по обеспечению светотехнических характеристик, наличию сырьевой и промышленной базы исходных компонентов и возможности механизации и автоматизации технологии и переработки в изделия.

Существуют три вида излучателей, которым соответствуют определенный спектр излучения:

- твердые тела и жидкие тела – сплошной спектр излучения,
- молекулы - полосатый спектр излучения,
- атомы – линейчатый спектр излучения.

При горении пиротехнических составов обычно содержатся все типы излучателей. Соотношение между ними определяет насыщенность цветом пламени и интенсивность излучения [6]. Хорошее цветное пламя может получиться только при преимущественном излучении определенных атомов или молекул, находящихся в парообразном или газообразном состояниях [7]. Яркие линии излучения имеют следующие атомы:

- натрий – желтую (589 А);
- литий – красную (671 А) и оранжевую (610 А);
- калий – зеленую (535 А);
- индий – синюю (451 А).

Эти элементы вводятся в состав в виде соединений (обычно солей), которые диссоциируют в пламени до свободных металлов и дают характерное излучение. Повышение температуры горения таких составов приводит к увеличению степени диссоциации и повышению интенсивности излучения в требуемой части спектра.

При молекулярном излучении цветное пламя может быть получено как при монохроматическом излучении определенных молекул, находящихся в газообразном состоянии, так и путем сложения нескольких типов молекул. Основные излучатели (окислы или монохлориды) вводятся в состав в готовом виде или получают в результате горения пиротехнического состава. Второй способ построения составов наиболее распространен. Очень часто

составы строятся таким образом: атомы, например, бария, вводятся в состав в соединениях типа нитратов, оксалатов и сульфатов, а атомы галогена – в соединениях типа перхлорат аммония, гексахлорбензола или поливинилхлорида [8].

Нитрат бария и перхлорат аммония в таких составах будут выполнять роль основного или дополнительного окислителя, а галогенсодержащие органические соединения – роль горючего или роль горючего и связующего. Применение таких веществ значительно упрощает состав и делает его технологичное.

Изготовление пиротехнических составов

Компоненты пиротехнического состава предварительно были измельчены, доведены до определенной дисперсности просеиванием через сито.

Порошок перхлората аммония использованного в качестве окислителя, состоял из частиц диаметром от 150 до 212 мкм. Основная часть порошка магния использованного в качестве окислителя состояли частицы диаметром 50 мкм.

При изготовлении опытных образцов пиротехнического патрона в качестве связующего использовали фенол-формальдегидную смолу и для получения задаваемой цветовой гаммы добавляли соли $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$.

Все компоненты перед изготовлением пиротехнического состава проходили сушку в течении 2 часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C. Пиротехнические составы готовились в стехиометрическом соотношении с помощью расчетов стандартными методами [9].

Формирование опытных образцов пиротехнических составов высотой 15 мм и диаметром 10 мм производили с использованием механического гидравлического пресса при давлении 8 тыс. кгс/см².

Процесс горения образцов изучали высокоскоростной видеокамерой Motion Xtra HG-100Kc вычислением относительной скорости горения и температуры пламени в автоматическом режиме. Одновременно на спектрометре (AvaSpec-ULS2048 StarLine Versatile Fiber-optic Spectrometer) проводилось исследование характеристик спектров и значений длин волн.

Измерение характеристик горения

Процесс горения образцов исследовали в воздушной среде, воспламенение пиротехнического состава производили способом нагрева нихромовой проволоки. Процесс горения

образцов регистрировали высоко-скоростной камерой и по данным видео-записей определяли скорость горения. Погрешности измерений составляло 0,01 мм/с. На рисунке 1 показана схема установки, на которой проводились исследования.

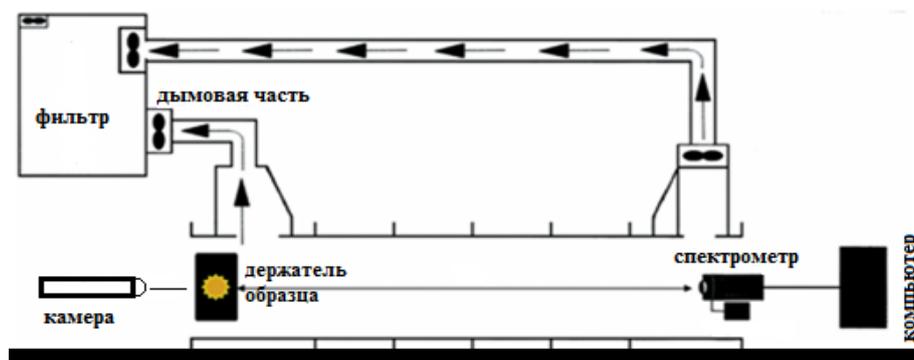


Рис. 1 – Схема установки

Обсуждение полученных результатов

Скорость горения пиротехнического состава можно выразить как потребление частиц, в единицу времени сопровождающееся выделением энергии, процессов, которые оказывают сильное влияние на равномерность распространения пламени. Поэтому достижение желаемого пиротехнического эффекта тесно связана со скоростью горения, продолжительностью процесса сгорания и степени равномерности распространения пламени пиротехнического состава. Метод исследования племён высокоскоростной съемкой позволяет изучить все выше перечисленные характеристики. На рисунке 2 приведены фотографии, иллюстрирующие процесс распространения пламени в реальном времени пиротехнических составов на основе перхлората аммония и магния с добавками солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты исследований высокоскоростной съемки показывают, что во всех исследуемых образцах наблюдается равномерный процесс распространения пламени. Есть отличия в скорости и продолжительности процесса горения, которые объясняются содержанием отличающихся по составу солей, добавленных для получения определенного цвета пламени. Общая продолжительность горения пиротехнического состава составляло 5-6 с. Горение всех пиротехнических составов происходило без выделения дыма. Пиротехнические составы с добавками нитратов бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и

стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ сгорали без остатков твердых шлаков. После сгорания пиротехнического состава с содержанием нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ остается небольшое количество твердых остатков.

Спектральный анализ пламени пиротехнических составов

Спектр пламени предоставляет информацию о свойстве пламени как источника излучения электромагнитных волн. В процессе горения происходит образование промежуточных и конечных продуктов горения в различных агрегатных состояниях. Цвет пламени обусловлен атомарным и молекулярным излучением продуктов горения, которые сильно зависят от температуры.

Пиротехническое пламя представляет собой сложный набор гомогенной и гетерогенной аэрозвеси с изменением градиента температуры по всему объему, что приводит к излучению волн в широком спектральном диапазоне. Таким образом, подбирая природу излучателей и регулируя состав продуктов горения в пламени можно в какой то мере управлять цветовой гаммой пиротехнических составов, а спектральный анализ является одним из действенных методов изучения данных процессов. На рисунке 3 приведены результаты спектрального анализа пламени чистого магния и пламени пиротехнических составов с добавками солей металлов.



1 - $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{фенольная смола}$, скорость горения - 2,53 мм/с



2 - $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{фенольная смола}$, скорость горения - 2,36 мм/с

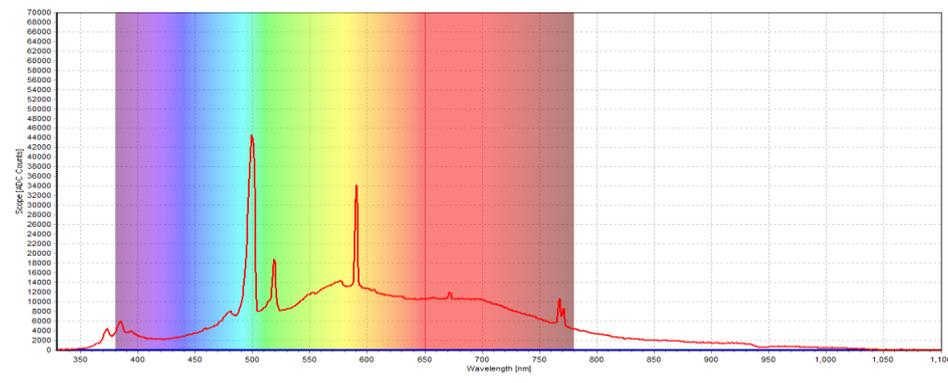


3 - $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{фенольная смола}$, скорость горения - 2,18 мм/с

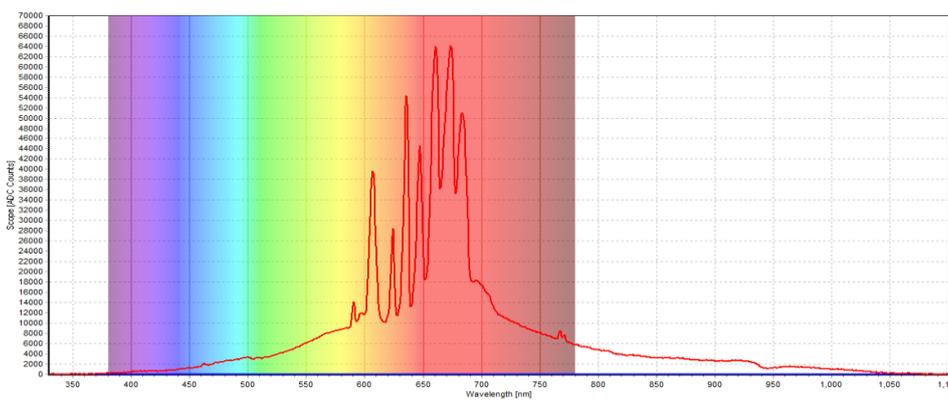
Рис. 2 – Характер распространения пламени в опытных образцах пиротехнических составов

Теоретически пламя с добавкой оксида стронция должно обладать ярко выраженным красным цветом. Спектральный анализ пламени пиротехнического состава с добавкой нитрата стронция показывает, что излучение наблюдается в диапазоне длин волн 605-670 нм соответствующей красному цвету. Влияние излучения магния гасится за исключением излучения на длине волны 590 нм. Проведенные исследования показали, что достигаемая температура пиротехнического состава позволяет испарять достаточное количество паров строн-

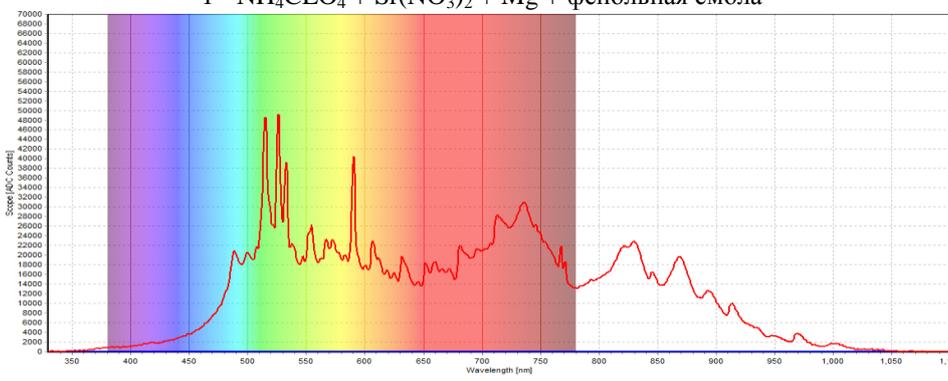
ция. Горение пиротехнического состава с добавкой нитрата бария позволяет получить ярко выраженный спектр излучения в области длин волн 510-550 нм соответствующего зеленому цвету. Наблюдается излучение, смещенная в область желтого цвета, в диапазоне длин волн 550-650 нм, а также появляется не сильно выраженная область спектра в диапазоне длин волн 650-770 нм соответствующая желтому и красному диапазону, которые могут быть вызваны влиянием магния используемого в качестве горючего.



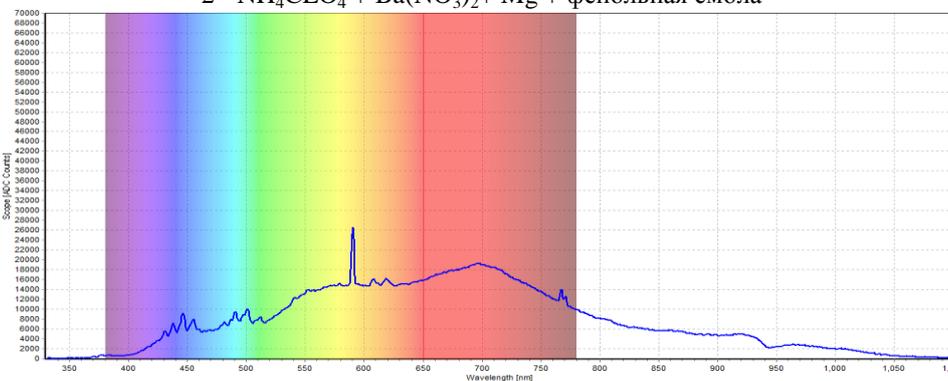
Спектр чистого магния



1 - $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{фенольная смола}$



2 - $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{фенольная смола}$



3- $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{фенольная смола}$

Рис. 3 – Спектры пиротехнических композитов

Самые плохие показатели по влиянию на цветовую гамму пламени пиротехнического состава на основе перхлората аммония и магния показала добавка нитрата меди, рисунок 3.3. Интенсивность излучения во всем исследуемом диапазоне длин волн была настолько слабой, требовалось время интегрирования до 2000 мс, что приводило к появлению шума, появление которых сильно усложняло идентификацию индивидуальных пиков для меди (Cu), медного гидрида (CuH), оксида меди

(CuO) и моногидроксида меди (CuOH). В спектре пиротехнического состава с добавкой нитрата меди присутствуют низкоинтенсивные пики хлоридной меди (CuCl), что еще более усложняет идентификацию пиков.

В таблице 2 приведены возможные химические соединения, излучающие волны в при определенной длине волны в процессе горения исследуемых образцов пиротехнического состава.

Таблица 2 – Спектры атомов и простых молекул

Образец №	Излучающие соединения	Длина волны, нм	Интенсивность	Цвет
1	BaCl	520, 530	48000-49000	зеленый оранжевый очень слабая эмиссия
	BaO	590	40000	
	SrO	740	30000	
2	SrOH	610	38000	оранжевый фиолетовый красный
	SrCl	640	54000	
	SrCl	670	64000	
3	CuO	585	26000	оранжево-красный
4	Атомный Na	600	64000	желтый

Заключение

Таким образом, результаты исследования проведенного на примере пиротехнического состава на основе перхлората аммония и магния по получению цветовой гаммы красного и зеленого цвета показали возможность использования нитратов стронция и бария. Использование фенолоформальдегидной смолы в качестве связующего не оказывает существенного влияния на процесс горения пиротехнического состава.

Литература

1. Z. Qin, C. Paravan, G. Colomobo, T. Deluca Luigi, R. Shen, Y. Ye. Ignition Temperature of metal Fuel in Different Atmosphere, *Initiators & Pyrotechnics*, 2014. 24-27.

2. X. Zhang, R. Shen, Q. Deng, Y. Wu, Y. Ye. Test and Evaluation of Safety of Detonator in Shock Environments. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004. 4-7.

3. T. Shimizu, *Fireworks: The art, science and technique*, Tokyo: T. Shimizu, 1998.

4. A. P. Hardt, *Pyrotechnics*, 2001, Post Falls, ID: Pyrotechnica Publications.

5. M. S. Russell, *The chemistry of fireworks*, RSC, Cambridge, 2002.

6. S. Yuasa, H. Isoda, *Combust. Flame* 1991, 86, 216 – 222.

7. T. M. Klap. tke, G. Holl, *Green Chem.* 2001, 3, P.75 – 77.

8. D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.* 2007, 17, 367.

9. А.А. Шидловский. Основы пиротехники. М. 1964.

МЕТАЛЛ ТҮЗДАРЫНЫҢ ҚОСПАЛАРЫ БАР ПИРОТЕХНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ЖАҒУ

^{1,2}Елемесова Ж.К., ^{1,2}Камунур К., ¹Пустовалов И.А., Имангазы А.М.,
^{1,2}Лесбаев Б.Т., ³Ruiqi Shen

¹Жану проблемалары институты, ²аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет
³Нанкинский техникалық университеті, Қытай. E-mail: janer-kaznu@mail.ru

Абстракт

Бұл мақалада аммоний перхлораты және магний негізіндегі пиротехникалық құрамдардың қызыл және жасыл түстерін өндіруге стронций, барий және мыс нитраттарын қолдану мүмкіндігі зерттелді.

Жану жылдамдығы мен ұзақтығы, жоғары жылдамдықты зерттеу әдісімен анықталды. Спектрометрдің көмегімен радиациялық спектрлердің және толқын ұзындығының сипаттамалары анықталды.

Түйінді сөздер: пиротехникалық қосылыстар, жану, байланыстырғыштар, металл тұздары.

BURNING OF PYROTECHNIC COMPOUNDS WITH ADDITIVES OF METAL SALTS

^{1,2}Yelemessova Zh.K., ^{1,2}Kamunur K., ¹Pustovalov I.A., Imangazy A.M.,
^{1,2}Lesbayev B.T., ³Ruiqi Shen

¹Institute of combustion problems, 050012, 172, Bogenbai batir str., Kazakhstan,

²Al-Farabi Kazakh National University

³Nanking University of Science and Technology, China

E-mail: janer-kaznu@mail.ru

Abstract

In this paper, we investigated the possibility of using strontium nitrate, barium and copper to produce red and green colors in the pyrotechnic composition based on ammonium perchlorate and magnesium. The burning speed and duration were determined using the high-speed survey method. Using the spectrometer, determined the characteristics of the radiation spectra and wavelengths.

Key words: pyrotechnic composition, combustion, binders, metal salts.