

## ОСНОВНИ СВОЙСТВА И ИЗИСКВАНИЯ КЪМ НАЙ-УПОТРЕБЯВАНИТЕ ОКИСЛИТЕЛИ В ПИРОТЕХНИЧЕСКИТЕ СЪСТАВИ И ИЗДЕЛИЯ

*Гергана Камбурова*

*Минно геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София*

**РЕЗЮМЕ** Окислителите са основна съставна част на пиротехническите смеси за изготвяне на различни видове пиротехнически изделия за специални и граждански цели. Различните окислители са определящ фактор за получаване на различни специални ефекти. Изследването на тяхните свойства е задължително условие при създаването на различни смеси и изделия, както и за осигуряване на ефективни и безопасни условия за употреба. В статията се разглеждат основните свойства на най-употребяваните окислители, реакциите при тяхното разлагане и отделянето на кислород и др. Окислителите за пиротехническите състави трябва да са твърди вещества с температура на топене не по-малка от 50-60 °С, да съдържат максимално количество кислород и да го отдават лесно при определена скорост на горене, да бъдат устойчиви химични съединения при температурен интервал от минус 60 до 75±2 °С, да бъдат по-възможност не хигроскопични или слабо хигроскопични, да не са токсични, да не са много чувствителни към физико-механични въздействия и да не притежават ясно изразени взривни свойства.

Разгледани са основните свойства в т.ч. и кислородният баланс на амониевия, калиевия, натриевия, бариевия и стронциевия нитрати, калиевият хлорат и перхлорат, натриевият перхлорат, оксидите на желязото, мангана и бария, димните и бездимни барути. В табличен вид са дадени основните свойства и реакциите в условията на горене на изследваните окислители, както и различните видове пиротехнически състави, в които се използват. Разгледаните и определени параметри са необходими за създаване на оптимални и безопасни двойни и многокомпонентни пиротехнически състави за различни изделия.

### PRINCIPAL PROPERTIES AND REQUIREMENTS OF THE MOST FREQUENTLY OXIDIZERS IN PYROTECHNICAL COMPOUNDS AND GOODS

*Gergana Kamburova*

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia*

**ABSTRACT:** Oxidizers are the major portion in the pyrotechnical mixtures for preparing different types of pyrotechnical goods for special and civil purposes. The difference in oxidizers is the factor determining the obtaining of different special effects. Investigating the properties of oxidizers is a compulsory condition for production of different mixtures and goods and guaranteeing effectiveness and safety of work. The paper has revealed the principal properties of the most frequently used oxidizers, reactions of their decomposition and liberation of oxygen etc. Oxidizers for pyrotechnical compounds have to be solid substances with a melting point not less than 50-60° C, contain maximum quantity of oxygen and easily release it at a given combustion rate, be chemically sustainable compounds within the temperature range of ±60 °C, be as much as possible non-hygroscopic or at least slightly hygroscopic, be non-toxic, be not very sensible to physical and mechanical impacts and not to possess evidently expressed explosive properties.

The principle properties, including the oxygen balance of the ammonium, potassium, sodium, barium and strontium nitrate, potassium chlorate and perchlorate, sodium perchlorate, oxides of the iron, manganese and barium, black powder and smokeless powder. The principle properties and reactions of the analysed oxidisers and different types of pyrotechnical compounds under conditions of combustion have been presented in tables. The analysed and specified parameters have been required for establishing optimal and safe dual and multi-component pyrotechnical compounds for different goods.

### Въведение

Пиротехнически състави представляват взривни смеси за получаване, на различни ефекти – димни, осветителни, различни фойерверки, увеселителни и сигнални ракети, звукови и др. Пиротехническите състави имат сравнително голяма чувствителност към външни въздействия.

Пиротехническите състави се състоят от окислители, горящи добавки и циментиращи вещества. Основният вид на взривното превръщане на пиротехническите състави се явява взривното горене.

Пиротехническите състави се поставят в пиротехнически изделия с различно предназначение. Пиротехническото изделие е предназначено да произведе различни ефекти,

чрез автокаталитична екзотермична химична реакция, а фойерверк е пиротехническо изделие предназначено за увеселителни цели.

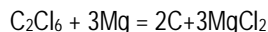
Съгласно съществените изисквания за безопасност по Директива 2007/43 ЕО от 04.05.2008 г. на ЕС в пиротехническите изделия се забранява да се съдържат:

- а) бризантни експлозивни с изключение на черния барут и възпламенителен състав;
- б) експлозивни за специални (военни) цели.

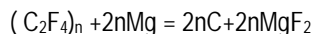
### 1. Видове окислители и кислородоносители

Най-често за окислители в пиротехническите състави се използват кислородни съединения. Понякога като изключение, като окислители за реакцията горене се използват

вещества без съдържание на кислород. Така например реакцията на горене на хексохлората е



Също при съединение на различни метали (магнезий, алуминий) с фосфор се отделя даже по-голяма топлина отколкото при реакция на металите с кислород. Такава е реакцията на магнезия с политетрафосфоретилен (тефлон), при което се отделят 2,3 kcal/g



Въпреки тези възможности в пиротехническите смеси се използват преди всичко окислителите със съдържание на кислород. Окислителите за пиротехническите смеси трябва да са твърди вещества с температура на топене не по-малко от 50 – 60 °С и да имат следните основни свойства:

- да съдържат максимално количество кислород;
- да отдават лесно кислорода при горене;
- да бъдат устойчиви химични съединения при температура от минус 60 до плюс 75±2 °С;
- да притежават определена скорост на горене;
- да бъдат по възможност нехигроскопични или слабо хигроскопични;
- да не са токсични при работа с тях;
- да не са много чувствителни към физико–механични въздействия и да не притежават ясно изразени взривни свойства.

Тези основни свойства не винаги са изцяло характерни за използваните в смесите окислителите. Така натриевата селитра (натриев нитрат)  $NaNO_3$  и натриевият перхлорат ( $NaClO_4$ ) са твърде хигроскопични, съединенията на оловото са токсични и др. Освен това съединенията на натрия не трябва да се поставят в състави за червен, зелен и син огън и поради това, че продуктите от техния разпад влияят на цвета на огньовете.

Най-често използваните окислителите в пиротехническите състави са:

- нитрати:  $NH_4NO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ;
- хлорати:  $KClO_3$ ,  $NaClO_3$ ,  $Ba(ClO_3)_2$ ;
- перхлорати:  $KClO_4$ ,  $NaClO_4$ ,  $NH_4ClO_4$ ;
- прекуси:  $BaO_2$ ;
- окиси на желязото:  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ;
- окиси на мангана:  $MnO_2$ ;
- окиси на оловото  $Pb_3O_4$ ,  $PbO_2$

При използване на амониев нитрат и амониев перхлорат, като окислителите както и понякога добавки на тротил и хексоген, които притежават ясни взривни свойства, в значителна степен се увеличава чувствителността на пиротехническите смеси към физико–механични въздействия и склонността им да преминават към взривно химично превръщане.

Най-важните свойства на окислителите, които могат да бъдат количествено оценени са плътността, температурата на разтопяване, реакцията и топлината при термичното разлагане, кислородният баланс, хигроскопичността, токсичността им и др.

Обезпечеността на състава с кислород характеризира кислородния баланс на пиротехническите смеси (КБ) или кислородния коефициент  $\alpha_k$ , които в относителни величини изразяват излишък или недостиг на кислород за пълното окисление на горящите елементи до техните висши оксиди. Известно е че в зависимост от съдържанието на кислород смесите се делят на (Лазаров, С 1988):

- с нулев кислороден баланс, при които кислородът е точно толкова, колкото е необходим за изгарянето на горивните елементи в т.ч. въглерода и водорода до висши оксиди ( $CO_2$  и  $H_2O$ );
- с отрицателен кислороден баланс са смесите, при които кислородът не достига за пълното окисляване на горящите елементи;
- и с положителен кислороден баланс, при които наличният кислород е в повече от необходимото за окисляване на горящите елементи.

Кислородният баланс на различните вещества може да се определи по формулата:

$$КБ = \frac{16(N - n)}{M} \times 100, \% \quad (1)$$

където: N – е броят на кислородните атоми в една молекула от веществото;

n – е броят на необходимите атоми кислород за окисление на горящите елементи в една молекула от веществото;

M – молекулната маса на веществото, g/mol;

16 – атомната маса на кислорода .

Ако се приеме, че пиротехническата смес съдържа въглерод, водород, алуминий, азот и кислород и се описва по формулата  $CaHbAlcNdOe$ , то висшите оксиди са  $CO_2$  и  $H_2O$  и кислородният баланс може да се представи във вида

$$КБ = \frac{[e - (2a + b/2 + 3/2c)]16}{12a + b + 27c + 14d + 16e} \cdot 100, \% \quad (2)$$

където: a, b, c, d, e са броя на атомите на въглерода, водорода, алуминия, азота и кислорода; 12, 1, 27, 14 и 16 са атомните маси съответно на въглерода, водорода, алуминия, азота и кислорода. Знаменателят на израза представлява молекулната маса на сместа.

При определяне съдържанието на кислород в пиротехническите смеси се определя и кислородният коефициент  $\alpha_k$ . Кислородният коефициент представлява съотношението на броя на атомите на кислорода „e“ към съответния брой на атомите на горимите елементи

$$\alpha_k = \frac{e}{2a + b/2 + 3/2c} \quad (3)$$

Кислородният баланс и кислородният коефициент, при които се получават най-добри специални ефекти се нарича оптимален КБ и оптимален кислороден коефициент.

В практиката кислородният баланс на пиротехническите смеси се определя по формулата:

$$KB = K_1 P_1 + K_2 P_2 + \dots + K_n P_n, \% \quad (4)$$

където  $K_1, K_2, \dots, K_n$ , е кислородният баланс на всеки от компонентите на взривната смес, %;  $P_1, P_2, \dots, P_n$  – съдържанието на всеки компонент от взривната смес в част от единицата.

В болшинството от случаите пиротехническите състави се изготвят с определен отрицателен кислороден баланс. Ефективността от действието на тези състави в голяма степен зависи от това каква част от кислорода във въздуха може да вземе участие в процеса на горене в състава.

Таблица 1

Основни свойства на най –употребяваните окислители и приложенията им

Окислител	Мол. маса	Плътн., g/cm <sup>3</sup>	Темп. на топене, °С	Реакция в условия на горене на смеси	КБ, %	В какви смеси се използва
1	2	3	4	5	6	7
Калиев хлорат KClO <sub>3</sub>	123	2,3	360	2KClO <sub>3</sub> = 2KCl + 3O <sub>2</sub>	+39	В димни състави, кибритени и по –рядко в сигнални огньове
Калиев перхлорат KClO <sub>4</sub>	139	2,5	610	2KClO <sub>4</sub> = 2KCl + 4O <sub>2</sub>	+46	За запалителни и ракетни и по-рядко в състави за сигнални огньове
Натриев перхлорат NaClO <sub>4</sub>	122	2,5	482	2 NaClO <sub>4</sub> = 2NaCl + 4O <sub>2</sub>	+52	В осветителни състави
Натриев нитрат NaNO <sub>3</sub>	85	2,2	308	2NaNO <sub>3</sub> = Na <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> + 2,5O <sub>2</sub>	+47	В осветителни състави за жълт огън
Калиев нитрат KNO <sub>3</sub>	101	2,1	336	2KNO <sub>3</sub> = K <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> + 2,5O <sub>2</sub>	+40	Във възпламенителни състави
Стронциев нитрат Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	212	2,9	645	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = SrO + N <sub>2</sub> + 2,5O <sub>2</sub>	+38	В трасиращи и състави за червен огън
Бариев нитрат Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261	3,2	592	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = BaO + N <sub>2</sub> + 2,5O <sub>2</sub>	+30	В осветителни, трасиращи запалителни и състави за зелен огън
Амониев нитрат NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	1,74	169,1	2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 4H <sub>2</sub> O + 2N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	+20	В димни барути и възпламенителни състави
Трижелезен четириоксид Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	232	5,2	1527	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 3Fe + 2O <sub>2</sub>	+28	В термити и термитно запалителни състави
Манганов диоксид MnO <sub>2</sub>	87	5,0	530	MnO <sub>2</sub> = Mn + O <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> = MnO + 0,5O <sub>2</sub>	37 18	В термитно запалителни състави; като катализатор в спичането

### 2.1 Амониева селитра (амониев нитрат) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Амониевият нитрат е кристално вещество с бял или слабо жълт цвят. Молекулната му маса е 80,04g/mol. Плътността на кристалите зависи от формата и струк-

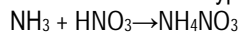
## 2. Основни свойства на окислителите в пиротехническите състави

На табл. 1 са дадени определени свойства и реакцията на термичното разлагане на най–използваните окислители и приложенията им в пиротехническите състави. (Шидловский, 1974)

Основни характеристики на някои от най–използваните вещества , като окислители са следните:

турата и е от 1,56 до 1,74 g/cm<sup>3</sup>. Нейното производство е просто и евтино, за изходна суровина се използва неограничена база (въздух и вода).

Амониевата селитра се получава при реакцията на амоняк с азотна киселина по уравнението

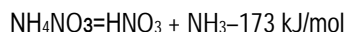


Топлината на образуване на амониевата селитра е 369,1 kJ/mol.

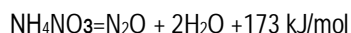
Амониевата селитра е слабо чувствителна към механично въздействие и има ниска детонационна способност, вследствие на което, досега е прието при транспортирането и съхранението и да не се третира, като експлозив. Тя може безопасно да се смисла в стоманени смислащи съоръжения, като дезинтегратори, чукови и други мелници. Произвежда се във вид на прах, кристали, люспи и гранули. Амониевата селитра има няколко кристални модификации – кубична, тетрагонална, ромбична и др. Кристалните модификации са стабилни в определени температурни граници. При нагряване или охлаждане тя преминава от една в друга модификация. Полиморфните превръщания, т.е. изменението на формите на кристалите, води до изменение на плътността им с отделянето или поглъщането на топлина. Стабилни модификации при нормално налягане съществуват при следните температурни интервала: под минус 18 С от минус 16 до 32,3 °С; от 32,3 до 85 °С; от 85,1 до 125,1 °С и от 125,1 до 169,1 °С.

Насипната плътност на амониевата селитра в зависимост от начина и условията на кристализация е от 0,86 до 0,97 g/cm<sup>3</sup>. При различните прекристализации, при наличност на влага въздуха тя силно се спича, като се превръща в каменобразна маса. Това е голям недостатък на амониевата селитра, както при нейната обработка, така и впоследствие при употребата ѝ.

Напълно сухата амониева селитра съхранява своето състояние и обем и при различни температурни колебания. При съхраняване обаче в атмосфера с изменяща се влажност може силно да увеличи обема си. Безводната амониева селитра се топи при температура 169,1 °С. При наличност на влага точката на топене се понижава. Така техническата амониева селитра с влага 2 % се топи при температура около 140 °С. При стайна температура амониевата селитра се запазва с години без забележими химични изменения. При по-продължително нагряване при 110 °С се получава разлагане на чистата амониева селитра по следното уравнение:

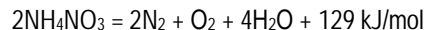


При температура 183–200 °С разлагането протича с образуване на азотни оксиди и вода и с отделяне на топлина по уравнението:



Над 230 °С процесът на разлагане се ускорява, при което са възможни слаби припламвания, като се отделят азот и кислород.

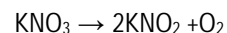
Ако разлагането става при постоянен обем, температурата и налягането достигат съответно до 550 °С и 4500 kg/cm<sup>2</sup> (Карпунов, 1977)



Амониевият нитрат се използва, като окислител във всички съвременни взривни смеси. Амониевата селитра се използва и за производството на димни барути и в различни пиротехнически смеси и др. Амониевият нитрат е окислител, който лесно отдава кислорода си и има кислороден баланс +20 %. В България са популярни т.н. „димки“ направени от напоени с амониев нитрат вестници, които впоследствие се изсушават и се свиват на руло.

## 2.2 Калиева селитра (калиев нитрат) KNO<sub>3</sub>

Калиевият нитрат познат още и като индийска селитра е калиева сол на азотната киселина и е добър окислител. При нагряване се разлага на калиев нитрат и кислород по следната формула:



При по-нататъшно нагряване калиевият нитрат се разлага по формулата: (John A. Conkling, 1985)



Този процес е ендотермичен, при което се поглъщат 70,5 kcal/mol. Част от кислорода съдържащ се в калиевата селитра не се отдава, а остава свързан под формата на дикалиев оксид. По тази причина калиевият нитрат е по – слаб окислител от например калиевият хлорат и смесите с него се характеризират с по – ниска скорост на горене.

Калиевият нитрат е бял кристален прах с молекулна маса 101,1 g/mol. Точката му на топене е 334 °С, а на кипене с разлагане – 400 °С.

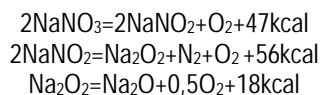
Калиевият нитрат се използва често в пиротехническите смеси като окислител, при производството на димки, черен барут и др.

## 2.3 Натриева селитра (натриев нитрат) NaNO<sub>3</sub>

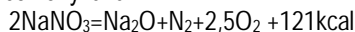
Натриевият нитрат е бял кристален прах с молекулна маса 84,99 g/mol, плътност 2,26g/cm<sup>3</sup> и кислороден баланс +47%. Точката му на топене е 308 °С, а на кипене 380 °С с разлагане. Той е силно разтворим във вода, като в 100ml се разтварят 92,1 на сто при 25 °С и 180 g при 100 °С. Разтваря се в амоняк и в алкохол.

Натриевият нитрат се използва като окислител в пиротехническите състави в т.ч. и за производство на барут. Той има и антимикуробни свойства и се използва като консервант за храни. Намира се с естествено състояние в зелените листни зеленчуци. Може да се използва заедно с железния хидрооксид за направата на смоли.

Разпадът на натриевия нитрат се извършва по следните стадии: (Leschewski K. 1939)



Сумарно се получава

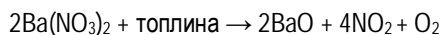


В случаи, че в качеството на горива се приемат силно енергийните магнезии и алуминии може да се осъществи още по – дълбок разпад , като:



#### 2.4 Бариев нитрат $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Бариевият нитрат е бял кристален прах с плътност  $3,24\text{g/cm}^3$ . Той се разтваря във вода, като в 100 ml се разтварят 10,5 g при  $25^\circ\text{C}$  и 34 g при  $100^\circ\text{C}$ . Точката му на топене с разлагане е  $590^\circ\text{C}$ . При високи температури бариевият нитрат се разлага на бариев оксид, азотен диоксид и кислород по следната формула.



При горене с Mg се получава топлина по формулата:  
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{Mg} = \text{Ba} + \text{NO}_2 + 6\text{MgO} + 646\text{kcal}$

Бариевият нитрат е окислител и реагира бурно с редуциращи агенти. Смесен с други метали, като алуминии, цинк, магнезии и др. се запалва и избухва при удар. Позната е сместта "baratol" като смес на бариев нитрат с тринитротолуол, която е силен експлозив. Бариевият нитрат е токсичен, като при отравяне с него се получава гърч в лицевите мускули, слабост, сърдечна недостатъчност и др. Използва се за производството на вакумни тръби и за зелени огньовете в пиротехниката.

#### 2.5 Стронциев нитрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Стронциевият нитрат е безцветно кристално вещество с плътност  $3,0\text{ g/cm}^3$  с температура на топене с разлагане  $645^\circ\text{C}$ . Разтворим е добре във вода, като в 100 g се разтварят 70,07 g при  $20^\circ\text{C}$ . Получава се при реакция на азотна киселина със стронциев карбонат.

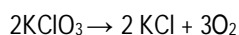
Прилага се в пиротехническите смеси за сигнални и запалителни състави и червени огньовете.

#### 2.6 Калиев хлорат $\text{KClO}_3$

Калиевият хлорат или бертолетова сол е калиева сол на хлорната киселина. Той е силен окислител, има неутрален или слабо алкален характер. Плътността му е  $2,32\text{ g/cm}^3$  с температура на топене  $356-358^\circ\text{C}$  и температура на кипене с разлагане  $400^\circ\text{C}$ . При нагряване се разлага най-напред на калиев перхлорат и калиев хлорид по следната формула:



При по-нататъшно нагряване калиевият хлорат се разпада на калиев хлорид и кислород



За разлика от калиевият нитрат, калиевият хлорат отдава всичкия кислород, който се съдържа в него. Освен

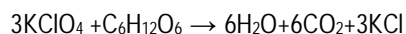
това процесът на разлагане е екзотермичен , при което се получават  $10,6\text{ kcal/mol}$ . Поради тази причина калиевият хлорат е по-добър окислител от доста други съединения и смесите му с горими материали се запалват по-лесно. Калиевият хлорат е слабо отровен.

Калиевият хлорат е по-малко хигроскопичен и е предпочитан пред други хлорати като окислител в пиротехническите състави. Смесите му със сяра, метали (магнезии, алуминии и др.), въглерод и горими органични материали са взривоопасни. Освен това смесите му със сяра могат да се самозапалват поради образуването на малки количества сярна киселина на повърхността на серните частици. Поради тези свойства се препоръчва замената на калиевият хлорат в пиротехническите смеси с калиев перхлорат (John Conkling, 1985). Сместта на калиевият хлорат с фосфор се нарича "смес на Армстронг" и може да се взриви и при най-леко триене или нагряване. Калиевият хлорат се използва в запалителните състави за кибрити. При триене на тези състави калиевият хлорат влиза в контакт с фосфора и се запалва.

#### 2.7 Калиев перхлорат $\text{KClO}_4$

Калиевият перхлорат е неорганична сол и е силен окислител. Реагира с много органични вещества Калиевият перхлорат е бял кристален прах с плътност  $2,52\text{g/cm}^3$ , точка на топене  $525^\circ\text{C}$  и точка на кипене с разпадане  $600^\circ\text{C}$ . Той е с най-ниска разтворимост , като в 100ml вода се разтваря 1,5g при  $25^\circ\text{C}$  и 21,8g при  $100^\circ\text{C}$  (Бейкър J, 2007).

Калиевият перхлорат сам по себе си няма взривни свойства, тъй като при неговото разлагане се отделя много малко топлина -  $0,6\text{ kcal/mol}$ . При смеси с глюкоза обаче, се получава взривна реакция, като се отделя въглероден диоксид и калиев хлорид по следната формула:

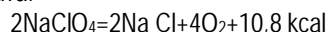


При смес на калиевия хлорат с тръстикова захар след необходимото инициране също се получава слаба експлозия. При определени случаи смесите могат да изгорят интензивно с характерния лилав пламък на калия. За осветяващи композиции обикновено се използва смес на калиев перхлорат с фин алуминиев прах. За разлика от калиевия хлорат, калиевият перхлорат може да се използва безопасно и в смеси със сяра.

#### 2.8 Натриев перхлорат $\text{NaClO}_4$

Натриевият перхлорат е бял кристален прах с плътност  $2,50\text{g/cm}^3$ , точка на топене  $130^\circ\text{C}$  и точка на кипене с разпадане  $400^\circ\text{C}$ . Той е с най-силно разтворимостта перхлорат във вода , като в 100 ml вода се разтваря 209,6 g при  $25^\circ\text{C}$ .

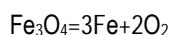
Натриевият перхлорат е значително по-взривоопасен от калиевият перхлорат, тъй като при неговото разлагане се отделя значително по-голямо количество топлина по формулата:



Трябва да се отбележи, че при разпада на натриевия перхлорат се отделя целият кислород, който го прави много добър окислител. Поначало трябва да се има в предвид, че в процеса на горене на пиротехническите състави хлоратите значително по-леко и при по-ниски температури отдават кислорода си в сравнение с нитратите. Поради своята по-голяма хигроскопичност натриевият перхлорат се използва по-рядко в пиротехническите състави от амониевия и калиевия перхлорати.

## 2.9 Трижелезен четириоксид $Fe_3O_4$

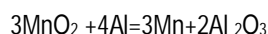
В природата трижелезният четириоксид се среща като минерала магнетит. Външният вид на  $Fe_3O_4$  е черен прах с плътност  $5,17g/cm^3$  и точка на топене  $1597\text{ }^\circ C$ . При разпадането трижелезният четириоксид отделя целия си кислород по формулата:



Използва се в термитно запалителни състави.

## 2.10 Манганов диоксид $MnO_2$

Мангановият диоксид е неорганично съединение с черен цвят. Плътността му е  $5,03g/cm^3$ , точката на топене е  $535\text{ }^\circ C$  с разлагане. Той е неразтворим във вода. При горене с алуминии се получават свободни метали по следната формула:

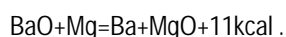


При горене обаче, на мангановия диоксид в състави без активни метали той отделя само половината от кислорода си по формулата:



## 2.11 Бариев прекис $BaO_2$

Бариевият прекис е неорганичен окислител със сиво – бял цвят. Плътността му е  $5,68g/cm^3$ , точка на топене е  $450\text{ }^\circ C$  и точка на кипене с разлагане  $800\text{ }^\circ C$ . Той е неразтворим във вода. Бариевият прекис се разлага на бариев окис и кислород. По този начин той отдава само половината от кислородното си съдържание. От своя страна бариевият диоксид в смес с магнезии изгаря до магнезиев оксид по следната реакция:

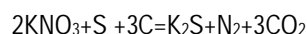


## 2.12 Димни барути

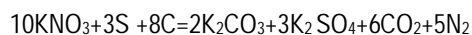
Димните барути се изготвят чрез смесването на калиев нитрат, сяра и дървени въглища. Калиевият нитрат се явява окислител на реакцията, а дървените въглища и сярата осигуряват горивото за реакцията. Освен това сярата намалява температурата на запалването и увеличава скоростта на горене. Първоначално димният (наречен черен барут) се разработва от 75% калиев нитрат, 15% иглолистен дървен въглен и 10% сяра. По-късно съотношението на компонентите се променя като се създават барути със съдържание на дървени въглища от 16 до 30 % и сяра от 13 до 30 %, както и с намаляване

съдържанието на нитрати до 40%. Познат е и безсерен барут, в който калиевият нитрат е 70–80%, а дървените въглища са 20–30 %. В някои марки димни барути калиевият нитрат се заменя с по-евтиния и хигроскопичен натриев нитрат. В съвременните марки барути за да се избегне влиянието на статичното електричество гранулите на черния барут се покриват с графит.

Формулата на изгаряне на черния барут е следната:



Използва се и формулата:



Поначало горенето на черния барут не се извършва като еднозначна реакция. По-пълни изследвания показват, че се получават около 56 % твърди продукти (калиев карбонат, въглерод, амониев карбонат), до 43% газообразни продукти и др. (въглероден диоксид, метан, водород и др.) и до 1 % вода.

Черният барут произведен с калиев нитрат може да се съхранява и да не променя свойствата си дълго време без да се вземат специални мерки за неговата херметизация. Обратно черният барут произведен с натриев нитрат трябва да бъде херметизиран за да се запазят свойствата му при неговото по-дълго съхранение.

Като недостатъци на черния барут могат да се отбележат ниската му енергийна плътност в сравнение със съвременните бездимни барути, като при неговото горене се получава гъст дим. Освен това, както се отбеляза газообразните продукти от горенето на черния барут са по-малко от половината на масата му. Останалата част се отделя като дебел слой сажди. Остатъците от черния барут, като калиеви и/или натриеви оксиди влизайки в реакция с влагата от въздуха се превръщат в основа, която действа кородиращо на желязото.

Енергията на черния барут достига до 3 MJ/kg срещу до 6 MJ/kg за TNT и до 47 MJ/kg за бензина. Понастоящем черният барут се използва в различни пиротехнически състави, като изпълнява едновременно ролята на окислител и горяща добавка. Приложението на черния барут е широко застъпено в разработването на различни смеси за осъществяване на различни ефекти в кинопроизводството.

Черният барут гори със скорост 300 – 600 m/s, но при определени условия може да премине в детонация. Димният барут е силно чувствителен към огън, искра, триене и удар, вследствие на което трябва да се внимава при работа с него.

## 2.13 Бездимни барути

Бездимните барути се различават значително от димните. Основата за изготвянето им е пироксилинт. В зависимост от използвания разтворител, нужен за желатинизиране на пироксилина, бездимните барути се делят на две основни групи:

а) Пироксилинови барути приготвени с летлив (изпаряем) разтворител, който в процеса на производство почти напълно се отделя от барута.

б) Барути с трудно летлив (нелетлив) разтворител, който изцяло остава в барута. Към барутите с трудно летлив разтворител се отнасят нитроглицериновите и дигликоловите барути.

Бездимните барути са силно чувствителни към огън. В сухо състояние могат да се наелектризират и взривят. Навлажнените бездимни барути не натрупват статично електричество. Те са водоустойчиви.

Бездимните барути могат да детонират при инициране с различни видове електродетонатори в т.ч. и при заряди от 400–500 g, като скоростта на детонация на заряд, поставен в тръба от PVC с диаметър 36 mm достига 2700–3000 m/s. Детонационната им способност се запазва при поставянето в тях на няколко процента вода, масла, спирт, органични прахове. При поставяне на пясък и други твърди примеси чувствителността им към механично въздействие се увеличава (Лазаров, 1988).

Бездимните барути се използват за осигуряване на метателно действие на патрони, снаряди и др., като гориво за ракетни двигатели и пр.

### Основни изводи

От извършеното изследване могат да се направят следните основни изводи:

1. Пиротехническите състави, с които се изготвят пиротехническите изделия за осъществяване на различни ефекти в т.ч. за специални и увеселителни цели се

състоят основно от окислители, горящи и циментиращи вещества.

2. Една от основните съставни части на всички видове пиротехнически смеси се явяват окислителите, при чието разлагане в условията на горене се получава кислород за окисляване на горящите вещества.

3. Най-използваните окислители в пиротехническите състави са нитратите, хлоратите и перхлоратите, пре-кисите и окисите на желязото, мангана и оловото.

4. При реакция на окислителите в условия на горене на смесите се получават различни количества свободен кислород в зависимост и от кислородния баланс, с който се окисляват горимите вещества. Дадени са оптималните реакции за разлагане на окислителите.

5. Определени са в какви пиротехнически състави е най-ефективно да се прилагат съответните окислители.

### Литература

Лазаров Сл. Взривни работи. Техника, С. 1988.

Leschewski K. Термическое разложение на натриев и калиев нитрати, Berichte, 1939.

Шидловский А.А. Основы пиротехник. Оборонгиз, М., 1974.

Карпунов Е.Г. Теория взрыва и промышленные взрывчатые веществ. Л.Г.И.Л., 1977.

John A. Conkling; Chemistry of Pyrotechnics – Basic Principles and Theory, Marcel Dekker INC, 1985.

J.T Бейкър. Калиев перхлорат. MSDS, 2007.

*Препоръчана за публикуване от Катедра "Открито разработване на полезни ископаеми и взривни работи", МТФ*