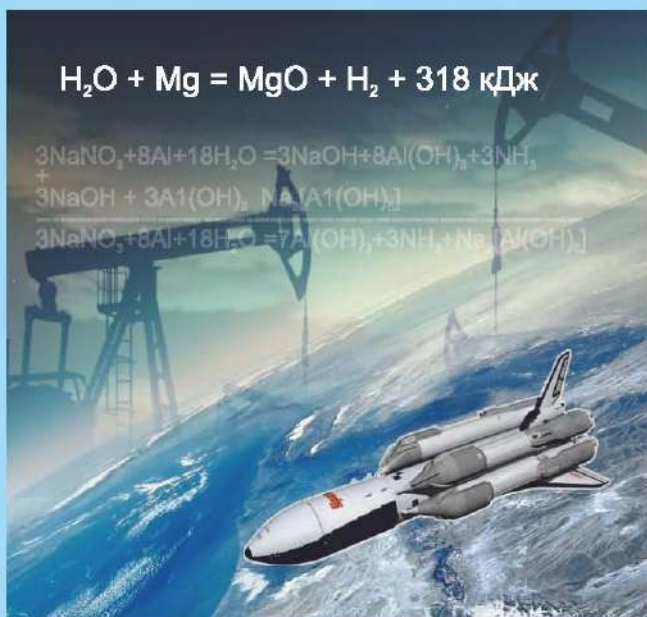
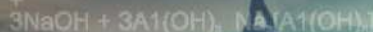


В. А. Завадский

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПОРОХОВ И СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Учебное пособие



Алматы 2016

В. А. Завадский

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ
ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ,
ПОРОХОВ И СМЕСЕВЫХ
РАКЕТНЫХ ТВЕРДЫХ
ТОПЛИВ

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2016

УДК 662.1 (075.8)

3-13

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химических технологий
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №4 от 13.07.2016 г.);*

*УМО по гуманит. и естеств.-научным специальностям
РУМС высшего и послевузовского образования
МОН РК на базе КазНУ им. аль-Фараби
к изданию и присвоению грифа УМО РУМС
(протокол №3 от 02.06.2016 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Р.Г. Абдулкаримова**
доктор педагогических наук, профессор **Л.Х. Мажитова**
доктор химических наук, доцент **Н.Н. Мофа**

Завадский В.А.

3-13

Основы технологий пиротехнических веществ, порохов и смесевых ракетных твердых топлив: учеб. пособие / В.А. Завадский. – Алматы: Қазақ университеті, 2016. – 372 с. ISBN 978-601-04-2482-1

В пособии изложены: характеристики пиротехнических составов и средств, их классификация; требования, предъявляемые к компонентам пиротехнических составов; принципы расчета составов; способы определения их характеристик; основы технологий производства пиротехнических средств и изделий; характеристики применяемого при этом оборудования; направления использования пиросоставов; классификация, свойства, технология получения и области применения порохов и смесевых ракетных твердых топлив СРТТ; технологии их производства и характеристики используемого при этом оборудования. Подробно описаны современные методы и способы измерения в широком диапазоне температур различных объектов. В конце пособия приведены действующие международные и республиканские законодательные акты и постановления по безопасному производству, транспортировке, испытанию, использованию, уничтожению пиротехнических составов и средств.

Пособие предназначено студентам, обучающимся по специальности «Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств», преподавателям, ведущим занятия по указанной специальности, а также научным сотрудникам, работающим в области разработки, производства и использования пиротехнических веществ, порохов и смесевых ракетных твердых топлив.

Издается в авторской редакции.

УДК 662.1 (075.8)

ISBN 978-601-04-2482-1

© Завадский В.А., 2016
© КазНУ им. аль-Фараби, 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ [1, 2, 3, 4]

Пиротехнические средства и составы являются важной составной частью энергетических конденсированных систем (ЭКС), куда также входят ракетные, артиллерийские, плазменные, лазерные и винтовочные пороха, смесевые ракетные твердые топлива, все виды взрывчатых веществ и гидрореагирующие твердотопливные композиции. ЭКС являются основой обороноспособности государства и оказывают влияние на экономику и развитие науки и техники.

Энергетические конденсированные системы – это эффективный источник энергии для техники и новых технологий. Специальные виды ЭКС позволили создать уникальные и весьма актуальные технологии. Так, на базе плазменных твердых ракетных топлив впервые в мире разработаны пороховые магнитные гидродинамические генераторы (МГД – генераторы) электрической энергии, которые позволяют вести поиск полезных ископаемых на больших глубинах, осуществлять долгосрочный прогноз землетрясений, исследовать строение земной коры на глубинах до 70 и более километров. Специальные градобойные ракеты и артиллерийские системы используются для борьбы с лесными пожарами и градом, стимулируют искусственное выпадение осадков. С помощью ЭКС проводится сварка не свариваемых классическими методами материалов, штамповка и резка металлов, упрочнение стальных конструкций, синтез алмазов и многое другое. Пиротехнические средства и составы в настоящее время находят также широкое применение на службе ЧС, в искусстве. Невозможно представить себе современный праздник без завершающего его фейерверка, это красивое зрелище не оставляет равнодушным ни одного зрителя.

По служебному использованию и опасности ЭКС делятся на четыре группы: инициирующие взрывчатые вещества (ИВВ), бризантные (вторичные) взрывчатые вещества (БВВ), метательные (пороха и смесевые ракетные твердые топлива) (МВВ) и пи-

ротехнические составы (ПТС). Основными свойствами ЭКС, определяющими отнесение их к той или иной группе, являются чувствительность к внешним воздействиям (удару, трению, нагреву), к ударно-волновому импульсу, детонационная способность и склонность к переходу горения во взрыв и детонацию (ПГВ и ПГД).

Наиболее опасными являются ИВВ, так как они имеют наибольшую чувствительность к удару и трению, склонны к ПГВ на открытом воздухе даже в малых (менее 1 г) количествах.

Многие пиротехнические составы приближаются по степени опасности к ИВВ (особенно опасны мелкие изделия цветопламенных и форсовых составов).

Пороха и твердые ракетные топлива считаются менее опасными, многие из них устойчиво горят при давлениях в десятки и сотни мегапаскалей, но вместе с тем обладают высокой воспламеняемостью, а ружейные, минометные и некоторые другие пороха способны к переходу горения во взрыв.

Пиротехническая промышленность в настоящее время выделилась в отдельную отрасль. При разработке и исследовании рецептуры пиротехнических составов применяются самые современные математические методы расчета и физико-химические методы анализа. Пиротехника наших дней получила настолько широкое развитие, что превратилась в самостоятельную отрасль знаний. Как любая самостоятельная наука пиротехника для своего нормального функционирования требует соответствующего литературного обеспечения. Предлагаемое пособие по этой причине чрезвычайно необходимо.

При написании данного учебного пособия за основу взята монография А.А. Шидловского «Основы пиротехники» (издательство «Машиностроение». – М., 1973), учебное пособие В.А. Завадского «Пиротехнические составы и средства» (Алматы: Қазақ университеті, 2004), а также разделы учебного пособия «Введение в технологию энергонасыщенных материалов» авторов: Кононов Иван Семенович, Мамашев Рев Гумерович, Харитонов Виктор Александрович (Бийск: Издательство Алтайского государственного технического университета, 2009), использованы и некоторые другие редкие издания. При этом значительное внимание уделено вопросам технологии производства

разных видов пиротехнических изделий, порохов и смесевых ракетных твердых топлив. В пособии приводятся характеристики используемого производственного оборудования.

В конце теоретических разделов приводятся вопросы для самопроверки и, при необходимости, предлагаются расчетные задачи. Т.к. важное значение в организации любого химико-технологического процесса имеет знание и использование современных методов измерения температур, указанному вопросу посвящен 14 раздел пособия. В разделе 15 даны ныне действующие нормативные акты по проектированию, изготовлению, испытанию, хранению, транспортированию, применению и уничтожению пиротехнических веществ и изделий.

Предлагаемое пособие необходимо студентам, обучающимся по специальности «Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств», а также научным сотрудникам и преподавателям, занимающимся вопросами технологии производства пиротехнических веществ, порохов и смесевых ракетных твердых топлив.

1

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ПИРОТЕХНИКИ [1, 2]

Слово «пиротехника» происходит от греческих слов: *пир* – огонь и *техне* – искусство, умение и означает искусство управления огнем. Пиротехника возникла в глубокой древности.

Огнем как средством защиты и нападения люди пользовались еще задолго до нашей эры. Одними из первых его использовали китайцы, войска которых были снабжены «огненными повозками». Эти повозки представляли собой метательные машины, которые выбрасывали горшки с горящим зажигательным составом и горящие шары.

Как известно, огонь служил также целям сигнализации. Самые древние народы земли использовали костры для передачи сообщений на большие расстояния. Древние персы создали целую систему сигнализации при помощи факелов. В настоящее время роль сигнальных сообщений с успехом приняли на себя ракеты.

В описаниях Энея, жившего за 360 лет до нашей эры, содержатся сведения о зажигательном составе из смолы, серы, ладана, пакли и стружек, который, будучи подожженным в горшках выбрасывался затем на войска неприятеля.

Начиная с VII века, появляются сообщения о «греческом» и «морском» огне. Однако надежные методы доставки таких составов на значительные расстояния отсутствовали. Для указанной цели использовали даже животных и птиц, привязывая к ним сосуды с зажигательным составом.

Горение известных в то время зажигательных средств не давало достаточного эффекта, т.к. пламя таких составов легко тушилось. И лишь начало применения веществ, содержащих кислород, например селитры, значительно увеличило возможности

пиротехники. Селитра из Китая была завезена приблизительно в XIII веке в магометанские страны. Ко второй половине XIII века относятся сообщения о появлении нового состава из серы, селитры и угля, т.е. черного (дымного) пороха, который, очевидно, вначале использовался как зажигательное средство. В XIV веке в Германии появились первые орудия, основанные на баллистическом применении черного пороха. На основании сохранившихся материалов считают, что дымный порох в горном деле был впервые применен на одном из рудников Венгрии в 1627 году. Довольно скоро дымный порох стали широко применять на работах при строительстве дорог и туннелей.

Сначала дымный порох применялся для стрельбы в виде порошка – пороховой мякоти и в России назывался зельем. Необходимость увеличения скорострельности оружия привела к замене пороховой мякоти пороховыми зернами.

Существенный вклад в развитие порохового производства в России сделан в начале XVIII века при Петре I.

В 1710-1723 гг. были построены крупные государственные пороховые заводы – Петербургский, Сестрорецкий и Охтинский.

В конце XVIII века Ломоносовым, а затем Лавуазье и Бертоло во Франции был найден оптимальный состав дымного пороха: 75% калиевой селитры, 10% серы и 15% угля. Этот состав стал применяться в России с 1772 г. и практически не претерпел никаких изменений до настоящего времени.

В 1771 г. после реконструкции вступил в строй Шостенский пороховой завод, а в 1788 г. построен крупнейший в мире Канзанский пороховой завод.

В конце XVIII и в начале XIX веков отмечается бурное развитие естествознания: делаются открытия в области химии, физики и области взрывчатых веществ и порохов. Один за другим синтезируются взрывчатые вещества, превосходящие по энергетике дымный порох.

В 1832 г. французский химик Г. Браконо, обрабатывая лен и крахмал азотной кислотой, получил вещество, названное им ксилоидином.

В 1838 г. Пелузо повторил опыты Г. Браконо. При действии на бумагу азотной кислоты был получен пергамент, не смачиваемый водой и легко воспламеняемый. Пелузо назвал его «взрывчатое, или огненное, дерево».

Приоритет открытия нитратов целлюлозы признан за немецким химиком Шенбейном. Беттгером независимо от Шенбейна был получен пироксилин. Шенбейн и Беттгер взяли патент на строительство пироксилиновых заводов в нескольких странах, и уже в 1847 г. в Англии был построен первый завод по изготовлению пироксилина, который в этом же году был разрушен взрывом.

По патенту Шенбейна и Беттгера в 1852 г. был построен завод в Австрии, на котором также произошел взрыв. Последующий ряд взрывов пироксилиновых заводов показал невозможность получения химически стойкого пироксилина по методу Шенбейна, поэтому интерес к нему как взрывчатому веществу в ряде стран ослаб, и только в Австрии Ленк (1853-1862 гг.) продолжал проводить исследования по получению стойкого пироксилина. Он предложил промывать нитраты целлюлозы содовым раствором слабой концентрации. Однако его попытки были безрезультатными, и после трех взрывов на складах в 1862 г. и в Австрии работы по получению пироксилина прекратились.

Несмотря на такие большие неудачи, работы в области получения химически стойкого пироксилина в Англии продолжал Абель, и в 1865 г. ему удалось получить стойкий нитрат целлюлозы. Он доказал, что причиной самовоспламенения нитратов целлюлозы при хранении на складах является серная кислота, которая остается во внутренних капиллярах волокна. Для извлечения этого остатка Абель предложил измельчать волокна нитроцеллюлозы под водой в голландерах. Этот способ позволил извлечь остаток серной кислоты из капилляров и получить нитроцеллюлозу с достаточным сроком безопасного хранения.

С этого времени интерес к нитроцеллюлозе вновь стал возрастать, ее применяли в качестве взрывчатого вещества, впоследствии получали динамиты.

В 1884 г. Вьелю удалось найти способ уплотнения нитроцеллюлозы. Он предложил обрабатывать ее смесью спирта и эфира. При выдержке образуется тестообразная масса, которую можно выдавливать, прессовать, прокатывать, то есть придавать ей желаемую форму. За это открытие он получил Нобелевскую премию. Так стали получать пироксилиновые пороха.

В России работы по получению нитратов целлюлозы были начаты в 1845-1846 гг. полковником Фадеевым, который пытался применить нитрованный хлопок для стрельбы из пушек и гаубиц.

Систематические работы были начаты в 1891 г., когда при Морском Ведомстве создали лабораторию по изучению физико-химических свойств нитратов целлюлозы и порохов. Работами в лаборатории руководил Д.И. Менделеев. В этой лаборатории в 1891 г. Менделеев с сотрудниками получил пирокolloдийный пироксилин, а в 1892 г. на его основе – пирокolloдийный порох.

Валовое производство нитратов целлюлозы и порохов в России было начато в 1894 г. Начиная с этого времени история развития нитратов целлюлозы идет по пути исследования процессов получения, усовершенствования технологического процесса, создания новой аппаратуры и изыскания нового типа и формы целлюлозного сырья.

До 1930 г. нитраты целлюлозы получали только на основе хлопковой целлюлозы, а позднее начали применять и древесную.

В 1846 г. в Италии Собrero был получен нитроглицерин.

В 1853-1854 гг. русскими учеными Н.Н. Зининым и В.Ф. Петрушевским впервые в мире отработана технология получения нитроглицерина.

В 1888 г. шведом Альфредом Нобелем на основе нитроглицерина был предложен порох, содержащий 40% нитроглицерина и 60% нитроцеллюлозы. При испытаниях в артиллерийских орудиях оказалось, что этот порох обладает значительно большей силой, чем пироксилиновый.

В 1889 г. Ф. Абелем и Д. Дьюаром в Англии был предложен другой тип нитроглицеринового пороха под названием «Кордит», что значит шнур или струна.

В Советском Союзе промышленное изготовление баллистического пороха началось с 1928 г., а затем особенно интенсивно развивалось во время второй мировой войны.

В послевоенный период начато промышленное производство крупногабаритных ракетных порохов, а с 1958 г. – разработка высокоэнергетических ракетных порохов.

Начиная с середины 50-х годов XX века как в СССР, так и в США, активное развитие получили смесевые ракетные твердые топлива.

Пиротехнические составы как боевое средство за несколько веков до нашей эры применяли в Китае.

В России развитие пиротехники главным образом шло в направлении фейерверочных составов, а в начале XIX в. – военного назначения.

Фейерверки впервые появились в Древней Греции. Они использовались как изделия увеселительного зрелища в виде праздничных огней. В Индии они назывались бенгальскими огнями.

По дошедшим до нас историческим документам известно, что уже в XV веке черный порох на Руси производился в большом количестве и хорошего качества.

В 1674 г. в городе Устюге был устроен фейерверк. Было пущено несколько ракет и шутих. При Петре I фейерверки становятся неотъемлемой частью увеселений, устраиваемых по случаю торжественных событий. Петр I собственноручно приготовил ракеты, шутихи, колеса, огненные картины; им были основаны специальное «Ракетное заведение» и Охтенский пороховой завод.

Большой вклад в развитие пиротехники внес М.В. Ломоносов.

Наибольшего блеска и изящества русские фейерверки достигают во второй половине XVIII века. К началу XIX столетия изготовление фейерверков достигает таких размеров, что становится необходимым регламентирование его правительственным «Положением о фейерверках».

С 1847 года К.И. Константинов начинает систематические работы по конструированию и производству боевых ракет, которые затем успешно применялись в Крымской войне.

В это время появляется ряд книг и статей по расчету и составлению пиротехнических составов.

В 1868 году в Москве выходит книга В.Н. Чиколева «Руководство к приготовлению и сжиганию фейерверков с описанием электрического освещения», которая выдерживает затем 5 изданий.

В 90-х годах XIX века выходит целый ряд руководств по увеселительной пиротехнике, лучшими из которых следует считать труды П.С. Цитовича и Ф.В. Степанова.

Работы по исследованию и созданию пиротехнических составов широко велись во многих научно-исследовательских институтах и предприятиях бывшего Советского Союза. Кафедра химической физики и материаловедения КазНУ им. аль-Фараби в течение многих лет осуществляла совместные работы с указанными центрами Союза и приобрела соответствующий опыт. В настоящее время на кафедре продолжают работы по исследованию пиротехнических веществ и изделий и взрывчатых веществ.

2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ [1, 2, 3, 4]

Пиротехнические составы – это гетерогенные смеси, способные к самостоятельному горению и дающие при горении световые, дымовые, тепловые, звуковые и другие эффекты. В зависимости от назначения они делятся на: осветительные, фотоосветительные, трассирующие, зажигательные, инфракрасного излучения, сигнальные, дымовые, безгазовые, газогенерирующие, воспламенительные, свистящие, имитационные, целеуказательные и др. Пиротехнические составы используются в военном деле и народном хозяйстве. Среди пиротехнических составов, применяемых в народном хозяйстве, следует выделить: фейерверочные, термитные для воздействия на переохлажденные облака и туманы, газогенерирующие, пестицидные, для получения тугоплавких металлов, подогрева пищи, защиты садов, спичечные, составы для уменьшения усадки и образования раковин в процессе охлаждения расплавленного металла и т.д. Также они делятся на плазменные, аэрозолеобразующие, тепловые, газогенерирующие.

По технологическим свойствам пиротехнические составы делятся на порошкообразные, гранулированные, термоэластопластичные и литьевые.

2.1. Классификация пиротехнических средств и составов

Пиротехнические составы традиционно по их использованию в пиротехнических средствах делятся на следующие категории:

- 1) осветительные;
- 2) фотоосветительные;
- 3) трассирующие;
- 4) составы ночных сигнальных огней;
- 5) составы цветных сигнальных огней;
- 6) высокотемпературные, зажигательные составы;
- 7) составы маскирующих и защитных дымов;
- 8) воспламенительные;
- 9) инфракрасного излучения;
- 10) составы сигнального эффекта (имитационные, динамические, свистящие и др.);

11) газогенерирующие;

12) СВС системы – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это новая эффективная технология, включающая в себя и высокую технологическую производительность, и использование химической энергии реагентов (вместо дорогой электроэнергии), и значительное упрощение высокотемпературного оборудования, и возможность решать разнообразные технологические задачи. В некоторых случаях методом СВС одновременно получают и материал, и изделие из него и, хотя методу СВС присущи все особенности пиротехники, его в большинстве случаев рассматривают как отдельный, самостоятельный раздел техники;

13) пороха и смесевые ракетные топлива (СРТТ) (многие авторы литературных исследований метательные взрывчатые вещества – пороха и смесевые ракетные твердые топлива рассматривают вместе с пиротехническими средствами и составами, что сделано и в предлагаемом пособии).

Пиротехнические составы могут также подразделяться в зависимости от характера процессов, протекающих при их горении на:

- 1) пламенные;
- 2) тепловые;
- 3) дымовые;
- 4) составы, горящие за счет кислорода воздуха.

Деление ПС на указанные категории чисто условно, т.к. в разных пиротехнических изделиях могут быть использованы несколько категорий одних и тех же пиротехнических составов.

2.2. Требования, предъявляемые к пиротехническим составам и средствам

Основные требования, предъявляемые к пиротехническим средствам:

- 1) получение максимального специального эффекта;
- 2) все пиротехнические средства должны быть безопасными при их использовании и хранении;
- 3) свойства пиротехнических средств не должны ухудшаться при длительном хранении;
- 4) используемые для изготовления пиротехнических средств пиротехнические составы должны быть по возможности недефицитными, технологический процесс их изготовления должен быть простым, безопасным, механизированным.

Пиротехнические составы, используемые для снаряжения пиротехнических средств должны обладать следующими качествами:

- давать максимальный специальный эффект при минимальном количестве исходного вещества;
- сгорать равномерно с заданной скоростью;
- обладать физической и химической стойкостью при хранении;
- иметь минимальную чувствительность к внешним тепловым воздействиям;
- обладать минимальными взрывчатыми свойствами;
- не иметь в продуктах реакции сильнодействующих отравляющих веществ;
- иметь несложный технологический процесс производства;
- не содержать токсических компонентов;
- не содержать дефицитных компонентов;
- изделия, спрессованные из пиротехнических составов, должны обладать достаточной механической прочностью.

2.3. Основные компоненты пиротехнических составов

Вещества, входящие в рецептуру пиротехнических составов можно условно разделить на следующие группы:

- 1) окислители;
- 2) горючие;
- 3) цементаторы, обеспечивающие необходимую прочность спрессованным изделиям;
- 4) вещества, дающие окраску пламени;
- 5) дымообразователи для составов цветных дымов;
- 6) дымообразователи для составов маскирующих дымов;
- 7) вещества, улучшающие специальный эффект;
- 8) вещества, влияющие на скорость горения состава;
- 9) стабилизаторы, повышающие химическую стойкость составов;
- 10) специальные технологические добавки.

В некоторых случаях один и тот же компонент состава может выполнять несколько различных функций. Так, например, цементатор одновременно может быть горючим, а окислитель, например, нитрат стронция – одновременно дает красную окраску пламени.

2.3.1. Окислители

Для облегчения сгорания горючего в пиротехническом составе и для обеспечения возможности его сгорания и в безвоздушном пространстве обычно используют не кислород воздуха, а собственный окислитель – сложное вещество, образующее при термическом разложении кислород. Кроме того сгорание горючего вещества на воздухе протекает обычно медленнее, чем в присутствии окислителя. Одна из причин указанного явления заключается в том, что при термическом разложении большинства окислителей в первый момент образуется атомарный кислород, который значительно активнее молекулярного кислорода. Кроме кислородных соединений в качестве окислителей используют иногда и вещества, содержащие в себе не кислород, а, например, хлор или фтор. Окислителями также могут быть и простые вещества – неметаллы, находящиеся при нормальных условиях в твердом состоянии (сера, фосфор, углерод, бор и др.).

При выборе сложного соединения в качестве окислителя прежде всего должно выполняться основное требование – чтобы

теплота его распада была меньше тепла, образующегося при окислении горючего.

Выбор окислителей и их классификация

В качестве кислородосодержащих окислителей обычно используют твердые вещества с температурой плавления не ниже $50 \div 60^\circ\text{C}$, которые должны обладать следующими свойствами:

- содержать максимальное количество кислорода;
- легко отдавать большую часть кислорода при горении состава;
- быть устойчивыми в интервале температур от -60 до $+60^\circ\text{C}$ и не разлагаться водой;
- быть по возможности малогигроскопичными;
- не оказывать токсичного действия;
- обеспечивать необходимую скорость горения выбранного горючего.

Иногда эти условия нарушаются, так NaNO_3 и NaClO_4 – весьма гигроскопичны, а многие соединения свинца токсичны. В связи с этим для уменьшения возможности контакта ПС с внешней влагой, пиротехнические изделия часто приходится герметизировать.

Одно из важных требований, предъявляемое к окислителю заключается в том, чтобы полученные на их основе пиросоставы были малочувствительными к внешним механическим воздействиям и не обладали значительными взрывчатыми свойствами.

В качестве окислителей обычно применяют следующие соединения:

- *нитраты* (соли азотной кислоты) – нитрат натрия NaNO_3 , нитрат калия KNO_3 , нитрат бария $\text{Ba(NO}_3)_2$, нитрат стронция $\text{Sr(NO}_3)_2$;
- *перхлораты* (соли хлорной кислоты) – перхлорат калия KClO_4 , перхлорат натрия NaClO_4 , реже перхлорат аммония NH_4ClO_4 и перхлорат бария $\text{Ba(ClO}_4)_2$, т.к. они гигроскопичны;
- *хлораты* – KClO_3 ;
- *пероксиды* – BaO_2 ;
- *сульфаты* (соли серной кислоты) – BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 ;
- *соли хромовых кислот* – KCrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Наибольшее применение из указанных окислителей нашли KClO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Sr(NO}_3)_2$, BaO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

В качестве окислителей также могут быть использованы KMnO_4 , NaClO_3 , $\text{Ba(ClO}_3)_2$, $\text{Pb(NO}_3)_2$, SrO_2 , NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 – два последних обладают значительными взрывчатыми свойствами.

Существуют также окислители второго рода, которые для своего разложения требуют большого количества тепла и могут быть использованы лишь в смесях с активными металлами (магний, алюминий, цирконий) к числу таких окислителей относятся: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbCrO_4 , BaCrO_4 и др.

Свойства окислителей

Наиболее важными свойствами окислителей являются:

- плотность;
- температура плавления;
- температура интенсивного разложения;
- теплота реакции разложения;
- количество образующегося активного (свободного) кислорода;
- гигроскопичность;
- температуры плавления и кипения продуктов распада.

Практика показывает, что большинство окислителей интенсивно распадаются при достижении ими температуры плавления или при несколько больших температурах.

Следует обратить внимание на то, что известные по научной литературе и справочникам уравнения реакций разложения для большинства окислителей получены, в основном, при исследовании их разложения в лабораторных условиях при медленном нагреве. Разложение же окислителей в пиротехнических составах происходит в экстремальных условиях, присутствие горючего и других добавок также существенным образом сказывается на процессе разложения окислителей. Поправки на это необходимо учитывать при составлении пиротехнических смесей. В таблице 2.3.1.1 приведены свойства наиболее часто используемых окислителей.

В графе 5 таблицы приведены уравнения наиболее вероятных реакций разложения окислителей в условиях горения составов.

Таблица 2.3.1.1

Свойства окислителей

Формула	Молекулярный вес	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Температура плавления, °С	Уравнение реакции разложения в условиях, создающихся при горении составов	Теплота образования кДж/моль		Теплота разложения, кДж		Процент активного кислорода	Количество окислителя, выделяющееся 1 г кислорода при разложении	В каких составах используется
					окислителя	продуктов разложения	из расчета на уравнение реакции	для образования 1 г-атома кислорода			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
KClO ₃	123	2,3	360	2KClO ₃ =2KCl+3 O ₂	401,9	435,3	+67,0	+11,3	39	2,55	В дымовых, спичечных, реже в составах сигнальных огней
NaClO ₄	122	2,5	480)	2NaClO ₄ =2NaCl+4O ₂	385,1	410,3	+50,2	+6,3	52	1,90	Иногда в осветительных, пиротехнических, в зажигательных и в составах сигнальных огней
KClO ₄	139	2,5	570	2KClO ₄ =2KCl+4O ₂	432,8	435,4	+5,0	+0,63	46	2,17	В зажигательных и в составах сигнальных огней

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NaNO_3	85	2,2	308	$2\text{NaNO}_3=\text{Na}_2\text{O}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	464,7	422,8	-506,5	-100,5	47	2,13	В осветительных, в составах желтого огня, гидроскопичен
KNO_3	101	2,1	336	$2\text{KNO}_3=\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	498,1	364,2	-632,1	-125,6	40	2,53	В воспламенятельных
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	212	2,9	645	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=\text{SrO}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	967,0	594,4	-372,6	-75,4	38	2,65	В трассирующих, в составах красного огня
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261	3,2	592	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2=\text{BaO}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	992,1	556,7	-435,3	-96,3	30	3,27	В осветительных, трассирующих, зажигательных, в составах зеленого огня
BaO_2	169	5,0	~700	$\text{BaO}_2=\text{BaO}+0,5\text{O}_2$	527,9	556,7	-71,2	-71,2	9	10,6	В воспламенятельных

При низкотемпературном разложении хлорат калия разлагается с образованием перхлората и хлорида калия, но в условиях процесса горения продуктами его разложения будут только хлористый калий и кислород. Хлорат калия энергично разлагается только при температуре, превышающей его температуру плавления (370 °С); добавка катализаторов резко снижает температуру его разложения. Наиболее сильное каталитическое действие при этом оказывают диоксид марганца MnO_2 и оксид кобальта Co_3O_4 .

Следует заметить, что термический распад хлоратов металлов происходит тем легче, чем больше заряд и меньше радиус катиона металла.

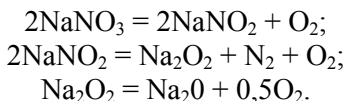
Резкое уменьшение термической устойчивости хлоратов наблюдается по ряду Na , Mg , Al , а также по ряду Ca , Mg , Be . (Эти же соображения применимы и при рассмотрении термической устойчивости нитратов металлов).

Перхлораты калия и натрия при сильном нагревании (500-600 °С) разлагаются на хлориды соответствующих металлов и кислород.

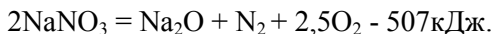
За исключением перхлората лития ни один из перхлоратов щелочных металлов не имеет определенной температуры плавления. Они либо разлагаются без плавления, либо плавятся, образуя эвтектическую смесь перхлората и продуктов его разложения. Добавление $Ba(NO_3)_2$ к $KClO_4$ ускоряет разложение последнего.

Чистый $KClO_4$ разлагается при температуре, превышающей 655 °С, а смесь (50:50) $Ba(NO_3)_2$ и $KClO_4$ – при температуре, большей 520 °С.

Процесс разложения нитратов щелочных и щелочноземельных металлов протекает по стадиям, например:



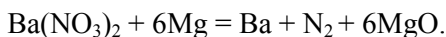
Суммируя эти три реакции, получаем



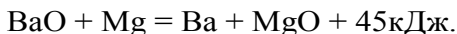
Очевидно, в числе промежуточных продуктов разложения нитратов могут быть также и оксиды азота – NO_2 и более стойкий оксид NO .

В тех случаях, когда в качестве горючих в составах используются неметаллы: уголь, фосфор или органические горючие, распад нитратов заканчивается образованием оксидов металлов (в данном примере Na_2O); если температура горения невысока, в продуктах горения могут содержаться нитриты.

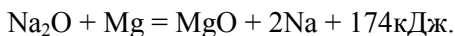
В случае применения в качестве горючих очень энергичных восстановителей (магния или алюминия) может произойти и более глубокий распад нитрата. Так, реакция горения смеси нитрата бария с магнием может быть выражена уравнением



Реакция взаимодействия магния с оксидом бария сопровождается выделением небольшого количества тепла:



При взаимодействии магния с оксидом натрия тепла выделится больше:



Образование натрия при горении смесей ($\text{NaNO}_3 + \text{Mg}$), содержащих более 60% магния, было установлено экспериментально при сжигании этих смесей в калориметрической бомбе. Температура начала разложения нитратов щелочных металлов увеличивается по ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Cs}$ и равна соответственно 380, 400 и 584 °C.

В результате анализа термограмм установлены температуры разложения: для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – (480-500 °C), для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – (580-600 °C) и для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – (555-600 °C).

Известно, что окислители-соли в порядке повышения температуры разложения (при одном и том же катионе) располагаются в такой последовательности: перманганаты, хлораты, нитраты, перхлораты, бихроматы, хроматы. Температура разложения

натриевых солей ниже, чем у калиевых солей с одним и тем же анионом.

Пероксид бария BaO_2 легко отдает только половину содержащегося в нем кислорода, превращаясь при этом в BaO .

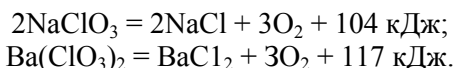
В графах 6 и 7 приведены значения теплоты образования окислителей и продуктов их распада.

В графах 8 и 9 даны весьма существенные характеристика окислителя – количество тепла, поглощаемое (или выделяемое) при разложении окислителя.

Для создания наиболее калорийных составов выгодно применять окислители, для разложения которых требуется минимальная затрата тепла. Однако такие составы обычно являются наиболее чувствительными к механическим воздействиям. Особенно это относится к хлоратным составам, так как при разложении хлоратов выделяется большое количество тепла.

Тепло, которое выделяется при разложении KClO_3 , достаточно для саморазогрева этой соли до температуры ее плавления, т.е. до 370°C .

Еще более экзотермичными являются процессы разложения хлоратов натрия и бария:



Составы с хлоратом бария вследствие их большой чувствительности к трению и значительных взрывчатых свойств в настоящее время практически не используются.

Окислители, распад которых протекает с выделением тепла, могут обнаружить в известных условиях взрывчатые свойства и без смешения с горючими, а сами по себе – как индивидуальные вещества. Так, например, хлораты калия, натрия или бария, нагретые выше температуры плавления, взрываются от сильного удара.

Перхлорат калия KClO_4 , взятый в отдельности, взрывчатыми свойствами не обладает, так как разложение его протекает с крайне малым выделением тепла, а именно $2,5 \text{ кДж/моль}$.

Перхлорат натрия, вероятно, следует признать более опасным, чем перхлорат калия, так как его разложение сопровождается большим выделением тепла.

Из таблицы видно, что нитраты щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются со значительным поглощением тепла. Это отражается на общем тепловом балансе изготовленных с их участием составов.

Затрата тепла на разложение пероксидов, в данном случае пероксида бария, сравнительно невелика. Но содержание кислорода в BaO_3 мало, и это сильно снижает его качество как окислителя.

Легкость отдачи кислорода окислителем и количество тепла, необходимое для его распада, тесно взаимосвязаны. Так, хлораты отдают кислород в процессе горения значительно легче (при более низкой температуре), чем нитраты; последние же отдают его легче, чем многие оксиды.

В графе 10 таблицы указан процент активного кислорода или, иначе говоря, количество граммов кислорода, освобождающегося при разложении 100 г окислителя. Эти данные вычислены на основании приведенных в графе 5 уравнений реакций разложения. Следует отметить, что интерес представляет не общее количество кислорода, содержащееся в окислителе, а то количество его, которое расходуется на окисление горючего.

Как следует из таблицы количество кислорода, отдаваемого обычно используемыми твердыми окислителями, составляет не более 52% от исходной массы соединения.

Данные графы 11 используются при расчетах процентного содержания компонентов в двойных смесях.

В табл. 2.3.1.2 приведены соединения, окислительные свойства которых могут проявляться только в смесях с высококалорийными металлами (Mg, Al, Zr).

Как видно из таблицы, некоторые из окислителей (CaSO_4 , MgCO_3) содержат в себе значительное весовое количество кислорода. Но для разложения большинства из них требуется значительное количество тепла, порядка 250-290 кДж на 1 г-атом кислорода, освобождающегося при их разложении. Если учесть, что при окислении магния одним г-атомом кислорода выделяется 602 кДж, то станет ясным, что на разложение окислителей этого типа будет расходоваться 40-50% тепла, выделяющегося при окислении высококалорийных металлов.

Таблица 2.3.1.2

Свойства окислителей (второго рода), которые могут быть использованы только в смесях с высококалорийными металлами

Формула	Молекулярный вес	Плотность, ($\times 10^3$ кг/м ³)	Температура плавления °С	Уравнение реакции разложения в условиях, создающихся при горении составов	Теплота образования, кДж/моль		Теплота разложения, кДж		Процент активного кислорода	Количество окислителя, выделяющее 1 г кислорода при разложении	В каких составах используется
					окислителя	продуктов разложения	из расчета на уравнение реакции	для выделения 1 г атома кислорода			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe_3O_4	232	5,2	(~1500)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{Fe} + 2\text{O}_2$	1113,5	0	-1113,5	-280,5	28	3,34	В термитных и термитно-зажигательных
MnO_2	87	5,0	>530	$\text{MnO}_2 = \text{Mn} + \text{O}_2$	523,3	0	-523,3	-263,7	37	2,72	Там же
BaSO_4	233	4,5	1580	$\text{BaSO}_4 = \text{BaS} + 2\text{O}_2$	1423,2	427,0	-996,3	-247,0	27	3,64	В опытных осветительных
CaSO_4	136	3,0	1450	$\text{CaSO}_4 = \text{CaS} + 2\text{O}_2$	1414,9	464,7	-950,2	-238,6	47	2,13	Там же

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MgCO ₃	84	3,0	(350)	MgCO ₃ =MgO+C+ +O ₂	1117,7	607	- 510,7	- 255,4	38		В опытных смесях
H ₂ O	18	1,0	0	H ₂ O = H ₂ + 0,5O ₂	284,7	0	- 284,7	- 284,7	89	1,12	
(CH ₂ O) _n	(30) _n	1,4	(~415)	$\frac{1}{n}$ (CH ₂ O) _n = =C+H ₂ +0,5O ₂	175,8	0	- 175,8	- 175,8	53	1,88	
BaCrO ₄	253	4,5	(>1000)	BaCrO ₄ =BaO+ +0,5Cr ₂ O ₃ +0,75O ₂	1427,4	BaO-556,8 0,5Cr ₂ O ₃ - 573,5	- 297,2	- 196,7	9,5	10,5	В дистан- ционных
PbCrO ₄	323	6,3	(>850)	PbCrO ₄ =Pb+ +0,5Cr ₂ O ₃ +1,25O ₂	229,3	0,5Cr ₂ O ₃ - 573,5	- 355,8	-142,3	12,5	8,0	Там же
Цифра в скобках обозначает температуру разложения											

Вместе с тем, очевидно, что большинство составов, изготовленных с использованием таких окислителей, будут малочувствительны к механическим импульсам, удару и трению.

Промежуточное положение между нитратами и сульфатами по количеству тепла, требующегося на их разложение, занимают хроматы бария и свинца; на выделение из них 1 г-атома кислорода требуется затратить соответственно 196 и 142 кДж. При их разложении не образуется газообразных или легколетучих продуктов, и, вследствие этого, их используют в безгазовых составах в смеси со сплавами Zr/Ni, а также порошкам вольфрама или марганца.

Гигроскопичность окислителей

Весьма гигроскопичны растворимые в воде соли магния, кальция и натрия, а также многие соли аммония.

Количество воды, поглощаемой солями из воздуха, зависит от влажности и температуры воздуха, от индивидуальных свойств соли и от величины поверхности соприкосновения соли с влажным воздухом.

Если относительная влажность воздуха в помещении больше указанной в справочниках относительной влажности воздуха над насыщенным раствором соли, то соль будет поглощать влагу из воздуха. Происходит так называемое «расплавление» кристаллов соли на воздухе. Если же относительная влажность воздуха в помещении мала, то влажная соль, наоборот, будет подсыхать, а в некоторых случаях будет наблюдаться и «выветривание» из кристаллогидратов кристаллизационной воды.

Так, нитрат натрия расплывается при относительной влажности воздуха большей 77%, а при меньшей влажности воздуха подсыхает.

Относительная влажность воздуха над насыщенным раствором соли равна отношению давления водяного пара над насыщенным раствором соли (p) к давлению водяного пара над чистой водой (p_0) при одной и той же температуре.

Так, например, относительная влажность над насыщенным раствором нитрата натрия при 20 °С составит

$$\frac{p}{p_0} = \frac{13,5}{17,5} = 0,77, \text{ или } \frac{100p}{p_0} = 77\%.$$

Имеющиеся в литературе данные о «гигроскопических точках» окислителей-солей (т.е. данные об относительной влажности воздуха над насыщенными растворами солей) при 20 °С приведены в таблице 2.3.1.3.

О гигроскопичности соли, при отсутствии справочных данных, приближенно можно судить по растворимости ее в воде. Гигроскопичность соли, как правило, будет тем больше, чем больше растворимость ее в воде.

Как видно из таблицы 2.3.1.3, наименее гигроскопичны $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KClO_3 , а затем – NH_4ClO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KClO_4 , и KNO_3 .

Соли, для которых «гигроскопическая точка» меньше, чем для нитрата калия, считаются гигроскопичными

На практике затруднительна работа с солями, гигроскопическая точка которых меньше 75-80%.

Таблица 2.3.1.3

Гигроскопичность и растворимость окислителей-солей

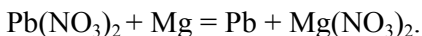
Соли	$\frac{100p}{p_0}$ при p_0 20 °С, %	Растворимость безводной соли в воде в г на 100 г раствора при температуре: (°С)			
		0	20	50	100
Хлораты					
KClO ₃	97	3	7	17	36
NaClO ₃	74	45	50	59	67
Перхлораты					
KClO ₄	94	0,7	1,7	5	18
NH ₄ ClO ₄	96	11	18	30	-
NaClO ₄	69-73		66	71	75
Нитраты					
Ba(NO ₃) ₂	99	4,8	8	15	25
KNO ₃	92,5	12	24	46	71
Pb(NO ₃) ₂	94	27	34	44	56
Sr(NO ₃) ₂	86	28	42	48	50
NaNO ₃	77	42	47	-	63
NH ₄ NO ₃	67	54	64	78	91

Вследствие большой гигроскопичности совершенно не употребляются в пиротехнике такие соли, как $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

По той же причине смеси, содержащие нитрат натрия, требуют надежной изоляции их от влаги воздуха.

Нитрат стронция можно использовать, если в нем нет примесей магниевых и кальциевых солей, повышающих его гигроскопичность.

Соли тяжелых металлов в качестве окислителей почти не применяются; причиной этого является относительно малое количество содержащегося в них кислорода и то обстоятельство, что в смесях этих солей с такими металлами, как магний, цинк и т.п., при наличии влажности может протекать обменная реакция, например:



Вообще говоря, для обеспечения достаточной химической стойкости составов при хранении следует употреблять в качестве окислителей только соли тех металлов, которые в ряду напряжений стоят выше металлов, применяемых в качестве горючих.

В магниевых составах из растворимых в воде солей в качестве окислителей практически используются только соли кальция, бария, стронция и натрия (литиевые соли дороги, а кальциевые соли слишком гигроскопичны).

Технические требования, предъявляемые к окислителям

К окислителям предъявляются следующие требования:

- максимальное содержание основного вещества (обычно не менее 98-99%);
- минимальное содержание влаги (не более 0,1-0,2%);
- минимальное содержание примесей гигроскопичных солей и солей тяжелых металлов;
- реакция водных растворов солей должна быть нейтральной;
- отсутствие горючих примесей и примесей твердых веществ (песок, стекло и др. повышают чувствительность к механическим воздействиям);
- отсутствие примесей, понижающих химическую стойкость или ухудшающих специальный эффект состава;
- порошок окислителя должен иметь необходимую степень измельчения.

Ниже в качестве примера приводятся технические условия на барий азотнокислый технический (ГОСТ 1713-53).

1. Чистый $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	не менее 99%
2. Влага	не более 0,5%
3. Нерастворимый в воде остаток	не более 0,25%
4. Хлориды в пересчете на BaCl_2	не более 0,1%
5. Реакция водного раствора	нейтральная
6. Внешний вид и цвет	мелкие кристаллы от белого до слабо-желтого цвета

Хлориды многих металлов гигроскопичны, и поэтому их присутствие в качестве примесей в окислителях нежелательно.

2.3.2. Горючие

Выбор и классификация горючих

Вторым составным компонентом пиротехнических составов является *горючее вещество*. Горючие вещества должны обладать большим сродством к кислороду и давать определенную температуру горения.

При выборе горючего необходимо учитывать общие требования, предъявляемые к составу.

Так как наилучший специальный эффект в зажигательных, осветительных и трассирующих составах достигается при высокой температуре их горения, то в этом случае необходимо применять высококалорийные горючие. В твердом пиротехническом топливе также должны использоваться высококалорийные горючие.

Для дымовых составов высокая температура горения в большинстве случаев нежелательна. Для их изготовления или выбирают горючее со средней калорийностью, или осуществляют неполное сгорание горючего (например, сгорание углерода до CO).

Большое значение при выборе горючего имеют также физико-химические свойства продуктов его окисления, в первую очередь их агрегатное состояние при комнатной температуре и при

температуре горения состава. Для осветительных составов важно соблюдать некоторое оптимальное соотношение между количеством газообразных продуктов, которые сильно влияют на размеры пламени (а, следовательно, и на силу света), и концентрацией в пламени твердых и жидких частиц излучателей. Как избыток, так и недостаток газообразных продуктов вызывают снижение силы света.

В продуктах горения твердого пиротехнического топлива и газогенераторных составов должно содержаться максимальное количество газов и, по возможности, меньшее количество твердых веществ.

В дымовых составах количество газов, образующихся при горении, должно быть весьма значительным потому, что они вытесняют в атмосферу пары дымообразующих веществ.

Количество газов, образующихся при горении безгазовых составов, как следует из самого их названия, должно быть минимальным.

При выборе горючего для пламенных составов необходимо учитывать интенсивность светового излучения продуктов его окисления, а также распределение энергии излучения по спектру.

Большую роль при выборе горючего играет легкость его окисления. Например, кремний или графит с большим трудом окисляются даже при применении самых энергичных окислителей (горение в чистом кислороде или в смеси с KClO_3), вследствие чего применение их в качестве горючих крайне ограничено.

Алюминий, взятый в виде мелкодисперсного порошка или пудры, горит достаточно энергично как за счет кислорода окислителя, так при некоторых условиях и за счет кислорода воздуха (здесь имеется в виду горение взвеси алюминиевой пудры в воздухе).

Магний, являясь одним из легкоокисляемых горючих, даже не будучи тонко измельченным, может полностью сгорать за счет кислорода воздуха.

Некоторые горючие окисляются чересчур легко, вследствие чего смеси их с окислителями чрезмерно чувствительны к удару и трению или же обладают слишком низкой температурой воспламенения. Так, например, белый фосфор не только нельзя смешивать с каким-либо окислителем, но и нельзя хранить на

воздухе во избежание самовоспламенения. Применение смесей красного фосфора с окислителями также весьма ограничено – красный фосфор при смешении с хлоратами самовоспламеняется, а смесь его с другими окислителями (например, с нитратами) обладает большой чувствительностью к удару и трению.

Желательно, чтобы для сгорания весовой единицы горючего требовалось как можно меньше кислорода, так как большое содержание в пиротехническом составе окислителя невыгодно – оно ведет к уменьшению количества горючего, а, следовательно, и к уменьшению количества образующегося при горении тепла.

Кроме того, при выборе горючего должна быть обеспечена достаточная химическая стойкость состава при хранении. Следует учесть, что некоторые комбинации горючих с окислителями являются недостаточно химически стойкими.

Таким образом, применяемые в составах горючие должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) иметь теплоту горения, обеспечивающую наилучший специальный эффект состава;
- 2) достаточно легко окисляться за счет кислорода окислителя или за счет кислорода воздуха;
- 3) давать при сгорании продукты, обеспечивающие получение наилучшего специального эффекта;
- 4) требовать для своего сгорания минимальное количество кислорода;
- 5) быть химически и физически стойкими в интервал температур от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$, быть по возможности устойчивыми к действию слабых растворов кислот и щелочей;
- 6) быть негигроскопичными (или мало гигроскопичными);
- 7) легко измельчаться;
- 8) не оказывать токсического действия на человеческий организм;
- 9) быть не дефицитным.

Используемые в пиротехнике горючие делятся на две группы – неорганические и органические.

Неорганические горючие:

- высококалорийные металлы: магний, алюминий, их сплавы; значительно реже используются цирконий, его сплавы и титан;

- металлы средней калорийности: цинк, железо, марганец, вольфрам, сурьма;
- неметаллы: фосфор, углерод (в виде сажи или древесного угля), сера, реже бор.

Неорганические соединения:

- гидриды – бороводороды ($B_{10}H_{14}$) и их производные;
- сульфиды – фосфора (P_4S_3), сурьмы (Sb_2S_3) и др.;
- прочие неорганические соединения – карбиды, силициды, фосфиды металлов.

Органические горючие:

- индивидуальные углеводороды: бензол, толуол, нафталин и др.;
- смеси углеводородов алифатического и карбоциклического ряда: бензин, керосин, нефть, мазут, парафин и др.;
- углеводы: крахмал, сахара (молочный, свекловичный), древесные опилки;
- органические вещества других классов: стеарин, уротропин, дициандиамид, тиомочевина и др.

Высококалорийные неорганические горючие

Наибольшее количество тепла при сгорании образуют: металлы – литий, бериллий, магний, кальций, алюминий, титан и цирконий; неметаллы – водород, бор, углерод, кремний и фосфор.

Характеристикой калорийности элементов служат величины Q_1 , Q_2 и Q_3 .

Количество тепла Q_1 , выделяющееся при сгорании 1 г элемента (простого вещества), служит мерой калорийности горючего при его сгорании за счет кислорода воздуха.

Q_1 выражается отношением:

$$Q_1 = \frac{Q}{m \cdot A},$$

где A – атомный вес, m – число атомов элемента, входящее в молекулу оксида.

Количество тепла Q_2 , выделяющееся при образовании 1 г оксида, может до некоторой степени служить мерой калорийности для двойных смесей окислитель-горючее.

Количество тепла Q_3 , получаемое от деления Q на число атомов в молекуле оксида n , позволяет судить в известной мере о температуре горения элемента, так как в первом приближении она пропорциональна количеству тепла, которое приходится на 1 г-атом.

Наиболее высокую температуру при горении развивают цирконий, алюминий, магний, кальций и титан.

Более низкую температуру горения имеют водород, углерод, фосфор и литий (смотри таблицу 2.3.2.1).

Таблица 2.3.2.1

Теплота образования некоторых оксидов

Элемент		Оксид		Теплота образования, кДж			
Символ	Атомный вес А	Формула	Молекулярный вес М	На моль оксида Q	$Q_1 = \frac{Q}{m \cdot A}$	$Q_2 = \frac{Q}{M}$	$Q_3 = \frac{Q}{n}$
Металлы							
Li	6,9	Li ₂ O	30	598,6	43,53	20,1	200,9
Be	9,0	BeO	25	594,4	66,14	23,9	297,2
Mg	24,3	MgO	40	602,8	24,7	15,1	301,4
Al	27,0	Al ₂ O ₃	102	1674,4	31,0	16,33	334,9
Ca	40,1	CaO	56	636,3	15,9	11,3	318,1
Ti	47,9	TiO ₂	80	937,7	19,7	11,7	314,0
Zr	91,2	ZrO ₂	123	1088,4	12,14	8,8	364,2
Неметаллы							
H	1,0	H ₂ O	18	286,3(жидк.)	143,2	15,9	96,3
C	12,0	CO ₂	44	393,5	32,7	8,8	129,8
B	10,8	B ₂ O ₃	70	1264,2	58,6	18,0	251,2
Si	28,1	SiO ₂	60	870,7	31,0	14,7	288,8
P	31,0	P ₂ O ₅	142	1536,3	24,7	10,9	217,7
Примечание: $Q = - \Delta H_{298}$							

В настоящее время из этих горючих в широких масштабах применяют только алюминий и магний, и в несколько меньших – фосфор и уголь (углерод).

Основным высококалорийным пиротехническим горючим следует считать *алюминий* – элемент, содержащийся в большом количестве в земной коре (8,8%); мировая добыча его более 7-8 млн. т в год.

Второе место принадлежит *магнию*, мировое производство которого выражается в сотнях тысяч тонн в год. Техническое значение имеют магниевые сплавы с Al, Zn, Mn и Zr.

Бериллий – элемент, мало распространенный, в земной коре (0,0006%). Большим препятствием для практического его использования является весьма значительная токсичность бериллия, особенно в тонкодисперсном состоянии. Высокая температура кипения бериллия (около 2400 °С) обуславливает трудность его испарения при горении. Бериллий относится к трудноокисляемым горючим.

Цирконий – дорогой и дефицитный материал, содержание его в земной коре невелико (0,02%); составы с цирконием имеют высокую температуру горения и большую скорость горения. Используют цирконий главным образом в безгазовых и в воспламенительных составах. К достоинствам циркония следует отнести малое количество расходуемого на его сгорание кислорода и большую стойкость к коррозии. Тонкоизмельченный цирконий имеет черный цвет и по виду похож на уголь, он горит на воздухе, а также в атмосфере N₂ или CO₂. Взвесь порошка Zr в воздухе, содержащая 45 – 300 мг/л, легко взрывается.

Титан при температуре 400-600°С может реагировать не только с кислородом, но и с азотом воздуха. Содержание титана в земной коре значительно (0,6%).

Кальций не дорог и не дефицитен. Содержание его в земной коре велико (3,6%), но производство его пока меньше, чем магния.

Использование в качестве горючего порошкообразного кальция связано с серьезными затруднениями, так как он при комнатной температуре энергично реагирует с влагой и кислородом воздуха. Проблематично применение кальция и в виде сплавов с другими металлами.

Лития в земной коре мало (0,006%). Применение в пиротехнике сплавов, заключающих в себе значительный процент лития, трудно осуществимо, так как литий чрезвычайно энергично реагирует с влагой и кислородом воздуха.

Водород применяется только в связанном состоянии в виде органических соединений.

Возможность применения в пиротехнике гидридов щелочных или щелочноземельных металлов является проблематичной по причине малой химической стойкости этих соединений; к недостаткам гидридов следует отнести также и их малую плотность.

Содержание *бора* в земной коре невелико (0,001%). Использование элементарного бора в пиротехнических составах связано с известными затруднениями: высокой температурой плавления (2050 °С) и кипения (2550 °С) бора, а также низкой температурой размягчения (около 450 °С) оксида бора B_2O_3 . Последнее обстоятельство в известной степени препятствует получению высоких температур при горении бора, так как тепло, выделяющееся при этом, в значительной мере затрачивается на плавление, а затем на испарение оксида бора.

Значительному применению в пиротехнике *элементарного кремния* препятствует его трудная воспламеняемость; возможно использование его в виде сплавов с магнием, алюминием или цирконием. Тонкодисперсный порошок кремния может быть использован в безгазовых составах.

Наряду с калорийностью горючего, отнесенной к единице веса, в пиротехнике во многих случаях большое значение имеет количество тепла, выделяющееся при сгорании единицы объема горючего (Q_4 , кДж) – объемная калорийность. Такие данные приведены в таблице 2.3.2.2.

Таблица 2.3.2.2

**Количество тепла в кДж, выделяющееся при сгорании
1 см³ некоторых горючих (Q_4)**

Символ	Q_4	Символ	Q_4	Символ	Q_4	Символ	Q_4
Be	121,4	Zr	75,4	Nb	87,9	Ta	96,3
Al	83,7	B	138,1	Mo	79,5	Zn	37,7
Mg	41,9	Si	75,4	Fe	58,6	W	87,9
Ca	25,1	P белый	46,1	Mn	50,2	Ni	37,7
Ti	83,7			Ce	46,1		

По объемной калорийности первое место занимает бор. Металлы Zr, Nb, Mo, Ta и W имеют объемную калорийность, сравнимую с алюминием и большую, чем у магния.

Объемная калорийность смесей горючее-окислитель, конечно, гораздо меньше, чем объемная калорийность горючих в отдельности. В таблице 2.3.2.3 приведены физико-химические свойства некоторых горючих и их оксидов.

Таблица 2.3.2..3

Физико-химические свойства горючих и их оксидов

Горючее					Оксид		
Символ	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Температура, °С			Формула	плавления	кипения
		воспламенение на воздухе	плавления	кипения			
Металлы							
Be	1,8	>800	1284	(2400)	BeO	2530	(4120)
Mg	1,7	550	650	1105	MgO	~2800	-
Li	0,5	180	181	1370	Li ₂ O	1430	(2600)
Al	2,7	>800	660	~2500	Al ₂ O ₃	2030	(~3000 с разложением)
Ca	1,5	~600	850	1420	CaO	2600	(3500)
Ti	4,5	300–600	1660	(3260)	TiO ₂	1920	(~ 3000 с разложением)
Zr	6,5	180–200	1868	(4750)	ZrO ₂	2700	(4300)
Неметаллы							
H ₂	0,07(жидкость)	-	-259	-253	H ₂ O	0	100
C (графит)	2,2	-	>3000	-	CO ₂	-78	Сублимирует
В кристаллический	2,3	>900	2050	(2550)	B ₂ O ₃	~450	(1500)
Si	2,3	>900	1430	2600	SiO ₂	1713	(~2950)
P красный	2,2	260	590	Сублимирует	P ₂ O ₅	580	605

Примечание: указанные в скобках температуры кипения 3000 °С и выше – малонадежны

Примечание: указанные в скобках температуры кипения 3000 °С и выше – малонадежны

Температура воспламенения порошков металлов в очень большой степени зависит от размеров и формы частиц, а также качества покрывающей эти частицы оксидной пленки. Чем выше дисперсность порошка металла, тем ниже температура воспламенения.

Так, температура воспламенения порошка титана может варьировать в пределах 300-600 °С. Некоторые образцы мелкодисперсного порошка циркония могут воспламеняться при комнатной температуре.

Увлажненный порошок циркония горит интенсивнее, чем сухой (система $2\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}$ способна к горению и взрыву), а тушение горящего циркония допустимо только засыпкой порошкообразными CaF_2 или CaO , так как H_2O , CCl_4 , CO_2 и даже CaCO_3 энергично реагируют с цирконием.

Известно, что при работе с тонкодисперсным порошком циркония (2-5 мкм) имели место несчастные случаи.

Грубые фракции Zr-порошков имеют температуру воспламенения порядка 180-200 °С.

Zr-порошок с размером частиц 10 мкм и более расценивается как малоопасный в обращении.

Из неметаллов наибольшего количества кислорода для окисления требуют водород, и затем углерод при сгорании до CO_2 . Отсюда следует, что составы, горючими в которых являются органические вещества, должны содержать в себе много окислителя и, соответственно, мало горючего.

Возможность окисления металлов газообразным кислородом определяется качеством покрывающей металл оксидной пленки.

Согласно общеизвестному правилу Пиллинга и Бэдворса, если объем образующегося оксида меньше объема замещаемого им металла, то пленка оксида имеет рыхлую, ячеистую структуру и не может надежно защитить металл от дальнейшего окисления.

Если же отношение объема оксида к объему металла больше единицы, то образующаяся пленка имеет компактную, сплошную структуру, надежно изолирует металл от воздействия газообразного кислорода и, следовательно, препятствует дальнейшему окислению металла.

Коэффициент α Пиллинга и Бэдворса вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{M_{OK} D_{Me}}{D_{OK} A_{Me} n},$$

где M_{OK} и D_{OK} – молекулярный вес и плотность оксида; A_{Me} и D_{Me} – атомный вес и плотность металла; n – число атомов металла в формуле оксида.

Как видно из таблицы 2.3.2.4, для легких металлов: щелочных, щелочноземельных и магния $\alpha < 1$, для тяжелых металлов и алюминия $\alpha > 1$.

Значение α определяет поведение металлов при высокотемпературной коррозии: если $\alpha < 1$, то металл легко и быстро корродирует.

Именно малое значение α для магния является одной из причин, определяющих большую скорость горения магниевых составов.

Вместе с тем известно, что при очень больших значениях α оксидный слой получает значительные внутренние напряжения, растрескивается и теряет защитные свойства, поэтому наибольшими защитными свойствами обладают оксидные пленки, для которых α незначительно превышает 1.

Наиболее важны для пиротехников свойства двух металлов: магния и алюминия.

Магний. Теплота плавления и кипения его равны соответственно 8,8 и 128 кДж. Атомная теплоемкость для твердого и жидкого магния меняется с изменением температуры в пределах от 24 до 34 Дж/г·атом. Теплопроводность при 20 °С – 1,55 Дж/см·с·град. Давление насыщенного пара при 660 °С, 750 °С, 910 °С – 130, 2600 и 13000 (Н/м²)

Таблица 2.3.2.4

Отношение объема оксида к объему металла (α)

Металл	(α)	Металл	(α)	Металл	(α)
1	2	3	4	5	6
Na	0,55	Al	1,45	Cu	1,70
K	0,45	Pb	1,31	Ti	1,73
Li	0,58	Cd	1,32	Fe	2,06

1	2	3	4	5	6
Sr	0,69	Sn	1,33	Mn	2,07
Ba	0,78	Zr	1,45	Co	2,10
Ca	0,64	Zn	1,59	Cr	3,92
Mg	0,81	Ni	1,68	Si	2,04

Химически магний весьма активен, но примерно до 350 °С от окисления его в известной мере защищает оксидная пленка. При нагревании до более высокой температуры окисление магния ускоряется. Магний в виде крупных кусков и пластинок воспламеняется на воздухе при 600-650 °С, порошкообразный – при температуре около 560 °С. При сгорании на воздухе магний образует оксид магния MgO и частично нитрид Mg₃N₂.

Известно, что добавление к воздуху 1% по объему SiF₄ или BF₃ достаточно, чтобы потушить пламя горящего магния.

Оксид магния (MgO) – легкий белый порошок (плотность 3,6 г/см³); сильно прокаленный оксид магния теряет способность соединяться с водой и растворяться в кислотах.

Летучесть MgO заметна при температуре около 2000 °С; температура его плавления – около 2800 °С. Большинство приводимых в литературе значений для температуры кипения MgO лежит в пределах 3000-3600 °С. Следует полагать, что температура кипения MgO, во всяком случае, не ниже, чем 3100 °С. Скрытая теплота сублимации MgO оценивается величиной 627 кДж/моль.

Нитрид магния Mg₃N₂ – твердое вещество серо-зеленого цвета, легко разлагаемое водой. Соединение магния с азотом сопровождается значительно меньшим выделением тепла, чем соединение его с кислородом.

Алюминий. Теплота плавления и кипения его равны 10,5 и 293 кДж/г·атом. Атомная теплоемкость изменяется в пределах от 25,1 до 30,9 Дж/(г·атом·К) с изменением температуры от 0 до 1000°. Давление пара в Н/м²: – 0,003 при 660 °С, – 130 при 1284 °С, – 2600 при 1555 °С и 13000, при 1749 °С. Теплопроводность при 20 °С – 2,17 Дж/(см·с·К).

Алюминий химически активен, но в обычных условиях (в том числе и в порошкообразном состоянии) окислению его препятствует тонкая, но прочная оксидная пленка. При накали-

вании порошкообразный алюминий энергично сгорает на воздухе. При температуре красного каления он активно соединяется с серой, образуя Al_2S_3 . При $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ алюминий соединяется с азотом, образуя нитрид AlN – белые кристаллы с температурой плавления $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при давлении азота $0,4\text{ МН/м}^2$).

В своих соединениях алюминий трехвалентен, но при высоких температурах существуют соединения и одновалентного алюминия.

Оксид алюминия – белый порошок, имеющий плотность: корунд ($\alpha\text{-}Al_2O_3$) – $3,96$, глинозем ($\gamma\text{-}Al_2O_3$) – $3,42\text{ (г/см}^3\text{)}$. Зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале $100 - 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ для Al_2O_3 выражается формулой: $C_p = 23,9 + 0,0067\text{ } t$.

Температура плавления $Al_2O_3 - 2050\text{ }^{\circ}\text{C}$. При высокой температуре (выше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) Al_2O_3 в значительной степени диссоциирует с отщеплением кислорода, образуя низшие оксиды – AlO , и в восстановительной атмосфере Al_2O , так что указываемая в справочниках температура кипения Al_2O_3 является весьма условной.

Сплавы металлов. Из них следует особо указать на магниевоалюминиевые сплавы. Интерметаллическое соединение Mg_4Al_3 (54 вес. % магния) имеет теплоту образования $+205\text{ кДж/моль}$; плотность его $2,15\text{ (г/см}^3\text{)}$, температура плавления $463\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот сплав выгодно отличается от соответствующих смесей магния с алюминием меньшей способностью к коррозии, он обладает большой хрупкостью, что дает возможность легко осуществить его измельчения.

Сплавы магния с алюминием, содержащие 85-90% магния, получили название «электрон».

Технические требования к порошкам металлов.

- Максимальное содержание активного (неокисленного) металла (для разных сортов порошков Mg и Al от 90 до 98%).
- Содержание примесей железа и кремния не более десятых долей процента.
- Содержание примесей тяжелых металлов (меди, свинца) – только следы.
- Содержание жиров – не более десятых долей процента (иногда совершенно не допускается).

- Содержание влаги – не более десятых долей процента.
- Порошок нормируется по степени измельчения.

При наличии в порошке металла примесей меди, свинца и железа (в особенности двух первых) в увлажненном составе может образоваться гальваническая пара, что, несомненно, ускорит процесс разложения состава при хранении. Большое содержание жиров замедляет процесс горения и способствует увеличению искрения.

Состав одного из сортов алюминиевого порошка по ТУ (%):

активного металла	>96	меди и свинца	следы
оксида алюминия	<3	жиров	<0,5
железа	<0,8	влаги	<0,2
кремния	<0,6		

Состав одного из сортов магниевых порошков по ТУ (%):

активного металла	>98
оксида металла	<1
железа	<0,35
кремния	<0,15
влаги	<0,2
хлоридов металлов	следы
жиров и меди	не допускается

Кроме того, нормируется и измельчение.

Производство порошков металлов

Изготовление порошков металлов производится следующими способами:

- 1) механическим измельчением;
- 2) распылением жидких металлов;
- 3) восстановлением оксидов;
- 4) электролизом.

Механическое измельчение осуществляется в шаровых или молотковых мельницах. Этот способ наиболее удобен при измельчении хрупких металлов или сплавов.

Распыление расплава металла (способ очень экономичный) используется в случае сравнительно легкоплавких металлов, в

том числе алюминия и цинка. Существует несколько вариантов распыления:

- 1) распыление сжатым воздухом или газом;
- 2) центробежный распыл;
- 3) грануляция посредством литья металла в воду.

Способом термического восстановления оксидов получают, например, порошки титана и ниобия.

Электролизом расплавленных сред изготавливают порошки тугоплавких металлов – циркония и др.

Наиболее часто в пиротехнике используют порошкообразные магний и алюминий.

Форма частиц порошков зависит от способа их получения. При распылении расплавов металлов частицы порошка имеют каплеобразную или сферическую форму. При восстановлении оксидов металлов порошки получаются пористыми, рыхлыми. У порошков, полученных электролитическим путем, форма разветвленная (дендриты).

Размер частиц порошков зависит от способа их получения и варьирует в очень широких пределах: от 500 мкм (грубые), 50-20 мкм (тонкие) и до 5-2 мкм (сверхтонкие). Разумеется, чем порошок мельче, тем больше его реакционная способность и меньше объемный вес при свободной насыпке (или утряске).

Магний химически реакционно активен, и поэтому его порошок чаще всего получают механическим измельчением. Для приготовления порошка чушки магния превращают на специальных фрезерных станках в мелкую стружку. Дальнейшее измельчение ведется в атмосфере инертного газа в шаровых мельницах. Производство магниевого порошка опасно вследствие его большой химической активности. Имеется и другой способ получения магниевого порошка путем охлаждения паров магния в конденсаторе.

Алюминиевый порошок изготавливают путем распыла расплавленного металла сжатым воздухом или центробежного распыла. Алюминиевая пудра получается измельчением алюминиевого порошка (или листочков фольги) в шаровых или молотковых мельницах. Однако при этом значительно увеличивается поверхность алюминия, что может вызвать его окисление. Во избежание этого к порошку перед измельчением добавляют около 1% жи-

рующих добавок (стеарина и парафина), которые потом, после измельчения, удаляют экстракцией или нагревом в вакууме.

Неорганические горючие средней калорийности

В составах, не требующих образования большого количества тепла, в качестве горючих могут быть использованы: марганец, вольфрам, молибден, хром, сурьма, а в дымовых составах – цинк, железо и другие простые вещества, а также некоторые неорганические соединения.

Теплота образования оксидов сравнительно малокалорийных элементов (считая по характеристикам Q_1 и Q_2) приведена в таблице 2.3.2.5.

В качестве горючих в пиротехнике могут использоваться не только простые вещества (элементы) или сплавы металлов, но и неорганические соединения.

Очевидно, теплота горения соединения будет тем больше, чем меньше теплота его образования из элементов. Таким образом, в качестве горючих в пиротехнике могут быть использованы только соединения, имеющие небольшую теплоту образования.

Таблица 2.3.2.5

Теплота образования оксидов

Символ	Атомный вес, А	Оксид		Теплота образования, кДж		
		Формула	Молекулярный вес, М	Q	$Q_1 = Q / m_A$	$Q_2 = Q / M$
Na	23,0	Na ₂ O	62	414,4	9,21	6,70
K	39,1	K ₂ O	94	355,8	4,61	3,77
Cr	52,0	Cr ₂ O ₃	152	1142,8	10,88	7,54
Mn	54,9	MnO	71	389,3	7,12	5,44
Fe	55,8	Fe ₂ O ₃	160	816,3	7,12	5,02
Co	58,9	CoO	75	238,6	4,19	3,35
Ni	58,7	NiO	75	242,8	4,19	3,35
Zn	65,4	ZnO	81	347,4	5,44	4,19
Mo	95,5	MoO ₃	144	753,5	7,95	5,44
W	183,8	WO ₃	232	841,4	4,61	3,77
Sb	121,8	Sb ₂ O ₅	324	262,8	3,77	2,93
S	32,1	SO ₂	64	297,2	9,21	4,61
C	12,0	CO	28	108,8	9,21	3,77
Примечание: значение $Q_3 = Q / n$ для Cr ₂ O ₃ равно 230,2 кДж, для остальных оксидов менее 209 кДж.						

При рассмотрении таких соединений (оценивая их с точки зрения пиротехника) следует обратить внимание на бориды, карбиды, силициды, фосфиды и сульфиды, а также гидриды некоторых элементов. Многие из этих соединений еще не опробованы, другие не подходят по свойствам, являясь либо слишком легко (многие фосфиды), либо слишком трудно (силициды некоторых металлов) окисляемыми.

Борогидриды и их органические производные – карбоборогидриды представляют интерес вследствие их повышенной калорийности по сравнению с углеводородами.

Из сульфидов на практике часто используется сульфид сурьмы (антимоний) – Sb_2S_3 . Его молекулярный вес 340, плотность $4,5 \text{ г/см}^3$, температура плавления 548°C , цвет – черный; при сгорании его в Sb_2O_3 и SO_2 выделяется $4,6 \text{ кДж/г}$; одним граммом кислорода можно окислить $2,36 \text{ г Sb}_2\text{S}_3$.

Органические горючие

Жидкие углеводороды – бензин, керосин, мазут, нефть и другие нефтепродукты, обычно применяются в зажигательных смесях, сгорающих за счет кислорода воздуха. В таблице 2.3.2.6 приведены характеристики некоторых их свойств.

Количество тепла при сгорании 1г составляет: для бензина 42-45 кДж, для нефти 39-44 кДж и для бензола 41,8 кДж. Бензин и керосин замерзают при температуре ниже -80°C , бензол при $+6^\circ\text{C}$. Содержание водорода в бензине 14-15, в бензоле 7,7 (весовых %).

Скипидар получается из смолы хвойных деревьев, главной составной частью его является пинен ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Скипидар отличается от предельных углеводородов большей легкостью окисления, он легко воспламеняется при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой.

Таблица 2.3.2.6

Свойства нефтепродуктов

Нефтепродукт	Плотность 10^3 кг/м^3	Температура, $^\circ\text{C}$	
		кипения	вспышки
1	2	3	4
Петролейный эфир	0,64-0,67	50-60	- 58
Бензин	0,67-0,76	60-120	-

1	2	3	4
Лигроин	-	120-160	От +5 до +15
Керосин	0,78-0,87	150-300	От +28 до +45
Пиронафт	-	270	100
Веретенное масло	0,88-0,89	-	160
Машинное и цилиндрическое масла	0,90-0,92	-	180-220
Мазут	0,91	300	100-140
Нефть	0,78-0,92	-	30-90
Бензол	0,88	80	От -12 до +10

В тех случаях, когда высокая температура горения резко ухудшает специальный эффект, в качестве горючих используют углеводы. Количество окислителя, добавляемого к ним, должно обеспечить сгорание содержащегося в них углерода только до CO.

Ниже указываются свойства некоторых углеводов.

Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)_n. Теплота образования 6,5 кДж на 1 г, плотность 1,6; в холодной воде почти не растворяется, в горячей растворяется значительно лучше; в кислой среде крахмал гидролизует до виноградного сахара.

Молочный сахар $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. Плотность 1,5; вода удаляется только при 125 °С, плавится при температуре около 200 °С с разложением. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется 17 г сахара, а при нагревании – значительно больше; в этиловом спирте очень труднорастворим.

Свековичный (тростниковый) сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$. Плотность 1,6; плавится при температуре около 160 °С с небольшим разложением. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется 190 г сахара. В этиловом спирте труднорастворим.

Древесина (древесные опилки) в большей своей части состоит из клетчатки ($C_6H_{10}O_5$)_n; содержание ее может доходить до 2/3 от веса сухой древесины. Воздушно-сухая древесина дает при горении около 12,5-14,6 кДж/г; целлюлоза 17,6 кДж/г.

Из других используемых в пиротехнике органических горючих следует отметить стеарин, нафталин, парафин, уротропин, дициандиамид и тиомочевину.

Стеарин, или стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$. Температура плавления $C_{18}H_{36}O_2$ равна 71 °С, температура кипения 359-383 °С (при атмосферном давлении), плотность 0,94 г/см³. Стеариновая кислота принадлежит к числу поверхностно-активных

веществ и поэтому особенно прочно адсорбируется на поверхности компонентов состава. Стеарин используется при изготовлении отвержденных горючих и как пластификатор (одновременно и горючее) в осветительных и ракетных составах

Технический стеарин представляет собой смесь стеариновой и пальмитиновой кислот. Температура плавления пальмитиновой кислоты 62 °С, температура кипения 268 °С.

Нафталин $C_{10}H_8$. Температура плавления 80 °С, температура кипения 218 °С, плотность (при 20 °С) – 1,16 г/см³. Теплоемкость жидкого нафталина при 87 °С равна 1,68 Дж/(г·К); скрытая теплота плавления 145 Дж/г, скрытая теплота испарения 316 Дж/г. В пламенных составах нафталин используется как горючее; в составах белых дымов, имеющих низкую (< 500 °С) температуру горения, он частично сублимирует, выполняя функцию дополнительного дымообразователя.

Парафин – смесь насыщенных углеводородов. При стехиометрических расчетах используется условная формула $C_{26}H_{54}$. Белая или немного желтоватая масса без вкуса и запаха. Получается при переработке некоторых сортов нефти, бурого угля, или торфа. Температура плавления 44-58 °С, плотность 0,88-0,91 г/см³. Химически менее реакционен, чем нафталин или стеарин. Теплота сгорания парафина 45,8 кДж/г.

Уротропин – гексаметиленetetрамин, $C_6H_{12}N_4$. Получается при конденсации формальдегида с аммиаком. Содержит много азота и потому дает при горении бесцветное, почти не коптящее пламя, что особенно ценится при его использовании в составах сигнальных огней.

Уротропин является главной составной частью брикетов «твердого спирта». При комнатной температуре 167 г уротропина растворяется в 100 г воды; он малорастворим в этиловом спирте, еще хуже – в бензоле. Разлагается под действием кислот. Термически стоек, в вакууме возгоняется при 230-270 °С почти без разложения. Уротропин широко используется в медицине, а также служит сырьем для изготовления мощного ВВ – гексогена.

Дициандиамид – ДЦДА, $C_2N_4H_4$, $NH_2C(=NH)NH-C\equiv N$. Используется как горючее и одновременно как пламягаситель в дымовых составах. Получается димеризацией цианамида в присутствии NH_3 . Температура плавления 209 °С, плотность 1,40 г/см³.

Труднорастворим в холодной воде (2,2 г в 100 г H_2O), негигроскопичен. Хорошо растворим в ацетоне, горячей воде и горячем спирте, нерастворим в бензоле. При нагревании его при температуре свыше 180°C отщепляет аммиак, образуя меламина $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$.

Тиомочевина – $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, белый порошок, температура плавления (при быстром нагревании) $180\text{--}182^\circ$, плотность $1,40\text{ г/см}^3$, при 25°C в 100 г воды растворяется 14,2 г, в 100 г этилового спирта – 4 г тиомочевины. Кислотами разлагается, выделяя NH_3 , H_2S и CO_2 .

Тиомочевина содержит мало углерода и много азота, дает при горении слабоокрашенное пламя. Теплота сгорания ее по сравнению с углеводородами (например, парафином) невелика, всего $14,2\text{ кДж/г}$. Вместе с тем, наличие в молекуле атома неокисленной серы сообщает тиомочевине большую реакционную способность. Используется она в некоторых дымовых и воспламеняющих составах. Следует учитывать, что тиомочевина в присутствии окислителей может заметно разлагаться уже при $80\text{--}100^\circ\text{C}$.

2.3.3. Связующие (цементаторы)

Роль связующих

Достигнуть высокой прочности составов только применением высоких давлений при прессовании не всегда представляется возможным и целесообразным. В целях увеличения прочности изделий в составы вводят связующие вещества (иногда называемые цементаторами). В качестве связующих используют искусственные и естественные смолы, каучук и другие органические вещества. Если связующие одновременно являются горючими, то введение их замедляет процесс горения и увеличивает химическую стойкость составов.

В некоторых случаях введение связующих имеет целью придать необходимую прочность зерненным составам; при этом должна быть обеспечена необходимая прочность зерен (гранул) при перевозке, хранении и действии изделия.

Одним из методов испытания прочности изделий является определение усилия, необходимого для разрушения опытного

цилиндрика (звездки) из пиротехнического состава. Делается это на специальных испытательных машинах.

Испытуемый образец состава (обычно шашку диаметром 20 мм и высотой 30 мм) помещают между двумя небольшими стальными пластинами, и медленно, с постоянной скоростью сближая эти пластины, находят усилие, необходимое для разрушения шашки.

С помощью испытательных машин точно определяется усилие разрушения шашки, обеспечиваются постоянные условия испытания и, прежде всего постоянная скорость нарастания нагрузки.

Предел прочности испытуемого образца α вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{P_{\max}}{S},$$

где P_{\max} – усилие, необходимое для полного разрушения образца; S – площадь поперечного сечения образца в см².

Факторы, влияющие на прочность

Прочность спрессованного изделия зависит:

- от свойств основной смеси окислитель – горючее;
- от свойств связующего и количества его в составе;
- от степени измельчения компонентов;
- от способа введения связующего в состав: в сухом виде, в виде раствора (лака), концентрации раствора и т. п.;
- от удельного давления прессования и времени выдержки под давлением;
- от высоты одновременно уплотняемой порции состава и соотношения между высотой и диаметром.

Составы из компонентов, обладающих большей твердостью, плохо прессуются, и часто изделия из них обладают малой прочностью.

Прочность изделия повышается с увеличением давления прессования (табл. 2.3.3.1), но обычно не превышает 20-25% от удельного давления прессования.

Высота одновременно уплотняемой порции состава не должна при одностороннем прессовании превышать диаметр изделия

более чем в 1,5 раза. В противном случае нижняя часть состава остается недостаточно уплотненной. При двустороннем прессовании это соотношение может быть увеличено.

Таблица 2.3.3.1

**Зависимость прочности изделия от давления прессования
(испытывались шашки диаметром 20 мм и такой же высоты)**

Состав, %	Давление прессования, МН/м ²	Предел прочности при сжатии	
		МН/м ²	в % от давления прессования
Ba(NO ₃) ₂ – 80 Al (пудра) – 20	98	7,8	8,0
	196	17,2	8,8
	294	28,2	9,6
Ba(NO ₃) ₂ – 55 Al (пудра) – 45	98	21,1	21,6
	196	37,6	19,2
	294	62,1	21,1

Давление p_h внутри состава на расстоянии h от пуансона можно вычислить по формуле:

$$p_h = pe^{-Ah},$$

где p – давление у пуансона; e – основание натуральных логарифмов; A – константа пропорциональности, она приблизительно обратно пропорциональна диаметру изделия (определяется путем эксперимента).

Иногда достаточную прочность изделия удастся получить и без добавления связующих. Плотность и прочность составов, содержащих связующие, при снижении давления прессования уменьшаются в значительно меньшей мере по сравнению с составами, не содержащими связующих.

Классификация связующих и их свойства

Чаще других используют следующие связующие:

- искусственные смолы – идитол, бакелит, эпоксидные смолы и др.;
- смолы естественного происхождения и продукты их переработки: канифоль, резинаты;

- высыхающие масла – олифу;
- клей – декстрин.

Кроме того, возможно применение различных асфальтов и битумов. В некоторых случаях применяют растворы нитроклетчатки и каучука в соответствующих растворителях. Для нитроклетчатки растворителем может служить спиртоэфирная смесь, ацетон, для каучука – бензол, бензин и др.

В твердом пиротехническом топливе в качестве связующих используются полиуретаны, тиоколы, каучуки.

Характерными свойствами смол являются:

- нерастворимость в воде;
- растворимость в органических растворителях;
- способность к образованию пленки при высыхании раствора смолы;
- полная сопротивляемость гниению (отличие от клеящих веществ животного происхождения)

Идитол – это «новолачная» смола, получаемая конденсацией избытка фенола с формальдегидом в присутствии кислого катализатора (например, HCl). Реакция в начальной стадии протекает следующим образом:



Продукт первичной конденсации, полимеризуясь, переходит при нагревании в смолу.

При расчетах для идитола употребляют условную формулу $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Теплота образования идитола (вычисленная на основании теплоты горения технического образца) составляет 3,10 кДж/г, плотность – от 1,25 до 1,30. Идитол хорошо растворяется в этиловом спирте.

Новолачные смолы хорошо растворимы в алкоголях, не растворимы в углеводородах и минеральных маслах. Они стойки по отношению к воде, кислотам, аммиаку и слабым растворам щелочей. Крепкий раствор щелочи разлагает их.

Технические образцы идитола всегда содержат свободный фенол, чем объясняется их красноватая окраска.

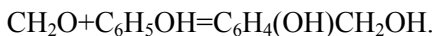
Для идитола: нормируется температура его размягчения (для разных сортов не ниже 90-97 °С), содержание в нем фенола (от 0,1 до 3,0%) и проводится испытание на отсутствие в нем ка-нифоли.

Идитол находит в широкое применение в пиротехнике в качестве компонента, являющегося одновременно и топливом, и связующим. Поскольку идитол имеет в своем составе мало кислорода, он обладает хорошей теплотворной способностью и хорошим удельным газовыделением. В смесях с окислителем идитол быстро сгорает, пламя его практически не окрашено, поэтому его выгодно использовать в составах цветных огней. По скорости сгорания и способности давать легко окрашиваемое пламя идитол практически не имеет себе равных, единственным веществом, дающим подобные результаты, является шеллак. Идитол находит исключительно широкое применение в составах цветных огней, где он выступает в качестве горючего и в качестве связующего. Идитол – хороший цементатор, он легко растворим в спирте и нерастворим в воде, способен давать очень прочные звездки. Максимальная прочность звездок достигается при 10% по массе содержании идитола, большие количества практически не дают увеличения прочности. Идитол считается лучшим топливом для составов цветного пламени, составы на нем, аналогично составам на шеллаке, позволяют получить наиболее качественное окрашивание пламени.

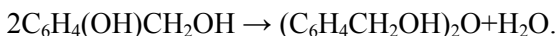
Расчетные данные: для полного сгорания 1 моль идитола (200 г) требуется 15 моль кислорода, объем газообразных продуктов сгорания 1 моль идитола при нормальных условиях составляет 425,6 л, удельное газовыделение 2,12 л/г.

Бакелит – смола, получаемая конденсацией фенола с избытком формальдегида в присутствии щелочного катализатора (аммиака).

Реакция вначале протекает так:



Далее, при нагревании образуется бакелит А:



Его температура размягчения 75-100 °С; он хорошо растворим в этиловом спирте. Нагревание бакелита А до более высокой температуры приводит к образованию бакелита В. При дальнейшем нагревании бакелита В при его полимеризации образуется бакелит С. Последний – это неплавкое (но размягчающееся при нагревании) вещество, нерастворимое в большинстве органических растворителей. Он очень устойчив к химическим воздействиям и обладает большой механической прочностью.

Бакелит А образуется при температуре около 100 °С. Переход его через форму В в форму С осуществляется уже при 120-150 °С или даже выше (до 180 °С). В составы бакелит А вводится в виде порошка или в виде спиртового лака; переход его в форму С (бакелизация) осуществляется нагреванием спрессованного состава до 150 °С; плотность бакелитов (1,20-1,29) · 10³ кг/м³. При расчетах для бакелита пользуются условной формулой C₁₂H₁₁O₂. Применяется бакелит в качестве связующего в тех составах и изделиях, где требуется особая механическая прочность.

Канифоль (формула C₂₀H₃₀O₂) находит применение в пиротехнике в качестве компонента, являющегося одновременно и топливом, и связующим. По своим характеристикам она аналогично другим смолам – шеллаку или идитолу, но имеет свои характерные особенности. Канифоль получают из смол хвойных деревьев. Главной ее составной частью являются ненасыщенные циклические кислоты – абиетиновая (C₂₀H₃₀O₂) и пимаровая. Плотность канифоли (1,0 – 1,1) · 10³ кг/м³; температура размягчения не ниже 65 °С. Канифоль растворима в этиловом спирте, эфире, бензоле, частично в бензине; при нагревании растворяется в олифе. С основаниями канифоль дает резинаты.

Канифоль сгорает медленно и является хорошей добавкой для понижения скорости горения составов. Прежде канифоль была единственной смолой, применяемой для создания пиротехнических смесей. Канифоль хорошо растворима в спирте и является неплохим цементатором.

Для полного сгорания 1 моля канифоли (302 г) требуется 26,5 молей кислорода, объем газообразных продуктов сгорания 1 моля канифоли при нормальных условиях составляет 784 л, удельное газовыделение 2,59 л/г.

Резинатами называют продукты взаимодействия канифоли с гидроксидами или солями соответствующих металлов. Резинат кальция получается сплавлением канифоли с гашеной известью при температуре 230-240 °С. Однако эта реакция не протекает до конца; резинат кальция характеризуется определенным кислотным числом (не более 80), правда, значительно меньшим, чем для канифоли (160-180). Температура размягчения резината кальция 120-150 °С. Состав его приближенно может быть выражен формулой $(C_{10}H_{29}COO)_2Ca$.

В качестве растворителей для резината кальция применяют бензин или спиртобензиновую смесь (1:1). Возможно также применение резината стронция, когда требуется красная окраска пламени.

Иногда в пиротехнических составах используют мономеры, которые после полимеризации становятся связующими: метилметакрилат, винилиденхлорид, стирол, акрилонитрил, винилацетат. Значения теплоты полимеризации указанных веществ при расчете на моль мономера лежат в пределах от 54 до 88 кДж, что отвечает 540-1360 Дж на грамм вещества.

Шеллак (формула: $C_{16}H_{24}O_5$) в течение многих веков используется в пиротехнике в качестве топлива-связующего. Звездки на основе шеллака получаются крепкими, хотя и несколько хрупкими. Шеллак содержит мало кислорода, обладает хорошей теплотворной способностью и высоким удельным газовыделением. В смесях с окислителем шеллак быстро сгорает, давая практически неокрашенное пламя, которое легко окрашивается различными цветообразующими солями. В целом шеллак является аналогом идитола, слегка уступая последнему в прочности звездок и легкости растворения. Шеллак широко распространен в составах цветных огней. Считается, что шеллак из всех возможных топлив является лучшим для составов цветных огней, в этом отношении с ним сравним лишь идитол.

Для полного сгорания 1 моля шеллака (282 г) требуется 20,5 молей кислорода, температура адиабатного пламени для стехиометрической смеси шеллака с нитратом калия (1 моль на 16,4 молей KNO_3) составляет 1914 °С, объем газообразных продуктов сгорания 1 моля шеллака при нормальных условиях составляет 449,6 л, удельное газовыделение – 2,3 л/г.

Шеллак – природная смола животного происхождения, вырабатываемая насекомыми (так называемыми лаковыми червецами), которые паразитируют на некоторых древесных тропических и субтропических растениях. Состоит, по-видимому, главным образом из алифатических полиоксикислот. Хорошо растворим в ацетоне и в низших алифатических спиртах (но растворяется медленно), слабо – в бензоле, почти нерастворим в бензине, жирах и маслах. Шеллак отдирают от коры дерева, обрабатывают горячей водой, расплавляют и фильтруют. По окраске различают различные сорта шеллака – тёмный, оранжевый и бледный. Бесцветный шеллак получают отбелкой окрашенных сортов животным углём, хлорной известью или сернокислым натрием. Применяется ограниченно, главным образом для приготовления спиртовых лаков и политуры для покрытия дорогой и старинной мебели, а так же музыкальных инструментов. Шеллак нетоксичен и безопасен в обращении.

Из органических связующих, не относящихся к классу смол, следует отметить еще олифу и декстрин.

Олифа натуральная (ГОСТ 7931-56) получается при полимеризации и частичной оксидации льняного или конопляного масла. Это вязкая жидкость светло-желтого или светло-коричневого цвета, имеющая плотность 0,93 – 0,94 г/см³. Получают олифу продуванием воздуха через нагретое до 160 °С льняное (конопляное) масло. Для ускорения высыхания олифы в нее добавляют сиккативы или «сушители»: резинаты или линолеаты марганца, свинца или кобальта. В пиротехнике используют лучшие сорта олифы без сиккативов. Иногда в качестве связующего применяют раствор канифоли в олифе.

Декстрин – растительный клей, получается при нагревании крахмала с разбавленными кислотами до 100 °С. Декстрин – органический клей растительного происхождения, в чистом виде представляет собой стекловидное бесцветное вещество. Формула его $(C_6H_{10}O_5)_n$. Декстрин нетоксичен и безопасен в обращении. Декстрин не кристаллизуется, при растирании дает белый порошок, не имеет ни вкуса, ни запаха, легко растворим в воде, растворы нейтральны. Не растворим в спирте, йодом не окрашивается. Технический продукт часто имеет желтоватый, а иногда даже коричневатый цвет. Декстрин – одно из наиболее распростра-

ненных связующих в пиротехнике, ввиду своей низкой цены и легкой доступности, и может быть использован для производства очень прочных и твердых звездок.

Для полного сгорания 1 моля декстрина (162 г) требуется 6 молей кислорода, температура адиабатного пламени для стехиометрической смеси декстрина с нитратом калия (1 моль на 2,4 моля KNO_3) составляет 2073 °С, объем газообразных продуктов сгорания 1 моля декстрина при нормальных условиях составляет 246,4 л, удельное газовыделение 1,52 л/г.

Нитраты целлюлозы, нитроцеллюлоза – азотнокислые сложные эфиры целлюлозы. Представляет собой белую волокнистую рыхлую массу, очень напоминающую целлюлозу. нитроцеллюлоза довольно часто применяется в пиротехнике в качестве топлива и связующего, в виде лака применяется для покрытия звездок и защиты их от влаги воздуха. нитроцеллюлоза является быстрогорящим высококалорийным горючим, способным к внутримолекулярному горению и детонации. Большие количества нитроцеллюлозы могут взрываться. Нитроцеллюлоза чрезвычайно огнеопасна, обращаться с ней стоит как с любым пиросоставом, разница лишь в том, что топливо и окислитель в данном случае распределены на молекулярном уровне. Чистая нитрокетчатка неустойчива и через некоторое время разлагается.

Звездки на НЦ в качестве цементатора имеют низкую прочность, к тому же НЦ часто изменяет свойства состава – в первую очередь скорость его горения и его эффект. Поэтому использовать НЦ в качестве основного топлива не желательно.

В таблице 2.3.3.2 приведены некоторые свойства органических горючих (как связующих, так и веществ, не обладающих цементирующими свойствами).

Для упрощения расчетов условные эмпирические формулы даны и для высокомолекулярных соединений; формулы эти имеют только рабочее значение.

Данные граф 4 и 5 используются при расчете содержания компонентов в двойных смесях. Элементарный состав органических горючих, и в частности содержание в них кислорода, играет большую роль при подборе горючего в пламенных составах.

Из неорганических связующих веществ в пиротехнике иногда применяют серу. При холодном прессовании введение ее в составы мало отражается на их прочности.

Таблица 2.3.3.2

Некоторые свойства связующих - органических горючих веществ

Название и формула вещества	Плотность $\cdot 10^3$ кг/м ³	Удельный молеку- лярный вес	Количество вещества в г, сгорающее за счет 1 г кислорода		Элементарный состав, %		
			до СО и Н ₂ О	до СО ₂ и Н ₂ О	С	Н	О
I	2	3	4	5	6	7	8
Идиол C ₁₃ H ₁₂ O ₂	1,3	200	0,74	0,42	79	6	15
Щеллак C ₁₆ H ₂₄ O ₅	1,1	269	0,80	0,47	65	8	27
Бакелит C ₁₂ H ₁₁ O ₂	1,3	187	0,75	0,42	78	5	17
Канифоль C ₂₀ H ₃₀ O ₂	1,1	302	0,57	0,36	79	10	11
Резинат (C ₂₀ H ₂₉ O ₂) ₂ Ca	1,2	643	0,61	0,38	75	9	10
Олифа C ₁₆ H ₂₆ O ₂	0,93	250	0,58	0,36	77	10	13
Крахмал (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1,6	162	1,69	0,85	45	6	49
Молочный сахар C ₁₂ H ₂₄ O ₁₂	1,5	360	1,88	0,94	40	7	53
Парафин C ₂₆ H ₅₄	0,91	366	0,43	0,29	86	14	-
Стеарин C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,94	284	0,52	0,34	76	13	11
Нафталин C ₁₀ H ₈	1,14	128	0,57	0,33	94	6	-
Дициандиамид C ₂ N ₄ H ₄	1,40	84	1,31	0,88	29	4	-
Урогтропин C ₆ H ₁₂ N ₄	-	140	0,73	0,48	51	9	-
Тиомочевина CSN ₂ H ₄	1,40	76	0,84	0,79	16	5	-
Уголь древесный (~C ₆ H ₂ O)	1,5-1,7	90	0,94	0,48	81	2	17
Углерод (графит)	-	12	0,75	0,38	100	-	-
Соли, окрашивающие пламя							
Оксалат натрия Na ₂ C ₂ O ₄	2,3	134	-	8,37	18	-	48
Оксалат стронция SrC ₂ O ₄		176		10,98	14	-	36

Однако в случае прессования при температуре 100-110 °С (близкой к температуре плавления серы) наличие ее способствует увеличению прочности состава. В составы целесообразно вводить не более 10-12% связующего (это не относится к твердому пиротехническому топливу).

Следует помнить, что все органические связующие выполняют в составе одновременно и роль горючего, а, следовательно, требуют для своего сгорания соответствующего расхода окислителя.

В таблице 2.3.3.3 показана зависимость прочности шашек от количества введенного в состав связующего.

Наибольшее увеличение прочности состава органические связующие дают в том случае, когда они вводятся в составы в виде раствора в соответствующем растворителе (в виде лака).

Таблица 2.3.3.3

Зависимость предела прочности шашки от количества введенного связующего (давление прессования 294 МН/м², диаметр и высота шашек 20 мм)

Рецепт состава в %			Предел прочности при сжатии, МН/м ²
Ва (NO ₃) ₂	Алюминиевая пудра	Связующее – идитол	
80	20	0	28,2
78	20	2	40,0
76	20	4	45,1
74	20	6	51,9
72	20	8	55,0

При увеличении количества связующего в составе более 10-12% прочность изделия повышается незначительно.

2.3.4. Вопросы для самопроверки

1. На какие категории условно делят пиротехнические составы?
2. Какие основные требования предъявляются к пиротехническим составам и средствам?
3. Какие компоненты входят в пиротехнические составы?
4. Какие типы окислителей могут быть использованы в пиротехнике?
5. Каким основным свойствам должны удовлетворять окислители?
6. Какие соединения используют в качестве кислородсодержащих окислителей?

7. Какими основными физическими свойствами характеризуются окислители?
8. Какие технические требования предъявляются к окислителям?
9. Какими требованиями руководствуются при выборе горючего?
10. На какие категории условно делят горючие?
11. Какие требования предъявляются к горючим порошкообразным металлам?
12. Какие органические горючие часто используются в пиротехнике?
13. Для какой цели применяются связующие в пиротехнических составах?
14. Какая существует классификация связующих?
15. Какое количество связующего можно вводить в пиротехнический состав?

3

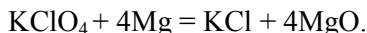
ПРИНЦИП РАСЧЕТА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ [1, 4]

Основные положения для расчета двойных смесей были даны в конце XIX столетия русским пиротехником П.С. Цытовичем. В своих расчетах пиротехнических составов он исходил из предположения, что горючее полностью сгорает за счет кислорода окислителя; возможность участия кислорода воздуха в процессе горения состава не учитывалась.

Тройные и многокомпонентные смеси рассматривались им как состоящие из двух или большего числа двойных смесей. Соотношение между двойными смесями, образующими многокомпонентный состав, устанавливалось путем испытания многих вариантов, из которых выбирался тот, который давал лучший пиротехнический эффект.

3.1. Двойные смеси

Пример 1. Рассчитать двойную смесь, состоящую из перхлората калия и магния. Реакция горения смеси может быть выражена уравнением:



На 139 г перхлората калия приходится $24,3 \cdot 4 = 97,2$ г (округленно 97 г) магния. Общее количество состава 236 г. Таким образом, 236 г составляют 100%, тогда:

$$\begin{aligned}\text{KClO}_3 &= 139 \cdot 100 / 236 = 58,9 \%; \\ \text{Mg} &= 97 \cdot 100 / 236 = 41,1 \%.\end{aligned}$$

Округляя полученные цифры, получаем 59% KClO_4 и 41% Mg . Но далеко не всегда даже в случае двойных смесей можно с полной уверенностью написать состав конечных продуктов реакции.

Не имея данных химического анализа продуктов горения, можно говорить только о наиболее возможных для данной смеси уравнениях разложения окислителя и окисления горючего и о вероятном уравнении реакции горения.

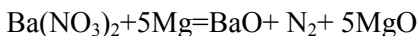
Ранее в табл. 2.3.1.1 были приведены наиболее вероятные уравнения реакций разложения окислителей, а в табл. 2.3.2.3 – продукты окисления неорганических горючих. Пользуясь ими, можно написать вероятное уравнение реакции горения двойной смеси и найти рецепт состава.

Пример 2. Найти рецепт смеси, содержащей нитрат бария и магний. В табл. 3.2.1 находим уравнение реакции разложения окислителя:



Из табл. 4.2.3 используем указание, что магний окисляется до MgO .

Исходя из этого, составляем уравнение реакции:



И применяя тот же принцип, что и в примере 1, находим рецепт состава: нитрата бария – 68%, магния – 32%.

Такой состав может быть использован в качестве фотосмеси.

Вместе с тем известно, что при недостатке кислорода магний может реагировать и с азотом и потому может быть составлено другое уравнение реакции горения (без участия кислорода воздуха):



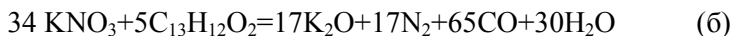
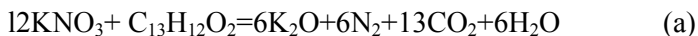
В этом случае рецепт состава будет иной (в %): нитрат бария – 57%, магний – 43%.

Составляя уравнения реакции горения и производя расчеты, следует учитывать, что при соединении магния с азотом тепла выделяется примерно в 3 раза меньше, чем при соединении магния с кислородом т.е. энергетически более выгодна реакция взаимодейст-

вия магния с кислородом. При составлении уравнений реакций горения составов, содержащих уголь или органические горючие, следует иметь в виду, что горение может иметь два направления:

- а) до полного окисления горючего с образованием двуокиси углерода и воды;
- б) до окисления с образованием оксида углерода и воды, на что требуется меньшее количество окислителя.

Пример 3. Составить уравнение реакции горения смесей нитрата калия с идитолом. Принимая для идитола формулу $C_{13}H_{12}O_2$, получаем два возможных уравнения реакции горения смеси:



Рецепт по (а)		Рецепт по (б)	
Нитрат калия	86%	Нитрат калия	77%
Идитол	14%	Идитол	23%

Для точного расчета состава пиротехнической смеси необходимо знать полный состав продуктов горения в реальных условиях использования этого состава.

Подбор коэффициентов при расчете смесей (особенно с органическими горючими) требует много времени. Но можно воспользоваться таблицами, в которых указано, какое количество окислителя при распаде образуют 1 г кислорода и какое количество горючего может быть окислено 1 г кислорода (см. табл. 2.3.1.1, 2.3.2.3 и 2.3.3.2).

Пример 4. Найти рецепт состава, содержащего перхлорат калия и идитол, если идитол сгорает до CO_2 и H_2O .

Из таблицы 2.3.1.1 находим, что 1 г кислорода образуется при разложении 2,17 г перхлората калия. Из таблицы 2.3.3.2 находим, что 1 г кислорода способен окислить 0,42 г идитола до CO_2 и H_2O .

Отсюда состав смеси:

$KClO_4$	2,17 г
<u>идитол</u>	<u>0,42 г</u>
Всего смеси	2,59 г

и, используя ранее примененный метод расчета, получим соотношение:

2,59г составляют 100%

2,17г составляют x%,

получаем количество продуктов в смеси в %.

KClO_4 – 83,8%

идитол – 16,2%

Таким образом, мы рассчитали состав пиротехнического изделия без использования химической реакции взаимодействия его компонентов.

3.2. Тройные и многокомпонентные смеси

Часто тройные смеси можно рассматривать как состоящие из двух двойных смесей, содержащих в себе один и тот же окислитель. Однако наличие в составе двух разных горючих иногда резко изменяет направление реакции, и тогда такой подход оказывается неприемлемым. Так, например, в случае состава нитрат бария – алюминий – сера происходит взаимодействие между исходными горючими, алюминием и серой с образованием сульфида алюминия Al_2S_3 , который затем может частично или полностью сгорать с образованием Al_2O_3 и SO_2 .

В числе продуктов горения такого состава могут быть BaO , Al_2O_3 , $\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2$, BaS , Al_2S_3 , SO_2 , Na и др.

Следует также иметь в виду, что состав продуктов горения зависит не только от соотношения компонентов в составе, но и от условий горения: от давления окружающей среды, от начальной температуры, от плотности состава, от диаметра факела и т.п.

При ориентировочных расчетах для тройных составов, содержащих в себе окислитель, порошок металла и органическое горючее (связующее), может быть использован следующий прием (смотри пример 5).

Пример 5. Найти рецепт тройной смеси нитрат бария-магний-идитол при условии полного сгорания идитола до CO_2 и H_2O . Считаем, что оба исходных горючих независимо друг от друга взаимодействуют с окислителем, образуя как бы две двойные смеси: магний-нитрат бария и идитол-нитрат бария.

Составляя уравнения реакции или используя таблицы, находим содержание компонентов в двойных смесях (в %):

нитрат бария	68	нитрат бария	88
магний	32	идитол	12

Т.к. количество идитола в двойной смеси составляет 12% (в то же время принимаем, что 4% идитола в составе тройной смеси обеспечат достаточную механическую прочность изделия), поэтому выбираем соотношение двойных смесей равным 2:1, тогда в смеси количества идитола будет равно 4% ($2+1=3$; $12:3=4$).

Исходя из этого, осуществляем расчет, округляя результаты до целых чисел:

$$\text{нитрат бария } 68 \cdot 2/3 + 88 \cdot 1/3 = 75\%,$$

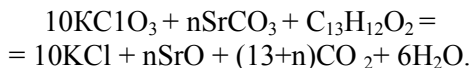
$$\text{магний } 32 \cdot 2/3 = 21\%,$$

$$\text{идитол } 12 \cdot 1/3 = 4\%.$$

Выбранное соотношение между двумя двойными смесями не всегда является оптимальным, найденный рецепт является ориентировочным и подлежит экспериментальному уточнению с учетом тех специальных требований, которые предъявляются к составам

В некоторых составах сигнальных огней соль, окрашивающая пламя, не принимает активного участия в процессе горения состава

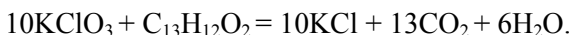
Пример 6. Найти рецепт состава красного огня, содержащего хлорат калия, карбонат стронция и идитол. Реакция горения этого состава может быть приближенно выражена уравнением:



Карбонат стронция в пламени разлагается и осуществляет окраску пламени:



Идитол взаимодействует с хлоратом калия:



Из практики известно, что для получения пламени хорошего красного цвета достаточно взять 20-25% карбоната стронция, а остающиеся 80-75% распределить между хлоратом калия и иди-толом.

При наличии в составе 25% SrCO_3 получаем рецепт состава красного огня (%):

хлорат калия	64,4;
карбонат стронция	25,0;
идитол	10,6.

Однако, как и в предыдущих случаях, практический состав требует экспериментальной доработки.

3.3. Составы с отрицательным кислородным балансом

Во многих случаях специальный пиротехнический эффект повышается, если в процессе сгорания горючего принимает участие не только кислород окислителя, но и кислород воздуха.

Это происходит потому, что для многих видов составов (осветительных, зажигательных и др.) специальный эффект повышается с увеличением теплоты горения состава. Теплоты горения состава при прочих равных условиях будет тем больше, чем больше в составе содержится полностью сгорающего (хотя бы частично и за счет кислорода воздуха) горючего.

При этом хороший специальный эффект от составов, содержащих в себе избыток горючего, получается только в тех случаях, когда горючее представляет собой легко окисляющееся вещество, способное частично сгорать за счет кислорода воздуха.

Типичным примером такого горючего является магний. Во многих случаях в составах на основе магния только половина его окисляется за счет кислорода окислителя, а другая – за счет кислорода воздуха.

Наоборот, составы, содержащие трудноокисляемое горючее (например, грубодисперсные частицы алюминия), должны иметь достаточное для его полного сгорания количество окислителя.

Количество горючего, которое может сгореть за счет кислорода воздуха, определяется опытным путем.

Составы, содержащие окислитель в количестве, необходимом для полного сгорания всего горючего (или всех горючих), называют *составами с нулевым кислородным балансом*.

Составы, содержащие окислитель в количестве, недостаточном для полного сгорания горючего, называют *составами с отрицательным кислородным балансом*.

Избыток окислителя, не участвующего активно в процессе горения, является почти во всех случаях нежелательным. *Составы с положительным кислородным балансом* в пиротехнике не применяются.

Большинство составов имеют отрицательный кислородный баланс. Эффективность действия таких составов, в большой мере, зависит от того, в какой степени кислород воздуха может принять участие в процессе горения.

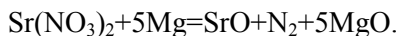
Под термином кислородный баланс (n) состава понимают количество кислорода в граммах, добавление которого необходимо для полного окисления всех горючих веществ в 100 г состава.

Отношение количества окислителя, которое содержится в составе, к количеству окислителя, необходимого для полного сгорания горючего, называют коэффициентом обеспеченности состава окислителем (k) (иногда его обозначают α). Коэффициент обеспеченности также будет равен отношению количества горючего, сгорающего за счет кислорода окислителя пиросостава к полному количеству горючего в составе.

Кислородный баланс, при наличии которого в составе получается наилучший специальный эффект, называют *оптимальным кислородным балансом*.

При расчете двойных смесей магния или алюминия с нитратами щелочных или щелочноземельных металлов некоторыми исследователями использованы понятия «активный» и «полный» кислородный баланс (сокращенно АКБ и ПКБ)

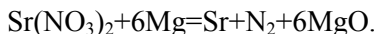
Под термином АКБ здесь понимается отдача окислителем в процессе горения состава только непрочно связанного, так называемого активного кислорода, например:



В случае ПКБ в расчет принимается весь кислород, содержащийся в окислителе, и уравнение составляется исходя из

предположения, что, по крайней мере, в зоне пламени получается в свободном виде металл, содержащийся в окислителе.

Приводимое ниже уравнение реакции, составлено исходя из ПКБ:



На практике составы с полным кислородным балансом не реализуются и фактически являются составами с отрицательным кислородным балансом.

Ниже приводится пример расчета составов с отрицательным кислородным балансом, при этом указывается требуемый кислородный баланс (в граммах).

Пример 7. Рассчитать двойную смесь: хлорат калия – магний при условии, что ее кислородный баланс $n = -20$ г (напомним, что расчет обычно ведут на 100 г состава).

В таблицах 2.3.1.1 и 2.3.2.3 находим для хлората калия и магния соответственно расчетные числа 2,55 и 1,52 (количество окислителя, выделяющее 1 г кислорода при своем разложении и количество горючего, окисляющегося 1 г кислорода).

Вычисляем, что 20 г кислорода (определяемых кислородным балансом) окисляют $20,0 \cdot 1,52 = 30,4$ г магния.

Остающиеся 69,6 г состава должны быть рассчитаны обычным путем на нулевой кислородный баланс.

Содержание хлората калия в составе получается равным

$2,55 \cdot 69,6 / (2,55 + 1,52) = 43,6$ г, а количество магния в составе 69,6 г будет $69,6 - 43,6 = 26,0$ г. Общее количество магния в исходном составе: $26,0 + 30,4 = 56,4$ г. Коэффициент обеспеченности состава окислителем будет в данном случае равен:

$$k = 26,0 : 56,4 = 0,46.$$

Подобный расчет может быть осуществлен и для многокомпонентных смесей.

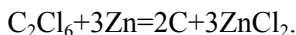
На практике во многих случаях бывает необходимо оценить расчетным путем рациональность уже имеющегося реального состава. В частности, вычисления кислородного баланса и коэффициента k дают возможность судить о необходимости контакта состава при его горении с кислородом воздуха или отсутствия такой необходимости, выяснить причины искрения состава и т.д.

3.4. Металлохлоридные составы

В таких составах роль окислителя выполняет хлорорганическое соединение, горючим является порошок активного металла.

Окислителя в этом случае должно быть взято столько, чтобы содержащегося в составе хлора хватило бы на полное окисление металла.

Исходя из этого, уравнение реакции между гексахлорэтаном и цинком, например, напишется следующим образом:



Для упрощения расчетов металлохлоридных составов может быть использована таблица 3.4.1, в которой указывается – при распаде какого количества окислителя образуется 1г хлора (L_1) и какое количество металла, соединяется с 1г хлора (L_2). Дальнейшие расчеты производятся по ранее описанной методике.

Таблица 3.4.1

Значения L_1 и L_2 для разных веществ

Окислитель	Молекулярный вес	L_1 , г	Горючее	Атомный вес	L_2 , г
Четыреххлористый углерод CCl_4	154	1,08	Цинк	65,4	0,92
Гексахлорэтан C_2Cl_6	237	1,11	Алюминий	27,0	0,27
Гексахлорбензол C_6Cl_6	285	1,34	Магний	24,3	0,34
Поливинилхлорид $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	60,5	1,76	Цирконий	91,2	0,64
			Железо	55,8	0,79
					(образуется FeCl_3)

Пример 8. Рассчитать процентное содержание компонентов в смеси: гексахлорэтан-алюминий. При расчете используются данные таблицы 3.4.1:

C_2Cl_6	1,11 г
<u>Al</u>	<u>0,27 г</u>
Всего смеси	1,38 г,

тогда, обозначив количество C_2Cl_6 – x и, применив известный метод, получим:

$$\begin{array}{rcl} 1,38 & & 100\% \\ \hline 1,11 & & x\% \\ x=1,11 \cdot 100 / 1,38 = 80,5\%, \end{array}$$

в итоге состав смеси:

гексахлорэтана	80,5%,
алюминия	19,5%.

Более сложным является расчет тройных смесей, содержащих в себе хлорорганические соединения.

Пример 9. Рассчитать состав зеленого огня, содержащего нитрат бария – гексахлорэтан-магний. В таком случае обязательно закладывается дополнительное условие, например, – состав должен содержать 15% гексахлорэтана, углерод которого должен быть окислен до CO.

Расчет ведем на 100 г (100%) исходного состава. 15% гексахлорэтана, входящего в состав смеси окисляют (см. табл. 3.4.1) $15 \cdot 0,34 / 1,11 = 4,6\%$ магния.

Разлагаясь, гексахлорэтан образует $15 \cdot 24 / 237 = 1,5\%$ углерода, который должен быть окислен кислородом, образующимся при распаде нитрата бария до CO. Пользуясь табл. 2.3.1.1 и 2.3.3.2 вычисляем необходимое для окисления количество нитрата бария:

$$0,75 / 3,27 = 1,5 / x, \text{ откуда } x = 6,5\% \text{ Ba(NO}_3)_2.$$

Исходя из дополнительного условия, получаем, что в 100 г состава должно содержаться: 15 г C₂Cl₆, 4,6 г Mg и 6,5 г Ba(NO₃)₂.

На оставшуюся двойную смесь Ba(NO₃)₂ + Mg. приходится граммов состава: $100 - (15 + 4,6 + 6,5) = 73,9$ г.

Пользуясь табл. 2.3.1.1 и 2.3.2.3, находим, что в 73,9 г смеси содержится:

$$3,27 \cdot 73,9 / (3,27 + 1,52) = 50,5 \text{ г Ba(NO}_3)_2 \text{ и } 23,4 \text{ г Mg.}$$

В итоге получаем рецепт (%):

нитрат бария	$50,5 + 6,5 = 57,0$;
гексахлорэтан	15,0;
магний	$23,4 + 4,6 = 28,0$.

Твердыми продуктами горения этого состава будут MgO , BaO и MgCl_2 , но в результате обменной реакции $\text{BaO} + \text{MgCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{MgO}$ в пламени образуется хлористый барий, придающий зеленую окраску пламени.

При введении в эту смесь связующего – 5% идитола, рецепт состава несколько изменится (%):

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	65,1	Mg	14,9
C_2Cl_6	15,0	идитол	5,0

3.5. Составы с фторным балансом

Расчет составов с фторным балансом по своему принципу сходен с расчетом металлохлоридных составов.

Роль окислителей выполняют соединения фтора (фториды малоактивных металлов или фторорганические соединения), роль горючих – порошки активных металлов. Окислителя должно быть взято столько, чтобы его хватило для полного окисления металла.

Для упрощения расчетов может быть использована таблица 3.5.1, в которой приводятся данные: при распаде какого количества окислителя образуется 1 г фтора (L_1) и какое количество металла соединяется с 1 г фтора (L_2).

Пример 10. Рассчитать двойную смесь тефлона с цирконием. Из таблицы 3.5.1 следует, что для окисления 1,32 г тефлона потребуется 1,20 г циркония. По ранее описанной методике находим, что содержание тефлона в смеси будет равно $100 \cdot 1,32 / 2,52 = 52,4\%$, а циркония – 47,6%.

Таблица 3.5.1

Значения L_1 и L_2 для некоторых окислителей и горючих веществ

Окислитель	Молекулярный вес	L_1 , г	Горючее	Атомный вес	L_2 , г
CuF_2	104	2,74	Be	9,0	0,24
AgF	127	6,68	Mg	24,3	0,64
PbF_2	245	6,45	Al	27,0	0,17
$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ – тефлон	100 (мономер)	1,32	Zr	91,2	1,20
XeF_4 *	207	2,72	Ti	47,9	0,63
* Твердое соединение, устойчивое при обычной температуре					

Горение составов, содержащих в себе избыток окислителя, может сопровождаться в некоторых случаях выделением свободного фтора. Наиболее вероятно образование свободного фтора при использовании в качестве окислителей фторидов металлов с переменной валентностью CoF_3 , MnF_3 и др., например:



Использование таких окислителей нежелательно.

3.6. Задачи для самопроверки.

1. Рассчитать воспламеняемый состав, состоящий из оксида железа и диоксида кремния.
2. Рассчитать воспламеняемый состав, состоящий из нитрата калия и циркония.
3. Рассчитать состав красного огня, состоящего из нитрат стронция и шеллака.
4. Рассчитать состав зеленого огня, содержащего нитрат бария и серу.
5. Рассчитать состав зеленого огня, состоящего из нитрата бария и шеллака.
6. Рассчитать состав фонтана белого огня, состоящего из хлората калия и аммония.
7. Рассчитать состав черного дыма, состоящего из хлората калия, нафталина и древесного угля. Количество древесного угля не должно превышать 10%.
8. Рассчитать состав белого огня, содержащего нитрат бария, магний и идиол. Количество идиолола не должно быть больше 4%.

4

ГОРЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ [1,4]

4.1. Механизм горения

Горение пиротехнических составов (ПС) является одним из видов горения, представляющим собой окислительно-восстановительные реакции. Процессу горения пиросоставов присущи общие черты горения конденсированных систем. Горение возникает при наличии горючего вещества, окислителя и источника воспламенения. Обычно внешним проявлением горения является пламя, которое характеризуется свечением и выделением тепла. При горении некоторых конденсированных систем пламя может отсутствовать, при этом происходит беспламенное горение или тление. Основными признаками, отличающими процесс горения от других форм химических реакций, являются:

- 1) наличие подвижной зоны реакции (фронта горения), имеющей обычно высокую температуру и отделяющую исходные вещества от продуктов реакции горения;
- 2) отсутствие значительного повышения давления в зоне реакции (этим процесс горения отличается от взрыва).

При горении осуществляется передача тепла из зоны реакции к слоям исходного вещества и за счет этого происходит подготовка к процессу горения (предпламенная зона).

Возникновение процесса горения пиротехнических средств и составов достигается воздействием на них тепловым импульсом, лучом пламени, разогретым телом.

Обычно линейная скорость горения ПС в открытом пространстве составляет миллиметры в секунду.

Если горение осуществляется в замкнутом пространстве, а также, если в качестве начального импульса используется удар или взрыв капсуля-детонатора, то горение ПС может перейти во

взрывчатое превращение, скорость которого резко возрастает. Переход горения во взрыв может произойти при горении большого исходного количества ПС.

Процесс горения пиротехнического изделия можно разделить на три стадии: инициирование (зажжение), воспламенение и непосредственно горение.

Инициирование обычно осуществляется при помощи теплового импульса, который сообщается ограниченному участку поверхности состава.

Воспламенением принято называть распространение горения по поверхности состава.

Собственно горением называют распространение процесса в глубину состава с определенной скоростью.

Скорость воспламенения составов во много раз больше, чем скорость их горения. Для одного и того же состава скорость воспламенения зависит:

- 1) от степени измельчения компонентов; чем тоньше измельчение, тем больше общая поверхность состава и тем быстрее идет воспламенение,
- 2) от плотности состава – чем больше плотность, тем меньше становится общая поверхность состава (уменьшается количество пор) и тем труднее и медленнее происходит воспламенение;
- 3) от начальной температуры – чем она выше, тем легче и быстрее протекает воспламенение,
- 4) от внешнего давления – при его повышении скорость воспламенения сильно увеличивается;
- 5) от состава окружающей газовой фазы и, в частности, от содержания в ней кислорода, который активно участвует в процессах воспламенения многих пиротехнических составов

Наибольшая скорость воспламенения наблюдается для слабоуплотненных фотосмесей и для дымного пороха.

Процесс горения пиротехнических составов чрезвычайно сложен. Он представляет собой совокупность многих экзо- и эндотермических химических процессов и физических процессов диффузии и теплопередачи.

Процессы, протекающие в конденсированной фазе, чаще всего бывают (суммарно) слабозкотермическими, степень экзо-

термичности реакции в конденсированной фазе зависит как от рецепта состава, так и в некоторой степени от условий его горения (от внешнего давления). Процессы, протекающие в газовой фазе (в пламени) всегда суммарно, являются экзотермичными. Во многих случаях процессы, протекающие в конденсированной фазе, могут осуществляться только за счет тепла, поступающего из газовой фазы (из пламени).

Это положение подтверждается наблюдением, что многие пиротехнические составы теряют способность к горению при низких давлениях 133Н/м^2 .

Вопрос о соотношении количества тепла, выделяющегося в конденсированной и газовой фазе, должен рассматриваться индивидуально для каждого вида составов. Количественные данные по этому вопросу пока недостаточны.

Быстрое взаимодействие между компонентами, в составе начинается только тогда, когда хотя бы один из них переходит в жидкое или в газообразное состояние.

Скорость химических реакций в большой мере зависит от скорости физических процессов: газовой (и жидкостной) диффузии и возможности быстрого удаления из сферы реакции продуктов горения.

В зоне наиболее высокой температуры все реагирующие вещества будут находиться в газообразном состоянии, и здесь

реакция будет протекать в системе: газ + газ.

В этой последней стадии горения во многих случаях принимает участие кислород воздуха.

Все сказанное ранее о механизме горения пиросоставов может быть проиллюстрировано схемой, во многом сходной со схемой горения пороха, предложенной Я.Б.Зельдовичем (рис. 4.1).

Повышение температуры в конденсированной фазе

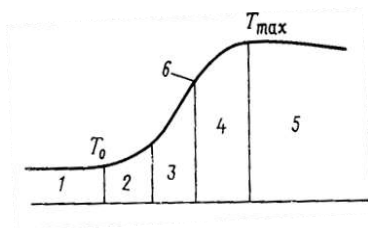


Рис. 4.1. Зоны горения пиротехнического состава:

- 1 – пиротехнический состав;
- 2 – зона прогрева;
- 3 – зона реакции в конденсированной фазе;
- 4 – зона реакции в газовой фазе;
- 5 – продукты реакции;
- 6 – реакция на поверхности раздела фаз

может происходить как за счет тепла, передающегося из газовой фазы (или с поверхности раздела фаз), так часто и за счет тепла реакции, протекающей в самой конденсированной фазе.

Решению вопроса, какие процессы, в конденсированной или в газовой фазе, доминируют при горении какого-либо пиросостава, может способствовать изучение зависимости скорости горения от давления. Чем больше скорость горения зависит от давления, тем больше удельный вес реакций, протекающих в газовой фазе.

Однако и описанная выше схема горения пиросоставов не вполне соответствует действительности.

В настоящее время доказано экспериментально, что при горении многих пиросоставов происходит диспергирование частиц непрореагировавших компонентов, в первую очередь частиц металлических порошков, а также капель расплава окислителя (нитрата).

Это выбрасывание в газовую фазу мельчайших частиц обуславливается тем, что образующиеся в конденсированной фазе газы отрывают и увлекают за собой в пламя твердые (и жидкие) частицы компонентов состава. Следовательно, и в газовой фазе во многих случаях сохраняется гетерогенность системы, и ближайшую к конденсированной фазе зону пламени можно назвать *дымогазовой зоной*. При дальнейшем движении в пламени эти частицы исчезают, реагируя с окружающей их газовой средой.

В отдельных случаях выяснение механизма горения облегчается рассмотрением свойств компонентов входящих в состав смеси.

Введение термопар внутрь шашки состава и снятие в процессе его горения кривой зависимости температуры от времени может дать некоторые сведения о прединициальных процессах, т.е. процессах, предшествующих возникновению горения. К сожалению, до сего времени для пиросоставов (не считая смесевых порохов) в открытой литературе мало данных о толщине реакционной зоны и о температуре на поверхности К-фазы.

4.2. Факторы, влияющие на скорость горения

Методы определения скорости горения пиросоставов базируются на фиксации времени начала и конца горения столбика

состава определенной длины. Эта фиксация осуществляется визуально (при атмосферном давлении), при помощи термопар, фоторегистра или кинокамеры.

Существует два способа для количественной характеристики скорости горения: линейной скорости u в мм/с и массовой скорости u_m , выражаемой в размерности г/см²с; последняя показывает количество состава, сгорающее в 1 секунду единиц горячей поверхности. Массовую скорость горения можно вычислить по формуле $u_m = 0,1u \cdot d$, где d – плотность состава в г/см³.

Как было уже указано, горение протекает равномерно лишь при достаточном уплотнении состава. Для оценки степени уплотнения необходимо определить коэффициент уплотнения K , представляющий собой частное от деления практически достигнутой плотности d на предельную плотность состава d_{\max} ; последняя находится вычислением исходя из плотности компонентов состава:

$$K = \frac{d}{d_{\max}}; d_{\max} = \frac{100}{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2} + \dots + \frac{n}{d_n}}$$

где d_1, d_2, \dots, d_n – плотность компонентов; a, b, \dots, n – содержание этих компонентов в составе в %.

Для большинства спрессованных составов коэффициент уплотнения колеблется в пределах 0,7-0,9. Насыпная плотность порошкообразных составов составляет 40-60% от d_{\max} . Пористость состава будет характеризоваться значением $(1 - K)$. Следовательно, пористость спрессованных составов лежит в пределах 0,3-0,1.

Для различных составов линейная скорость горения колеблется весьма значительно: от десятых долей мм/с (для дымовых составов) до 20-30 мм/с (для быстрогорящих осветительных составов).

Скорость сложнейшего физико-химического процесса – горения – определяется скоростью отдельных (элементарных) химических реакций и процессами диффузии и теплопередачи из одной зоны реакции в другую.

Интенсивность теплопередачи в значительной мере определяется разностью температур в различных зонах реакции. Состав

вы, имеющие наиболее высокую температуру пламени, являются, как правило, и наиболее быстро горящими.

Однако существующие исключения из этого правила показывают, что высокая температура в пламени является только одним из факторов, определяющих скорость горения составов.

Скорость горения в большой степени зависит от наличия в составе низкоплавящихся или легколетучих компонентов. При наличии их тепло, которое при других условиях вызвало бы резкое повышение температуры в зоне реакции, расходуется на плавление или испарение этих веществ.

Именно этим в значительной мере объясняется тот факт, что низкоплавящиеся органические вещества (смолы, парафин, стеарин и др.) при введении их в двойные смеси (окислитель-металл) резко уменьшают скорость горения. Ведущими в процессе горения являются высокоэкзотермические (пламенные) реакции.

Однако скорость многостадийного процесса горения в целом определяется, прежде всего, тем, с какой скоростью протекает наиболее трудно и медленно идущая стадия процесса; такими являются эндотермические химические процессы.

Во многих случаях скорость горения составов определяется скоростью процесса разложения окислителя.

Объективным показателем, характеризующим легкость разложения окислителя, может служить парциальное давление над ним кислорода при различных температурах.

Как известно, константа скорости химической реакции K чрезвычайно сильно возрастает при повышении температуры по закону:

$$K = Be^{-\frac{E}{RT}},$$

где B – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации в кДж/г·моль; R – газовая постоянная.

Но знание максимальной температуры и энергии активации процесса не дает нам реальной возможности вычисления скорости горения, так как горение – это совокупность химических реакций, протекающих в неизотермических условиях.

Безусловно, очень важно знание промежуточных стадий процесса горения. Но для выяснения их требуется проведение весьма сложного эксперимента; в настоящее время данные эти для большинства пироставов, к сожалению, отсутствуют.

Переходя к рассмотрению фактического материала, следует указать, что скорость горения составов определяется как их рецептом (химические факторы), так и условиями горения (физические факторы).

Под химическими факторами понимается влияние:

- индивидуальных свойств компонентов состава;
- количественного соотношения между ними;
- ускоряющего действия каталитических добавок.

Из рассмотрения данных о скорости горения сильно уплотненных составов при атмосферном давлении и 20 °С следует, что наиболее быстрогорящими являются двойные смеси нитратов щелочных (или щелочноземельных) металлов с магнием, содержащие в себе 40-65% магния. Еще быстрее горят составы с цирконием.

Составы с алюминием при условии одинакового измельчения металла горят значительно медленнее, чем составы с магнием. Один из возможных способов активизации горения частиц алюминия – покрытие их магниевой пленкой. Одна из причин – большая разница в температуре кипения магния и алюминия: 1100 и ~2300 °С соответственно. Медленно горят составы, содержащие в качестве основного горючего бериллий, бор или кремний. Чем выше температура воспламенения горючего, тем меньше при прочих равных условиях скорость горения состава.

При практическом использовании смесей, содержащих алюминий, происходит неполное его сгорание. Горение капель алюминия в газовом потоке изучалось многими авторами.

По вопросу о зависимости максимальной скорости горения от соотношения компонентов в смеси высказываются следующие соображения.

Составы делятся на две группы, в первой из которых максимум скорости горения лежит вблизи стехиометрического соотношения между компонентами ($K=0,7-0,9$), а для второй группы резко сдвинут в сторону избытка горючего (вплоть до $K\leq 0,1$), где K – обеспеченность состава окислителем.

К первой группе относятся составы, в которых основным горючим является органическое связующее, а порошок металла играет лишь роль добавки.

Ко второй группе относятся составы, где основным горючим является порошок металла, а органическое связующее ис-

пользуется лишь как добавка, улучшающая механические свойства заряда.

В соответствии с этим скорость горения двойных смесей окислитель-металл быстро возрастает с увеличением содержания в составе металлического горючего (конечно, до известного предела; для магния этот предел равен 60-70%). Это в известной мере связано с повышением теплопроводности состава при увеличении в нем содержания металла.

Циркониевые составы устойчиво горят при содержании циркония до 80%. Двойные смеси $KClO_4$ -W устойчиво горят при содержании вольфрама до 90-95%.

Надо думать, что значение предельного содержания металла, при котором смеси еще способны к горению, определяется не только термохимией процесса или легкостью окисления металла, но и его плотностью; она увеличивается по ряду $Mg \rightarrow Zr \rightarrow W$. При горении составов, содержащих сплав Al-Mg, наблюдается своеобразное явление: сначала из частичек сплава испаряется и в парах сгорает магний и лишь позднее сгорает алюминий.

При одинаковом содержании металла двойные смеси $NaNO_3$ с магнием горят быстрее, чем смеси $NaClO_3$ с магнием. Возможно, причиной этого является экзотермическое взаимодействие расплава нитрата с магнием в конденсированной фазе. Значительную роль здесь играет то обстоятельство, что газовая среда в случае нитратов будет состоять из смеси оксидов азота и кислорода, а в случае хлоратов – только из кислорода.

Из смесей, не содержащих в себе металлических горючих, быстро горят многие хлоратные смеси и дымный порошок. Среднюю скорость горения имеют смеси нитрата калия с древесным углем или идитолом.

Данные о скорости горения различных видов составов приведены в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1

Скорости горения некоторых составов

Назначение составов	Скорость горения при атмосферном давлении и $K \geq 0,85 \cdot 10^{-3}$ м/с
Осветительные и трассирующие	1 – 10
Сигнальных огней	1 – 5
Термитно – зажигательные	1 – 3
Дымовые	0,5 – 2

Составы с нитратами, не содержащие порошков металлов, горят в большинстве случаев медленно и малоинтенсивно.

Скорость горения некоторых хлоратных и нитратных смесей показана в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2

Скорость горения стехиометрических двойных смесей $\times 10^{-3}$ м/с

Горючее	Окислитель			
	KClO ₃	KNO ₃	NaNO ₃	Ba(NO ₃) ₂
Сера	2	Не горит	Не горит	-
Древесный уголь	6	2	1	0,3
Сахар	2,5	1	0,5	0,1
Примечание: К=0,5÷0,6, смеси сжигались в картонных трубках диаметром 16 мм				

Введение олифы или канифоли в многокомпонентные составы сильно замедляет процесс их горения.

Как видно из табл. 4.2.2 смеси хлората с серой горят довольно энергично; смеси же нитратов натрия или калия с серой зажигаются с большим трудом и горение их малоустойчиво. Это объясняется тем, что количество тепла, выделяющееся при горении серы, недостаточно для того, чтобы вызвать разложение нитрата и обеспечить прогревание соседних слоев состава. Легче зажечь составы, содержащие избыток серы и малый процент нитрата натрия (17%), большая часть серы при этом сгорает за счет кислорода воздуха; такие составы нашли применение в народном хозяйстве.

Каталитические добавки

До сего времени не разрешена полностью проблема катализа при горении пиротехнических составов. Известно, что добавка ферроцена во многих случаях ускоряет процесс горения. Выяснено, что при прочих равных условиях ускоряющее действие катализаторов будет тем больше, чем медленнее протекает основной (некатализируемый) процесс горения. Следовательно, наибольшее действие катализаторы будут оказывать на горение низкотемпературных составов; при повышении давления влияние катализатора на скорость горения будет уменьшаться.

Введение катализаторов в хлоратные составы увеличивает скорость горения двойных смесей KClO₃ + идитол; хлоратные

составы с малым процентом горючего (2-4%), не способные к горению, приобретают эту способность при добавлении катализатора (например, MnO_2).

В пиротехнике для двойных смесей используются термины: нижний и верхний концентрационные пределы, под которыми понимается то наименьшее и наибольшее содержание горючего (в вес. %), при которых смесь способна к горению. Очевидно, эти пределы зависят от внешнего давления и начальной температуры. Наличие катализатора во многих случаях способствует снижению нижнего концентрационного предела, а также в некоторых случаях может способствовать повышению верхнего концентрационного предела.

Физические факторы

Плотность. Влияние плотности на скорость горения состава определяется тем, что с увеличением ее уменьшается возможность проникания горячих газов внутрь состава и тем самым замедляется процесс прогрева и воспламенения глубинных слоев. Особенно сильно сказывается влияние плотности на характере горения фотосмесей: 1 кг фотосмеси в порошкообразном состоянии сгорает в течение десятых долей секунды, а время сгорания такого же количества спрессованной фотосмеси выражается уже десятками секунд.

Большую роль в процессе горения играет газопроницаемость составов, определение газопроницаемости надлежало бы проводить и в условиях повышенной температуры, стремясь по возможности воссоздать реальные условия горения.

Для составов, не содержащих в себе металлического горючего и имеющих более низкую температуру пламени, скорость горения мало изменяется с изменением плотности состава

Следует заметить, что существуют и такие малогазовые составы, увеличение плотности которых, способствует передаче тепла в конденсированной фазе, и потому скорость горения их даже несколько увеличивается с увеличением плотности. Установление зависимости скорости горения от плотности в значительной мере может способствовать выяснению вопроса о том, насколько большую роль при горении данного состава играют процессы, протекающие в конденсированной фазе.

Измельчение компонентов также в значительной мере влияет на скорость горения. Чем меньше размер частиц горючего, тем больше скорость горения состава. Плоские частицы порошков металлов, имеющие при равном измельчении большую суммарную поверхность, чем каплеобразные, горят быстрее. Наиболее сильно влияет на скорость горения степень измельчения и форма частиц алюминия. Составы, изготовленные на Al-порошке, горят в несколько раз медленнее, чем составы, изготовленные на Al-пудре.

Начальная температура. С повышением начальной температуры составов скорость их горения увеличивается. Это понятно, так как при более высокой начальной температуре для протекания процесса горения требуется подача меньшего количества тепла из зоны пламени в конденсированную фазу.

Температурный коэффициент скорости горения тем меньше, чем выше температура пламени (температура горения) и чем выше давление, при котором происходит горение. Температурный коэффициент для одного и того же состава при неизменном давлении увеличивается при повышении начальной температуры состава

Малое значение температурного коэффициента имеют смеси пороха с окислителем – перхлоратом аммония. По-видимому, меньший температурный коэффициент имеют вещества, или смеси, обладающие высокой температурой самовоспламенения. Для вычисления температурного коэффициента α скорости горения используется формула:

$$\alpha = \frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dt}.$$

Для индивидуальных веществ α обычно лежит в пределах $3 - 8 \cdot 10^{-3}$, при изменении температуры на 1°C скорость их горения изменяется на $0,3 - 0,8\%$.

Температурный коэффициент скорости горения пиросоставов меньше, чем у ВВ. В интервале от -30° до $+44^\circ\text{C}$ для дымного пороха α равно $0,65 \cdot 10^{-3}$. Для дымного пороха в интервале $0 - 100^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении $\alpha = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$. Для исследованных в этом отношении пиросоставов α не превышает $3 \cdot 10^{-3}$

(при температуре не выше 100 °С). Большинство измерений скорости горения пироставов при повышенной температуре проводилось при $t \leq 150\div 200$ °С.

Давление. При большем давлении скорость реакции в газовой фазе больше, и зона высокой температуры придвигается ближе к поверхности конденсированной фазы. Соответственно возрастает и количество тепла, передаваемое в единицу времени из газовой в конденсированную фазу. Поэтому с увеличением внешнего давления скорость горения составов возрастает. Наоборот, в разреженном пространстве составы горят медленнее, чем при атмосферном давлении, а при значительном разрежении часто вообще теряют способность к распространению горения.

Существование минимального давления, ниже которого горение не распространяется, следует объяснить тем, что при уменьшении давления уменьшается скорость реакции в газовой фазе и соответственно количество подводимого к конденсированной фазе от газов тепла. Так как скорость теплоотвода по конденсированной фазе не зависит от давления, то при уменьшении последнего теплоприход становится меньше теплоотвода и горение затухает.

Быстрее других теряют способность к горению при понижении давления составы, содержащие большой избыток горючего или составы с трудноокисляемыми горючими. Известны случаи, когда зависимость $u=f(p)$ с изменением давления существенно меняется, например, для пикрата калия или для дымного пороха.

Малая зависимость скорости горения от давления для какого-либо состава показывает, что в данном случае существенную роль играют экзотермические реакции, протекающие в конденсированной фазе.

Казалось бы, что для безгазовых составов скорость горения не должна вообще зависеть от внешнего давления. Но опытами установлено, что скорость горения алюминиевых и магниевых термитов все же несколько возрастает с повышением давления.

Так, для термитов $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$, MnO_2+Al и $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Mg}$ при увеличении давления с 0,1 до 14,7 МН/м² скорость горения увеличивается в 3-4 раза.

Критический (минимальный) диаметр горения

Теплопотери при горении будут тем больше, чем меньше диаметр изделия (трубки). Исходя из этого, для каждого состава

существует критический диаметр, меньше которого при данных условиях (температура, давление, а также плотность состава) состав не способен к распространению горения.

Для быстрогорящих составов, выделяющих много тепла в единицу времени, критический диаметр весьма мал; так, черный порох (точнее пороховая мягкость) при $p=9,8 \times 10^4 \text{ Н/м}^2$, комнатной температуре в картонной оболочке имеет критический диаметр менее 1 мм.

Для многих магниевых и циркониевых составов значение $d_{\text{крит}}$ выражается в единицах, а иногда и в десятых долях миллиметра. Для медленногорящих дымовых составов $d_{\text{крит}}$ порядка десятков миллиметров.

Интенсивность теплообмена с окружающей средой также отражается на скорости горения составов. В узких трубках (малый диаметр изделия) она должна была бы быть несколько меньше, но в них затрудняется отток газов, создается избыточное давление, особенно в случае быстрогорящих составов, и поэтому практически уменьшение скорости горения не всегда наблюдается.

Величина минимального диаметра трубки, при котором еще возможно устойчивое горение, зависит от целого ряда факторов: исходного состава, начальной температуры, давления, материала и толщины стенок трубки и от плотности состава. Как правило, чем больше тепла выделяется при горении состава в единицу времени (т.е. чем быстрее горит состав), тем меньше для него значение минимального (критического) диаметра.

В связи с теплотериями в окружающее пространство следует также рассматривать вопрос о минимально возможной скорости горения составов.

Осуществить при нормальных температуре и давлении процесс горения, имеющий очень малую скорость (например, 0,001 мм/с), невозможно.

При горении составов, дающих при сгорании большое количество газов, в замкнутом или полужамкнутом пространстве создается большое давление; скорость горения значительно возрастает, и горение может перейти во взрыв. Наиболее часто такое ускорение горения, заканчивающееся взрывом, наблюдается для хлоратных составов, содержащих большое количество (80-90%) хлоратов.

4.3. Теплота горения

Теплота горения пирособставов чрезвычайно важная характеристика для многих расчетов и может быть определена двумя путями:

- вычислением;
- экспериментально – сжиганием составов в калориметрической бомбе.

Вычисление теплоты горения

Расчеты теплота горения проводят на основании закона Гесса, который в общем виде формулируется так: изменение внутренней энергии (энтальпии) изолированной системы является однозначной функцией параметров состояния системы. То есть количество тепла, выделяющееся при химической реакции, зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути, по которому реакция протекает.

Следовательно, если система один раз переходит из состояния 1 в состояние 3 непосредственно, а в другом случае – через ряд промежуточных состояний, то теплота непосредственного превращения равна сумме теплот промежуточных реакций.

Иначе говоря: $Q_{1,3} = Q_{1,2} + Q_{2,3}$, где – $Q_{1,3}$ количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при переходе системы из состояния 1 в состояние 3; $Q_{1,2}$ и $Q_{2,3}$ – количества теплоты, выделяемые или поглощаемые при соответствующих переходах системы из состояния 1 в состояние 2 и из состояния 2 в состояние 3.

В применении к процессу горения закон Гесса можно представить следующим образом: $Q_{1,2}$ – это теплота образования исходных компонентов состава, участвующих в процессе горения; $Q_{1,3}$ – теплота образования продуктов горения; а, так как горение происходит с выделением тепла, то $Q_{2,3}$ и будет равна теплоте горения состава. То есть, $Q_{2,3} = Q_{1,3} - Q_{1,2}$.

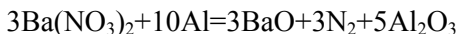
Горение пирособставов протекает обычно с небольшой скоростью и большей частью в открытом пространстве, т.е. при постоянном давлении. Так как в термохимических таблицах приводится теплота образования соединений при постоянном давлении, то и по приведенной выше формуле $Q_{2,3}$ вычисляется при постоянном давлении, т.е. Q_p .

Этим расчет теплоты горения пиросоставов отличается от расчета теплоты взрыва ВВ, при котором вычисляют теплоту реакции при постоянном объеме Q_v . Переход от Q_p к Q_v осуществляется по формуле:

$$Q_v = Q_p + 0,57 n,$$

где n – число молей газов, образующихся при реакции.

Пример: Вычислить теплоту горения смеси



Из таблиц 3.2.1 и 4.2.1 находим, что теплоты образования продуктов горения (в кДж) для:

$$\begin{array}{r} 5\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 8372 \\ \underline{3\text{BaO}} \quad 1670 \\ Q_{1,3} \quad = 10042 \end{array}$$

Теплота образования компонентов состава $Q_{1,2}$ для $3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ равна 2976 кДж. Тогда теплота реакции горения $Q_{2,3}$ будет равна $10042 - 2976 = 7066$ кДж.

Сумма масс $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия $M = 261,4 \cdot 3 + 27,0 \cdot 10 = 1054,2$ г. Следовательно, удельная теплота горения состава $q = 7066:1054 = 6,67$ кДж/г.

В таблице 4.3.1 приведены стандартные теплоты образования некоторых солей и органических веществ.

Таблица 4.3.1

Стандартная теплота образования ($-\Delta H_{298}$) некоторых компонентов составов и продуктов их горения

Соединение	Теплота образования кДж/моль	Соединение	Теплота образования кДж/моль
1	2	3	4
NaF	569,3	AlN	314,0
Na ₃ AlF ₆	3173,0	Pb(NO ₃) ₂	447,9
Na ₂ SiF ₆	2800,4	FeCl ₃	393,5
NaHCO ₃	246,1	NH ₃ газ	46,1
Na ₂ CO ₃	1134,5	NH ₄ Cl	314,00

1	2	3	4
Na ₂ C ₂ O ₄	1318,6	HC1газ	92,0
NaNO ₂	368,4	CCl ₄ жид	104,7
Na ₂ SO ₄	1389,8	C ₂ C1 ₆ тв	192,6
K ₂ CO ₃	1180,5	Метан CH ₄	75,4
K ₂ SO ₄	1431,6	Бензол C ₆ H ₆ ж	- 54,4
Cu(OH) ₂	448,0	Нафталин C ₁₀ H ₈	- 67,0
CuCO ₃	598,6	Антрацен C ₁₄ H ₁₀	- 134,0
CuCNS	- 41,86	Крахмал	950,2
		1/n (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	
CuCl	134,0	Молочный сахар	2725,1
		C ₁₂ H ₂₄ O ₁₂	
CuCl ₂	221,9	Идитол C ₁₃ H ₁₂ O ₂	623,7
MgCO ₃	1117,7	Тротил C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	67,0
Mg ₃ N ₂	460,5	Гексоген	- 87,9
		C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	
SrCO ₃	1230,9	Этиловый спирт	280,5
		C ₂ H ₆ O ж	
SrC ₂ O ₄	1205,6	Уротропин	- 125,6
		C ₆ H ₁₂ N ₄	
SrO ₂	644,7	Сероуглерод	- 87,9
		жидкий CS ₂	
Sr ₃ N ₂	380,9	Пироксилин	+ 2746,0
SrSO ₄	1431,6	(13%N)	
		C ₂₄ H ₂₉ (ONO ₂) ₁₁ O ₉	
SrCl ₂	828,9	Коллоидный	+ 2674,9
BaCO ₃	1193,0	хлопок	
		C ₂₄ H ₃₁ (ONO ₂) ₉ O ₁₁	
Ba ₃ N ₂	376,8		

Описанный метод расчета достаточно точен, но не дает наглядного представления об энергетическом вкладе горючего и окислителя, взятых в отдельности, в общий тепловой баланс состава. Анализ этот можно провести, воспользовавшись несколько другими приемами расчета. Покажем это на примере смеси: Ba(NO₃)₂ – 68%, Mg – 32%. Находим, что 0,32 г магния при горении выделяют 0,32·24,7=7,90 кДж. На разложение 261 г Ba(NO₃)₂ требуется 435 кДж, а на разложение 0,68 г Ba(NO₃)₂ – 1,13 кДж. В результате получаем теплоту горения смеси:

$$q = 7,90 - 1,13 = 6,77 \text{ кДж/г.}$$

В данном случае на разложение окислителя затрачивается 14% от того количества тепла, которое выделяется при горении

магния. Используя тот же прием для вычисления теплоты горения термита (Fe_3O_4 75%, Al 25%), находим $q=4,02$ кДж/г. На разложение окислителя расходуется в данном случае 47% от теплоты, выделяющейся при горении алюминия.

В таблице 4.3.2 приведены расчетные данные теплоты горения некоторых составов.

Таблица 4.3.2

**Теплота горения пиротехнических составов
(без учета догорания за счет кислорода воздуха)**

Рецепт состава, %	Теплота горения, кДж/г	Назначение состава (тип состава)
KClO_4 - 83, Be - 17	13,35	На практике не применяется
KClO_4 - 60, Mg - 40	9,38	Фотосмесь
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -68, Mg-32	6,74	»
KClO_4 - 66, Al - 34	10,26	Зажигательный
NaNO_3 - 60, Al - 40	8,37	Осветительный (без связующего)
Fe_2O_3 - 75, Al - 25	4,02	Термит
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - 75, Mg - 21, идитол - 4	5,15	Осветительный
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - 63, Al - 27, сера - 10	5,86	»
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - 69, Mg - 25, резинат кальция - 6	6,20	Трассирующий
NH_4ClO_4 - 90, смола - 10	5,27	Смесевое ракетное топливо
NH_4ClO_4 - 80, смола - 20	4,23	То же
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 88, идитол - 12	4,14	Сигнальный, зеленого огня
KClO_3 - 57, SrCO_3 - 25, шеллак - 18	2,55	Сигнальный, красного огня
C_2Cl_6 - 81, Al - 19	4,02	Дымовой маскирующий
C_2Cl_6 - 17, KClO_4 - 22, Zn - 61	2,18	То же
KClO_3 - 35, молочный сахар - 25, краситель родамин - 40	1,59	Дымовой, красного дыма
Mg - 90, Al - 10	2,76	Сплав «электрон» (горение за счет кислорода воздуха)
KNO_3 - 75, уголь - 15, сера - 10	25,53	Порох дымный

Если не учитывать вещества, сгорание которых происходит за счет кислорода воздуха, то наибольшую теплоту горения имеют составы фотосмесей, затем следуют осветительные и трассирующие составы, меньшее количество тепла выделяют при горении безгазовые составы, составы сигнальных огней и, наконец, наименьшее количество тепла выделяется при горении дымовых

составов. Рецепты зажигательных составов настолько многочисленны и разнообразны, что теплота, получаемая при их горении, изменяется в весьма широких пределах.

Составы с отрицательным кислородным балансом, если в процессе их горения участвует кислород воздуха, дают большее количество тепла, чем стехиометрические составы из тех же компонентов. Для составов с отрицательным кислородным балансом иногда используют термин – *теплотворная способность*. Под этим термином (в отличие от термина «калорийность состава») понимают то максимальное количество тепла, которое может быть получено при сгорании состава с участием кислорода воздуха.

Экспериментальное определение теплоты горения

Для определения теплоты горения сжигают определенную навеску состава в калориметрической бомбе. Количество выделившегося тепла определяют как произведение теплоемкости системы (вода + аппаратура) на разность между конечной и начальной температурой воды, в которую погружена бомба. Теплоемкость системы, называемую иначе «водяным числом» калориметра, определяют специальными опытами.

Объем калориметрической бомбы составляет обычно 300 – 400 см³, масса воды в калориметре – около 3 кг (измеряется с точностью до 1 г).

Калориметрическая бомба в большинстве случаев заполняется воздухом, реже – азотом.

Для составов с отрицательным кислородным балансом при сжигании их с участием воздуха стремятся обеспечить максимальное отношение количества воздуха к навеске состава; навеску состава уменьшают до предела, допускаемого точностью калориметрического определения. Обычно ее берут 0,5-1 г с тем расчетом, чтобы повышение температуры воды в калориметре при проведении опыта было не менее 0,3 °С. Бомба объемом 300 см³, наполненная воздухом, включает в себе 0,1 г кислорода, которого хватит на окисление только 0,5 г состава, имеющего кислородный баланс $n = -20$ г O₂.

В том, что кислород воздуха во многих случаях участвует в процессе горения составов, имеющих отрицательный кислородный баланс, убедились на основании экспериментов.

В азоте сжигают только некоторые дымовые составы (кислород воздуха оказывал бы окисляющее действие, частично или даже полностью сжигая дымообразующее вещество и, тем самым, искажая результаты определения). По отношению к составам, содержащим магний или алюминий, азот уже не является инертным газом, так как эти металлы реагируют с ним, образуя нитриды.

Если необходимо полностью устранить влияние внешней среды на процесс горения составов, содержащих магний или алюминий, то сжигание надо проводить в атмосфере инертного газа, например аргона.

В некоторых случаях требуется прецизионное определение теплоты горения пиросоставов. В таких случаях можно использовать для измерения температуры термопары, соединенные с зеркальным гальванометром, или платиновые термометры сопротивления.

Для воспламенения многих составов достаточно прикосновения к ним тонкой нихромовой проволоки, нагреваемой до красна электротоком. Если таким способом воспламенить состав не удастся, то поверх него насыпают немного (сотые доли грамма) воспламенительного состава, теплота горения которого должна быть определена заранее.

Введение воспламенительного состава снижает точность определения ввиду возможности химического взаимодействия между продуктами горения испытуемого и воспламенительного составов. Поэтому воспламенительный состав следует применять только в крайних случаях.

Связь между назначением составов и их теплотой горения

На основании экспериментальных данных можно установить связь между назначением составов и количеством тепла, выделяющегося при их сгорании (в кДж/г):

фотосмеси	7,12 – 12,5
ветительные и трассирующие составы	6,28 – 8,37
смесевые пороха (ориентировочные данные)	4,19 – 6,28
зажигательные составы (с окислителем)	3,35 – 12,5
составы ночных сигнальных огней	2,39 – 5,02
составы маскирующих дымов	1,67 – 4,19
составы цветных сигнальных дымов	1,26 – 2,51

4.4. Газообразные продукты горения

Образование газообразных веществ при горении наблюдается почти для всех видов пиросоставов. Из реально используемых составов совсем не дает их при сгорании, по-видимому, только железоалюминиевый термит и, возможно, некоторые другие безгазовые составы.

В составах осветительных, трассирующих, и сигнальных огней и в фотосмесьях образование газов при горении необходимо для того, чтобы при горении получить пламя и, таким образом, увеличить количество излучаемой световой энергии. Образование газов при горении твердых пиротехнических топлив – необходимое условие для обеспечения тяги реактивного двигателя.

В дымовых составах наличие газов необходимо для выталкивания из сферы реакции в атмосферу частичек дымообразующих веществ.

При горении зажигательных составов образование газов также желательно, так как это значительно расширяет создаваемый очаг пожара.

Вместе с тем при горении многих пиросоставов образуется также известное количество твердых веществ. Исключением являются газогенераторные составы, а также некоторые горючие, сгорающие за счет кислорода воздуха. Так, бензин, керосин, нефть, употребляемые в зажигательных средствах, дают при сгорании очень мало твердых продуктов.

Соотношение между газообразными и твердыми продуктами горения определяется назначением состава и требуемым специальным эффектом. Для осветительных и трассирующих составов газообразные продукты горения составляют 15-25% от массы состава.

Дымовые составы выделяют при сгорании большое количество газообразных продуктов.

Обычно вычисляется объем газообразных продуктов горения, образующихся при сгорании 1 г состава при $t = 0^\circ\text{C}$ и $P = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$. Этот объем называется удельным и обозначается через V_0 .

При вычислениях к объему газов (CO_2 , CO и др.) добавляют еще объем, занимаемый при нормальных условиях образовавшимися парами воды.

Объем V_t газообразных продуктов при температуре горения t вычисляется по общеизвестной формуле: $V_t = V_0(1 + 0,00366 \cdot t)$.

При вычислении V_t следует принимать во внимание, что почти все вещества находятся при температуре горения в парообразном состоянии.

Примером может служить смесь $KClO_3 + 2Al = KCl + Al_2O_3$. Так как температура горения этой смеси около $3000^\circ C$, а хлористый калий кипит при температуре $1415^\circ C$, то в процессе горения он будет целиком находиться в парообразном состоянии.

Газообразные продукты реакции горения составов образуются в основном за счет окисления или разложения компонентов, содержащих водород, углерод, азот, серу и хлор.

Первые два элемента входят в состав органических соединений, т.е. горючих и связующих. Водород содержится также в солях аммония.

Азот содержится в нитро- или аминсоединениях, а также в окислителях – нитратах. Сера содержится в сульфидах (Sb_2S_3 , тиомочевине и др.), а иногда вводится в составы и в элементарном состоянии. Хлор содержится в хлорорганических соединениях; свободный хлор и хлористый водород образуются при горении составов, содержащих перхлорат аммония.

При распаде и окислении соединений, содержащих указанные элементы, образуются H_2O , CO_2 , CO , N_2 , SO_2 , H_2 , Cl_2 , HCl , а в некоторых случаях и оксиды азота NO и NO_2 . В таблице 4.4.1 указаны объемы, занимаемые при нормальных условиях 1г этих соединений.

Таблица 4.4.1

Объемы 1 г газа при нормальных условиях

Газ	Объем, мл/г	Газ	Объем, мл/г	Газ	Объем, мл/г	Газ	Объем, мл/г
H_2	11200	CO	800	HCl	614	SO_2	350
H_2O	1247	N_2	800	CO_2	509	Cl_2	315

Как видно из таблицы, при равной массе наибольший объем в газообразном состоянии занимает водород, а затем пары воды, окись углерода и азот. Исходя из этого можно сделать вывод, что для получения большого количества (по объему) газообраз-

ных продуктов следует в качестве горючих пользоваться органическими веществами, содержащими много водорода; количество окислителя следует, исходя из тех же соображений, рассчитывать таким образом, чтобы окисление горючего происходило до получения H_2O и CO (но если это диктуется термодинамическими соображениями, то до H_2O и CO_2). Из твердых горючих большое количество водорода содержат: парафин, стеарин и уротропин.

Удельный объем газообразных продуктов горения может быть определен двумя способами:

1. *Экспериментально*. При этом для измерения объема газов их выпускают из калориметрической бомбы в газометр. Можно поступить и по-другому – измерить ртутным манометром давление газов непосредственно в бомбе, и воспользоваться полученной величиной (с учетом температуры газов в бомбе) для вычисления объема. Надо помнить, что продукты горения после охлаждения будут иметь уже несколько иной состав, чем в момент реакции. Так, например, могут протекать реакции образования карбонатов из CO_2 и оксидов металлов.

Следует отметить, что в определяемое опытным путем значение V_0 не входит объем, занимаемый парами воды.

2. *Расчетным путем* – на основании уравнения реакции горения состава. Оно может быть составлено двумя способами:

а) *предположительно* – на основании имеющегося экспериментального материала о реакциях горения других составов, сходных по рецепту с исследуемым;

б) *более точно* – на основании химического анализа продуктов горения.

Удельный объем рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{22,4 \cdot n \cdot 1000}{m},$$

где n – число г-молей газообразных веществ; m – масса реагирующего состава в граммах.

В таблице 4.4.2 приведены значения V_0 , рассчитанные для различных составов.

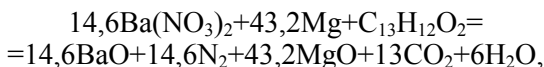
Таблица 4.4.2

Удельный объем газообразных продуктов горения составов

Назначение состава (вид состава)	Рецепт состава, %	Газообразные продукты реакции	V_0 , см ³ /г	Масса газов в % от массы состава
Фотосмесь	Ba(NO ₃) ₂ – 68, Mg – 32	N ₂	58	7
- » -	Ba(NO ₃) ₂ – 74, Al – 26	N ₂	61	8
Осветительный	Ba(NO ₃) ₂ – 75, Mg – 21, идитол – 4	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	149	21
Зеленый сигнальный	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O – 88, идитол – 12	CO ₂ , H ₂ O	330	43
Красный сигнальный	KClO ₃ – 57, SrCO ₃ – 25, шеллак – 18	CO, H ₂ O	375	40
Красный дымовой	KClO ₃ – 35, молочный сахар – 26, родамин – 40	CO, H ₂ O	365	39
Дымный порошок	KNO ₃ – 75, древесный уголь – 15, S – 10	CO, CO ₂ , H ₂ O, N ₂	280	–

Пример: Рассчитать V_0 для состава, содержащего 75% нитрата бария, 21% магния, 4% идитола (один из составов таблицы 4.6).

Реакцию горения можно приближенно выразить уравнением



откуда: $V_0 = 22,4 \cdot (14,6 + 13 + 6) \cdot 1000 / 5060,36 = 149$ см³/г состава.

Можно установить некоторую связь между назначением состава и удельным объемом V_0 газообразных продуктов его горения (таблица 4.4.3).

Однако эти цифровые данные следует рассматривать как ориентировочные ввиду недостаточности имеющегося материала.

Таблица 4.4.3

Зависимость удельного объема V_0 газообразных продуктов горения, мл/г от назначения состава:

фотоосветительные	50 – 100
осветительные и трассирующие	100 – 300
сигнальные ночные	300 – 450
дымовые (кроме металлохлоридных смесей)	300 – 500
зажигательные (содержащие окислитель)	0 – 300
безгазовые	0 – 20
смесевое ракетное топливо (для сравнения)	600 – 850

4.5. Температура горения

Определение температуры горения пирособстава имеет также большое значение, так как температура горения состава является важным критерием оценки исследуемого составов и облегчает создание новых, более совершенных составов.

Теоретическое определение температуры горения

Температуру горения конкретного пирособстава можно определить: теоретически, при этом используется общеизвестное положение, что температура горения равна ее теплоте, деленной на суммарную теплоемкость продуктов реакции горения;

Известно, что в разных зонах пламя имеет разную температуру. Расчетным путем может быть найден только верхний предел температуры или, иначе говоря, максимальная температура пламени. Однако этот способ определения температуры не всегда приемлем из-за отсутствия точных данных о теплоемкости многих соединений при высоких температурах (выше 2000 °С); для многих соединений не определены с достаточной точностью скрытые теплоты испарения. Кроме того, в действительности, температура горения должна быть значительно ниже вследствие затраты тепла на термическую диссоциацию продуктов горения, а также вследствие тепловых потерь в окружающее пространство.

Удовлетворительные результаты вычисления температуры горения описываемым ниже способом могут быть получены в том случае, если искомая температура не превышает 2000-2500 °С. В противном случае могут быть получены только ориентировочные данные.

Так как при горении пирособставов обычно имеются условия для расширения газов, то при расчетах пользуются значениями теплоемкости C_p (при постоянном давлении). Молекулярные теплоемкости газов C_v при постоянном объеме и при постоянном давлении C_p связаны соотношением:

$$C_p = C_v + R,$$

где R – газовая постоянная, равная 8,29 Дж/(г·моль·К).

В таблице 4.5.1 приведены полученные опытным путем значения молекулярной теплоемкости C_p при различной температуре для двух- и трехатомных газов и водяного пара.

Для простых веществ, находящихся в твердом состоянии, грубо приближенно можно считать (согласно правилу Дюлонга и Пти), что их грамм-атомная теплоемкость при высоких температурах равна или больше 36,8 Дж/К.

Для соединений, находящихся в твердом состоянии при высоких температурах, молекулярная теплоемкость приближенно равняется сумме атомных теплоемкостей составляющих его элементов (правило Неймана – Коппа).

Теплоемкость вещества в жидком состоянии обычно больше, чем в твердом. Иногда приближенно принимают теплоемкость жидких высокоплавящихся веществ равной 1,3 C_p твердых тел.

Таблица 4.5.1

Значения средней молекулярной теплоемкости газов C_p (Дж/град)

Интервал температуры, °C	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO	H ₂ O	CO ₂	Интервал температуры, °C	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO	H ₂ O	CO ₂
0-100	7,0	8,0	9,1	0-2000	7,7	10,3	12,3
0-500	7,1	8,3	10,3	0-2500	7,8	11,4	12,5
0-1000	7,3	8,8	11,3	0-3000	8,0	12,8	12,7
0-1500	7,5	9,5	11,9				

Необходимо отметить, что если температура горения превышает 2000-2500 °C, то данные, полученные расчетным путем, являются лишь ориентировочными, а поэтому могут быть полезными только при сравнении между собой составов, значительно отличающихся между собой.

Экспериментальное определение температуры горения

В настоящее время существует большое число экспериментальных методов измерения температуры различных объектов, в том числе и температуры пламен. Подробно экспериментальные методы измерения температур описан в 14 разделе.

Связь между назначением состава и температурой горения

На основании имеющегося экспериментального материала можно заключить, что существует определенная связь между назначением составов и максимальной температурой их горения.

<i>Пиротехнический состав</i>	<i>Температура горения (°C)</i>
Фотоосветительные	2500-3600
Осветительные и трассирующие	2000-2500
Зажигательные	2000-3500
Составы ночных сигнальных огней	1200-2000
Дымовые	400-1200

4.6. Вопросы для самопроверки.

1. Закон Гесса.
2. Что такое теплота горения и как ее определяют?
3. Газообразные продукты и их значение.
4. Температура горения и ее определение.

5

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОСТАВОВ [1,4]

Возбудить быструю реакцию в пиротехническом составе можно, применяя различные виды энергии: тепловую, механическую, электрическую и др.

Начальный импульс это количество энергии, необходимое для возбуждения реакции горения (или взрыва) в пиротехническом составе.

Чем это количество энергии будет меньше, тем чувствительнее к внешним воздействиям будет состав.

Для получения нормального эффекта при действии пиротехнических составов в большинстве случаев, пользуются тепловым начальным импульсом (луч огня, стопин, воспламенительные составы); только при работе с фотосмесями и некоторыми зажигательными составами применяют иногда в качестве инициаторов взрывчатые вещества, т.е. используют комбинированное действие на состав механического и теплового импульсов и этим сознательно вызывают взрыв в пиротехническом составе.

Испытания составов на чувствительность проводятся с целью установить:

- 1) правильные приемы их изготовления и условия хранения, которые гарантировали бы отсутствие воспламенения или взрыва;
- 2) способ воспламенения, который обеспечил бы получение требуемого специального эффекта.

Испытания заключаются в определении температуры самовоспламенения и чувствительности к лучу огня, удару, трению. Реже проводятся испытания: на воспламеняемость от специальных воспламенительных составов и от воздействия лучистой энергии; на чувствительность к прострелу пуль (обычной или зажигательной).

Каждый пиротехник-экспериментатор должен при выборе компонентов отдавать себе отчет, какую чувствительность будет

иметь создаваемый им новый состав; во многих случаях это в общих чертах можно предвидеть еще до проведения испытаний.

5.1. Определение чувствительности к тепловым воздействиям

Определение температуры самовоспламенения

Температурой самовоспламенения называется та наименьшая температура, до которой должен быть нагрет состав, для того чтобы произошло его самопроизвольное загорание, сопровождающееся отчетливо воспринимаемым световым, звуковым или дымовым эффектом.

Температура самовоспламенения для одного и того же состава не является постоянной величиной, и зависит от условий испытания; поэтому при испытании строго регламентируют навеску состава, конструкцию прибора, скорость нагрева, внешнее давление и начальную температуру.

Ряд испытаний, проводимых при различных температурах, каждый раз с новыми навесками состава, дает возможность установить с точностью до 5 °С минимальную температуру, ниже которой самовоспламенения не происходит.

Если температура самовоспламенения состава выше 400-450 °С, то достаточно определить ее с точностью ± 10 °С.

Температура самовоспламенения двойных смесей с окислителем – хлоратом калия – в большинстве случаев значительно ниже температуры самовоспламенения перхлоратных или нитратных смесей (с теми же горючими) (смотри таблицу 5.1.1).

В табл. 5.1.2 приводятся данные о температуре самовоспламенения различных пиротехнических составов.

Таблица 5.1.1

Температура самовоспламенения стехиометрических двойных смесей

Температура самовоспламенения, °С					
Окислитель	Горючее				
	Сера	Молочный сахар	Древесный уголь	Магниевого порошок	Алюминиевая пудра
Хлорат калия	220	195	335	540	785
Перхлорат калия	560	315	460	460	765
нитрат калия	440	390	415	565	890

Таблица 5.1.2

Температура самовоспламенения пиротехнических смесей

Смесь	Соотношение компонентов в вес. %	Температура само-воспламенения °С
Zr-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	65-25-10	300
B-KNO ₃	25-75	370
Mg - (C ₂ F ₄) _n	-	493
Si - PbO ₂ – CuO	50-20-30	540
Mg-BaO ₂	12-88	570
Mg - PbO ₂	20-80	600
Mg - PbCrO ₄	20-80	620
Дымный порошок	-	310
Идитол - Mg - KNO ₃	15-10-75	445
Идитол – NaNO ₃	14-86	460
Mg-Ba(NO ₃) ₂	32-68	510
Смеси для пиротехнических замедлителей		
Se-BaO ₂	18-82	~265
W-BaCrO ₄ -KClO ₄	W27-63	~430
Zr/Ni - BaCrO ₄ -KClO ₄	Zr/Ni 26--54	~495
Mn - BaCrO ₄ - PbCrO ₄	Mn 33-44	380-520
B - BaCrO ₄	10-90	685
B - BaCrO ₄	5-95	700
Примечание: Zr/Ni-сплавы содержат 70, 50 или 30% Zr; они пассивируются раствором Na ₂ Cr ₂ O ₇ .		

Определение чувствительности к лучу огня

Чувствительность к лучу огня характеризует возможность воспламенения составов при случайном попадании на них искры. Иногда при этом испытании используется бикфордов шнур, нижний срез которого касается поверхности пиросостава; результат испытания фиксируют следующим образом: «+» – воспламенение или «-» – отказ.

Дополнительные испытания

Для трудновоспламеняемых составов проводят *дополнительные испытания* их способности загораться от различных воспламенительных составов. При этом постепенно переходят от более слабых к более сильным воспламенительным составам. Разработана методика испытания пиросоставов на чувствительность их к воздействию лучистой энергии. Источником излучения может служить угольная электродуга (~5000К).

Ее излучение фиксируется на поверхности шашечки пирометра при помощи оптической системы из двух параболических зеркал. Время индукции обычно выражается в миллисекундах. Возможно также применение луча лазера.

В некоторых случаях проводят дополнительное исследование поведения составов при воздействии на них высокой температуры методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА).

5.2. Определение чувствительности к механическим воздействиям

В процессе изготовления и уплотнения составов, как бы осторожно эти операции не проводились, неминуемо возникает трение, не исключена также возможность толчков и ударов.

В связи с этим изучение чувствительности составов к механическим воздействиям имеет очень большое значение.

Следует отметить, что, как правило, составы, более чувствительные к трению, обладают и большей чувствительностью к удару, но полного соответствия между этими характеристиками нет, так же как нет соответствия между температурой самовоспламенения составов и их чувствительностью к удару или трению. Очевидно, способность воспринимать ту или иную форму энергии различна у разных составов. Степень восприятия энергии зависит от физических свойств состава и условий испытания.

Определение чувствительности к удару.

Для определения чувствительности к удару используют вертикальные копры и роликовые приборчики. Пирометр испытывают с грузом массой 10 кг; для более чувствительных составов можно пользоваться грузами 5 или 2 кг. Часто чувствительность к удару выражается работой падающего груза, отнесенной к единице площади состава, на которую удар распространяется. В таблице 5.2.1 приводятся данные о чувствительности к удару для некоторых двойных стехиометрических смесей.

Таблица 5.2.1

Чувствительность к удару двойных стехиометрических смесей (кДж/м²)

Окислитель	Горючее				
	сера	Молочный сахар	Древесный уголь	Магний порошок	Алюминиевая пудра
Хлорат калия	108	177	314	441	441
Перхлорат калия	118	285	412	412	491
нитрат калия	353	491	491	451	491

Особо чувствительны к удару смеси KClO_3 с роданистым калием (KCNS) и реальгаром (As_2S_2); для этих смесей работа удара равна соответственно 49 и 58 кДж/м².

Определение чувствительности к трению

Предварительная оценка чувствительности составов к трению может быть получена растиранием их в неглазированной фарфоровой ступке (навеска на кончике ножа). Но это испытание имеет, конечно, субъективный характер (зависит от приемов трения и силы экспериментатора).

Очевидно, в принципе, возможно создать прибор, осуществляющий вращательное (и вибрирующее) движение пестика в ступке и вместе с тем фиксирующий то давление, которое оказывает пестик на навеску состава.

В приборе С.Г. Добрыша испытуемый состав (или ВВ) растирается между двумя параллельными стальными поверхностями, нижняя из которых (матрица) неподвижна, а верхняя (пуансон) вращается со скоростью 160 об/мин. К пуансону может быть приложено давление до 196 МН/м². Исходная навеска состава 0,02 г; для увеличения трения к составу добавляется 0,002 г тонкого кварцевого песка. Продолжительность трения 10 с. Чувствительность оценивается по минимальному давлению при растирании образца, при котором происходит его воспламенение.

При каждом давлении проводится шесть испытаний; параллельно проводят опыты с эталонным веществом. Однако многие пиросоставы при испытании на этом приборе не взрываются даже при давлении в 196 МН/м². Известны и другие приборы для определения чувствительности к трению.

Результаты испытаний на этом приборе стехиометрических хлоратных двойных смесей приведены в таблице 5.2.2

Таблица 5.2.2

**Чувствительность к трению двойных смесей
с окислителем – хлоратом калия**

Горючее	Чувствительность, кДж/м ²	Горючее	Чувствительность, кДж/м ²
K ₃ Fe(CN) ₆	785	Сера	6377
KCNS	8	K ₄ Fe(CN) ₆ · H ₂ O	8339
Молочный сахар	5886	Антимонии	8829

*Факторы, влияющие на чувствительность составов
к начальному импульсу*

Чувствительность химической системы определяется, прежде всего, величиной энергии активации и величиной теплового эффекта реакции. И та и другая величины выражаются в одинаковой размерности – кДж/г·моль.

Однако это, безусловно, справедливое общее положение не дает возможности практически оценить чувствительность даже индивидуальных веществ. Тем более затруднительно оценить чувствительность многокомпонентной микрогетерогенной системы пиротехнического состава.

При рассмотрении возможности возбуждения реакции в пироставе, прежде всего, следует обратить внимание на степень легкости осуществления отдельных процессов: распада окислителя и окисления горючего.

Характеристиками этих более простых (но по существу еще очень сложных) процессов должны были бы опять являться энергия активации и теплота реакции.

Однако практически приходится почти всегда ограничиваться рассмотрением температуры разложения окислителя и температуры самовоспламенения или разложения горючего.

Чем меньше энергии требуется для разложения окислителя и чем ниже температура его разложения, тем при прочих равных условиях (одно и то же горючее) состав будет более чувствителен к начальным импульсам.

Из сравнения свойств составов с окислителями: KClO₃, KClO₄ и KNO₃ следует, что наибольшей чувствительностью

обладают хлоратные составы, так как процесс разложения хлората калия протекает уже при сравнительно низкой температуре ~350 °С и в отличие от процессов разложения других окислителей сопровождается выделением ощутимого количества тепла.

Несколько меньшей чувствительностью обладают смеси с перхлоратом калия (реакция его разложения термонейтральна) и значительно меньшей чувствительностью – смеси с нитратом калия (процесс его разложения эндотермичен).

Наиболее трудно и при наиболее высокой температуре распадаются такие оксиды металлов, как, например, оксид железа.

Очевидно, изготовленные с участием Fe_2O_3 или Fe_3O_4 составы будут иметь наименьшую чувствительность ко всем видам начальных импульсов. Отметим, в частности, что железоалюминиевый термит практически не чувствителен к удару и трению, имеет температуру воспламенения около 1300 °С и не воспламеняется даже при длительном нагревании его пламенем газовой горелки.

Сложнее обстоит дело при рассмотрении чувствительности составов с одним и тем же окислителем, но разными горючими.

Малую чувствительность имеют составы с низкокалорийными горючими и окислителями, требующими большого количества тепла на свое разложение. К таким составам относятся, например, двойные смеси нитратов с серой. Малую чувствительность имеют составы, содержащие в себе только очень трудноокисляемые горючие с высокой температурой воспламенения, например, графит или кремний.

При рассмотрении чувствительности составов с разными горючими очень большое значение приобретают физические свойства горючего: температура плавления и кипения, теплопроводность, пластичность, твердость и т.п.

Из двойных смесей следует отметить крайне высокую чувствительность смесей хлората калия с красным фосфором. Они взрываются уже при легком растирании их резиновой пробкой или при самом легком ударе.

Весьма чувствительны к удару и трению смеси хлоратов с серой, селеном и сульфидами фосфора, мышьяка и сурьмы. Особо высокой чувствительностью к удару и трению обладают смеси хлоратов с роданидами, железо- и железистосинеродистыми

солями. Значительной чувствительностью к трению обладают смеси хлоратов с различными органическими горючими: углеводами, смолами и т.п.

Чувствительными к трению и очень опасными в обращении являются двойные смеси хлоратов с порошками металлов – магнием или алюминием.

Ввиду большой взрывоопасности в некоторых странах запрещено изготовление смеси $\text{KClO}_3 + \text{Al}$.

Из двойных смесей с нитратами металлов значительную чувствительность к удару и трению имеют, не считая весьма чувствительных смесей с фосфором, только смеси с порошками высококалорийных металлов – магния, алюминия, циркония и др.

Чувствительность смесей нитратов с органическими горючими в большинстве случаев невелика.

Температура самовоспламенения алюминия значительно выше, чем у магния, и потому температура самовоспламенения составов с алюминием значительно выше, чем у магниевых составов; в связи с этим для составов с алюминием применяются воспламеняющие составы с более высокой температурой горения.

От луча огня легко воспламеняются дымный порошок, двойные смеси нитрата калия с древесным углем, или идитолом и большинство хлоратных составов.

В спрессованном виде составы обычно менее восприимчивы к лучу огня, чем в виде порошка.

Обычно более чувствительны те составы, в которых компоненты находятся в стехиометрических соотношениях; составы с большим избытком горючего, как правило, менее чувствительны к начальным импульсам.

В таблице 5.2.3 приведены данные о чувствительности двойных смесей (KClO_3 – молочный сахар), содержащих различное количество горючего.

Чувствительность реально используемых многокомпонентных составов показана в таблице 5.2.4.

Следует отметить, что данные, полученные разными авторами на разных установках иногда значительно отличаются друг от друга. Как видно из таблицы наибольшую чувствительность ко всем видам импульсов имеют хлоратные составы: самыми опасными из них являются свистящие составы с галловой кислотой.

Таблица 5.2.3

Чувствительность двойных смесей KClO_3 – молочный сахар

Вес. % молочного сахара	Чувствительность		Воспламеняемость от бикфордова шнура
	к трению, (минимальное усилие), Н	к удару в Дж	
10	78,5	14,7	-
20	39,2	4,9	+
30	78,5	7,4	+
40	128	7,4	+
50	235	7,4	+
60	353	9,8	+
70	Не взрывает при 353	24,5	-
80 и 90	То же	24,5	-

Примечания: 1 – при расчете на полное сгорание до CO_2 и H_2O стехиометрическая смесь содержит 27% молочного сахара;
2 – температура самовоспламенения всех смесей находится в пределах 199-206 °С.

Весьма чувствительны перхлоратные (с KClO_4) фотосмеси.

Значительно менее чувствительны нитратные составы; введение серы в двойные смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$ несколько повышает их чувствительность. Мало чувствительны ко всем видам начальных импульсов дымовые смеси на основе окислителя гексахлорэтана C_2Cl_6 .

Из факторов физического порядка следует отметить влияние измельчения компонентов: более тонкое измельчение должно способствовать более тесному их соприкосновению, а следовательно, и облегчать условия возникновения горения.

Действительно, чувствительность составов к лучу огня повышается при уменьшении размера частиц компонентов; меньшее влияние степень измельчения оказывает на температуру самовоспламенения, и чувствительность к удару многих составов. Влияние измельчения компонентов на чувствительность составов к трению мало изучено; известно, что в отдельных случаях наличие крупных зерен твердого окислителя несколько увеличивает чувствительность составов к трению.

Увеличение плотности состава понижает его чувствительность к начальным импульсам (кроме температуры самовоспламенения), так как в этом случае то же количество энергии приходится на большее количество (большую массу) состава и эф-

фективность воздействия на отдельные частицы состава оказывается меньшей.

С повышением начальной температуры чувствительность составов к механическим воздействиям и к лучу огня увеличивается, поэтому при сушке составов должны быть приняты соответствующие меры предосторожности.

Таблица 5.2.4

Чувствительность многокомпонентных составов

	Тип и рецепт состава, %	Температура, вспышки, °С	Воспламеняемость от бикфордова шнура	Чувствительность	
				к трению, минимальное усилие, Н	к удару, Дж
1	2	3	4	5	6
Хлоратные	Свистящие: KClO ₃ 67-76 Галловая кислота 19-25 флегматизатор 0-5	216-236	+	9,8-19,6	1,96
	Зеленого огня: Ba(ClO ₃) ₂ 75-78 Органические вещества 22-25	256-263	+	19,6-58,9	1,96-3,92
	Красного огня: KClO ₃ 55-58 SrC ₂ O ₄ или SrCO ₃ 19-28 Органические вещества 17-23	230-318	+	39,2-78,9	1,96-3,92
Перхлоратные	Фотосмеси: KClO ₄ 70-80 Al 20-30	>360	+	58,9-118	4,9-14,72
Смешанные	Бенгальских огней: Ba(NO ₃) ₂ или Sr(NO ₃) ₂ 73-79 KClO ₃ 8-13 Органические вещества 13-17	303-318	±	>353	14,72-24,53
Нитратные	Осветительные: Ba(NO ₃) ₂ 64-66 Al 20-25 Сера 9-16	239-345	+	157	5,98-7,85

1	2	3	4	5	6
	Осветительный: NaNO ₃ 54 Mg 40 Воск 6	>360	+	>353	9,81
	Ba(NO ₃) ₂ 50 Al (пудра или порошок) 50	>360	+	353	Не взрывается
Нитратные	Черный порох: KNO ₃ 75 S 10 древесный уголь 15	304	+	>353	9,81
Окислитель C ₂ Cl ₆	Составы маскирующих дымов: C ₂ Cl ₆ 84-86 Al 8-14 Mg 0-8	353-360	-	>353	14,72-24,53

Добавление к составам флегматизаторов – пластических веществ, например парафина, вазелина, стеарина, различных масел уменьшает их чувствительность к трению и к лучу огня.

На чувствительность к удару введение флегматизаторов – органических веществ – оказывает в некоторых случаях обратное влияние: при введении в составы, содержащие порошки металлов, парафина или сходных с ним веществ чувствительность к удару увеличивается; это наблюдается в смеси хлората калия с магнием или в случае фотосмесей.

Безусловными флегматизаторами, снижающими чувствительность составов ко всем видам начального импульса, если они введены в состав в большом количестве, являются инертные вещества, не принимающие активного участия в процессе горения. К таким веществам следует отнести оксид и фторид магния, фторид бария и др., а при отсутствии в составах порошков металлов также карбонаты, оксалаты и т.п.

Так, например, в составе красного огня, содержащего KClO₃ + SrCO₃ + идитол, роль флегматизатора играет карбонат стронция; идитол же назвать флегматизатором здесь нельзя, так как он в данном случае является основным горючим и принимает активное участие в процессе горения.

Примеси песка, стекла и других твердых веществ значительно повышают чувствительность составов к механическим воздействиям и делают их очень опасными в обращении. В некоторых случаях увеличение чувствительности к удару и трению происходит и при введении в составы твердых порошков металлов (например, ферросилиция) или твердых кристаллов некоторых окислителей

5.3. Вопросы для самопроверки.

1. Для какой цели необходимо знание чувствительности пиросоставов?
2. Какая температура называется температурой самовоспламенения?
3. Как определяют чувствительность состава к удару и трению?
4. Какие факторы влияют на чувствительность составов к начальным импульсам?

6

ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ [1,4]

Большинство пиросоставов предназначено для равномерного горения, и потому желательно, чтобы они обладали минимальными взрывчатыми свойствами или не имели их вовсе.

Изготовление составов, имеющих высокую чувствительность к удару и трению и вместе с тем обладающих значительной скоростью и силой взрыва, весьма опасный процесс.

Способ изготовления изделий во многом определяется взрывчатыми свойствами составов. От них зависит весь процесс производства того или иного пиросостава.

Кроме того, необходимо иметь ясное представление об условиях, при которых начавшийся процесс горения пиросоставов может перейти во взрыв.

6.1. Испытание пиросоставов на наличие взрывчатых свойств

Для выяснения взрывчатых свойств пиротехнических составов проводят лабораторные испытания, которые существенно отличаются от испытаний взрывчатых веществ.

Цель испытаний, проводимых с пиротехническими составами, прежде всего, установить отсутствие или наличие у них способности к возникновению и устойчивому распространению взрыва.

Для того чтобы оградить себя от неожиданных взрывов в производственных условиях, следует при испытаниях взрывчатых свойств составов создавать самые жесткие условия.

Следует заметить, что взрыв в пиротехнических составах, кроме хлоратных смесей и смесей с окислителем NH_4ClO_4 , в

большинстве случаев возбуждается значительно труднее, чем в обычных вторичных ВВ.

Жесткость условий испытания сводится:

- 1) к испытанию возможно больших зарядов испытуемых составов (не менее 50-100 г) в порошкообразном виде;
- 2) к использованию мощного иницирующего импульса (те-триловый детонатор – не менее 8 г);
- 3) помещению испытуемого заряда в прочную оболочку (железную трубу или еще лучше – в толстостенную свинцовую оболочку).

Эти испытания можно проводить в свинцовом блоке Трауцля, увеличив диаметр его канала до 40 мм. Признаком наличия у состава (навеска 50 г в порошке) способности к возникновению взрыва является значительное ($\geq 100 \text{ см}^3$) расширение канала свинцового блока после испытания.

Испытание способности состава к устойчивому распространению взрыва заключается в подрыве удлиненных зарядов диаметром не менее 40 мм и длиной не менее 150-200 мм. Для создания жестких условий необходимо и здесь применять дополнительный детонатор и прочную оболочку.

Подходящим фактором того, дойдет ли взрыв до другого конца заряда (или затухнет по пути), может служить свинцовый столбик (диаметром 40 мм), используемый при пробе Гесса, или пластинка из двухмиллиметровой жести.

Для составов, показавших способность к устойчивому распространению взрыва, следует определить скорость распространения взрыва (скорость детонации) по методу Дотриша или используя фоторегистр с зеркальной разверткой. При проведении этих испытаний надо иметь в виду, что способность к возникновению и устойчивому распространению взрыва у большинства составов резко уменьшается с увеличением их плотности. В спрессованных составах взрывчатое разложение возбуждается весьма трудно и будучи вызвано легко и быстро затухает. Поэтому наиболее опасно работать с пиросоставами тогда, когда они еще находятся в неуплотненном состоянии.

Испытания взрывчатых свойств составов по пробам, принятым для ВВ: проба на бризантность, испытание в блоке Трауцля (в обычном оформлении пробы), являются для пиросоставов

малохарактерными и проводить их стоит только в тех случаях, когда имеется уверенность, что данный состав способен к устойчивому распространению взрывчатого разложения. Как показали опыты, взрывчатое разложение легко возбуждается и надежно распространяется только в хлоратных составах (содержащих в себе не менее 60% хлоратов) и в смесях с окислителем NH_4ClO_4 , а также в составах, содержащих в себе добавки взрывчатых веществ.

Взрывчатые свойства некоторых хлоратных смесей приведены в таблицах 6.1.1 и 6.1.2.

Таблица 6.1.1

Взрывчатые свойства хлоратных смесей

Состав, %	Расширение в блоке Трауця при количестве смеси 10 г (см^3)	Скорость детонации. (м/с)
Состав зеленого огня: хлорат бария – 81, смола – 19 Тротил (для сравнения)	155 285	1600-2000 6700

Смеси хлоратов с магнием или алюминием хотя и развивают при взрыве очень высокую температуру, но вместе с тем дают сравнительно небольшое количество газов. Вот отчего эти смеси имеют меньшую силу взрыва, чем смеси хлоратов с органическими горючими.

Для смеси из 69% хлората калия и 31% алюминия при испытании ее на бризантность по пробе Гесса обжатие свинцовых столбиков получилось равным только 7 мм.

Таблица 6.1.2

Взрывчатые свойства смесей хлората калия с различными горючими

Горючее.		Испытание в блоке Трауця		Скорость
Содержание его в составе, %		количество смеси, г	Расширение, см^3	Детонации, м/с
Древесная мука	25	10	220	2600
Сахарная пудра	10	13	105	-
Сажа	10	13	160	-
Алюминий	25	10	160	1500
Древесный уголь	13	-	-	1620 (1,27)
Графит	13	-	-	500 (1,44)
Сера	28	-	-	1600 (1,36)

Следует отметить, что высококалорийные смеси, выделяющие при горении мало газообразных продуктов, при взрыве сильно нагревают окружающую атмосферу; давление, создаваемое последним, в некоторых случаях довольно значительно и может привести к разрушению производственных помещений. Введение в хлоратные составы большого количества инертных примесей снижает их взрывчатые свойства. Так, дымовые составы, содержащие большие количества малоактивных веществ (NH_4Cl) или органических красителей и сравнительно малое количество KClO_3 (не более 35-40%), имеют малые взрывчатые свойства. Сильное флегмализирующее действие в хлоратных составах сигнальных огней оказывают также оксалаты или карбонаты щелочноземельных металлов, введенные в количестве 20-30%.

6.2. Условия перехода горения во взрыв

Необходимым (но в отдельности еще недостаточным) условием для возникновения взрыва является образование при реакции разложения значительного количества газов.

Поэтому малогазовые или безгазовые составы обладают минимальными взрывчатыми свойствами или не имеют их вовсе.

Железоалюминиевый термит почти не образует газовой фазы при горении и поэтому не обладает взрывчатыми свойствами. Искрение и разбрасывание отдельных частиц при горении термита осуществляется за счет находящегося в нем воздуха, который расширяется при повышении температуры.

При горении зажигательных составов, содержащих наряду с термитом нитрат бария, а также органические связующие, образуется некоторое, правда, незначительное, количество газа. Составы, содержащие более 50-60% железоалюминиевого термита, не способны к устойчивому распространению взрыва.

Вторым непременно (но в отдельности тоже недостаточным) условием для возможности возникновения взрыва является высокая экзотермичность реакции.

Весьма вероятно, что взрыв может возникнуть только в том случае, если температура в зоне реакции будет не менее 500-600 °C.

Это условие (500-600 °C) соблюдается почти для всех составов; исключением являются только некоторые дымовые составы, содержащие 40-50% NH_4Cl .

Третьим условием, определяющим способность системы к возникновению и развитию в ней процессов взрывчатого разложения, является гомогенность системы – свойство, которым пиротехнические составы обладают лишь в весьма относительной степени.

Сильно выраженными взрывчатыми свойствами пиросоставы могут обладать только при наличии в них проводника взрыва (детонации) – индивидуального вещества, способного к экзотермической реакции саморазложения. Таким проводником в хлоратных пиросоставах является хлорат калия (разложение которого не требует притока тепла извне), а в смесевых порохах – перхлорат аммония.

Перхлорат калия разлагается с крайне малым выделением тепла, и поэтому взрывчатое разложение в составах с KClO_4 возникает и распространяется с большим трудом, чем в хлоратных.

Для разложения нитратов (кроме NH_4NO_3) требуется очень большой приток тепла извне, и потому процесс взрывчатого разложения в нитратных составах возбуждается с большим трудом и, наоборот, легко и быстро затухает.

Для возбуждения взрывчатого разложения в осветительных составах, основой которых является смесь $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$, требуется мощный начальный импульс.

В таблице 6.2.1 приводятся сравнительные данные о взрывчатых свойствах смесей перхлората калия или нитрата бария с алюминиевой пудрой.

Таблица 6.2.1

Взрывчатые свойства двойных смесей: окислитель+алюминиевая пудра

Окислитель и его содержание в составе, (%)	Расширение в блоке Трауця при количестве смеси 10 г, (см^3)	Скорость детонации, (м/с)
KClO_4 - 66	172	760 (1,2)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - 71	34	Отказ (1,4)
Примечания: 1 – скорость детонации определена в железных трубах диаметром 30 мм и длиной 250 мм, начальный импульс - капсуль детонатор № 8 + тетриловая шашка (10 г); 2 – в скобках указана плотность состава.		

Несколько легче возникает процесс взрывчатого разложения в нитратных осветительных составах, содержащих магний, но скорость взрывчатого разложения их не превышает в большинстве случаев 1000 м/с. Скорость взрывчатого разложения дымного пороха, который тоже можно рассматривать как нитратную пиротехническую смесь, не превышает 400 м/с.

Взрывчатое разложение неуплотненных двойных смесей нитратов с магнием или сплавом Al-Mg, если смеси эти взяты в сколько-нибудь значительных количествах (более 50-100 г), возникает легко не только от взрывного импульса (капсюль-детонатор), но и от огневого импульса (дымный порох, стопин).

Вследствие этого подобные смеси следует считать весьма опасными и обращаться с ними надо с большой осторожностью. В связи с этим полезно заметить, что высокая температура горения благоприятствует переходу горения во взрыв как в случае пиросоставов, так и в случае ВВ.

Рассмотрим теперь поведение составов при действии на них различных видов начальных импульсов. Удар (или трение), проходящий на отдельный участок поверхности состава при отсутствии условий, способствующих повышению давления, вызывает часто только местный взрыв состава; остальная масса его сгорает нормально, как при воздействии обычного теплового импульса. Попадание в пиротехнические изделия пули, сохранившей еще значительную скорость, может вызвать во многих случаях воспламенение, а в том случае, когда состав находится в прочной оболочке, иногда и взрыв состава.

В замкнутом пространстве (например, вспышка при прессовании) и во всех тех случаях, когда состав заключен в прочную металлическую оболочку, нарастание давления вызывает увеличение скорости горения, и процесс во многих случаях заканчивается взрывом даже при употреблении в качестве начального импульса обычных огневых средств.

Такое же нарастание давления, вызывающее переход горения во взрыв, возникает в некоторых случаях при одновременном сжигании большого количества (порядка нескольких кг) порошкообразных быстрогорящих составов.

Часто для выяснения возможности перехода горения в замкнутом объеме во взрыв используется проба, разработанная

К.К. Андреевым. Прочная и замкнутая со всех сторон железная трубка (длиной 200 мм и внутренним диаметром 40 мм) частично заполняется испытуемым веществом или смесью (50 г). Образец поджигается шашечкой воспламенительного состава, процесс горения в котором возбуждается тонкой проволочкой, накаливаемой электротоком. Дробление трубки на большое число осколков (пять – шесть и более) указывает на то, что горение переходит во взрыв.

При желании это испытание может быть дополнено взвешиванием осколков и вычислением среднего веса осколка.

К.К. Андреевым с сотрудниками разработано также испытание на способность к переходу горения во взрыв сжиганием в манометрической бомбе маленьких зарядов, запрессованных в плексигласовых стаканчиках (инициатор – дымный порох, изменение давления фиксируется на пленке осциллографа).

Этот метод дает возможность по характеру манометрической кривой проследить за всем течением процесса, в то время как при работе с трубкой Андреева фиксируются лишь конечные результаты испытания.

Недостатками этого нового метода являются малая навеска (несколько граммов) испытуемого вещества и то, что заряд горит только с торца. Это до известной степени отдаляет условия испытания от тех условий, при которых на практике может происходить горение ВВ или пиросоставов.

В некоторых случаях интересно проследить поведение состава при его горении в полузамкнутом объеме, т.е. при сильном ограничении возможности оттока газов.

Для этой цели могут быть использованы железные трубки К.К. Андреева при условии, что в стальном диске, закрывающем один из торцов трубки, предварительно высверливается сквозное отверстие соответствующего диаметра (от 2 до 12 мм).

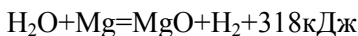
Та же цель выяснения поведения пиросостава при горении в полузамкнутом объеме преследуется и при испытании в блоке Трауця с применением в качестве начального импульса бикфордова шнура или небольшого заряда дымного пороха.

Следует отметить, что в некоторых случаях опасность взрыва не исключена и при обращении с отдельными компонентами пиросостава.

Так например, взрыв может последовать при наличии в воздухе больших концентраций пыли алюминиевой пудры, тонких

порошков магния, сплава Al-Mg, порошков циркония, титана, а также пыли других горючих веществ, например угля, углеводов, порошков смол и т.п. Найдено, в частности, что нижний предел взрывчатости алюминиевой пудры (дисперсность 0,1-0,3 мкм) соответствует ее содержанию 40 г в 1 м³ воздуха, а магниевых порошков – 25 г/м³.

Взрывчатыми свойствами при определенных условиях обладают смоченные водой порошки многих металлов. Реакции магния или алюминия с водой протекают с очень большим выделением тепла и значительного количества газов:



В пересчете это дает 7,54 кДж/г смеси реагирующих веществ, количество газа равно 530 см³/г. Таким образом, имеются в наличии необходимые условия для возникновения взрыва.

Взрыв отдельного компонента – хлората калия, имеющий большую разрушительную силу, может произойти только в том случае, если в нем имеются значительные примеси горючих веществ (более 1%).

Количество тепла, выделяющееся при распаде чистой соли (без примесей), имеющей комнатную температуру, составляет 0,34 кДж/г, поэтому, если при очень мощном начальном импульсе и произойдет взрывчатое разложение KClO₃, то все же разрушительное действие взрыва будет незначительно.

Известно, что древесина, нагретая до 350-400 °С, способна к экзотермическому процессу разложения. Углеводы могут экзотермически разлагаться, образуя углерод и воду.

Сильная взрывчатость пыли углеводов (муки, сахара) общеизвестна. В 1962 г. появилось сообщение о взрывчатости сахара как такового без каких-либо добавок и без контакта с воздухом при воздействии на сахар сверхвысоких давлений.

6.3. Вопросы для самопроверки

1. Чем опасны пиротехнические составы, обладающие взрывчатыми свойствами?
2. В чем заключается особенность испытания пиросоставов на взрывчатые свойства?
3. Какие условия необходимы для перехода горения во взрыв?

7

ФИЗИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОСТАВОВ [1, 4]

При хранении пиротехнических изделий в составах происходят физические и химические изменения. Они в некоторых случаях настолько существенны, что изделия становятся не годными для употребления, а иногда даже и опасными в обращении. Поэтому в каждом отдельном случае следует установить характер изменений в составе, а также влияние, оказываемое различными факторами на скорость процессов разложения.

В результате исследований устанавливаются необходимые условия и допустимые сроки хранения отдельных видов пиротехнических изделий.

Физические изменения в составах чаще всего обуславливаются их увлажнением. При этом происходит частичное растворение компонентов состава, изменение плотности и формы спрессованного заряда.

Реже причиной деформации заряда (факела или звездки) являются механические воздействия или изменения температуры окружающей среды.

Особо следует отметить изменения в составе, обуславливаемые возгонкой его летучих компонентов (например, нафталина, гексахлорэтана и др.).

Гигроскопичность состава зависит в основном от гигроскопичности его компонентов, а также от плотности и состояния поверхности состава, подверженной действию влажного воздуха. Составы в прессованном состоянии менее гигроскопичны. Гигроскопичность состава при сохранении прочих условий увеличивается с увеличением степени измельчения его компонентов.

Для предохранения состава от поглощения им влаги из воздуха в тех случаях, когда почему-либо невозможна полная герметизация изделия, частицы состава (или частицы входящих в

него отдельных компонентов) покрывают защитной пленкой из какого-либо пластичного органического вещества. Часто употребляют для этого минеральные масла, стеарин и стеараты различных металлов, парафин, лаки на основе различных искусственных и естественных смол, олифу и др.

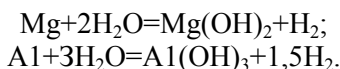
Защитное действие смол особенно сильно при введении их в состав в виде лаков; в сухом виде (в порошке) смолы значительно хуже предохраняют состав от влаги.

8

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОСТАВОВ [1,4]

Химические изменения в составах могут быть весьма разнообразными, что является следствием чрезвычайно большого ассортимента употребляемых для их производства компонентов. Но все же можно установить некоторые общие положения.

Составы, содержащие порошки магния или алюминия и неорганические окислители. Разложение этих составов при наличии влаги начинается с коррозии порошков металлов:



Взаимодействие магния с водой протекает гораздо энергичнее, чем в случае алюминия. Пленка оксида магния является пористой, непрочной и недостаточно защищает металл от коррозии. Алюминиевый порошок (или пудра) обычно окисляется только с поверхности, а от более глубокого окисления алюминий предохраняет плотная оксидная пленка.

При сильном увлажнении двойных смесей окислителей (например, нитратов) с порошками этих металлов может произойти разогрев состава; если масса его велика (килограммы) или состав химически не стоек, то может произойти его самовоспламенение.

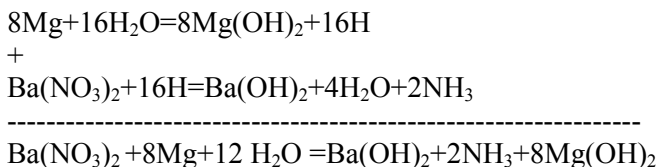
Коррозия порошков металлов подчиняется тем же закономерностям, что и коррозия монолитных металлов, но протекает гораздо интенсивнее вследствие очень большой удельной поверхности порошков.

Общеизвестно, что коррозия магния протекает интенсивно в кислой среде, в щелочных же растворах магний устойчив. Объясняется это свойствами оксидной пленки магния, легко растворяющейся в кислотах и не растворяющейся в щелочах.

Оксидная пленка алюминия растворяется как в кислотах, так и в щелочах. Особенностью алюминия является его интенсивная коррозия в сильнощелочной среде.

Если окислители, присутствующие в составе, увлажняясь, создают кислую или щелочную среду, то, очевидно, это будет отражаться на интенсивности коррозии порошка металла. Водород, образующийся при коррозии металлов, восстанавливает окислители – нитраты до аммиака.

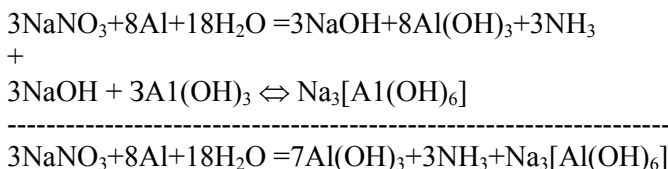
Так, реакция разложения увлажненной смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$ может быть выражена уравнениями:



В данном случае продукты разложения, в том числе и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, создают в увлажненном составе щелочную среду и это замедляет дальнейшую коррозию магния.

Многолетний опыт показал, что составы, содержащие магний и нитраты щелочноземельных или щелочных металлов, устойчивы при хранении, особенно в том случае, если они содержат в себе несколько процентов органического связующего.

Реакция разложения увлажненной смеси $\text{NaNO}_3 + \text{Al}$ может быть выражена уравнениями:



В этом случае образующийся в результате разложения состав раствора едкого натра значительно ускоряет коррозию алюминиевого порошка. Смесь $\text{NaNO}_3 + \text{Al}$ обладает малой химической стойкостью и может быть использована только при условии ее защиты от влаги воздуха жирными добавками или герметизацией изделия.

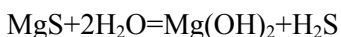
Стойкость нитратных составов, содержащих порошки металлов, сильно зависит от гигроскопичности окислителя. Отсюда следует, что при одинаковых условиях хранения наименьшие химические изменения будут происходить в составах, содержащих наименее гигроскопичную соль - нитрат бария.

Составы, содержащие алюминий, за исключением смесей с нитратами щелочных металлов, являются более стойкими химически, чем соответствующие составы с магниевым порошком. Это справедливо даже при употреблении крупного магниевого порошка и тонко измельченной алюминиевой пудры.

Как было уже сказано ранее, наличие органического связующего затрудняет доступ влаги к частицам состава. Поэтому осветительные и трассирующие составы с органическими связующими будут более химически стойкими, чем соответствующие им двойные смеси окислитель – металл, т.е. фотосмеси.

Добавление серы к смесям нитрата бария с алюминиевой пудрой (или порошком) не понижает их химической стойкости. По литературным данным, алюминий не реагирует даже с расплавленной серой. Смеси, содержащие нитрат бария, алюминий и серу, являются весьма стойкими при хранении. Смеси серы с магнием химически нестойки

Известно влияние давления на скорость химических реакций. При давлении порядка нескольких сотен МН/м² сера способна соединяться с многими металлами при комнатной температуре. При увлажнении смеси магния с серой, в которой уже содержится MgS, протекает реакция:

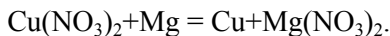


Смеси, содержащие одновременно магниевый и алюминиевый порошки, более чувствительны к воздействию влаги, чем аналогичные составы с одним из названных выше металлов. Так, при увлажнении водой состав, содержащий порошки обоих металлов, разогревается значительно сильнее состава с одним магнием. Это объясняется тем, что во влажном составе образуются микрогальванические пары, наличие которых значительно ускоряет коррозию магния.

Составы, содержащие порошки сплава AlMg, значительно более химически стойки, чем те же составы, содержащие смесь по-

рошков этих двух металлов. Это объясняется тем, что частицы сплава покрыты плотной защитной пленкой оксида алюминия.

Смеси нитратов тяжелых металлов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с магнием при увлажнении химически нестойки вследствие протекания реакций вытеснения, например:



Эта смесь при значительном увлажнении самовоспламеняется. Относительно смеси $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$ имеются указания, что в данном случае алюминий покрывается слоем основного нитрата свинца, который предохраняет его от дальнейшего воздействия раствора.

Хлоратные смеси с порошками металлов. Смеси хлората калия с магниевым порошком в условиях повышенной влажности показывают значительные химические изменения и не могут быть рекомендованы для длительного хранения.

Возможно, что быстрое окисление магния в смеси с KClO_3 в значительной мере происходит за счет каталитического действия окислителя.

Смесь хлората калия с алюминием является значительно более химически устойчивой, чем смесь его с магнием.

Смеси металлических порошков с перманганатом калия, по литературным данным, обладают малой химической стойкостью.

Смеси пероксида бария с порошками металлов. При соприкосновении безводной перекиси бария с водой она гидратируется, образуя $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Взятая в отдельности перекись бария при комнатной температуре разлагается водой лишь в очень небольшой степени.

В том случае, когда влажный пероксид бария смешан с алюминиевым порошком, ионы OH^- расходуются на взаимодействие с оксидной пленкой на алюминии, равновесие реакции смещается вправо, и разложение состава протекает весьма энергично.

Опыты показали, что при увлажнении смеси $\text{BaO}_2 + \text{Al}$ температура ее повышается в зависимости от взятого сорта алюминия на 60-100°C.

Железоалюминиевый термит и термитные составы являются весьма химически стойкими. Для изготовления термитных

составов употребляется очень крупный алюминиевый порошок, не корродирующий в обычных условиях при его увлажнении

Влияние солей аммония. Добавление в составы, содержащие магний, солей аммония нежелательно, так как они весьма гигроскопичны, а водные растворы солей сильных кислот вследствие гидролиза имеют кислую реакцию (например, 10%-ный раствор NH_4Cl имеет $\text{pH} \approx 5$):

Образующиеся при гидролизе солей кислоты реагируют с оксидной пленкой, покрывающей частицы порошка металла, а освобожденный от оксидной пленки магний интенсивно корродирует в кислом растворе. Возможно, что в растворе NH_4NO_3 коррозия магния будет протекать медленнее, чем в растворе NH_4Cl , так как ион Cl^- является стимулятором коррозии.

Коррозия алюминиевого порошка лишь немного ускоряется при введении в составы солей аммония. В опытах с алюминиевыми стружками, залитыми концентрированным раствором NH_4NO_3 , наблюдалось при 20 °C очень медленное выделение газа, при 60 °C выделялось более $1\text{ см}^3/\text{ч}$; газ содержал 6-13% H_2 и 45-60% N_2O .

Следует также избегать введения в составы, содержащие порошки металлов и в особенности магний, всех тех солей, водные растворы которых вследствие гидролиза имеют кислую реакцию.

В водном растворе хлорида калия (нейтральная реакция) коррозия магния идет несколько быстрее, чем в воде, но во много раз медленнее, чем в растворах солей аммония.

Коррозия алюминиевого порошка сильно ускоряется в присутствии меди и особенно ртути, а также в присутствии растворимых солей этих металлов, а потому добавление их в составы совершенно недопустимо.

В спрессованных составах, компоненты которых теснее соприкасаются между собой, химические изменения в некоторых случаях протекают быстрее, чем в порошкообразных составах, несмотря на то, что составы в порошке более гигроскопичны.

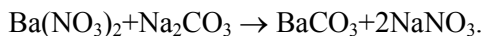
Составы, содержащие порошок железа, в большинстве случаев являются химически нестойкими, так как процесс коррозии железа в присутствии влаги протекает весьма быстро. В фейерверочных составах с железными опилками последние перед из-

готовлением состава подвергают операции воронения – обработке горячим льняным маслом.

Составы, не содержащие порошков металлов

При увлажнении таких составов в большинстве случаев не происходит значительных химических изменений. Исключение составляют смеси, в которых присутствуют две растворимые в воде соли, способные реагировать между собой с образованием осадка.

Обменные реакции. Примерами такой нежелательной комбинации солей могут служить составы желтого огня, в которые входят смеси нитрата бария с сернокислым, углекислым или щавелевокислым натрием. При увлажнении таких смесей происходят обменные реакции с образованием труднорастворимых бариевых солей, например:

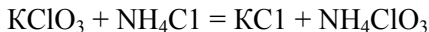


Образование гигроскопичной соли NaNO_3 обуславливает дальнейшее увлажнение состава и в образующемся растворе реакция может пройти почти полностью.

Составы сигнальных огней, не содержащие порошков металлов и гигроскопичных солей (а также смесей солей, способных к двойному обмену), не претерпевают обычно при хранении существенных химических и физических изменений. Например, состав красного огня: хлорат калия, карбонат стронция, смола – весьма стоек при хранении.

Составы сигнальных дымов, содержащие хлорат калия, углеводы и какой-либо органический краситель, являются довольно гигроскопичными, но не претерпевают в процессе хранения существенных химических изменений. То же наблюдается во многих случаях и для составов маскирующих дымов, не содержащих порошков металлов.

Образование нестойкой соли – хлората аммония. При увлажнении составов, содержащих наряду с хлоратом калия дымообразующее вещество – хлористый аммоний, теоретически возможно протекание обменной реакции:



с образованием хлората аммония, способного к саморазложению уже при небольшом повышении температуры (30-60 °С). Тем не менее, практика показывает, что составы маскирующих дымов, содержащие наряду с хлоратом калия и хлористым аммонием большое количество нафталина или технического антрацена, являются довольно устойчивыми при хранении; случаев самовозгорания дымовых смесей, подобных смеси Ершова, до настоящего времени не наблюдалось.

Ввиду опасности протекания обменной реакции с образованием хлората аммония недопустимо введение в хлоратные составы нитрата аммония. Совместное применение нитрата аммония и хлоратов запрещено и во взрывчатых смесях. Согласно литературным данным, смесь хлората калия со стехиометрическим количеством нитрата аммония взрывается уже при 120 °С.

Нестойкие смеси хлоратов с серой. Эти смеси не употребляются для снаряжения изделий, предназначенных для длительного хранения. Особенно велика возможность самовоспламенения смесей $\text{KClO}_3 + \text{S}$ в тех случаях, когда сера содержит следы серной кислоты. Введение в такие смеси мела CaCO_3 , нейтрализующего кислоту, снижает вероятность самовоспламенения, но, по-видимому, не исключает ее полностью.

Смесь глицерина с порошком перманганата калия самовоспламеняется через 10-20 с после смешения компонентов.

Смесь хлората калия с красным фосфором, как уже указывалось, настолько чувствительна, что взрывает уже при легком растирании ее резиновой пробкой. При весьма осторожном изготовлении этой смеси самовоспламенение может последовать спустя непродолжительное время без какого бы то ни было внешнего воздействия. Окисление красного фосфора (окислителем или кислородом воздуха) значительно замедляется при обработке частиц его идитоловым лаком.

9

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПИРОСОСТАВОВ [1, 4]

Предварительная оценка стойкости вновь создаваемых пироставов получила название пробы на совместимость компонентов. В некоторых случаях для этой цели может быть использована описанная ранее проба на смачивание водой.

Дальнейшие испытания являются значительно более трудоемкими, но дают уже количественную оценку стойкости пироставов.

При обычных условиях хранения изделий, т.е. при влажности воздуха не более 80% и температуре, отвечающей климату данной местности (имеется в виду сухой неотапливаемый склад), увлажнение составов протекает весьма медленно.

Заметные химические изменения при хранении стойких составов в таких условиях происходят только по прошествии ряда лет. Для того чтобы искусственно вызвать в лаборатории эти изменения за сравнительно короткий промежуток времени, состав хранят в течение определенного времени при повышенной влажности, а иногда одновременно и при повышенной температуре.

Под термином «проба на химическую стойкость» обычно понимают выдерживание состава в искусственно созданных «жестких» условиях и изучение происшедших в нем изменений (путем взвешивания, химического анализа, измерения давления газов над составом и т.п.).

Установить с большой точностью зависимость изменений, происходящих в составах, от условий хранения трудно.

Сомнительно, чтобы можно было указать заранее, через какой промежуток времени при хранении изделий в обычных складских условиях в составах произойдут те изменения, которые при испытании по «пробе на химическую стойкость» про-

изошли в лаборатории в течение гораздо более короткого промежутка времени.

Во многих случаях химические изменения, обнаруженные в составе после его испытания «по пробе», сравнивают с изменениями, происшедшими при испытании по той же «пробе» в химически стойком составе. Исследуемый состав признается химически стойким и пускается в производство, если данные испытаний не превышают изменений химически стойкого состава, т.е. состава, уже проверенного на практике.

Однако окончательное суждение о химической стойкости составов желательно получить на основании наблюдений за изменениями, происходящими при долговременном хранении снаряженных ими изделий в реальных условиях.

Гигроскопичность составов определяется в гигростатах, т.е. приборах, в которых сохраняется постоянной определенная влажность воздуха. Часто для этой цели используется эксикатор, на дно которого налита вода или насыщенный раствор соли. Испытуемый состав в открытых бюксах или маленьких кристаллизаторах помещают на подставку эксикатора.

Существенный недостаток такого устройства состоит в том, что при изменении температуры окружающей среды давление водяного пара внутри прибора может изменяться в довольно широких пределах, а неизменной фактически остается только относительная влажность. Испытание это будет более совершенным, если эксикатор поместить в термостат.

Для создания определенной влажности воздуха на дно эксикатора наливают разбавленные растворы серной кислоты или растворы солей.

Над 10%-ным раствором H_2SO_4 при 20 °C создается 95%-ная относительная влажность, над насыщенным раствором KNO_3 – 92,5%-ная влажность, над насыщенным раствором NaCl – 77,5%-ная влажность. Испытание чаще проводят с прессованными составами, а в некоторых случаях помещают в термостаты и целиком снаряженные мелкие пиротехнические изделия.

Во время испытания состав периодически взвешивают. Общая продолжительность испытания в том случае, если оно проводится при комнатной температуре (20 °C), составляет обычно не менее 30 суток. По окончании опыта следует вычертить график, показывающий изменение состава в весе.

Следует заметить, что испытание составов при повышенной влажности нельзя назвать только испытанием гигроскопичности, так как по данному методу одновременно определяется ряд параметров, характеризующих собой химическую стойкость состава.

Химическая стойкость. При испытании на химическую стойкость составы часто разделяют на три категории, а именно:

- 1) содержащие порошки металлов и неорганические окислители;
- 2) содержащие порошки металлов и органические окислители (хлорорганические соединения);
- 3) не содержащие порошков металлов.

В большинстве применяемых в настоящее время методов испытания в той или иной форме предусмотрено воздействие влаги на пирособстав.

Обычно составы выдерживают в эксикаторах при повышенной относительной влажности в течение не менее чем 30 суток. Выемку состава (взятие пробы) производят через 10, 20 и 30 суток. Если в испытуемых составах имеется порошок металла (Mg или Al), то во взятых пробах определяют изменение активности металла; изменение активности металла при испытании состава является основной характеристикой для оценки его химической стойкости.

Порошки металлов при окислении их увеличиваются в весе, поэтому состав, подвергшийся действию влаги, после высушивания обычно не восстанавливает своего первоначального веса. Для того чтобы определить стойкость составов (осветительных и др.), содержащих порошки металлов, следует знать, насколько увеличиваются они в весе (остаточный привес) после испытания.

Вместе с тем необходимо отметить, что остаточный привес не может быть мерилем для оценки химической стойкости пирособставов в том случае, если в них содержатся летучие компоненты.

Давление, создаваемое газообразными продуктами разложения увлажненного состава, измеряется сравнительно редко. Этот метод контроля химической стойкости не считается надежным, так как водород, выделяющийся при разложении многих составов, может частично расходоваться на восстановление окислителей (нитратов и др.).

Полный анализ составов при испытании их на химическую стойкость проводится редко, так как на это требуется много времени.

10

ДОПУСТИМЫЕ СРОКИ ХРАНЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ [1, 4]

Увлажнение составов приводит обычно к снижению специального эффекта. Влажные составы при горении развивают более низкую температуру, излучают меньшее количество света. Снижение «активности» металлов вследствие процессов разложения составов приводит к таким же результатам.

Для пиротехнических изделий устанавливаются максимально допустимые сроки хранения. Эти сроки, в зависимости от рецепта состава и степени герметичности изделия, могут изменяться от одного-двух до нескольких десятков лет.

Нормальным сроком хранения изделий считается 10 лет и более.

К наиболее стойким следует отнести составы сигнальных огней, не содержащие порошка металла. Из осветительных, а также зажигательных составов наиболее химически стойкими являются составы, содержащие в качестве основного горючего только алюминий, а в качестве окислителя – нитрат бария.

Добавление магния в такие составы снижает их химическую стойкость и уменьшает сроки хранения содержащих их изделий.

При полной герметичности изделий сроки их хранения могут быть в большинстве случаев весьма значительными.

В отдельных случаях по истечении срока хранения пиротехнические изделия могут подвергаться испытаниям на эффективность действия и на химическую стойкость состава. При удовлетворительных результатах испытаний срок хранения изделий может быть продлен.

10.1. Вопросы для самопроверки.

1. Для чего необходимы сведения о физической и химической стойкости составов?
2. Что такое физическая стойкость состава?
3. Что такое химическая стойкость состава?
4. Как химическая стойкость зависит от компонентов состава?
5. Какие существуют методы определения гигроскопичности и химической стойкости составов?
6. Чем определяются допустимые сроки хранения составов?

ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И СОСТАВОВ [1, 2, 4, 5, 6, 7, 8]

Использование пиросоставов в промышленности, сельском хозяйстве, в космосе, в научно-исследовательских работах, в армии, при кино съемках, а также при пуске салютов и фейерверков становится с каждым годом все более значительным и более разнообразным.

Пиротехника имеет очень большое значение и для научно-исследовательских работ. При изучении стратосферы используются дымовые шашки, поднимаемые на специальных шарах-зондах; на определенной секунде времени подъема догорает замедлитель дымовой шашки, и она образует облако дыма. Наблюдения за этим облаком дают ценные научные данные о многих явлениях в стратосфере. Пиротехнические сигнальные средства используются с большим успехом в арктических экспедициях.

Современная пиротехника основывается на всех достижениях химических, физических и специальных военных наук. Основное внимание современных пиротехников направлено на изучение физико-химических процессов, происходящих при действии составов, свойств компонентов, на научно обоснованный выбор новых зажигательных средств и конструкции пиротехнических изделий.

Пиротехнические составы, используемые для мирных целей, можно разделить на две категории:

- составы, назначением которых является получение в качестве продуктов горения твердых газообразных (простых или сложных) химических веществ;
- составы, в которых используется выделяющаяся при их горении энергия – тепловая, световая или механическая.

11.1. Составы для получения химических веществ

Термитные составы находят в настоящее время большое и разнообразное применение. Их используют для получения целого ряда безуглеродистых металлов, в том числе Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Mo, W и др. Еще большее значение имеет способ получения металлотермическим методом ферросплавов.

В том случае, когда получение металла при помощи алюминотермической реакции затруднительно, используются следующие варианты для ее осуществления:

- добавляют более активные окислители к низшему окислу, например, хроматы к оксиду хрома;
- добавляют сильные окислители, увеличивающие тепловой эффект реакции и облегчающие протекание процесса, например BaO_2 , PbO_2 , KClO_3 и др.;
- добавляют к алюминию другие сильные восстановители, например Ca, Mg, CaSi_2 и др.;
- процесс проводится при предварительном подогреве (в печи). Этот вариант рекомендуется для получения титана и циркония при восстановлении их из оксидов при помощи магния.

Ниобий и тантал, например, могут быть получены восстановлением их сульфидов порошком алюминия. Разделение продуктов реакции достигается испарением Al_2O_3 при температуре, большей, чем 1550°C . В результате процессов горения могут быть получены также бориды, карбиды и нитриды тяжелых тугоплавких металлов (Zr, Nb, Ta и др.). Это может быть осуществлено при непосредственном взаимодействии металлов с бором, углеродом или азотом, протекающем в форме горения.

Получение уникальных веществ с заданными свойствами с применением пиротехнических технологий выделилось в отдельное направление – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза СВС.

Составы для получения газов. (Газогенераторы). В технике часто требуется быстро получать небольшие количества газа, например, для наддува топливных баков, перемещения движущихся частей различных устройств, катапультирования пилота, размыкания и замыкания цепей электрического тока, приведе-

ния в действие клапанов пуска небольших газовых турбин и др. Для этого разработаны специальные газогенераторные патроны. Источниками газов в них могут быть нитроцеллюлозные пороха, твердые ракетные топлива, пиротехнические составы.

Основные требования к газогенерирующим составам – это обеспечение низкой температуры газа и малой скорости горения, а также минимальное количество твердых остатков при сгорании. Желательно, чтобы зависимость скорости горения от температуры была также наименьшей.

Газы должны обеспечить выходные параметры газогенераторов, которыми являются: количество газов, выделяемых в секунду, общий объем полученных газов и их давление.

Сами газогенераторы должны иметь минимальные массу и габаритные размеры, быть конструктивно несложными и надежными в работе, особенно если они применяются в космических объектах.

В газогенераторных составах в качестве основных компонентов, не дающих при сгорании твердых остатков, используются нитраты аммония и гуанидина и нитрогуанидин. Смеси на основе нитрата аммония более гигроскопичны и труднее воспламеняются.

В начале 60-х г. в США стали разрабатываться составы на основе перхлората аммония. В них входили полиэфирные смолы, дигидроксилглиоксим ($C_2H_4O_4N_2$) и катализаторы полимеризации. Состав, содержащий 74% перхлората аммония и 26% органических веществ, горит при $P = 700$ МПа со скоростью 2,7 мм/с. Температура горения 123 °С, плотность 1,63 г/см³, удельный импульс примерно 200 с.

В настоящее время в НИИПХ разработаны газогенерирующие составы на основе нитрата калия, магния и пентаэритрита с температурой горения 1200К и массовой долей газов 50%.

Пиротехнические источники газа в настоящее время находят все более широкое применение в противоаварийных устройствах, предназначенных для ликвидации или локализации очага аварии, в которых в качестве рабочего тела используется сжатый газ. Газообразующие пиротехнические составы, используются в различных пиротехнических средствах (наддув топливных баков, приведение в действие клапанов, надувание подушек

безопасности на транспорте и плотов спасения, в домкратах газового наполнения и т.д.) Сюда, в частности, относятся порошковые и водопенные огнетушители и автономные пневмо-гидроприводные системы аварийного управления запорной арматурой компрессорных станций на магистралях транспортировки природного газа.

Опыт показывает, что объекты, в которых установлены пиротехнические источники газа, являются наиболее надежными по сохранению рабочих характеристик в процессе длительного хранения до момента использования по основному назначению. Этим и обусловлено их широкое применение, например, в переносных порошковых огнетушителях, которые в настоящее время являются наиболее массовой разновидностью противоаварийных систем.

Основным элементом пиротехнического источника газа обычно является смесь азидата натрия с галогенидом щелочного металла и небольшим (до 7%) количеством новолачной фенольной смолы, отверждённая в моноблочный заряд со сквозной пористостью, составляющей около 50% от его объёма. Газогенераторы, собранные по описанной схеме, обеспечивают воспроизводимое генерирование газов с температурой, близкой к начальной температуре заряда, состоящих на 95...98% по объёму из азота (остальное – водород и метан) и не содержащих высокотоксичных компонентов в опасных концентрациях.

Газообразный кислород, имеющий достаточную чистоту и используемый при дыхании, например, в подводных лодках или в авиации, может быть получен при горении пиротехнических составов. Приспособления, служащие для получения кислорода, называются хлоратными свечами; основным компонентом в них является хлорат натрия (или хлорат калия):



Так как при разложении NaClO_3 выделяется мало тепла, то для повышения теплового эффекта (это необходимо для обеспечения устойчивости горения) к нему добавляют небольшое количество горючего. Необходимо иметь в виду, что при сгорании смеси не должно образоваться токсических газов (примесь не-

большого количества CO_2 , по-видимому, является допустимой). Часто в качестве горючего используется порошок железа; образующийся при его горении оксид железа Fe_2O_3 является хорошим катализатором для разложения хлоратов. В литературе приводятся рецепты составов для получения кислорода:

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1) NaClO_3 | – 74 – 80%, |
| Fe | – 10 %, |
| BaO_2 | – 4 %, |
| стеклянное волокно | – 6 %; |

BaO_2 добавляется для того, чтобы избежать при горении выделения свободного хлора;

- | | |
|---------------------|--------|
| 2) NaClO_3 | – 92%, |
| BaO_2 | – 4 %, |
| стеклянное волокно | – 4 %, |

этот состав дает в газах меньшее количество хлора (<0,5 промилей);

- | | |
|-------------------------|----------|
| 3) LiClO_4 | – 84,9%, |
| Li_2O_2 | – 4,2%, |
| Mn (порошок) | – 10,9%; |

(кислорода образуется 49% от первоначального веса состава);

4) прессованный блок, диаметром 30мм и высотой 50мм, содержащий 89,4 мас %, NaClO_4 , 2,7 мас %, Mg, 5,2 мас %, NaO_2 2,7 мас %. NiO, горит с температурой во фронте горения 600 °С и выделяет кислород без примеси хлора; выход кислорода составляет 340 л/г содержание пыли на фильтре 0,1 мг/л; в остатке содержится 4% никеля.

Имеются указания о возможности применения для регенерации воздуха в герметических противогазах супероксидов калия и натрия, KO_2 и NaO_2 , а также озонида калия KO_3 .

Из газообразных веществ, кроме O_2 , в качестве продуктов горения могут еще быть получены водород, галогены (в том числе и фтор), дициан, азот, закись азота N_2O и др.

Для получения водорода используется смесь, получившая название *гидрогенита*. В результате реакции горения:



образуется от 270 до 370 л H_2 на 1 кг смеси.

Галогены могут быть получены в результате термического разложения галогенидов тяжелых металлов.

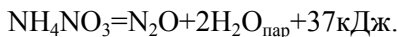
Для тушения пожаров, возникающих в шахтах и рудниках при добыче угля, применяют пиротехнические составы, при горении которых выделяются негорючие газы SO_2 и N_2 и водяные пары. Например, один из таких составов содержит 35-50% KClO_3 (или нитрата Na , K , NH_4), 15-40% мочевины или нитрогуанидина и 3% идитола.

Азот может быть получен в результате реакции:



однако получаемый азот содержит в качестве примеси некоторое количество оксидов азота.

Термическое разложение нитрата аммония при низкой температуре (200-240 °С) протекает преимущественно с образованием закиси азота:



При добавлении к нитрату аммония 5-10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ система становится способной к устойчивому горению при атмосферном давлении, но в продуктах реакции содержится много NO и NO_2 .

11.2. Использование энергии пиротехнических составов

Тепло, выделяющееся при горении составов, используется для многих различных целей.

Термитные составы как источник энергии. Применение термитных составов для сварки рельс общеизвестно. В настоящее время разработаны пиропатроны для сварки проводов на линиях электропередачи. Пиропатрон – это цилиндрическая шашка с продольным отверстием, спрессованная из магниевого термита и снабженная запальной головкой. Диаметр пиропатронов варьирует в пределах от 38 до 65 мм, а вес от 50 до 500 г. При горении магниевого термита развивается высокая температура, вполне достаточная для осуществления сварки проводов, а

шлак, остающийся после его сгорания, сохраняет форму пиропатрона. При сварке концы проводов сближаются при помощи специальных клещей, после чего поджигают надетый на место стыка проводов пиропатрон.

Медный термит, состоящий из 64% CuO, 16% ферромарганца (80% Mn) и 20% сплава CuAl (46% Al), применяется для приварки к рельсам стыковых соединений. Для приварки заземляющих проводников к металлическим конструкциям употребляют термит, состоящий из 72,5% Fe₃O₄, 18% Al, 4,5% Mg, 5% сплава FeMn (1:1).

Разработка специальных составов делает возможной горячую штамповку деталей из тонколистных материалов, таких, как титан, молибден, вольфрам. При этом тонкая (1 мм) листовая заготовка обмазывается слоем высококалорийного пиротехнического состава; при его поджигании лист сразу по всей поверхности нагревается до нужной температуры. Из-за кратковременности нагрева металлы (молибден, вольфрам) не успевают окисляться на воздухе.

Тепло, выделяющееся при горении пиросоставов, используется и для получения аэрозолей различных веществ.

Воздействие на метеорологические процессы. Важная роль в управлении погодой принадлежит пиротехнике, которая уже позволила создать для этих целей ряд пиротехнических изделий, которые стали находить все большее применение, в первую очередь для рассеивания тепловых туманов, препятствующих взлету и посадке самолетов, стимулирования выпадения осадков, ликвидации лесных пожаров, борьбы с засухой, обеспечения хорошей погоды в дни праздников и торжеств в больших городах и т.п.

Рассеивание туманов производится выстреливанием в них с самолета или с земли специальных пиротехнических патронов.

Значительное применение нашли противогородовые ракеты. Проведенные исследования, показали, что, вызывая в облаках искусственную кристаллизацию переохлажденных водяных капель, можно воздействовать на микрофизические процессы. Это создает возможность регулирования естественных процессов с целью предотвращения образования облаков и туманов. Наиболее активными веществами, вызывающими кристаллизацию пе-

реохлажденных капель воды, являются иодиды серебра (AgJ) и свинца (PbJ_2).

Обычный не пиротехнический способ использования иодидов свинца и серебра состоит в том, что коллоидные растворы их вводятся в облако или в туман путем распыления с самолета.

При использовании пиротехнических составов возможны два варианта:

- AgJ или PbJ_2 содержатся в составе в готовом виде;
- они же образуются в результате химической реакции, протекающей при горении состава.

Рецепт состава I:

AgJ или PbJ_2	– 40–60%,
NH_4ClO_4	– 24–45%,
идитол	– 10–25%
графит (или индустриальное масло)	– 1,5–2%.

В составы, относящиеся ко второму варианту, входят порошок свинца и иодосодержащие вещества – NH_4J , CHJ_3 (йодоформ) или $\text{C}_6\text{J}_4\text{O}_2$ (иоданил). К этим веществам добавляется термическая смесь из горючего и окислителя: идитол + NH_4ClO_4 . В качестве примера можно привести состав, состоящий из следующих компонентов: Pb – 20-25%, NH_4J – 25-34%, NH_4ClO_4 – 20-30%, смола (идитол) – 10-20%.

Дымовые составы. Одним из методов борьбы с заморозками является создание дымовых завес с помощью специальных пиротехнических составов. Для этого применяются специальные дымовые средства, изготавливаемые в виде шашек или пакетов, получившие название «Урожай». В состав дымообразующей шашки входят: гексохлоран – 74%, феррофосфор – 22%, алюминиевый порошок – 4%. При горении шашки образуется темный дым, имеющий большой тепловой эффект, температура воздуха повышается, что может резко сократить степень повреждения ценных теплолюбивых культур

Пестицидные составы – это пиротехнические составы, горение которых сопровождается образованием аэрозолей, содержащих вещества, губительно действующие на различные вредные организмы. Применяется для снаряжения пестицидных средств. Пестицидные составы подразделяются на инсектицидные для

уничтожения вредных насекомых; acaricides для борьбы с клещами и фунгициды для борьбы с грибами, бактериальными и вирусными заболеваниями растений, клубней, плодов и т.д. Пестициды при сгорании состава возгоняются с последующей конденсацией, образуя аэрозоль. Пестициды должны обладать высокой активностью по отношению к вредным насекомым, вирусам при малом расходе токсиканта, быть относительно безвредными для людей и животных, не должны иметь неприятный запах и угнетать растительность. В качестве инсектицидов используются ДДТ, гексахлорциклогексан (ГХЦГ), хлорциклодиены. Для возгонки пестицидов применяются термические смеси на основе KClO_3 , органических горючих и пламегасителей. В acaricides составах используют тедион, кельтан и дилор. Для обеззараживания теплиц, парников овощехранилищ разработаны серные шашки, содержащие 75% серы, 25% термической основы. Универсальной термической основой аэрозолеобразующих составов являются нитраты целлюлозы, азидопентон и измельченные пороха.

Для обеззараживания теплиц и овощехранилищ использует сернистый газ SO_2 ; он образуется при горении безоболочных шашек, в состав которых входят сера – 75%, KNO_3 – 17% и диатомит – 8% (разрыхлитель и катализатор горения). Состав этот имеет резко отрицательный кислородный баланс и нуждается во время горения в свободном доступе воздуха.

В качестве окислителя используется чаще всего KClO_3 , в качестве горючего – антрацен, дициандиамид (ДЦДА), уротропин и др. Из токсикантов используются гексахлоран (гексахлорциклогексан, сокращенно ГХЦГ), гексахлорэтан C_2Cl_6 и др.

В качестве примера приведем состав:

ГХЦГ	– 50–52%,
KClO_3	– 23–26%,
NH_4Cl	– 9–12%,
антрацен	– 9–12%,
ДЦДА	– 4–6%.

Пример фунгицидного состава (%):

дихлорнафтохинон	– 58,
KClO_3	– 22,
NH_4Cl	– 10,

ДЦДА – 5
антрацен – 5.

Пример акарицидного дымового состава: тедион технический – 50%, KClO_3 – 20%, ДЦДА – 30%. Дымообразование этого состава беспламенное, температура горения около 250 °С.

Для исследования космического пространства с помощью пиротехнических составов создают искусственные светящиеся облака, которые помогают изучать ветровой режим, диффузию, плотность, температуру, состав атмосферы, турбулентность, электрические поля и другие характеристики на больших высотах. Для создания таких облаков используются термитные смеси, содержащие натрий, калий, литий, стронций. При горении натрия (калий, литий, стронций) испаряется, образуя облако.

Тепло, выделяющееся при горении пиросоставов, используется непосредственно для многих других целей.

Для подогрева пищевых консервов использовались термитные составы, помещаемые в металлическом патроне внутрь консервной банки (возможна также конструкция с двойным дном). В случае необходимости термитные составы могут быть использованы для подогрева воды, разогрева паяльников, расплавления припоя заклепочных болтов и других целей. В некоторых случаях полезно применение термита и для борьбы с ледяными заторами. Для уменьшения усадки и предотвращения образования раковин при разливке стали в изложницы в верхнюю ее часть поверх жидкого металла засыпают пиросостав, содержащий 70% FeSi (1:3), 10% алюминиевого порошка и 20% NaNO_3 .

11.3. Спичечные составы

Слово «спичка» является производным от старорусского слова «спички» – множественной несчётной формы слова «спича» (*заострённая деревянная палочка, заноза*). Первоначально это слово обозначало *деревянные гвозди*, которые использовались при изготовлении обуви (для крепления подошвы к головке). В таком значении слово и сейчас используется в ряде регионов России. Первоначально для обозначения спичек в современном понимании использовалось словосочетание «зажигательные

(или самогарные) спички» и только с повсеместным распространением спичек первое слово стало опускаться, а потом и вовсе исчезло из обихода.

По материалу спичечной палочки спички можно подразделить на деревянные (изготовленные из мягких пород дерева – осины, липы, тополя, американской белой сосны и т.п.), картонные и восковые (парафиновые – изготовленные из хлопчатобумажного жгута, пропитанного парафином).

По методу зажигания спички можно подразделить на тёрочные (зажигающиеся при трении о специальную поверхность – тёрку) и бестёрочные (зажигающиеся при трении о любую поверхность).

Тёрочные спички различного типа являются основным массовым видом спичек во всём мире.

Бестёрочные (сесквисульфидные) спички выпускаются в основном в Англии и США, в ограниченном количестве.

Первые спички сделал в 1805 году французский химик Жан Шансель. Это были деревянные спички, зажигающиеся при соприкосновении головки из смеси серы, бертолетовой соли и киновари с концентрированной серной кислотой. В 1813 году в Вене была зарегистрирована первая в Австро-Венгрии спичечная мануфактура Малиарда и Вика по производству химических спичек. Ко времени начала производства серников (серных спичек) (1826 г.) английским химиком и аптекарем Джоном Уокером химические спички были уже достаточно широко распространены в Европе.

Головки в спичках Джона Уокера состояли из смеси сульфида сурьмы, бертолетовой соли и гуммиарабика (камеди – вязкой жидкости, выделяемой акацией). При трении такой спички о наждачную бумагу (тёрку) или другую достаточно шершавую поверхность её головка легко зажигается.

Спички Уокера были длиной в целый ярд. Они упаковывались в оловянные пеналы по 100 штук, эти спички имели ужасный запах. Позже начали поступать в продажу спички меньшей величины.

В 1830 году 19-летний французский химик Шарль Сория изобрёл фосфорные спички, состоявшие из смеси бертолетовой соли, белого фосфора и клея. Эти спички были весьма огнеопас-

ны, поскольку загорались даже от взаимного трения в коробке и при трении о любую твёрдую поверхность, например, подошву сапога. Спички Сория не имели запаха, однако были вредны для здоровья, поскольку белый фосфор очень ядовит. Основным недостатком спичек Уокера и Сория была нестабильность зажигания черенка спички – время горения головки было очень мало. Выход нашёлся в изобретении фосфорно-серных спичек, головка которых изготавливалась в два этапа – сначала черенок обмакивался в смесь серы, воска или стеарина, небольшого количества бертолетовой соли и клея, а затем в смесь белого фосфора, бертолетовой соли и клея. Вспышка фосфора зажигала более медленно горящую смесь серы и воска, от которой зажигался черенок спички.

Эти спички оставались опасными не только в производстве, но и в использовании – погашенные черенки спичек продолжали тлеть, приводя к частым пожарам. Эту проблему удалось решить, пропитав черенок спички фосфорнокислым аммонием ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Такие спички стали называться *импрегнированными* или, позже, *безопасными*. Для стабильного горения черенка его начали пропитывать воском или стеарином (позднее – парафином).

В 1855 году шведский химик Йохан Лундстрем нанёс красный фосфор на поверхность наждачной бумаги и заменил им же белый фосфор в составе головки спички. Такие спички уже не приносили вреда здоровью, легко зажигались о заранее приготовленную поверхность и практически не самовоспламенялись. Йохан Лундстрем патентует первую «шведскую спичку», дошедшую практически до наших дней. В 1855 году спички Лундстрема были удостоены медали на Всемирной выставке в Париже. Позднее фосфор был полностью выведен из состава головок спичек и оставался только в составе намазки (тёрки).

С развитием производства «шведских» спичек, производство спичек с использованием белого фосфора было запрещено почти во всех странах. До изобретения сесквисульфидных спичек ограниченное производство спичек с белым фосфором сохранялось только в Англии, Канаде и США, в основном для армейских целей, а также (до 1925 года) – в некоторых странах Азии. В 1906 году была принята международная Бернская кон-

венция, запрещающая использование белого фосфора при производстве спичек. К 1910 году производство фосфорных спичек в Европе и Америке было полностью прекращено.

Сесквисульфидные спички были изобретены в 1898 году французскими химиками Савеном и Каеном. Они производятся в основном в англоязычных странах, главным образом для армейских нужд. Основой довольно сложной композиции головки являются не ядовитый сесквисульфид фосфора (P_4S_3) и бертолетова соль.

В настоящее время спички, изготавливаемые в большинстве европейских стран, не содержат соединений серы и хлора – вместо них используются парафины и бесхлорные окислители.

Процесс воспламенения современных спичек таков: при трении спичечной головки о намазку на коробке происходит экзотермическая реакция между красным фосфором (в намазке) и бертолетовой солью (в головке спички). От тепла этой реакции происходит воспламенение спичечной головки. Окислителем в составе спичечной головки является пока исключительно $KClO_3$ – вещество, очень легко отдающее свой кислород. Горючим служит сера и животный (костный) клей. Выбор запала обоснован химически, так и технологически. Смесь $KClO_3 + S$ имеет сравнительно низкую температуру вспышки ($220\text{ }^{\circ}\text{C}$) и обеспечивает легкость воспламенения смеси; животный клей вводится в виде водного раствора (при сушке вода удаляется), создает необходимую консистенцию массы и предохраняет при хранении головки спичек от влаги. Однако обычные воспламенительные спичечные смеси содержат 6-8 компонентов, поскольку в них входят еще: катализаторы, ускоряющие разложение бертолетовой соли (MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$); наполнители (железный сурик Fe_3O_4 , цинковые белила ZnO и др.); вещества, повышающие чувствительность спичечной головки к трению (молотые стекло); а также органические красители.

Организация спичечного производства

Спичечное производство включает в себя ряд циклов: подготовка сырья к лущению, изготовление спичечной соломки, лущение шпона, рубка на соломку, пропитка, сушка, шлифование и сортировка соломки, сортировка сухой соломки по сечению,

формирование спичечной головки, сушка, укладка в коробки или кассеты, нанесение фосфорной массы на коробки, сушка, упаковка в пачки и коробки.

Для изготовления лент шпона для соломки шириной 301 – 395 мм и толщиной 1,65 – 2,5 мм из чураков диаметром 70 мм и длиной 450 – 870 мм используется лушильный станок СпЛС.

Для изготовления лент шпона шириной 46 – 209 мм и толщиной 0,6 – 1,0 мм из чураков диаметром до 700 мм и длиной 450 – 870 мм, используется станок СпЛК.

Для рубки сырого шпона на соломку определенного сечения и длины для спичек формата 3/4 и 4/4 предназначен соломкорубительный станок СпР-5.

Для рубки сырого коробочного шпона на заготовки наружной и внутренней частей спичечной коробки и донышка коробки для спичек формата 3/4 и 4/4 предназначен делительный станок СпД-5.

Для ориентирования спичек-россыпи форматом 3/4 и 4/4 головками в одну сторону и заполнения ими кассет предназначен станок СпУР.

Для изготовления наружной части спичечной коробки предназначен коробкоклеильный станок СпКН-3.

Для склеивания внутренней части спичечной коробки предназначен коробкоклеильный станок СпКВ-3.

Для ориентации, сборки наружных и внутренних частей спичечных коробок и наклеивания этикеток предназначен этикетировочный станок СпЭ-3.

Для наполнения коробок готовыми спичками предназначен коробконабивочный станок СпН-3.

Также в спичечном производстве существуют линии:

- для получения сырой соломки из спичечного сырья предназначена линия СпЛУР;
- линия пропитки и сушки соломки СпПС;
- линия шлифования и сортировки соломки СпШС;
- для изготовления спичек из сухой спичечной соломки и автоматического наполнения комбинированных коробок с последующий их выдачей в лотки или на линию намазки и упаковки коробок предназначена линия СпЛНШ;
- линия намазки и упаковки коробок СпМУ.

Спички изготавливаются в соответствии с ГОСТ 1820-2001 «Спички. Технические условия».

Спичечная соломка во избежание её тления пропитывается 1,5%-ным раствором H_3PO_4 , а затем парафинируется (окунанием в расплавленный парафин).

В качестве примера можно привести рецепт состава спичечной головки, %:

$KClO_3$	51	Fe_3O_4	6
молотое стекло	15	S	5
животный клей	11	MnO_2	4
ZnO	7	$K_2Cr_2O_7$	1

Фосфорная масса (намазка на коробке) состоит из следующих компонентов, %:

Фосфор красный	37,2	Декстрин	7,0
Sb_2S_3	33,5	MnO_2	3,4
животный клей	9,3	$CaCO_3$ (мел)	2,0
сурик железный	7,0	молотое стекло	0,6

Компоненты составов и их количество у разных производителей могут меняться, например ещё предлагаемые составы.

Состав головки спички			Состав «тёрки»		
бертолетова соль	$KClO_3$	46,5%	антимонит	Sb_2S_3	41, %
стекло молотое	SiO_2	17,2%	фосфор (красный)	P	30,8%
свинцовый сурик	Pb_3O_4	15,3%	железный сурик	Fe_2O_3	12,8%
костный клей	—	11,5%	костный клей	—	6,7%
сера	S	4,2%	стекло молотое	SiO_2	3,8%
белила цинковые	ZnO	3,8%	мел	$CaCO_3$	2,6%
дихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	1,5%	белила цинковые	ZnO	1,5%

Помимо обычных (бытовых) спичек изготавливаются также *специальные*:

- *штурмовые (охотничьи)* – горящие на ветру, в сырости и под дождём;
- *термические* – развивающие при горении более высокую температуру и дающие при сгорании головки большее количество тепла;

- *сигнальные* – дающие при горении цветное пламя;
- *фотографические* – дающие мгновенную яркую вспышку, используемую при фотографировании;
- *каминные* – очень длинные спички, чтобы зажигать камин;
- *газовые* – меньшей длины, чем каминные, чтобы зажигать газовые горелки;
- *декоративные* – (*подарочные, коллекционные*) – ограниченные выпуски коробков с различными рисунками (подобно почтовым маркам), сами спички часто имели цветную головку (розовую, зелёную); выпускались также отдельно наборы этикеток размером с коробок.

Качество спичек обычно оценивается:

- по результату их контрольного зажигания (здесь одновременно проверяется качество и спички и намазки);
- определением «чуткости» (на особом приборе);
- определением влагостойкости спичек при выдержке их в течение 24 ч при комнатной температуре и при 99,4%-ной относительной влажности и последующим контрольным зажиганием;
- определением температуры вспышки спичечных головок;
- определением адгезии между спичечной головкой и соломкой спички.

Упаковка бытовых спичек осуществляется разными способами, главные из них: итальянский «туесок», итальянский коробок, мексиканский коробок, презентационные спички.

ГОСТ 1820; технические условия на спички – спички в коробках, предназначенные для использования в быту.

Размеры спичек: длина – 42,5 мм, толщина – 1,6-2,2 мм.

Среднее наполнение спичек в коробке: 50-60 штук.

11.4. Пиротехнические составы в армии и на службе ЧС

Пиротехнические составы при сжигании (или взрыве) дают световой, тепловой, дымовой, звуковой или реактивный эффекты, используемые в военной технике и в ракетах различного назначения.

Пиротехническими составами снаряжают следующие виды средств военного назначения:

- осветительные средства (авиабомбы, артиллерийские снаряды, авиационные факелы и др.), используемые для освещения местности в ночных условиях;
- фотоосветительные средства (фотобомбы, фотопатроны), используемые при ночной аэрофотосъемке и для других целей;
- трассирующие средства, делающие видимой траекторию полета пуль и снарядов (и других подвижных объектов) и тем самым облегчающие пристрелку по быстро движущимся целям;
- средства инфракрасного излучения, используемые для слежения за полетом ракет и в качестве ложных целей;
- ночные сигнальные средства (патроны и др.), применяемые для подачи сигналов;
- дневные сигнальные средства (патроны и др.), используемые для той же цели, но в дневных условиях;
- зажигательные средства (бомбы, снаряды, пули и др.), служащие для уничтожения военных объектов противника;
- маскирующие средства (дымовые шашки, снаряды и др.), употребляемые для получения дымовых завес;
- ракеты различного назначения и дальности полета, использующие твердое пиротехническое топливо;
- учебно-имитационные средства, употребляемые как на маневрах и учениях, так и в боевой обстановке. Они имитируют действие атомных бомб, фугасных снарядов и бомб, а также различные явления на поле боя: орудийные выстрелы, пожары и др., и могут этим дезориентировать службу наблюдения противника;
- целеуказательные средства (снаряды, бомбы и др.), указывающие местонахождение объектов противника.

Пиротехнические средства связи (сигнальные) незаменимы в боевых условиях и при чрезвычайных ситуациях для передачи условных сообщений на расстояние.

Во время учебных маневров армии и при войсковом обучении большую роль играют пиротехнические имитационные средства, которые употребляются взамен боевых; например, взрывы шрапнельных и фугасных снарядов имитируются так называемыми взрывпакетами.

Осветительные пиротехнические составы используют для освещения местности и применяются в осветительных артиллерийских снарядах, минах, авиабомбах, реактивных снарядах.

Основной характеристикой осветительных составов является сила света.

Компонентами осветительных составов являются окислитель (чаще всего нитрат бария) и олифа или смола, которая выполняет роль горючего вещества и цементатора одновременно.

Осветительные составы делятся на две группы: медленнгорящие (скорость горения 1-3 мм/с) и быстрогорящие (скорость горения 4 мм/с).

В боеприпасе осветительный состав обычно размещается в специальном стакане (звездке), соединенном стропами с парашютом. В определенной точке траектории осветительный состав воспламеняется, и стакан с парашютом выбрасывается специальным вышибным зарядом из снаряда. Горящая звездка, медленно снижаясь на парашюте, освещает участок местности.

Сигнальные пиротехнические составы предназначены для сигнализации и целеуказания и используются для снаряжения ракет. Они могут применяться для нужд народного хозяйства: при исследовании воздушных потоков, для указания места высадки десанта, при проведении воздушных парадов, на транспорте для подачи сигнала бедствия в наземных условиях и на море. Сигнальные составы входят в комплект аварийно-спасательных средств летчиков морской авиации.

Сигнальные составы делятся на две группы: ночного действия (при горении дают яркое цветное пламя) и дневного действия (при горении дают яркий цветной дым).

Сигнальные составы ночного действия по используемому окислителю делятся, в свою очередь, на хлоратные и нитратные.

В хлоратных составах обычно в качестве окислителя используют хлорат калия, в качестве горючего – металлы, в качестве цементатора – смолы, углеводы, а для окраски пламени добавляют соли:

- желтое пламя – Na_2CO_3 , NaNO_3 ;
- зеленое пламя – BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 ;
- красное пламя – SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$;
- синее пламя – CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 .

Пламя дополнительных цветов может быть получено сложением излучения нескольких типов молекул.

Нитратные составы для окисления содержат соли, которые одновременно являются окислителем и окрашивающим веществом, а именно нитрат натрия, нитрат бария, нитрат стронция, гидроксид меди (таблица 11.4.1).

В качестве горючих веществ часто используют уротропин, фенолформальдегидные смолы, порошки магния с алюминием (ПАМ-4). В последние годы широко используются в составах цветных огней нитраты целлюлозы и утилизируемые пороха.

Сигнальные составы дневного действия при горении дают облако яркого цветного дыма. Получается дым возгонкой органических красителей путем их нагревания. Красный дым получается возгонкой родамина, желтый – ауромина, синий – метиленового голубого и индиго, зеленый – смеси ауромина и индиго. Нагревание красителей обеспечивается горением смеси окислителя и органического горючего, при этом развивается температура от 200 до 360 °С.

Трассирующие составы предназначены для обозначения трасс – пути или траектории полета снаряда или пуля, а также для корректировки стрельбы прямой наводкой или по воздушным целям. Устройства, которые снаряжаются трассирующими составами, называются трассерами.

Трассеры при горении дают красный огонь, поэтому наиболее распространен следующий трассирующий состав:

- азотнокислый стронций $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – окислитель;
- магний в порошке – горючее;
- резинат кальция $(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_2\text{Ca}$ – цементатор.
- *Зажигательные пиротехнические составы* применяются для зажигания, а именно, для вызова пожаров на территории противника (складов с боеприпасами, горюче-смазочными материалами, эшелонов и других объектов).
- Зажигательные составы делятся на четыре группы.
- *Первая группа* – зажигательные составы на основе металлических горючих и конденсированного окислителя. Их отличает высокая температура горения (от 2000 °С до 3000 °С). Они, в свою очередь, делятся на две подгруппы.

Первая подгруппа – смесь оксида одного металла с другим металлом – термит. Термическую реакцию можно представить в общем виде:

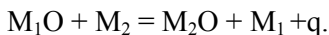


Таблица 11.4.1

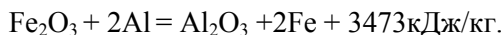
Составы сигнальных огней

Шифр состава	Рецептура состава		U, мм/с	I·t/m, кД·с/г	P, %	λ, мкм
	наименование компонента	содержание, %				
1	2	3	4	5	6	7
33-01	Ba(NO ₃) ₂ МПФ-2 Na ₃ AlF ₆ SrCO ₃ СФ-0112А	54 19 14 5 8	2,7	3800	80	590
34-02	NaNO ₃ ПАМ-3 СФ-340А Na ₃ AlF ₆ AlCO ₃ Графит (сверх 100%)	52 17 9 15 7 1	2,2	4500	84	590
34-03	Ba(NO ₃) ₂ ПАМ-3 ПВХ-С СФ-340А CrCO ₃ Na ₃ AlF ₆ Олифа	64 11 3 5 5 10 2	0,7	880	80	590
35-01	Sr(NO ₃) ₂ МПФ-2 ПВХ-С СФ-340А	60 17 16 7	1,9	4100	90	620
35-02	Sr(NO ₃) ₂ МПФ-2 ПВХ-С Канифоль Масло индустриальное	59 15 20 4,5 1,5	111	1800	96	620
35-07	Sr(NO ₃) ₂ МПФ-2 С6С16 СФ-0112А	66 14 14 6	1,4	450	86	625

1	2	3	4	5	6	7
33-01	Ba(NO ₃) ₂	66	1,9	2300	75	550
	МПФ-3	14				
	C ₆ Cl ₆	14				
	СФ-0112А	6				
33-02	Ba(NO ₃) ₂	65	0,9	8600	70	550
	МПФ-2	12				
	ПВХ-С	17				
	Канифоль	4,5				
	Масло индустриальное	1,5				

Максимальный тепловой эффект q достигается тогда, когда образующиеся оксиды (M_2O) имеют наибольшую, а применяемые оксиды (M_1O) наименьшую теплоты образования.

Достаточно эффективным по зажигательной способности является железный термит:



Термит трудно тушить, он горит и под водой. Однако один термит применяется редко, так как трудно воспламеняется и ввиду малого пламени радиус действия его ограничен. Поэтому к термиту добавляют вещества, понижающие температуру его воспламенения и увеличивающие радиус действия пламени. Такой состав называется термитно-зажигательной смесью, которая содержит от 40 до 80% термита и от 20 до 60% пламенной добавки, горючего и цементирующего вещества.

Вторая подгруппа – зажигательные составы на основе кислородосодержащей соли (например, Ba(NO₃)₂ или KClO₄) и металлического горючего (Mg, Al или сплав Al-Mg 1:1). Такие составы образуют большое пламя, дают температуру 2500-3000 °С. Применяются в зажигательных пулях и снарядах.

Вторая группа – зажигательные составы на основе металлического горючего, сгорающего за счет кислорода воздуха. Наиболее типичным представителем этой группы зажигательных веществ является сплав электрон, в состав которого входят: Mg – 90%, Al – 8%, примеси – 2%. Расплавление и зажжение электрона производится термитно-зажигательным составом. Электрон нашел широкое применение в зажигательных боеприпасах. При достаточно длительном горении развивается температура до

2800 °С. Недостатком электрона как зажигательного вещества является простота тушения.

Третья группа – зажигательные составы на основе жидких органических горючих, сгорающих за счет кислорода воздуха.

К указанным зажигательным веществам относятся нефть, керосин, бензин, которые в боеприпасах обычно используются в отвержденном состоянии (напалм). В качестве отверждающих веществ используется мыло, каучук.

Четвертая группа – самовоспламеняющиеся зажигательные вещества. Представителем этой группы зажигательных веществ являются белый фосфор, который на воздухе самовоспламеняется и горит за счет кислорода воздуха, развивая температуру до 1000 °С.

Дымовые составы Пиротехнический состав, образующий при горении обильные облака дыма, называется дымовым составом. При горении всякого пиротехнического состава образуется дым, но в большинстве случаев он бывает не обильным. Для создания плотного облака дыма, имеющего большую кроющую способность, нужны особые составы, которые дают при реакции большое количество твёрдых частичек, образующих непроницаемый покров.

Дымовые составы могут быть получены в результате:

- а) распыления твёрдых минеральных красок;
- б) химической реакции;
- в) возгонки органических красителей.

Основными требованиями к дымообразующим составам являются: хорошая дымообразующая способность, хорошая маскирующая способность дыма, продолжительность горения (дымообразования), неядовитость дыма.

Дым получается в результате химической реакции и возгонки. Веществ, способных при окислении к дымообразованию, достаточно много. Например, белый фосфор, серный ангидрид SO_2 ; состав Ершова: KClO_3 20%, уголь 10%, NH_4Cl 50%, нафталин 20% и др.

В дымовых боеприпасах наибольшее применение нашел белый фосфор как наиболее эффективное дымообразующее вещество.

Механизм дымообразования белого фосфора следующий:

- химическое соединение белого фосфора с кислородом воздуха (горение) с образованием фосфорного ангидрида;
- взаимодействие фосфорного ангидрида с парами воды и образование фосфорных кислот: метафосфорной HPO_4 , пирофосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ортофосфорной H_3PO_4 ;
- поглощение кислотами влаги воздуха с образованием тумана.

Для оценки эффективности вещества с точки зрения его маскирующих способностей используются два критерия: дымообразующая способность и маскирующий вес.

Под дымообразующей способностью понимают количество дыма, получаемого из одного килограмма дымообразующего вещества в данных условиях.

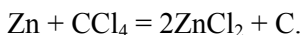
Дымообразующая способность (ДС) определяется отношением массы образующегося дыма к массе исходного состава.

Под маскирующим весом понимают количество дымообразующего вещества, способного замаскировать один квадратный метр площади.

Дымообразующая способность белого фосфора составляет: при влажности воздуха 30% – 3 кг, при влажности 50% – 6 кг, при влажности 80% – 12 кг. Маскирующий вес белого фосфора – $0,35 \text{ г/м}^2$.

При использовании возгонки разных красителей получают дым различной окраски.

Белый дым. Состав для образования дыма белого цвета широко применялся в империалистической войне под названием смеси Бергера. Следует заметить, что белый дым в качестве сигнального средства применения не нашёл, и все вопросы, связанные с ним, относятся к области маскировочных дымов. Он давал великолепный маскирующий дым. Для его получения была использована реакция между цинком и четыреххлористым углеродом CCl_4 или, вместо него – гексахлорэтаном C_2Cl_6 :



Выделяющийся углерод, во избежание порчи цвета дыма, может быть сожжён кислородом окислителя, прибавляемого в состав. Хлористый цинк, выделяясь в парообразном состоянии и поглощая жадно влагу воздуха, образует облако белого дыма.

В первом варианте рецепт состоял (в %) из:
четырёххлористого углерода – 50,
цинковой пыли – 25,
оксида цинка – 20,
кизельгура – 5.

Последние два вещества брались в качестве поглотителей для уничтожения выделявшегося углерода, который портил цвет дыма, сообщая ему серый оттенок, а также для жидкого CCl_4 .

Во втором варианте эта смесь была изменена для уничтожения выделявшегося углерода, который портил цвет дыма, сообщая ему серый оттенок, а также для усиления плотности и густоты образующегося дыма прибавкой к нему вещества, дающего при возгонке также дым белого цвета.

Рецепт этого состава был следующий, в %:
цинковой пыли – 32,0,
четырёххлористого углерода – 41,1,
хлората натрия – 8,7,
кизельгура – 1,7.

В Америке этот состав был переработан, и получилась смесь, также образующая великолепный белый дым, но не безвредный, а обладающий уже токсичностью, так как в нём содержится фосген COCl_2 , окись углерода CO_2 хлористый водород HCl и хлор Cl_2 .

Рецепт этого состава, в %:
гексахлорэтана – 48,
бертолетовой соли – 47,
угля – 5.

Цинковая пыль, находящаяся в составе, удорожает его стоимость. Выработан состав на основе возгонки нафталина и хлористого аммония, образующих хорошие облака дыма. Состав называется смесью Ершова и изготавливается по рецепту, в %:

бертолетовой соли – 20,
угля – 10,
хлористого аммония – 50,
нафталина – 20.

Недостатком этой смеси является сильная её гигроскопичность.

Чёрный дым можно получить путём разложения веществ, богатых углеродом, представителями которых являются непре-

дельные углеводороды, вроде нафталина, антрацена и др. Тепло-той горения обычной основной смеси эти вещества разлагаются, выделяя углерод в виде сажи, образующей чёрный дым. Но можно воспользоваться и реакцией, происходящей между цинком и четырёххлористым углеродом или гексахлорэтаном. Медленность горения этих смесей заставила заменить цинк более энергично действующим металлом, как магний или алюминий. От количества нафталина в смеси изменяются оттенки дыма: от серого до густого чёрного цвета.

В Америке был предложен рецепт состава, давшего густой чёрный дым. Он состоял из следующих составных частей, в %:

гексахлорэтана – 60,5;
магния порошком – 18,6;
нафталина – 20,9.

Летучесть нафталина и низкая точка плавления смеси нафталина с гексахлорэтаном являлись большими недостатками этой смеси (точка плавления нафтали 80 °С, гексахлорэтана 184 °С, а смеси 8 частей первого с 20 частями второго – 53,5 °С). Поэтому нафталин был заменён антраценом, который в то же время служил и замедлителем скорости горения состава, что позволяло регулировать действие последнего. Антрацена бра-лось 9 вес.частей вместо 8 вес. частей нафталина.

Размер частиц магния также влияет на скорость горения: чем крупнее порошок, тем медленнее идёт реакция. При сжига-нии этой смеси очень важно, чтобы оно происходило при сво-бодном притоке кислорода. Если приток его хотя бы сколько-нибудь затруднить, как это обычно устраивается для других ды-мовых составов, то есть если дым выпускать через относительно малые отверстия, то он становится серым, а не чёрным. Антра-цен при этом, по всей вероятности, не разлагается, а возгоняется и улетучивается. Запалом состава делается смесь, в вес.частях:

перманганата калия – 8,
восстановленного железа – 7.

Дым получается густой и чёрный, лучший, чем из осталь-ных составов.

Желтый дым. Дым этого цвета получается возгонкой под-ходящих желтых красителей, из которых хорошие результаты даёт желтый аурамин, но дым от него получается с зеленоватым

оттенком, который уничтожается добавкой оранжевого хризоидина, образующего отличный оранжевый дым. Проверкой комбинаций этих красителей выработан состав, в %:

бертолетовой соли – 33,
молочного сахара – 24,
желтого аурамина – 34,
оранжевого хризоидина – 9.

Время сгорания 10 см состава равно 72-75 с. Зажигание производится спрессованными столбиками бертолетовой смеси с углем или пороховой мякоти с декстрином.

Красный дым получается применением красителя, называемого «красной паранитранилиновой», выбранного после многих изысканий и признанного наилучшим по образуемому из него дыму.

Рецепт состава, в %:
бертолетовой соли – 20,
молочного сахара – 20,
красной паранитранилиновой – 60.

Время сгорания 10 см состава – 100 с. Другими красителями, дающими тот же эффект, являются родамин и паратонер, которые можно употреблять в отдельности и в комбинации друг с другом (1:3).

Зелёный дым. Зелёный цвет дыма не был получен из зелёных красителей, его удалось получить лишь из смеси синего красителя с желтым. Причем красители, входящие в смесь, должны обладать, по возможности, одинаковой летучестью, то есть переходить в летучее состояние при одной и той же температуре и улетучиваться с одинаковой скоростью, иначе цвет дыма не будет постоянным. Изменением количественных соотношений, входящих в смесь красителей, получают различные оттенки дыма.

Темно-зеленый дым получается при горении состава, в %:
бертолетовой соли – 33,
молочного сахара – 26,
индиго искусственного – 26,
аурамина желтого – 15.

Синий дым. Хороший дым получается от применения синих красителей: синтетического индиго, метиленовый синий и дру-

гих. Лучшие составы даёт синтетический индиго, образующий хорошее облако темно-синего дыма. Примерный рецепт с этим красителем, в %:

бертолетовой соли – 35,
молочного сахара – 25,
индиго – 40.

Дымовые составы, применяемые в порошкообразном запрессованном состоянии, горят относительно медленно, что даёт возможность получать дым длительный промежуток времени.

При необходимости же получить мгновенно большое облако дыма составы сжигаются в гранулированном состоянии в мешочках из ткани.

11.5. Фейерверочные составы

Эти составы весьма разнообразны. Большое значение при изготовлении фейерверков имеют не только рецепты составов, но и конструкция фейерверочного изделия.

Обычай отмечать праздничные события фейерверками и салютами имеет большую историю, которая начинается еще с эпохи Петра I.

Салюты – это залпы холостыми патронами из многих оружий, сопровождающиеся выстрелами звездок цветных огней: белого, красного, зеленого, желтого и др.

Фейерверочные изделия высотного действия (подъем 150 м и выше) должны обеспечивать: безотказность действия, время зрелищного эффекта не менее 5 с; полное сгорание в воздухе пирозлементов; отсутствие падающих горящих или тлеющих частей состава, способных вызвать пожар; отсутствие при разрыве изделия в воздухе деталей, которые могут травмировать людей.

Для повышения зрительного эффекта было разработано много типов фейерверочных огней, звездок, средств их доставки. Большой спрос на эти изделия потребовал организации их специальных производств на базе заводов, выпускающих пиротехнические изделия.

На основе проведенных исследований в области теории стабильного и пульсирующего горения пиросоставов был разрабо-

тан ряд составов, позволявших создать оригинальные мерцающие, цветнопламенные, искристо-форсовые, светодымовые и другие комбинированные эффекты.

На их основе разработано большое число наименований 150, 195, 310 мм изделий высотного действия и пироэлементов и изделий для паркового фейерверка.

Для надежности и безопасности запусков созданы на базе серийных автомашин многоствольные салютные установки калибра 105, 195 и 310 мм с пуском изделий по заданной программе и с дистанционным управлением огня по радию с одного центрального командного пункта (смотри таблицы 11.5.1 и 11.5.2).

Таблица 11.5.1

Фейерверочные составы цветных огней

Цвет пламени	Содержание компонентов, %				
	Окислители		Горючие		Прочие вещества
	NH_4ClO_4	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Идитол	уротропин	
Красный	30 - 40	35 - 40	5 - 10	15 - 20	Тиомочевина ≤ 5 Ферроцен $\leq 0,5$
Желтый	52 - 58	-	9 - 12	14 - 16	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 17 - 22
Синий	74 - 84	-	-	13 - 19	CuCl 3 - 7
Фиолетовый	51 - 59	-	4 - 6	18 - 22	Cu_2S 4 - 6 CaCO_3 14 - 16 Графит $\leq 0,5$
Белый	67 - 73		3 - 7	17 - 23	Sb_2S_3 3 - 7

Таблица 11.5.2

Мерцающие составы

Цвет пламени	Содержание компонентов, %			
	Окислители		Горючее	Прочие вещества
	нитрат бария	нитрат стронция		
Белый	70 - 80	-	20 - 25	Идитол ≤ 2
Красный	-	78 - 84	16 - 22	Идитол 1,5-2,5; нитрогуанидин ≤ 5
Желтый	65 - 75	-	20 - 30	Оксалат натрия 2 - 8
Зеленый	70 - 75	-	12 - 18	Медная пудра 8 - 12; идитол ≤ 2

Раскаленные частицы при горении искристо-форсовых составов образуются за счет наличия в составе искрообразователей – порошков угля, чугуна, меди, алюминия и его сплавов. Так, например, один из искристо-форсовых составов содержит:

NH_4ClO_4	– 50–60%,
идитола	– 6–10%,
уротропина	– 12–16%,
чугунных или алюминиевых опилок	– 22–28%.

Современные фейерверочные составы мерцающих цветных огней и их основные характеристики приведены в таблице 11.5.3.

Таблица 11.5.3

Фейерверочные составы мерцающих цветных огней

Цвет огня и шифр состава	Рецептура смеси		U , мм/с	I/S , кД/см ²	f , Гц
	Наименование компонента	содержа- ние, %			
1	2	3	4	5	6
Красный МР-67	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Сплав АМ Технологическая добавка	78-84 18-22 1,2-2,5	0,6-0,7	1500	0,4-0,6
Белый, МБ-67	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Сплав АМ Технологическая добавка	70-80 18-22 0-2	0,4-0,7	2700	0,5-0,6
Белый, МБ-72	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Сплав АМ MgO Технологическая добавка	60-84 25-35 1-5 0,2-1,0	0,6-0,7	1700	1,4-3,0
Желтый МЖ-67	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Сплав АМ Технологическая добавка	65-75 26-34 2-8	0,2-0,9	1700	0,9-1,0
Желтый МЖ-72	$\text{NaNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (NaCO_3) Сплав АМ Технологическая добавка	63-75 2-8 25-35 1-2	0,4-0,7	1600	1,1-3,0
Зеленый МЗ-67	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Сплав АМ Cu (пудра) Технологическая добавка	70-80 14-17 8-12 0-2	0,4-0,9	1500	0,7-0,8
Фиолетовый МФ-72	NH_4ClO_4 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Сплав АМ CuO Технологическая добавка	40-48 8-12 26-34 5-11 5-11	0,8	1100	15-16

Эти составы нашли применение в выпускаемых промышленностью высотных и парковых изделиях. Мерцающие огни в фейерверочных изделиях вызывают большой зрительный эффект, поэтому такие изделия пользуются большим спросом. По оригинальности и красочности зрелищного эффекта составы мерцающих огней превосходят все другие известные пиросоставы. Основными параметрами пульсирующего горения являются частота вспышек и амплитуда колебаний силы света, а также изменение насыщенности цветом пламени. В оптимальном случае такое горение сопровождается периодическим исчезновением и возникновением пламени, которое наблюдается визуально.

Практическое применение в мерцающих составах цветных огней нашли составы, основой которых является двойная смесь сплава АМ 50/50 с нитратами щелочно-земельных металлов.

Применяются и составы с длительным свечением шлаков, которые также дают хороший зрительный эффект. Например, длительное в течение нескольких секунд голубое свечение шлаков обеспечивается составом, содержащим 30 % нитрата натрия, 64% магнезия, 3,5% стеарата кальция, 1% стеарина, 1% индустриального масла.

Парковые фейерверки предназначены для показа в различных местах общественного отдыха. Выпускается ряд фейерверков калибра 10-125 мм. Запуск таких изделий осуществляется дистанционно с больших площадей, крыш высотных зданий, мостов с помощью электрических систем и электропороховых воспламенителей, чем обеспечивается безопасность обслуживающего персонала и зрителей.

В парках кроме высотных фейерверков применяются и различные наземные пиротехнические фигуры: огненные фонтаны, водопады, мельницы, мозаики и др.

Большой интерес представляют изделия: «Пиротехническая свеча», дающие пламя различных цветов; «Колос», образующий мощный форс золотистых искр; «Гейзер» с серебристым форсом и др. Время их действия составляет 50-60 с.

Весьма эффективным оказывается и применение изделия «Комета» которое обеспечивает серебристый искроогненный шлейф высотой до 40 м с выбросом в зените гроздьев цветных огней.

Основными видами фейерверочных составов являются: составы цветных огней, искристые составы и составы звуковые, однако возможна и комбинация этих эффектов. Могут быть использованы огневые составы многих разных цветов: красного, розового, оранжевого (соли кальция), желтого, зеленого (соединения бария, меди, иногда соединения бора), синего (соединения меди), фиолетового (комбинация соединений Ca и Cu), лунно-белого (комбинация солей Ba и Sr). В частности, для получения голубого пламени был предложен следующий состав (в %): KClO_4 – 58, CuO – 25, C_6Cl_6 – 12, стеарин – 5 и графит (сверх 100%) – 3.

Для звукового эффекта может быть использован состав, состоящий из следующих компонентов, %:

KClO_4	– 63–69,
Al-пудра	– 32–36,
графит	– 1.

11.6. Использование пиротехнических составов при киносъемках

Различные пиротехнические составы находят все большее применение при производстве различного вида киносъемок. С их помощью удастся имитировать удары молний, электрические искры, создавать искусственные облака, извержения вулканов, разрывы зенитных и артиллерийских снарядов, производить подсветки и др. Для этих целей используются как обычные пиротехнические составы, так и специальные, разработанные с учетом возможности их применения в помещениях.

11.7. Вопросы для самопроверки.

1. Для каких целей используются пиротехнические составы в народном хозяйстве, науке, технике?
2. Для чего служат термитные составы?
3. Какие газы и как получают с помощью термитных составов?
4. Для каких целей и как получают аэрозоли?
5. Как используют пиротехнические составы в метеорологических процессах и в космосе?
6. Как используют пиротехнические составы в армии и на службе ЧС?
7. Как получают дымовые составы?
8. Что такое спичечные составы?
9. Какими бывают фейерверочные составы?
10. Как используют пиротехнические составы в искусстве и кино?

12

ПОРОХА И СМЕСЕВЫЕ РАКЕТНЫЕ ТВЁРДЫЕ ТОПЛИВА [1,2,3,4,7,8]

Первым взрывчатым веществом, применявшимся в военной технике и в различных отраслях хозяйства, был дымный, или черный порох, – смесь калиевой селитры, серы и угля в различных соотношениях. Полагают, что взрывчатые смеси, подобные дымному пороху, были известны за много лет до нашей эры народам Китая и Индии. Вероятно, что из Китая и Индии сведения о дымном порохе попали сначала к арабам и грекам. До середины XIX века, то есть на протяжении почти 500 лет, кроме дымного пороха не было ни одного взрывчатого вещества.

Сначала дымный порох применялся для стрельбы в виде порошка – пороховой мякоти и в России назывался зельем. Необходимость увеличения скорострельности оружия привела к замене пороховой мякоти пороховыми зёрнами.

Существенный вклад в развитие порохового производства в России сделан в начале XVIII века при Петре I.

В 1710-1723 гг. были построены крупные государственные пороховые заводы – Петербургский, Сестрорецкий и Охтинский.

В конце XVIII века Ломоносовым, а затем Лавуазье и Бертло во Франции был найден оптимальный состав дымного пороха: 75% калиевой селитры, 10% серы и 15% угля. Этот состав стал применяться в России с 1772 года и практически не претерпел никаких изменений до настоящего времени.

В 1771 г. после реконструкции вступил в строй Шостенский пороховой завод, а в 1788 г. построен крупнейший в мире Казанский пороховой завод.

В конце XVIII и в начале XIX веков отмечается бурное развитие естествознания: делаются открытия в области химии, физики и области взрывчатых веществ и порохов. Один за другим

синтезируются взрывчатые вещества, превосходящие по энергетике дымный порох.

В 1832 г. французский химик Г. Браконо, обрабатывая лен и крахмал азотной кислотой, получил вещество, названное им ксилоидином.

В 1838 г. Пелузо повторил опыты Г. Браконо. При действии на бумагу азотной кислоты был получен пергамент, не смачиваемый водой и легко воспламеняемый. Пелузо назвал его «взрывчатое, или огненное, дерево».

Приоритет открытия нитратов целлюлозы признан за немецким химиком Шенбейном. Беттгером независимо от Шенбейна был получен пироксилин. Шенбейн и Беттгер взяли патент на строительство пироксилиновых заводов в нескольких странах, и уже в 1847 г. в Англии был построен первый завод по изготовлению пироксилина, который в этом же году был разрушен взрывом.

По патенту Шенбейна и Беттгера в 1852 г. был построен завод в Австрии, на котором также произошел взрыв. Последующий ряд взрывов пироксилиновых заводов показал невозможность получения химически стойкого пироксилина по методу Шенбейна, поэтому интерес к нему как взрывчатому веществу в ряде стран ослаб, и только в Австрии Ленк (1853-1862 гг.) продолжал проводить исследования по получению стойкого пироксилина. Он предложил промывать нитраты целлюлозы содовым раствором слабой концентрации. Однако его попытки были безрезультатными, и после трех взрывов на складах в 1862 г. и в Австрии работы по получению пироксилина прекратились.

Несмотря на такие большие неудачи, работы в области получения химически стойкого пироксилина в Англии продолжал Абель, и в 1865 г. ему удалось получить стойкий нитрат целлюлозы. Он доказал, что причиной самовоспламенения нитратов целлюлозы при хранении на складах является серная кислота, которая остается во внутренних капиллярах волокна. Для извлечения этого остатка Абель предложил измельчать волокна нитроцеллюлозы под водой в голландерах. Этот способ позволил извлечь остаток серной кислоты из капилляров и получить нитроцеллюлозу с достаточным сроком безопасного хранения.

С этого времени интерес к нитроцеллюлозе вновь стал возрастать, ее применяли в качестве взрывчатого вещества, впоследствии получали динамиты.

В 1884 г. Вьелю удалось найти способ уплотнения нитроцеллюлозы. Он предложил обрабатывать ее смесью спирта и эфира. При выдержке образуется тестообразная масса, которую можно выдавливать, прессовать, прокатывать, то есть придавать ей желаемую форму. За это открытие он получил Нобелевскую премию. Так стали получать пироксилиновые пороха.

В России работы по получению нитратов целлюлозы были начаты в 1845-1846 гг. полковником Фадеевым, который пытался применить нитрованный хлопок для стрельбы из пушек и гаубиц.

Систематические работы были начаты в 1891 г., когда при Морском Ведомстве создали лабораторию по изучению физико-химических свойств нитратов целлюлозы и порохов. Работами в лаборатории руководил Д.И. Менделеев. В этой лаборатории в 1891 г. Менделеев с сотрудниками получил пирокolloидный пироксиллин, а в 1892 г. на его основе – пирокolloидный порох.

Валовое производство нитратов целлюлозы и порохов в России было начато в 1894 г. Начиная с этого времени история развития нитратов целлюлозы идет по пути исследования процессов получения, усовершенствования технологического процесса, создания новой аппаратуры и изыскания нового типа и формы целлюлозного сырья.

До 1930 г. нитраты целлюлозы получали только на основе хлопковой целлюлозы, а позднее начали применять и древесную.

В 1888 г. шведом Альфредом Нобелем на основе нитроглицерина был предложен порох, содержащий 40% нитроглицерина и 60% нитроцеллюлозы. При испытаниях в артиллерийских орудиях оказалось, что этот порох обладает значительно большей силой, чем пироксилиновый.

В 1889 г. Ф. Абелем и Д. Дьюаром в Англии был предложен другой тип нитроглицеринового пороха под названием «Кордит», что значит шнур или струна.

12.1. Общие сведения о порох

Порохами называют твердые многокомпонентные системы, способные к устойчивому закономерному горению без доступа

извне кислорода воздуха или других окислителей с выделением большого количества тепла и газообразных продуктов.

Возможность горения порохов без доступа окислителей извне обеспечивается содержанием в их составе одновременно как горючего, так и окислителя в виде органических веществ (например, соли азотной или хлорной кислот) или органических соединений, содержащих кислород (нитроэфиры, нитросоединения), а также соединений, содержащих кроме кислорода атомы галогенов.

Пороха используются в качестве источника энергии для метания снарядов и для приведения в движение ракет, а также в генераторах газа высокого давления, воспламенителях, огнепроводных шнурах, фейерверочных устройствах и для других целей. Используют их в виде зарядов, состоящих из элементов различных размеров и геометрической формы (пластина, зерно или трубка с одним или несколькими каналами, одноканальная или многоканальная шашка и т.д.). Масса заряда пороха в стрелковом оружии исчисляется несколькими граммами, в артиллерийском оружии она может составлять несколько килограммов, а в ракетных двигателях масса твердого ракетного топлива колеблется от десятых долей грамма (микродвигатели) до нескольких десятков или даже сотен тонн (межконтинентальные ракеты).

Пороха относят к метательным взрывчатым веществам. Они способны к устойчивому горению без перехода во взрыв и детонацию. Устойчивость горения порохов, т.е. способность к сгоранию в большинстве случаев параллельными слоями без перехода во взрыв, достигается главным образом за счет монолитности пороховых зерен или шашек (т.е. за счет отсутствия в них пор, трещин, раковин) и достаточной их прочности, обеспечивающей горение без разрушения заряда под действием давления пороховых газов, инерционных и центробежных сил, ультразвуковых колебаний и других нагрузок, возникающих в стволе оружия или ракетной камере. Скорость горения порохов зависит от давления P и начальной температуры заряда T_0 , обычно возрастающая с их увеличением по тому или иному закону.

Для ракетных порохов очень важно, чтобы скорость их горения не зависела от температуры и давления в диапазоне температур и давлений работы двигателя. Скорость горения боль-

шинства ракетных порохов в интервале давления 4-15 МПа лежит в пределах от нескольких миллиметров до нескольких десятков миллиметров в секунду. При высоких давлениях (сотни мегапаскалей) артиллерийские пороха горят со скоростью 100-400 мм/с.

Порох должен иметь высокую химическую и физическую стабильность, малую гигроскопичность, низкую чувствительность к механическим, тепловым и прочим импульсам, определенный комплекс физико-механических характеристик.

Основными энергетическими характеристиками являются удельная теплота их сгорания и удельное количество газообразных продуктов горения, приведенное к нормальным условиям.

Работоспособность порохов, используемых в артиллерии и стрелковом оружии, оценивают силой пороха и его потенциалом.

Сила пороха – это работа, которую могли бы совершить продукты горения одного килограмма пороха, свободно расширяясь при атмосферном давлении в результате нагревания их от 273 К до температуры горения.

Потенциал пороха – это предельно возможная работа одного килограмма пороха, которую могли бы совершить газы, охлаждаясь от температуры горения (взрывчатого превращения) до абсолютного нуля.

Энергетика ракетных порохов характеризуется величиной единичного импульса, показывающего, какую тягу может развить ракетный двигатель при сгорании в нем 1 кг пороха в 1 секунду.

12.2. Классификация порохов

Пороха можно классифицировать по различным признакам. Наиболее распространенной является классификация по физико-химической природе компонентов и по областям применения.

По физико-химической природе компонентов пороха делятся на три группы:

- 1) пороха на основе нитратов целлюлозы;
- 2) пороха на основе синтетических полимеров и неорганического окислителя;
- 3) пороха без полимерной основы – механические смеси.

Нитраты целлюлозы (НЦ) получают действием на целлюлозу азотно-серной кислотной смеси с небольшим добавлением воды. Реакция протекает по следующей схеме:



где n – степень этерификации; m – степень полимеризации.

Серная кислота необходима для активации азотной кислоты и связывания воды, выделяющейся во время реакции.

Изменяя состав кислотной смеси, можно получить нитраты целлюлозы с разной степенью этерификации, то есть с разным содержанием азота. Важными показателями являются также растворимость нитратов целлюлозы в органических растворителях (определяет расход растворителей при их переработке) и вязкость (определяет механическую прочность пленок или каких-либо изделий).

В зависимости от содержания азота в них, растворимости в спиртово-эфирной смеси и вязкости 2%-ных растворов НЦ в ацетоне выпускают марки нитратов целлюлозы, представленные в таблице 12.2.1.

Таблица 12.2.1

Технические характеристики нитратов целлюлозы

Нитрат целлюлозы	Техничес- кое название	Содержание азота		Условная вязкость, мПа·с	Область применения
		N, %	мл NO/г		
1	2	3	4	5	6
Лаковый высоковязкий коллоксилин	Коллокси- лин ВВ	11,91- 12,29	190-196	8,5-10,6	Авиалаки, изоляционные лаки
Лаковый средневязкий коллоксилин	Коллокси- лин СВ	11,91- 12,29	190-196	3,8-8,4	Лаки для дерева, искусственной кожи, клеящие составы
Лаковый низковязкий коллоксилин	Коллокси- лин НВ	11,91- 12,29	190-196	1,9-3,7	Эмали, грунтовки, шпаклевки, клеящие составы
Лаковый весьма низковязкий коллоксилин	Коллокси- лин ВНВ	11,91- 12,29	190-196	1,1-1,8	Лаки для металла, эмали для машин

1	2	3	4	5	6
Лаковый полу-секундной вязкости коллоксиллин	Коллоксиллин ПСВ	11,91-12,29	190-196	0,6-1,0	Лаки для мебели, бумаги, нитропленки
Лакомастичный коллоксиллин	Коллоксиллин ЛМ	10,66-12,41	170-198	3,7-15,8	Мастика для изготовления технических тканей
Целлулоидный коллоксиллин	Коллоксиллин ЦК	10,97-11,22	175-179	6,2-10,6	Мячи для настольного тенниса
Коллоксиллин «Н»	Коллоксиллин НХ, НД	11,85-12,29	189-196	8,5-15,8	Для баллистических порохов
Пироксилин №1	Пироксилин 1П	не менее 13,10	не менее 209	8-12	Для пироксилиновых порохов
Пироксилин №2	Пироксилин 2П1, 2П2, 2П3	11,79-12,41	188-198	6-10	Для пироксилиновых порохов

В зависимости от свойств применяемых пластификаторов, а также от способов производства нитроцеллюлозные пороха делятся на пироксилиновые, баллиститные, кордитные, сферические и вязкозные.

Пироксилиновые пороха (ПП) готовятся на основе смесового пироксилина с содержанием азота более 12,4% с применением удаляемого в процессе производства летучего спиртоэфирного растворителя.

Могут применяться и труднолетучие пластификаторы, например, формаль-глицерина.

Баллиститные пороха (БП) готовят на основе коллоксиллина «Н» и энергетически активных пластификаторов (например, нитроглицерина, динитрат диэтиленгликоля и др.).

Кордитные пороха готовятся на основе пироксилина № 1 и смешанном пластификаторе (смеси нитроглицерина с ацетоном). Ацетон на последних стадиях производства из пороховых элементов удаляется.

Сферические пороха готовятся на основе пироксилина № 1 и смешанном пластификаторе (смеси нитроглицерина с этилацетатом). Их готовят по эмульсионной технологии. В процессе производства пороха этилацетат удаляется.

Вискозные пороха получают без растворителя путем нитрования вискозы.

Нитратцеллюлозные пороха в отличие от дымного пороха при горении практически не образуют дыма, поэтому они называются бездымными.

К порохам на основе синтетических полимеров относятся смесевые твердые ракетные топлива (СРТТ), представляющие собой высоконаполненные полимерные композиции, в состав которых входят окислители (например, перхлорат аммония), полимерные горючесвязующие (каучуки), пластификаторы, металлические горючие, отвердители и другие добавки.

К порохам без полимерной основы относится дымный порох, который представляет собой механическую смесь калиевой селитры, серы и угля.

12.3. Дымный порох

Дымный порох представляет собой смесь трех компонентов, среднее количество которых: калиевой селитры – 75%, угля – 15% и серы – 10%.

Калиевая селитра KNO_3 является окислителем и при нагревании легко отдает кислород, который окисляет серу и уголь.

Древесный уголь – горючее вещество. Уголь для порохов должен быть легковоспламеняющимся, быстро сгорающим, малогигроскопичным, малозольным и обладать достаточно высокой теплотворной способностью.

Для дымного пороха применяют уголь из мягких древесных пород: ольхи, крушины, орешника, ивы и т.д. Деревья после рубки ошкуривают, пилят, раскалывают и в поленицах выдерживают под навесом длительное время, а затем подвергают сухой перегонке без доступа кислорода воздуха при высокой температуре. Степень обжига влияет на воспламеняемость пороха – порох воспламеняется тем легче, чем меньше степень обжига угля. Наоборот теплотворная способность угля растет с увеличением степени обжига, т.е. с увеличением содержания углерода. Поэтому сила пороха увеличивается с увеличением степени обжига угля. Гигроскопичность угля и изготовленного из него по-

роха уменьшается с увеличением степени обжига угля. После обжига производится охлаждение и сортировка угля. Такой уголь обычно очень хрупок, легко измельчается и хорошо смешивается с остальными компонентами пороха, имеет малое содержание золы. В пороходелии различают три основных сорта угля:

- *черный* – получается при температуре обжига 350-450 °С и содержит 80-85% углерода;
- *бурый* – получается при температуре обжига 280-320 °С и содержит 70-75% углерода;
- *шоколадный* – получается при температуре обжига 140-175 °С и содержит 52-54% углерода.

На практике применяют преимущественно уголь с содержанием углерода 74-78%.

Сера в порохе используется в качестве цементатора.

Свойства дымного пороха

Цвет зерен дымного пороха бывает от сине-черного до серо-черного с металлическим блеском. Плотность пороха колеблется в пределах от 1850 до 1930 кг/м³. Чем больше плотность, тем меньше скорость горения пороха. Гравиметрическая плотность, определяемая как отношение массы пороха, свободно насыпанного в сосуд определенной формы, к объему этого сосуда и равна 0,8-1,1 кг/дм³. Гравиметрическая плотность зависит от формы и величины зерен, от их плотности и степени полировки зерен. Полировка с графитом увеличивает гравиметрическую плотность (графит уменьшает трение между зернами и способствует уплотнению пороха в данном объеме).

Дымные пороха – химически стойкие вещества. При нормальных (сухих) условиях дымный порох может храниться до 200 лет и более. Температура вспышки дымного пороха равна 290-310 °С.

Дымный порох чувствителен к удару и трению. При испытании на вертикальном копре дает взрывы без отказа при падении груза массой 10 кг с высоты 45 см. При трении между поверхностями железа порох вспыхивает или взрывается.

Скорость горения пороха зависит от его состава, внешнего давления и от плотности пороховых элементов. Шероховатая

поверхность обеспечивает легкость воспламенения пороха, а пористость способствует увеличению скорости горения. При горении пороха образуются твердые и газообразные продукты. Температура горения составляет 1900 °К. Удельный импульс дымного пороха при давлении 4 МПа находится на уровне 1200-1250 Н·с/кг.

Выпускается ряд модификаций и сортов дымного пороха: обыкновенный зерненный, оружейный, трубочный, шнуровой, фигурный, охотничий, порох для горных работ и др. Шнуровой порох применяется для изготовления огнепроводного шнура и имеет состав: 80% калиевой селитры, 10% серы и 10% угля.

Производство дымного пороха

Процесс изготовления дымного пороха состоит из следующих основных операций:

- измельчение исходных компонентов;
- смешение компонентов (получение тройной смеси);
- прессование тройного состава (получение пороховой плитки);
- зернение пороха;
- полировка пороховых зерен;
- отпыловка пороховых зерен;
- сортировка пороха;
- перемешивание пороха, образование партий и укупоривание.

Существует две технологии изготовления дымного пороха: сухим способом и водно-суспензионным.

В основном используется технология изготовления дымного пороха сухим способом. По этой технологии селитра измельчается отдельно от серы и угля в мельницах валкового или дискового типа. Можно использовать и струйную мельницу. Серу измельчают совместно с углем, так как она легко электризуется, налипает на шары и стенки шаровой мельницы и плохо измельчается. Уголь может самовозгораться при измельчении и образует с воздухом взрывоопасные смеси.

Для измельчения серо-угольной смеси используют барабанные мельницы с бронзовыми шарами. Затем селитра и серо-угольная смесь смешиваются и доизмельчаются в кожаных или деревянных бочках с деревянными или пластмассовыми шарами.

Смешение компонентов – одна из самых ответственных операций, т.к. от ее проведения зависит качество получаемого пороха. Из полученной тройной смеси на обогреваемом прессе этажерочного типа прессуется пороховая плитка. Отпрессованная плитка дробится и поступает на стадию зернения на зернильные машины. После этой операции получают зерна с острыми углами и шероховатой поверхностью, поэтому они неудобны в эксплуатации. Для того чтобы сгладить острые углы, затереть открытые поры, уплотнить наружную поверхность пороховых зерен и этим уменьшить распыление пороха в служебном обращении и при перевозках производится операция полировки пороха. Полировка зерен происходит в деревянных или кожаных бочках и осуществляется за счет трения зерен друг о друга. Затем порох просеивается через сита для отделения годных зерен от образовавшихся комков и пыли.

Для окончательного разделения зерен на фракции, соответствующие сортам изготавливаемого пороха, проводится сортировка. С этой целью используется наклонный грохот, состоящий из ряда шелковых сит с определенными размерами ячеек. Для достижения однообразия физико-химических и баллистических свойств производят перемешивание пороха сначала в малых партиях, а затем смешивают в общую партию в специальных аппаратах и укупоривают.

За рубежом иногда используется способ изготовления дымного пороха, при котором тройная смесь обрабатывается на бегунах. При бегунной обработке происходит доизмельчение, смешение и предварительное уплотнение порохового состава.

По водно-суспензионной технологии серо-угольная смесь готовится в виде водной суспензии в барабанной мельнице, в которую загружаются кусковой уголь, чешуированная сера и дозируется необходимое количество воды. Окончательное измельчение серо-угольной смеси проводится в бисерной мельнице. Тройная смесь получается растворением селитры в суспензии серо-угольной смеси в емкостном аппарате с мешалкой. Полученная суспензия тройной смеси подается с помощью пневматической форсунки в аппарат с псевдоожиженным слоем на грануляцию, где в потоке нагретого воздуха происходит формирование и сушка гранул сферической формы. Затем гранулы разде-

ляются на фракции в ситовом или воздушно-проходном классификаторе, при этом мелкие фракции возвращаются в псевдоожиженный слой на доращивание.

Данная технология содержит меньше опасных операций по сравнению с сухим способом производства дымного пороха. Внедрение ее в производство позволило организовать процесс непрерывного получения пороха, механизировать и автоматизировать технологический процесс.

Недостатком водно-суспензионной технологии являются повышенные энергозатраты в связи с необходимостью испарять значительное количество воды.

Применение дымного пороха

После открытия бездымных порохов дымный порох, применявшийся в артиллерии, вышел из употребления. Однако его роль в современных боеприпасах артиллерии еще велика.

Дымный порох используется для изготовления воспламенителей, вышибных зарядов, пороховых замедлителей, предохранителей и усилителей. Наиболее широкое применение в мирных целях дымный порох нашел для изготовления охотничьих патронов, огнепроводных шнуров и для некоторых видов горных работ. Также дымный порох применяется в пиротехнических составах.

Ценным свойством дымных порохов, используемых при некоторых взрывных работах, является способность их при сгорании в зарядных камерах откалывать и сдвигать породу по линии шнуров или скважин без бризантного эффекта. При этом в породе не образуются трещины и даже микротрещины. Благодаря этим качествам дымные пороха применяют при добыче штучного камня, который используется для изготовления памятников, облицовочных работ и т.д.

12.4. Пироксилиновые пороха

Пироксилиновые пороха по составу делятся на две группы: обыкновенные орудийные пироксилиновые пороха и пироксилиновые пороха специального назначения.

Обыкновенные пироксилиновые пороха состоят из следующих компонентов:

смесевой пироксилин (N – 12,4-13,0%)	90-96%
остаточный спиртоэфирный растворитель	1,5-3,5%
дифениламин	1-2%
гигроскопическая влага	1,0-1,8%

Пироксилин является энергетической и структурно-механической основой пороха. Смесевой пироксилин состоит из пироксилина № 1 и пироксилина № 2.

Спиртоэфирный растворитель служит для пластификации (перевода в пластичное состояние) пироксилина. После формования пороховых элементов спиртоэфирный растворитель удаляется, что придает пороховым элементам требуемую прочность. Полностью удалять спиртоэфирный растворитель нецелесообразно, так как его присутствие обеспечивает пороховым элементам необходимую упругость.

Дифениламин $C_6H_5-NH-C_6H_5$ является стабилизатором химической стойкости порохов. Он взаимодействует с оксидами азота, образующимися при разложении нитратов целлюлозы. Соединения дифениламина с оксидами азота являются устойчивыми, при этом исключается автокатализ, так как продукты распада ускоряют разложение пороха.

Гигроскопическая влага обусловлена гигроскопическими свойствами пороха, удалить ее полностью нельзя и нецелесообразно, так как при хранении порох будет набирать влагу, изменяя при этом свои свойства.

Пироксилиновые пороха специального назначения отличаются от обыкновенного орудийного пороха наличием специальных добавок, придающих им определенные свойства.

Малогигроскопичные пороха – это пороха, содержащие в своем составе гидрофобные добавки, снижающие гигроскопичность порохов в 1,5-2,0 раза. В своем составе они могут содержать до 10% динитротолуола и до 6% дибутилфталата, например: пироксилин – 82%; остаточный спиртоэфирный растворитель – 3,5%; дифениламин – 1%; динитротолуол – 10%; дибутилфталат – 3%; влага – 0,5%.

Малоэрозионными называются пороха, содержащие в своем составе компоненты, понижающие температуру горения пороха и, следовательно, разгарно-эрозионное действие пороховых газов на стенки канала ствола. В состав таких порохов входят инертные добавки типа вазелина, парафина в количестве до 3%.

Приведенный выше состав малогигроскопического пороха является также и малоэрозионным, так как дибутилфталат уменьшает теплоту и температуру горения пороха.

Беспламенные пороха содержат в своем составе добавки, уменьшающие дульное пламя и устраняющие обратное пламя при выстреле из артиллерийского орудия. К ним относятся канифоль, сульфат калия K_2SO_4 и другие в количестве до 5%. Из беспламенных порохов изготавливаются пороховые заряды.

Пламегасящие пороха содержат до 50% пламегасящих добавок. Такие пороха применяются только для изготовления пламегасителей обратного пламени.

Пористые пороха за счет пористой структуры имеют высокую скорость горения и применяются в стрелковом оружии с коротким стволом. Пористость образуется в результате вымочки в воде пороха, содержащего кристаллы соли KNO_3 .

Графитованные пороха – это пороха, поверхность которых покрыта графитом с целью снижения электрического сопротивления и, следовательно, снижения электризуемости. Графитовке подвергаются мелкозерненные пироксилиновые пороха, при этом также улучшается их сыпучесть и гравиметрическая плотность.

Флегматизированные пороха – это пороха, поверхностные слои которых пропитаны инертным веществом с целью уменьшения скорости горения. Этим достигается регулирование газообразования и увеличение начальной скорости снаряда за счет большей массы заряда без увеличения максимального давления пороховых газов в канале ствола. В качестве флегматизатора применяется камфора.

По сравнению с баллиститными порохами пироксилиновые пороха обладают следующими преимуществами:

- большей механической прочностью;
- возможностью придания изделиям зерновой многоканальной формы, а также возможностью изготовления пороховых элементов с малой толщиной горящего свода (до 0,1 мм);

- меньшим температурным градиентом давления при использовании их в качестве заряда при стрельбе из артиллерийских орудий;
- хорошей воспламеняемостью.

Производство пироксилиновых порохов может быть периодическим и непрерывным. Независимо от вида производства технологический процесс состоит из следующих стадий:

- обезвоживание пироксилина;
- смешение компонентов (получение пороховой массы);
- формование пороховых элементов;
- резка пороха;
- удаление спиртоэфирного растворителя из пороховых элементов (провяливание, вымочка, сушка и увлажнение);
- сортировка, мешка пороха и формирование общих партий;
- испытание партий пороха;
- изготовление зарядов и их укупорка.

Изготовление порохов начинается со смешения в водной среде пироксилина № 1 и пироксилина № 2 для получения смеси пироксилина марок ВА, СА, НА. Эта операция проводится на нитроцеллюлозном производстве.

Смесевая НЦ в виде 3-5%-ной водной суспензии перекачивается на пороховое производство, где отжимается от воды до влажности 28-32%, затем обезвоживается этиловым спиртом до влажности 2,0-4,0%. Пропитанная спиртом НЦ поступает на фазу смешения компонентов в периодически или непрерывно действующие аппараты, где смешивается с раствором ДФА в диэтиловом эфире, а также с другими компонентами пороховой массы. В мешателях пороховая масса под действием лопастей частично уплотняется и пластифицируется.

При прессовании под действием давления получают пороховые элементы с определенной плотностью и геометрической формой. При прессовании заканчивается процесс пластификации. Полученные пороховые шнуры режутся специальными станками на элементы заданной длины. При формовании и резке учитывают изменение геометрических размеров готовых изделий (усадку) после удаления из них растворителя – уменьшение диаметра на 18-36% и длины на 6-10%.

Наличие инертного спиртоэфирного растворителя в составе пороха снижает его энергетические характеристики, делает порох нестабильным для эксплуатации. В связи с этим растворитель в процессе производства из пороха удаляют. Качественные изделия с требуемыми физико-механическими и баллистическими характеристиками получаются только в том случае, когда при удалении растворителей успевают воссоздаться межмолекулярные связи полимера. Поэтому удаление растворителя осуществляется в три стадии. После провяливания при 28-30 °С с помощью воздуха с относительной влажностью 70-85% содержание растворителей снижается до 7-15%, после вымочки спиртовыми водными растворами (не более 12% объемной концентрации), а затем водой – содержание неудаляемых летучих веществ составляет 0,5-3,7%. После вымочки порох высушивают нагретым воздухом до 55-85 °С. После сушки, при которой порох обычно пересушивают, его увлажняют воздухом с температурой 20-30 °С и относительной влажностью не менее 80%.

Для получения однообразия физико-химических и баллистических свойств порох подвергают мешке. После операции мешки формируются общие партии пороха, которые подвергаются физикохимическим и баллистическим испытаниям.

Плотность пироксилинового пороха изменяется от 1560 до 1640 кг/м³ и зависит от его состава и режима изготовления. Плотность влияет на скорость и характер горения. Для того чтобы порох горел закономерно, параллельными слоями и не разрушался при высоких давлениях, ему придают определенную плотность.

Выпускают также специальные марки быстрогорящих порохов, которые в условиях выстрела быстро сгорают при относительно малых давлениях. К быстрогорящим относятся тонкосводные и пористые пороха.

Гравиметрическая плотность зерновых пироксилиновых порохов находится в пределах 0,6-0,9 кг/дм³. Температура вспышки пироксилиновых порохов находится в пределах 180-200 °С. Однако пироксилиновый порох воспламеняется труднее дымного. Графитованные и флегматизированные пороха воспламеняются еще труднее.

Энергетические и баллистические характеристики пироксилиновых порохов следующие: удельная теплота сгорания

$q_{w(жс)}=3,25-3,54$ МДж/кг, температура горения $T_1=2700-2850$ К, удельный объем продуктов горения $v=0,92-0,97$ м³/кг, сила пороха $f=0,9-1,0$ МДж/кг.

Чувствительность к удару пироксилиновых порохов при стандартных условиях испытания колеблется от 50 до 90% взрывов.

Применяются пироксилиновые пороха в ствольной артиллерии различного калибра и стрелковом оружии (винтовках, автоматах, пистолетах), для снаряжения охотничьих и спортивных патронов. Ввиду специфичности пироксилинового пороха применение его в народном хозяйстве ограничено.

Одним из направлений конверсии производств пироксилиновых порохов является изготовление на их основе специальных рецептур термостойких пироксилиновых порохов марок ТСП-240 и ТСП-310. В состав пороха ТСП-240 входит пироксилин, дивинилстирольный термоэластомер и перхлорат аммония, а в ТСП-310 вместо перхлората аммония используется перхлорат калия. Эти пороха находят широкое применение в скважинных системах нефтегазодобывающей промышленности, в различных видах скважинной стреляющей аппаратуры – от грунтозаборных устройств до пулевых перфораторов. Пироксилиновые пороха с истекшим сроком хранения и снятые с вооружения используются для изготовления промышленных ВВ и пиротехнических составов.

Производство пироксилиновых порохов периодическим методом.

Обезвоживание пироксилина этиловым спиртом.

Пироксилин обезвоживается с целью снижения содержания влаги от 28-32 до 2-4%. Большое количество влаги в пироксилине препятствует его пластификации. Метод основан на вытеснении из пироксилина воды этиловым спиртом. Этот метод был предложен выдающимся русским ученым Д.И. Менделеевым. В процессе обезвоживания пироксилин пропитывается спиртом до 25-28%, происходит набухание волокон, низкоазотные фракции нитратов целлюлозы и нестойкие примеси растворяются в спирте, вымываются, химическая стойкость пироксилина повышается.

На процесс обезвоживания пироксилина оказывают влияние следующие факторы:

- С повышением содержания азота в пироксилине обезвоживание протекает более глубоко и с большей скоростью. Присутствие в пироксилине низкоазотных фракций, растворимых в спирте, приводит к образованию высоковязких растворов, что затрудняет диффузию спирта через массу пироксилина.
- Наличие в пироксилине примесей затрудняет процесс обезвоживания, так как примеси набухают в спирте, закрывая поры. Следовательно, пироксилит из хлопковой целлюлозы будет обезвоживаться легче, чем из древесной целлюлозы.
- Спирт высокой крепости может вызвать интенсивное растворение поверхностного слоя пироксилина с образованием высоковязкой пленки. Поэтому процесс обезвоживания пироксилина начинают с применения этилового спирта более низкой концентрации (70-80 объемных долей).
- С повышением температуры спирта обезвоживание ускоряется, так как снижается его вязкость. Оптимальная температура обезвоживания 30-40 °С.

Пироксилит обезвоживается в вертикальных центрифугах периодического действия с верхней выгрузкой, имеющих две перфорированные обечайки. Пироксилит в мешках по 10 кг каждый загружается в пространство между обечайками, промачивается отработанным спиртом и тщательно уплотняется. Затем на различных режимах вращения (медленном и быстром) в центрифугу подается спирт-ректификат, подогретый до 35 °С.

Отработанный спирт отводится через отверстие в донной части центрифуги. Общая масса загружаемого пироксилина составляет 60-70 кг (на сухую массу), продолжительность обезвоживания 1-2 ч. Качество обезвоживания контролируется по крепости отработанного спирта и по содержанию влаги и спирта в пироксилине.

Смешение компонентов и пластификация пороховой массы

Назначение данной стадии – приготовление однородной и пластичной пороховой массы, из которой в последующем будут формироваться пороховые шнуры. На эту стадию поступает пироксилит, содержащий до 4% воды и 32% спирта. Стабилизатор

химической стойкости – дифениламин, подается на эту стадию в виде раствора в этиловом эфире. Смешение осуществляется в лопастных смесителях с рубашками для охлаждения и двумя Z-образными мешалками, вращающимися в противоположных направлениях или в перовых мешателях, валы которых имеют вращательное и возвратно-поступательное движение.

Через 1-2 минуты направление вращения мешалок периодически изменяется. Загрузка смесителя пороховой массой составляет 90-120 кг. Смешение осуществляется в следующей последовательности: в смеситель загружается половина всей массы пироксилина и заливается половина всего растворителя. После перемешивания в течение 5 минут мешалки останавливают и загружают вторую половину пироксилина и растворителя, а также эфир с растворенным дифениламином. После перемешивания в течение 30 минут отбирается проба на анализ качества пластификации. При положительных результатах пороховая масса выгружается в герметичные бидоны по 30кг.

Необходимые количества спирта и эфира для подачи в смеситель определяются на основе уравнений материального баланса, исходя из следующих условий.

1. Соотношение между спиртом и эфиром составляет от 1:1 до 1:1,5; чаще всего используется соотношение 1:1,1.
2. На 100 массовых частей сухого пироксилина берется следующее количество растворителя: при изготовлении оружейных порохов из смесового пироксилина СА – 85-100 массовых частей; при изготовлении винтовочных порохов из смесового пироксилина ВА – 90-110 массовых частей.
3. Возвратный брак, поступающий в смеситель, при малом содержании в нем растворителя, подвергается предварительной размочке.

Формование пороховых шнуров, их предварительное проявление и резка на элементы.

Формование пороховых шнуров осуществляется путем продавливания пластичной пороховой массы через формующие устройства – матрицы.

Размер матриц выбирается с учетом 30%-ной усадки пороховых элементов по диаметру, происходящей после удаления растворителя. В процессе формования происходит уплотнение

пороховых элементов, придание им требуемой формы и размеров, а также частичная ориентация макромолекул вдоль направления движения пороховой массы по каналу матрицы. Вследствие ориентации макромолекул возникает анизотропия свойств порохов.

Прессование осуществляется на гидравлических прессах, имеющих две вращающиеся изложницы, главный и вспомогательный гидравлические цилиндры с поршнями, установленные на двух массивных колоннах.

Вспомогательный гидравлический цилиндр служит для подпрессовки пороховой массы под небольшим давлением (1,0–1,5 МПа). Главный гидравлический цилиндр служит для выпрессовывания пороховой массы. Прессование осуществляется в следующей последовательности. Сначала в изложницу вставляется обойма с матрицами, направляющими и фильтрующими дисками. Поверх дисков устанавливаются две стальные сетки для задержания инородных включений. Затем в изложницу загружается 30 кг пороховой массы в пять приемов с подпрессовкой давлением около 1,0 МПа. Подпрессовки необходимы для удаления воздуха из пороховой массы, который при сжатии разогревается и может инициировать ее воспламенение. После загрузки пороховой массы в изложницу вставляется пороховая «лепешка», оставшаяся от предыдущего прессования, и медное разрезное обтюрирующее кольцо. Подготовленная изложница поворачивается вокруг колонны на 180 °С, устанавливается соосно с поршнем главной цилиндрической системы и фиксируется с помощью защелки.

Включается главный гидравлический цилиндр, и начинается выпрессовывание пороховых шнуров (пороховых нитей). Пороховые шнуры на выходе из пресса сворачиваются в бухты или подаются на барабаны. Толстосводные шнуры для трубчатого пороха накальваются на рамы. Пороховые нити для винтовочных порохов и тонкосводных орудийных порохов разрезаются на отрезки длиной около 3 м и развешиваются на деревянных стержнях. При прессовании пороховых шнуров возможны следующие виды брака:

- шнуры с неправильными (смещенными) каналами (образуются в том случае, если иголки в матрице погнуты или установлены неправильно);

- расширенные каналы (образуются при высокой скорости прессования);
- узкие каналы (образуются при медленном прессовании «жирной» массы, содержащей избыток растворителя);
- шнуры с шероховатой поверхностью (образуются при высокой скорости прессования);
- шнуры с плохой пластификацией на наружной поверхности и в изломе имеют белые рыхлые включения непластифицированного пироксилина. Этот наиболее часто встречающийся вид брака возникает при плохом обезвреживании пироксилина, при недостатке растворителя, неправильном выборе соотношения между спиртом и эфиром, при повышенной температуре или недостаточном времени смешения.

Предварительное провяливание пороховых шнуров осуществляется после их формования с целью удаления части растворителя и придания им определенной механической прочности. После выхода из пресса пороховые шнуры содержат около 50% растворителя, являются мягкими и при резке могут легко деформироваться. После предварительного провяливания шнуров в естественных условиях содержание в них растворителя уменьшается до 40-35%.

Резка пороховых шнуров на элементы осуществляется с учетом 10%-ной усадки по длине в результате удаления растворителя. Длина трубчатых порохов определяется в зависимости от длины зарядной камеры или длины цилиндрической части гильзы. Для крупных калибров орудий длина пороховых трубок принимается равной половине или четверти длины зарядной камеры. Для зерновых и пластинчатых порохов длина пороховых элементов определяется в зависимости от толщины горящего свода.

Резка пороховых шнуров осуществляется на резательных станках с помощью специальных ножей. Скорость подачи шнуров и частота перемещения ножей регулируются в зависимости от требуемой длины пороховых элементов.

Для резки шнуров могут применяться также резательные станки Разумеева и гильотинный станок Сан-Галли.

При резке возможны следующие виды брака пороховых элементов: заусенцы или зерна с острыми выступающими краями,

короткие или длинные зерна, зерна с трещинами и косыми срезами, зерна с заплывшими каналами.

Удаление спиртоэфирного растворителя. Операция удаления растворителя в производстве пироксилиновых порохов является одной из наиболее ответственной и самой продолжительной.

Это сложный физико-химический процесс, скорость и характер протекания которого зависит как от внешних факторов (среды и параметров процесса), так и от внутренних (сырья и структуры пороха).

Выпрессованные пороховые шнуры имеют значительное количество растворителя, который необходимо удалить до требуемых норм содержания. На этой фазе производства формируются основные физико-химические параметры порохов, определяющих их эксплуатационные качества: содержание удаляемых (вода), неудаляемых (спиртоэфирный растворитель), геометрические размеры элементов, плотность, удельная поверхность. Удаление растворителя идет поэтапно и разбивается на три самостоятельные фазы: проявление, вымачивание (вымочка), сушка с последующим увлажнением пороха.

Проявление пороха осуществляется с целью плавного удаления спиртоэфирного растворителя из пороха до содержания не более 15%.

При медленном удалении растворителя происходит усадка пороха, при этом повышаются его плотность и прочность. Если удаление растворителя происходит слишком быстро, то релаксация макромолекул не успевает протекать и порох сохраняет структуру, характерную для набухших нитратов целлюлозы. При этом происходит недостаточная усадка и в порохе «фиксируется» пористая структура. Такой порох будет иметь большую скорость горения, меньшую плотность. Кроме этого, быстрое удаление спиртоэфирного растворителя из пороха может привести к образованию на поверхности зерен твердой пленки – «корочки», препятствующей дальнейшему удалению растворителя.

Проявление осуществляется в проялочных шкафах с искусственной циркуляцией воздуха при температуре $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 60-65 %. Проялочный шкаф имеет 5-10 секций, каждая секция работает самостоятельно.

Внутри секции расположены полки с решетками, на которые укладываются зерновые пороха в мешках по 11-15 кг на сухую массу. Трубчатые пороха провяливаются на рамах. Воздух после прохождения через массу пороха поступает в холодильник, где большая часть растворителя конденсируется, после чего воздух пропускается через калорифер и снова поступает в шкаф.

Время провяливания составляет от 10 до 50 часов. После провяливания формируются малые партии, и производятся **сортировка** пороха. Брак по внешнему виду удаляется путем переборки пороха. Брак по размерам зерновых порохов удаляется путем проведения разымки на наклонных разымочных аппаратах и цилиндрических разымочных аппаратах – аппаратах Моро. Пороха марок 7/7 и крупнее разымке не подвергаются.

Наклонный разымочный аппарат состоит из трех сит: на первом сите задерживаются длинные зерна, на втором – нормальные по размерам зерна, а мелочь проходит на третье сито. Пороховая пыль собирается на глухом дне разымочного аппарата. Для ускорения разымки ситам придается возвратно-поступательное движение с помощью кривошипно-шатунного механизма.

Трубчатые пороха с браком по размерам и внешнему виду отделяются при ручной переборке.

Вымочка пороха в воде проводится с целью удаления летучего растворителя до норм, установленных техническими условиями для конкретной марки пороха. Вымочку производят в бетонных бассейнах длиной 4,5 м, шириной 2,65 м, глубиной 1,8 м. Бассейн имеет ложное дно, под которым проходят трубы с отверстиями для подачи пара с целью подогрева воды. Повышение температуры воды ускоряет процесс вымочки, но при этом возрастают потери стабилизатора химической стойкости дифениламина. На вымочку поступает малая партия пороха: зерновой в мешках по 25-30 кг, трубчатый – в пучках. В ходе вымочки производится смена воды. Время вымочки составляет от 10 до 200 часов. Специальные пороха, содержащие водорастворимые добавки, вымочке не подвергаются (кроме пористых порохов).

Процесс вымочки контролируется путем измерения температуры и крепости водного раствора спирта. В конце вымочки определяется содержание в порохе неудаляемых летучих веществ. При

удовлетворительных результатах анализа из бассейна удаляется вода, порох выгружается и транспортируется на сушку.

Сушка и увлажнение пороха. После вымочки влажность пороха составляет 20-25%. По техническим условиям содержание удаляемых летучих веществ (влаги) должно находиться в пределах 1,0-1,8%. Прямой сушкой достигнуть требуемого содержания влаги трудно, поэтому порох сначала пересушивают, а затем увлажняют до требуемых норм.

Процесс сушки основан на пропуске через слой влажного пороха сухого воздуха с температурой 55-75 °С. Наряду с удалением из пороха влаги, в процессе сушки происходит незначительное снижение количества спиртоэфирного растворителя. Скорость процесса сушки зависит от структуры, формы и размеров пороховых элементов, от содержания влаги перед сушкой, от объема, температуры и влажности подаваемого на сушку воздуха.

Сушку пироксилиновых порохов по периодическому способу производят в столовых сушилках. В помещении для сушки располагается несколько столов. Каждый стол состоит из четырех равных отделений, разделенных алюминиевыми бортами. В дно стола к каждому отделению присоединены воздухопроводы для подачи воздуха. Над столом закрепляется вытяжная система. Перед загрузкой пороха в каждое отделение стола укладываются деревянные решетки, которые затем накрываются неплотной тканью. После этого засыпается зерненный порох толщиной слоя около 0,2 м. Трубочатые пороха устанавливаются на решетки пучками вертикально. В каждое отделение загружается около 1 тонны пороха. Сушка контролируется путем измерения температуры в верхнем, среднем и нижних слоях пороха. Сушка считается законченной, если в верхнем и нижнем слоях пороха температура будет одинаковой и будет отличаться от температуры подаваемого воздуха не более чем на 3-5 °С. Для равномерной и ускоренной сушки пороха через каждые 8-12 часов подача нагретого воздуха прекращается, порох охлаждается до 20-25 °С и перемешивается. Общее время сушки составляет 20-120 часов. По окончании сушки порох охлаждают в течение 30-60 мин, а затем увлажняют в тех же сушилках путем продувания через него влажного воздуха, нагретого до температуры 30-45 °С.

Составление общих партий и укупоривание пороха. Для усреднения физико-химических и баллистических свойств пороха производится мешка малых и общих партий. Сначала производится двухкратная мешка малых партий. Затем малые партии подвергаются физико-химическим испытаниям, а винтовочные пороха – физико-химическим и баллистическим испытаниям.

По результатам испытаний малых партий составляется план мешки общей партии, исходя из следующих положений:

- толщина горящего свода в общей партии является усредненной величиной толщины горящего свода в малых партиях;
- содержание летучих веществ, удаляемых 6-часовой сушкой при температуре 95 °С, после 10 суток выравнивается по всей массе партии (к удаляемым сушкой веществам относится влага);
- содержание остаточного растворителя, т.е. летучих веществ, не удаляемых 6-часовой сушкой, практически не выравнивается даже после нескольких месяцев.

При смешении малых партий в общую партию отклонения показателей между отдельными малыми партиями должны быть: для пороха ВТ по толщине свода 0,02 мм, по общему содержанию летучих веществ $\pm 0,4\%$; для оружейных порохов средних марок по толщине свода 0,03 мм, по общему содержанию летучих веществ $\pm 0,7\%$.

Для мешки выбирают партии, которые имеют меньшую толщину свода, но большее содержание летучих веществ и наоборот. Мешка зерновых порохов осуществляется на аппарате Тарасова который состоит: из воронки, служащей для засыпки пороха; из распределительного конуса; из 14 приемных желобов.

Мешка трубчатых порохов осуществляется, как правило, вручную. После смешения общая партия пороха подвергается полному физико-химическому анализу и баллистическим испытаниям. После получения удовлетворительных результатов порох поступает на укупоривание в герметическую укупорку.

Укупорка состоит из металлического оцинкованного короба с герметической крышкой и деревянного футляра.

Перед укупориванием короба проверяются на отсутствие кислотности и герметичность. В зависимости от вместимости

укупорки масса засыпаемого пороха составляет 50-90 кг. Сверху на порох укладывается ярлык с маркировкой пороха и фамилиями лиц, производивших укупоривание. После этого короб закрывается, и привинчивается крышка футляра, на которую нанесены данные о марке пороха и производственные данные.

Особенности производства пироксилиновых порохов специального назначения

Графитовка пороха проводится путем напыления на поверхность пороховых элементов графита с целью устранения электризуемости порохов. Графитовке подвергаются мелкозерненные пороха. Операция проводится в полировальных барабанах. Пороха опыляются графитом, как правило, после вымочки. Содержание связанного графита составляет 0,2-0,3%.

Флегматизацию порохов проводят после сушки и вымочки пороха. В качестве флегматизатора применяется камфора, которая с некоторым количеством дифениламина вводится в виде спиртового раствора. Для улучшения сыпучести и снижения электризуемости добавляется графит. Для флегматизации используется вращающийся барабан.

В готовом порохе содержание флегматизатора должно быть 1,0-1,8%. Неравномерное проникновение камфоры в поверхностные слои пороха приводит к увеличению рассеивания снарядов при стрельбе. После флегматизации производятся сушка и разымка пороха. Флегматизации подвергаются лишь мелкозерненные пороха для стрелкового оружия.

Производство пироксилиновых порохов непрерывным методом

Технологическая схема непрерывного производства пироксилиновых порохов представлена на рисунке 12.4.1.

Пироксилино-водная взвесь с массовой долей 3% поступает через пескоуловитель и электромагнитный сепаратор 1 в agitator 2. В agitatorе 2 взвесь отстаивается и декантируется до массовой доли 8%, подогревается острым паром до температуры 45 °C и с помощью массонасоса 3 и насоса-дозатора 6 подается на водоотжим и обезвоживание в непрерывно действующую центрифугу 5. Отжатая вода поступает в бак оборотной воды 4, в этот бак подается также сливная вода из agitatorа 2. Пирок-

силин в центрифуге 5 обезвоживается этиловым спиртом-ректификатом с объемной долей не менее 95% при температуре 15-30 °С. Спирт поступает в центрифугу из расходного бака 12 через дозатор 11 и ротаметр. Из центрифуги отработанный спирт собирается в емкости 16. Обезвоженный пироксилин выгружается в бункер 7, где он частично разрыхляется шнек-винтами и подается в шнек-протирку 8, затем в шнек-дозатор 9 и в каскадный смеситель-пресс 10. Одновременно с пироксилином в каскадный смеситель-пресс из расходного бака 14 через дозатор 13 и ротаметр дозируется эфир с растворенным в нем дифениламином. Из каскадного смесителя-пресса пороховая масса выпрессовывается через формующие втулки, и ленточным транспортером пороховые шнуры подаются на резательный агрегат 15.

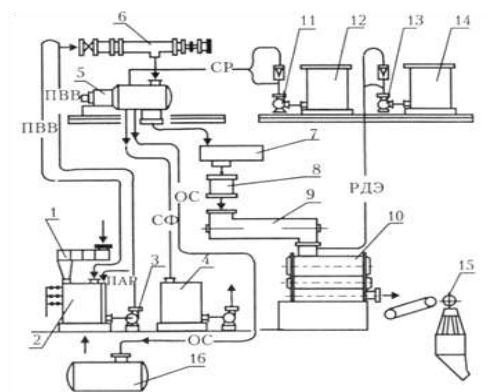


Рис. 12.4.1. Схема непрерывного производства пироксилиновых порохов

После резки пороховые элементы подаются в горизонтальный трехфазный аппарат на стадию непрерывного удаления спиртоэфирного растворителя, а затем – на заключительные стадии.

12.5. Особенности технологии производства сферических порохов и краткие сведения о кордитном порохе

Сферические пороха изготавливают по эмульсионной технологии, основными стадиями которой являются:

- подготовка исходных компонентов;
- приготовление раствора компонентов в растворителе;
- приготовление эмульсии раствора в водной среде;
- отгонка растворителя и формирование пороховых элементов;
- промывка, сортировка, флегматизация, отжим и сушка;
- смешение, развеска и укупоривание.

Подготовленные компоненты пороха растворяются в этилацетате с получением раствора необходимой вязкости (лака). Модуль смешения по этилацетату составляет от 2,81 до 4,50. Лак при интенсивном перемешивании в воде (модуль по воде равен 3,5-4,4) образует эмульсию. Для получения устойчивой эмульсии к воде добавляется эмульгатор (мездровый клей) в количестве 0,8-1,5% масс. Перемешивание производится при температуре 55-65 °С. Отгонка растворителя проводится в два этапа: на первом этапе при температуре 72-76 °С отгоняется 70-75% этилацетата, на второй ступени отгонка осуществляется при температуре 86-92 °С. Для обезвоживания пороховых элементов в воде растворяется до 3 % масс. водоотнимающего агента – сульфата натрия. Отработанный этилацетат представляет собой азеотропную смесь с водой и используется повторно со свежим растворителем. После удаления растворителя образуются твердые сферические пороховые элементы различных размеров. Поэтому после промывки проводится сортировка пороховых элементов по размерам. Сортировка проводится в двух- или трехкаскадном барабане при орошении водой. Выход целевой фракции составляет 70-95%. Флегматизация сферического пороха осуществляется эмульсионным способом при температуре 78-95 °С в течение 0,5-2 часов в аппарате с интенсивным механическим перемешиванием. Предварительно в аппарат заливается подготовленная эмульсия флегматизатора. Отжим порохов от воды производится на карусельном вакуум-фильтре. Сушка, графитовка и полировка порохов проводится на непрерывно действующих аппаратах с производительностью 200-250 кг/ч. Порох в течение 50-100 мин обдувается горячим воздухом при температурах 88-98 °С в зонах 1 и 2, при температурах 80-90 °С – в зонах 3 и 4; при температуре не более 35 °С – в зоне 5 (охлаждения). Мешка пороха с целью усреднения физико-химических и баллистичес-

ких характеристик порохов в малых партиях и в общей партии проводится на аппаратах Тарасова или в смесителях другой конструкции. После мешки порох развешивается и упаковывается в герметическую металлическую тару.

Пороха кордитного типа по составу близки к баллиститным порохам. Кордиты содержат высокоазотный пироксилин № 1 и нитроглицерин. Поэтому такие пороха имеют высокую энергетику. Но нитроглицерин не пластифицирует пироксилин № 1, поэтому для этой цели используется летучий растворитель – ацетон или спиртоэфирная смесь. Технология производства кордитов близка к технологии производства пироксилиновых порохов, отличие заключается в отсутствии стадии вымочки, так как нитроглицерин растворяется в воде.

12.6. Баллиститные пороха

Баллиститные пороха являются многокомпонентными системами. Каждый компонент или группа компонентов, входящих в состав пороха, выполняют определенную функцию.

Баллиститные пороха состоят из следующих компонентов:

коллоксилин (N=12,0%).....	54-62%;
труднолетучие растворители – пластификаторы ..	25-45%;
дополнительные пластификаторы	8-15%;
стабилизатор химической стойкости.....	2-3%;
технологические добавки	1-2%;
влага (сверх 100%)	0,5-0,7%.

Полимерной основой пороха является коллоксилин марки «Н» с содержанием азота 11,8-12,3%. Он является энергетической основой пороха и обуславливает его структурно-механические характеристики.

Для придания нитратам целлюлозы вязкотекучих пластических свойств их подвергают пластификации низкомолекулярными веществами – пластификаторами. В состав пороха входят основные и дополнительные пластификаторы. В качестве основных пластификаторов используют взрывчатые вещества – нитроглицерин, динитрат диэтиленгликоля или их смесь, нитроксилитан и др.

Дополнительные пластификаторы вводятся в состав для активации малоактивного пластификатора НГЦ или для снижения температуры горения порохов. В качестве дополнительных пластификаторов применяют дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), динитротолуол (ДНТ), триацетин (ТАЦ) и др.

В качестве стабилизаторов химической стойкости используют соединения, которые легко связывают оксиды азота, выделяющиеся при разложении коллоксилина и других нитроэфиров. Наиболее распространенными стабилизаторами химической стойкости являются производные мочевины, так называемые централиты: централит № 1 (диэтилдифенилмочевина) и централит № 2 (диметилдифенилмочевина). В некоторых составах порохов стабилизаторами химической стойкости являются оксид магния и дифениламин.

Технологические добавки вводят в состав пороха для улучшения его технологических свойств: снижения удельной силы внешнего трения по металлу и снижения или повышения вязкости (в зависимости от композиции). Используются чаще всего индустриальное или вазелиновое масла, стеарат цинка или натрия, графит, сажа, парафин и др.

Катализаторы горения вводят в состав ракетных порохов для снижения зависимости скорости горения от давления в определенном диапазоне давлений. В качестве катализаторов горения используются соединения свинца, меди, кадмия, кобальта, например, CuO , MgO , PbO и др.

Ингибиторы горения вводят в состав ракетных порохов для снижения скорости горения. Наиболее распространенные ингибиторы: γ -полиоксиметилен, полиметилметакрилат (ПММА), фторопласты 3 и 4, железоаммонийфосфат и др.

Стабилизаторы горения вводятся в состав порохов для повышения устойчивой работы ракетного двигателя, особенно при низких давлениях. В качестве стабилизаторов горения применяют тугоплавкие химически инертные неорганические соединения, как правило, оксиды и соли металлов: MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , CaCO_3 , CaO , TiO_2 .

Для повышения теплоты горения порохов в их состав вводят *энергетические добавки* – это мощные взрывчатые вещества (гексоген, октоген и др.) и порошкообразные высокотеплотвор-

ные металлы или их сплавы – ПАМ-4 (50% Al и 50% Mg), АМД-10 (90% Al и 10% Mg).

Специальные добавки служат для придания тех или иных отличительных свойств пороху. Так, в составы малоплазменных топлив для авиационных ракет вводят пламегасящие добавки: азотнокислый и сернокислый калий, калия гексанитрокобальтат. В составы плазменных топлив входят ионизирующие добавки: азотнокислый цезий и азотнокислый калий.

Баллиститные пороха по сравнению с пироксилиновыми порохами обладают следующими преимуществами:

- широким диапазоном теплоты горения 767-1770 кДж/кг (650-1500 ккал/кг);
- возможностью изготовления крупногабаритных изделий (до 1 метра);
- малой гигроскопичностью, вследствие этого не требуется герметичная укупорка зарядов.

Промышленная технология баллиститных порохов отличается мобильностью, универсальностью, малым временем технологического цикла, позволяющим оперативно переходить с одной номенклатуры зарядов на другую.

Технологический процесс производства баллиститных порохов включает следующие основные операции:

- подготовку и дозирование компонентов;
- смешение компонентов в водной среде (приготовление пороховой массы);
- усреднение пороховой массы и формирование общих партий;
- отжим пороховой массы от воды;
- вальцевание пороховой массы, получение пороховой таблетки;
- сушку пороховой таблетки;
- формование пороховых изделий;
- резку изделий;
- охлаждение изделий, разбраковку и дефектоскопию;
- мешку мелких трубок, механическую обработку и бронирование крупных изделий;
- комплектацию зарядов и их укупорку;
- испытание пороха.

Подготовка компонентов заключается в приготовлении водных суспензий (нитроцеллюлозы, мощных взрывчатых веществ, металлических порошков, катализаторов, ингибиторов и стабилизаторов горения); эмульсий смеси пластификаторов, включающих нитроэфир и другие пластификаторы и стабилизаторы химической стойкости.

Металлические порошки предварительно пассивируют и гидрофобизуют, а оксид магния – гидратируют и также гидрофобизуют. Подобная обработка защищает эти порошки от взаимодействия с водой, повышает их сродство с баллиститной массой и снижает внешнее трение при формовании композиций, содержащих эти наполнители.

Приготовление пороховой массы имеет цель – получение пороховой массы с высокой степенью однородности по содержанию компонентов.

Непрерывное предварительное смешение компонентов пороховой массы осуществляется в двух последовательно расположенных смесителях (варочных котлах), соединенных переливной трубой. В первый котел загружаются последовательно коллоксилино-водная взвесь, затем вазелиновое масло, суспензии катализаторов, гидратированного и пассивированного оксида магния, пассивированных и гидратированных порошкообразных металлов. Во второй котел инжектируется смесь пластификаторов. Смешение компонентов проводится при температуре 20 °С. Для некоторых составов используется двухступенчатый способ «варки»: на первой ступени смешение компонентов проводится без нагрева, а на второй ступени температуру повышают до 50 °С.

Из второго смесителя пороховая масса поступает по переливной трубе в промежуточный смеситель, а затем в смесители общих партий, в которых осуществляется длительное перемешивание для «созревания» массы. При созревании массы происходит перераспределение пластификатора и окончательное усреднение композиции.

Отжим пороховой массы от воды производят в отжимных прессах ПО-125 до влажности 6-12%. После отжимного пресса полуфабрикат измельчается в пороховую крошку в протирачном барабане и направляется на вальцевание.

Вальцевание осуществляется на непрерывнодействующих вальцах НВ-1530. При вальцевании происходит сушка порохо-

вой массы, пластификация коллоксилина, гомогенизация компонентов, уплотнение пороховой массы и получение полуфабриката в виде пороховой таблетки с влажностью 1,5-3,5%. Кроме положительных процессов протекают и нежелательные процессы деструкции, денитрации и окисления.

Сушка пороховой таблетки осуществляется в сушильных аппаратах различного типа: шнековых, барабанных, вакуумных, в сушилках в кипящем слое. После сушки влажность пороховой таблетки составляет 0,4-0,7%.

Для укрупнения, уплотнения полуфабриката с целью уменьшения его взрывоопасности высушенная пороховая таблетка перед подачей в формующий пресс подвергается гранулированию в таблетирующих прессах (ПКТ), (Ш-3, ПСВ).

Формование осуществляется с целью получения пороховых элементов определенной геометрической формы, заданных размеров и определенной плотности.

Для формования ракетных шашек применяется конфузорно-диффузорный пресс-инструмент, позволяющий изготавливать изделия диаметром до 800 мм. Изготовление артиллерийских трубок осуществляется через формующие втулки, закрепленные в матричной обойме пресс-инструмента.

После резки артиллерийских трубок с помощью резательного автомата их транспортируют в здание изготовления зарядов.

Шашки, отрезанные с помощью пневмо- или гидроножа, транспортируют на концевые операции.

Охлаждение до комнатной температуры осуществляется выдержкой шашек на стеллажах или в ваннах с водой с постепенно понижающейся температурой.

На фазе дефектоскопии шашек диаметром от 60 до 800 мм выявляются внутренние дефекты (пустоты, трещины, посторонние включения). Процесс осуществляется с помощью ультразвукового дефектоскопа.

Готовые ракетные изделия могут иметь сложную форму и конфигурацию, которые невозможно получить непосредственно при прессовании. Поэтому шашки подвергают механической обработке на станках (токарном, фрезерном, сверлильном).

Далее пороховые заряды направляются на стадию бронирования, т.е. нанесения на их поверхность негорючей массы – бро-

непокрытия, которое предохраняет эту поверхность от горения при работе ракетного двигателя.

Плотность баллиститного пороха колеблется в пределах от 1540 до 1620 кг/м³ и зависит от плотности и соотношения компонентов, входящих в порох. Баллиститные пороха обладают достаточной химической и физической стабильностью, позволяющей хранить их длительное время (до 20 лет). Баллиститные пороха более чувствительны к механическим воздействиям, чем пироксилиновые, и их чувствительность зависит от компонентного состава.

Преимущественным видом взрывчатого превращения этих порохов является устойчивое горение параллельными слоями, но при определенных условиях они могут детонировать, как и бризантные ВВ.

Изготовление пороховых масс баллиститного типа

При изготовлении пороховых масс баллиститного типа решаются следующие задачи:

- обеспечение *точной дозировки* всех компонентов, входящих в пороховую массу;
- обеспечение *равномерного распределения* всех компонентов между собой. От этого зависят как реологические свойства пороховых масс, так и физико-химические и баллистические свойства готовых изделий (прочность, термостабильность, разброс по скоростям горения и другие);
- обеспечение *прочной связи всех компонентов* пороховой массы с волокнами НЦ;
- обеспечение *наибольшей глубины взаимодействия НЦ с пластификаторами*;
- обеспечение *безопасности смешения* всех компонентов. Для этого перемешивание компонентов осуществляется в воде.

Подготовка компонентов

НЦ и НГЦ, изготавливаемые в пороховом цехе или в отдельных цехах завода, дозируются весовым или объемно-импульсным способами и направляются в ППМБТ (производство пороховой массы баллиститного типа) в виде суспензий и эмульсий с концентрацией 10-20%.

НЦ перед смешением с целью ускорения процесса смачивания НЦ дополнительно тонко диспергируется в специальном гидродинамическом устройстве.

Модификаторы горения (катализаторы, ингибиторы, стабилизаторы горения) с целью повышения их эффективности подвергаются механоактивации в высокоэффективном дезинтеграторе.

Металлическое горючее (Al или сплав Al+Mg) защищается от взаимодействия с водой окисной (Al_2O_3) (пассивация окисляющими растворами) и гидрофобной (обычно стеаратной) пленками.

Оксиды реагирующих с водой металлов (MgO) гидратируются и гидрофобизируются.

Схема производства пороховой массы баллиститного типа

В 80-х гг прошлого века была разработана технологическая схема (рисунок 12.6.1), имеющая самый высокий современный уровень, которая учитывала все аспекты химии, технологии и управления производством.

Использование гидродинамических аппаратов в современной схеме для обработки как исходных компонентов пороховой массы, так и группы компонентов и композиции в целом, позволило существенно интенсифицировать процесс изготовления, повысить однородность массы и исключить необходимость ее «созревания».

Фаза смешения осуществляется в формесителе 25, куда подаются суспензии KBV, металлических порошков, BV, катализаторов горения, предварительно смешанных в гидродинамическом смесителе-насосе 23, а также смесь пластификаторов, тонкодиспергированная в гидродинамическом эмульгирующем устройстве 14. Процесс осуществляется при 12–22°C.

Из формесителя масса поступает в промежуточный смеситель 26, затем обрабатывается в гидродинамическом смесителе-насосе 27 и подается в нагреватель 28 для ускорения диффузионных процессов взаимодействия НЦ с пластификаторами за счет повышения температуры до 77 – 87 °C.

Переработка пороховых масс баллиститного типа методом проходного прессования.

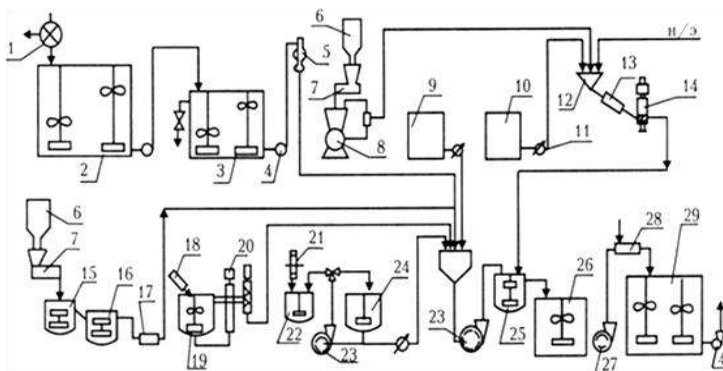


Рис. 12.6.1. Современная схема производства пороховой массы баллиститного типа:

- 1 – фильтр-сгуститель; 2 – агрегат приемный; 3 – агрегат точной концентрации; 4 – насос центробежный; 5 – объемно-импульсный дозатор; 6 – расходный бункер централита; 7 – весовой дозатор типа ДН; 8 – гидродинамический аппарат для приготовления и транспортирования суспензий; 9, 10 – расходные емкости; 11 – насос-дозатор; 12 – устройство для ввода пластификаторов; 13 – смеситель статический; 14 – гидродинамическое эмульгирующее устройство; 15 – пассиватор сплавов; 16 – гидрофобизатор; 17 – насос винтовой; 18 – устройство для выгрузки ВВ; 19 – суспензатор; 20 – винтовой насос-дозатор ВВ; 21 – дезинтегратор; 22 – суспензатор приемный для катализаторов; 23 – гидродинамический смеситель-насос; 24 – суспензатор расходный; 25 – смеситель непрерывного действия; 26 – смеситель промежуточный; 27 – гидродинамический смеситель-насос для массы; 28 – нагреватель суспензии массы; 29 – смеситель общих партий

Отжим пороховой массы от воды. Суспензия пороховой массы направляется на *отжим* в непрерывнодействующие отжимные прессы типа ПО-125 (рисунок 12.6.2) при 30-60 °С.

Аппарат условно разделяется на две зоны. Первая – зона фильтрации, вторая – предварительного отжима и уплотнения порохового полуфабриката. Степень отжима регулируется заменой фильтрующей решетки и изменением частоты вращения винта прессы.

В прессах типа ПО-300 помимо этих двух зон дополнительное удаление влаги осуществляется за счет вакуумной зоны. В первой зоне аппаратов осуществляется фильтрование на фильтрующей решетке 2 при давлении 0,005-0,1 МПа, влагосодержание при этом снижается с 900% масс. до 50% масс. Во второй

зоне происходит непосредственно отжим при давлении от 1,0 до 10,0 МПа за счет уменьшения объема межвиткового пространства. Влажность полуфабриката уменьшается до 6-12% масс. нижний предел влажности после аппарата ПО-125 обеспечивается при использовании вакуумной камеры 6.

По выходе из отжимного пресса ПО-125 полуфабрикат измельчается в пороховую крошку в протирачном аппарате и направляется на *вальцевание*.

Вальцевание. Непрерывнодействующие вальцы (рисунок 12.6.3) предназначены для гомогенизации, сушки пороховой массы и окончательной пластификации НЦ.

Процесс осуществляется за счет термомеханического воздействия на вальцуемый материал путем его многократного прохождения через межвалковый зазор.

Пороховая крошка непрерывно подается в середину между вальцами и образует на поверхности рабочего вальца 3 «чулок», который продвигается вдоль этого вальца в обе стороны и продавливается в виде шнуров через отверстия 5 в формирующих кольцах 2. Шнуры срезаются дисковыми ножами 4, в результате получают пороховые таблетки высотой 3-5 мм. Влагосодержание полуфабриката после вальцов составляет 1,5-3,5% масс.

Продвижение материала по рабочему, а не по холостому валку обеспечивается различной формой продольных желобков – рифов на их поверхности – прямоугольной формы на рабочем валке и остроугольных – на холостом. Кроме этого, температура обогрева рабочего вальца примерно на 20 градусов выше, чем холостого.

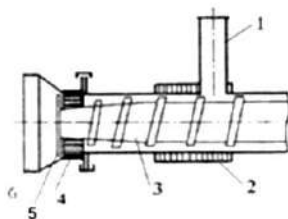


Рис. 12.6.2. Схема отжимного пресса ПО-125:

- 1 – загрузочный бункер;
- 2 – фильтрующая решетка;
- 3 – шнек-винт;
- 4 – фильера;
- 5 – нож;
- 6 – вакуумная камера

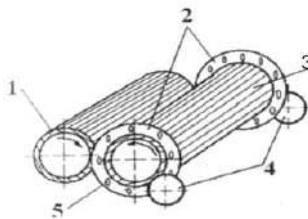


Рис. 12.6.3. Схема непрерывно действующих вальцов:

- 1 – холостой валок с остроугольными рифами;
- 2 – формирующие кольца;
- 3 – рабочий валок с прямоугольными рифами;
- 4 – дисковые ножи;
- 5 – отверстия в формирующих кольцах

Условно делят процесс вальцевания на два периода: в первом протекают все положительные процессы (сушки, гомогенизации, пластификации), во втором – нежелательные процессы деструкции, денитрации, окисления. Поэтому целесообразно проводить процесс в первом периоде, а оставшуюся влагу удалять в сушильных аппаратах. При вальцевании «досуха» возможны вспышки на вальцах, особенно для наполненных композиций.

Величина поперечного размера получаемой таблетки оказывает влияние на характер ее последующей сушки в сушильных аппаратах. Для таблетки цилиндрической формы диаметром 12-14 мм вероятность тормозящего влияния термодиффузии при сушке существенно больше, чем для щелевой таблетки толщиной около 4 мм.

Для использования термодиффузии (направления движения влаги по направлению градиента температур) как при вальцевании,

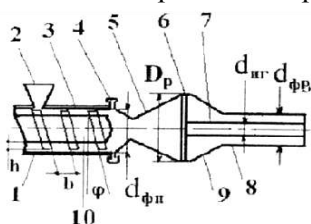


Рис.12.6.4. Схема формирования БП с использованием раструбного пресс-инструмента:

- 1 – корпус пресса;
- 2 – загрузочный бункер;
- 3 – прессующая втулка;
- 4 – клиновой затвор;
- 5 – диффузор; 6 – иглодержатель; 7 – игла; 8 – формующая втулка; 9 – конфузор;
- 10 – винт пресса; b – ширина винта; h – глубина винта; φ – угол наклона винтовой линии; $d_{\varphi п}$ – выходное отверстие формующего пресса; D_p – диаметр раструба; $d_{\varphi в}$ – диаметр формующей втулки; $d_{иг}$ – диаметр иглы

так и в шнековых сушильных аппаратах осуществляют дополнительный обдув материала воздухом (50-80 °С). При этом реализуется осциллирующий режим сушки и термодиффузия не тормозит процесс, а способствует его большей эффективности.

Обдув порохового «чулка» при вальцевании с целью интенсификации сушки особенно актуален в случае ввода на вальцах водорастворимых добавок в состав композиций.

Формование. Задачей фазы *формования* является превращение полуфабриката (вальцованного полотна или пороховых таблеток) в монолитные шашки-заготовки или пороховые трубки, что может быть реализовано только в условиях, обеспечивающих *аутогезионное взаимодействие* частей формируемого материала. Для этого процесс прессования следует проводить при

необходимых величинах давления P , температуры T , времени t и скорости сдвига j , от которых зависит аутогезионная прочность материала.

В отсутствие хотя бы одного из этих параметров или при неоптимальной их величине невозможно получить качественных изделий.

Сдвиг в формующем пресс-инструменте (вытяжка) создается за счет продавливания материала из большего в меньший объем (рисунки 12.6.4 и 12.6.5) путем изменения габаритов формующих втулок или игл, формирующих каналы в изделии.

Для формования ракетных шашек-заготовок применяется конфузурно-диффузорный (раструбный) пресс-инструмент.

На рисунках 12.6.6 и 12.6.7 представлены технологические схемы непрерывной переработки пороховых масс баллиститного типа.

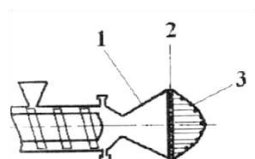


Рис. 12.6.5. Схема формования БП с использованием пресс-инструмента с матричной обоймой:
1 – диффузорный пресс-инструмент;
2 – матричная обойма с формующими втулками;
3 – эпюра скоростей движения формируемых изделий

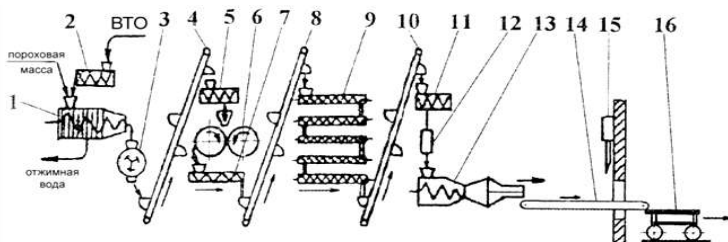


Рис. 12.6.6. Технологическая схема ПО-НВ-С-ШС-34

непрерывной переработки пороховой массы:

- 1 – отжимной пресс ПО-125; 2 – дозатор возвратного брака;
- 3 – протирачный аппарат; 4, 8, 10 – ковшевые элеваторы для транспортировки полуфабриката; 5, 11 – шнековые дозаторы; 6 – вальц-аппарат;
- 7 – шнековый транспортер; 9 – шнековая сушилка;
- 12 – металлоотсекатель;
- 13 – формующий шнек-пресс ШС-34 с раструбным пресс-инструментом;
- 14 – ленточный транспортер; 15 – пневмоож;
- 16 – тележка для приема и транспортировки пороховой шашки

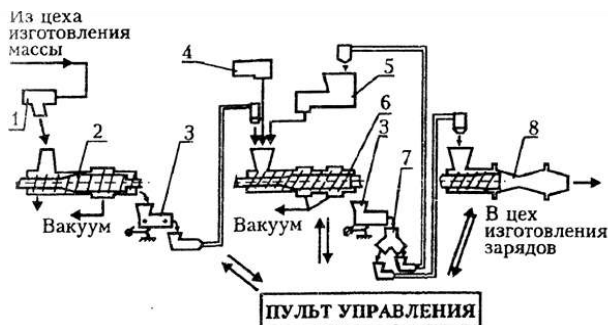


Рис.12.6.7. Технологическая схема ПО-СПА-ПВВ

автоматизированной непрерывной переработки пороховой массы

- 1 – синхронизатор; 2 – отжимной пресс-пластифицирующий ПО-300;
- 3 – устройство контроля производительности; 4 – устройство ввода добавок;
- 5 – устройство хранения и ввода возвратно-технологических отходов;
- 6 – шнек-пресс пластифицирующий СПА; 7 – устройство автоматической загрузки формующего пресса;
- 8 – формующий шнек-пресс ПВВ-300 с пресс-инструментом

Иные способы переработки пороховых масс баллиститного типа.

Изготовление зарядов методом рулонирования (намотки)

Для исключения опасной фазы прессования предложено получать заряды методом намотки вальцованного порохового полотна со склейкой его по слоям.

Такой метод позволяет готовить изделия из баллиститного и смесового порохов, реологические свойства которых варьируют в более широком диапазоне по сравнению с массами, перерабатываемыми методом проходного прессования. Это особенно важно при переработке высокоэнергетических композиций.

В технологической схеме метода намотки отсутствуют закрытые аппараты с большой загрузкой, то есть в этом случае уменьшается опасность производства и облегчается задача пожаротушения.

Зарядам, полученным методом намотки, придаются новые свойства, которые не могут иметь шашки, полученные проходным прессованием. В частности, можно получать многослойные

заряды из порохов различных составов, что позволяет обеспечить запрограммированный закон изменения скорости горения по толщине горящего свода.

Принципиальная схема получения рулонированных зарядов выглядит следующим образом (рисунок 12.6.8). Пороховое полотно 5 толщиной 2 мм при 60-80 °С покрывается клеящей жидкостью с двух сторон с помощью валков 3, 4 и наматывается с помощью специального станка на стальной валик, который соответствует диаметру канала будущего изделия.

Для обеспечения монолитности заряда необходимо подавать клей в угол, образованный убегающим полотном и рулоном, что создает гидравлический затвор. Клей заполняет зазоры, если они не ликвидированы натягом полотна. Полотно прижимается специальным валком к рулону.

Решающее значение имеют два фактора:

- подбор клеящей жидкости, обеспечивающей долговременное скрепление слоев в монолит;
- намотка с определенным натягом для плотной укладки слоев полотна в рулоне, так как позже ликвидировать зазоры между слоями будет невозможно.

Клеящая жидкость должна быть:

- энергетически активной, чтобы не снижать теплотворной способности топлива;
- эффективной, обеспечивающей требуемое качество склеивания при минимальном расходе;
- с оптимальными реологическими характеристиками, так как при низкой вязкости она будет стекать с полотна, а при чрезмерно высокой – будет плохо затекать в зазор между рулоном и полотном. При склеивании требуется

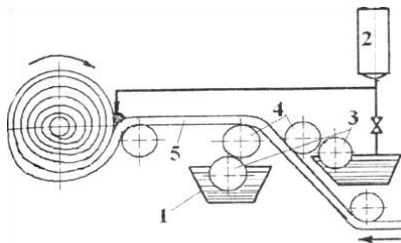


Рис. 12.6.8. Принципиальная схема нанесения клеящей жидкости на полотно:

- 1 – ванна с клеящей жидкостью;
- 2 – резервуар с клеящей жидкостью;
- 3 – валки для захвата жидкости;
- 4 – валки для нанесения жидкости;
- 5 – вальцованное полотно

образовывать гидравлический затвор, препятствующий проникновению воздуха между слоями;

- с оптимальной скоростью набухания в ней порохового полотна (набухание не должно протекать быстро, так как это приводит к излишнему количеству клея в полотне, но глубина набухания должна быть достаточной для образования прочного объемного шва). В качестве клея целесообразно использовать вещества, способные полимеризоваться, клеевой шов по физико-химическим и механическим свойствам должен быть близок к свойствам полотна;
- невзрывоопасной, нетоксичной, нелетучей при температуре полотна 60–80 °С.

В качестве клеющих жидкостей используются смеси НГЦ с активными труднолетучими пластификаторами, флегматизирующими НГЦ. Например, используют смесь НГЦ с триэтиленгликольметакрилатом (бис-метакриловым эфиром триэтиленгликоля, ТГМ-3):

Количество клея $\approx 1\%$ к массе пороха. Полотно набухает при продвижении от ванны с клеем до прижимного вала в течение 10 – 40 с; скорость намотки – от 0,2 до 2,0 м/мин.

После рулонирования шашки не термостатируют (для отверждения клея), так как рулон охлаждается несколько часов и этого времени достаточно для образования прочного шва.

Для полного отверждения достаточно 6 – 8 ч при 50 – 80 °С. При охлаждении происходит усадка растянутого при намотке полотна, что способствует его уплотнению. Длина изделий, полученных методом намотки, ограничена шириной полотна (до 1,2 м), но изделия можно склеивать.

Заряды не уступают по всем показателям прессованным; имеют по сравнению с ними ряд преимуществ, отмеченных выше. Кроме того, характеризуются большей термостабильностью из-за отсутствия длительного пребывания пороха при высокой температуре, как это имеет место во время нахождения его в раструбном пресс-инструменте.

Изготовление зарядов методом штамповки

В промышленности полимеров широко применяются методы переработки листовых и пленочных материалов в готовые изделия, заключающиеся в следующем.

При термоформовании: плоские заготовки из термопластичных материалов нагреваются до температуры стеклования, затем закрепляются по контуру в зажимном устройстве и устанавливаются над формующим инструментом. Оформление заготовки в изделие происходит под действием разности давлений над свободной поверхностью заготовки и в полости, образованной заготовкой и оформляющей поверхностью формующего инструмента.

При холодном формовании: листовая заготовка, при комнатной температуре или подогретая до температуры на 20 – 40 °С ниже температуры стеклования, закрепляется подвижно по контуру в зажимном устройстве над матрицей, а затем формируется путем приложения механического давления специальным пуансоном. В этом случае формование осуществляется в режиме вынужденной эластичности.

Остающиеся неотрелаксировавшие напряжения существенно изменяют геометрические размеры отформованного изделия при его нагреве выше температуры стеклования, причем в случае холодного формования – в большей степени, что ограничивает температурный диапазон использования таких изделий.

Нагрев заготовок может осуществляться различными способами:

- конвективным;
- теплорадиационным;
- контактным;
- смешанным (сочетающим конвективный и теплорадиационный).

Способ формования, в котором усилие, необходимое для оформления изделия, создается механически, с помощью специального толкателя, называется *штамповкой*. При этом возможны следующие виды формования:

- вытяжка на пуансоне;
- механическое формование инструментом с сопряженными матрицей и пуансоном;
- объемное механическое формование и другие.

Формование листовых материалов подразделяют: на негативное, позитивное, свободное, негативно-позитивное. Негативное формование (формование в матрице) обеспечивает получение

ние изделий, наружная поверхность которых воспроизводит форму внутренней поверхности матрицы. При позитивном формовании (формовании на пуансоне) внутренняя поверхность формуемого изделия повторяет форму внешней поверхности пуансона. Негативно-позитивное формование сочетает элементы формования как в матрице, так и на пуансоне. Возможны и другие смешанные варианты.

Методом штамповки можно изготавливать:

- а) *из баллиститных порохов* – тонкосводные изделия из от- вальцованного на гладких вальцах порохового полотна, а также не требующие дополнительной механической обра- ботки изделия сложной формы из предварительно полу- ченных экструзией заготовок;
- б) *из полотна на основе целлюлозы с добавками* – различные элементы сгорающих гильз.

Изготовление зарядов методом фильтрации (насыщения)

Для изготовления крупногабаритных ракетных зарядов сложной формы из двухосновных топлив может использоваться технология метода фильтрации, исключающая пожаро- и взры- воопасные операции вальцевания и прессования.

В камеру (рисунок 12.6.9) помещается пороховой полуфабрикат, изготовленный по- одной из двух технологий:

– по пироксилино- вой технологии в виде бес- канальных цилиндричес- ких изделий диаметром и длиной около 1мм на ос- нове нитроцеллюлозы. Та- кой полуфабрикат содер- жит твердые добавки, ста- билизаторы химической стойкости, инертные пла- стификаторы (например, дибутилфталат). Спирто- эфирный пластификатор удаляется из полуфабри- ката сушкой;

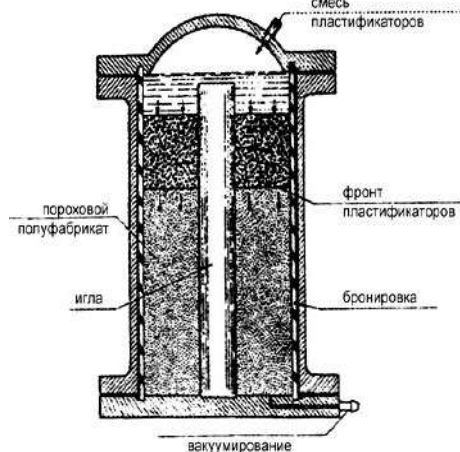


Рис. 12.6.9. Схема изготовления зарядов методом фильтрации

– по технологии сферических порохов в виде гранул со средним диаметром 0,25 мм на основе частично пластифицированной нитроцеллюлозы. Гранулы могут содержать перхлорат аммония, гексоген, нитроглицерин и триацетин.

Форма частиц полуфабриката и их укладка должны обеспечивать минимальное гидравлическое сопротивление при их пропитывании пластификаторами. Камера имеет форму будущего заряда, на ее внутренней боковой поверхности и, в случае необходимости, на дне камеры закрепляются листы толщиной 3-12 мм из ацетилцеллюлозы или этилцеллюлозы, которые выполняют функцию бронирования будущего заряда. Камера заполняется полуфабрикатом примерно на 2/3 объема и затем вакуумируется для удаления воздуха и паров остаточных растворителей.

Пространство между частичками полуфабриката затем медленно заполняется смесью пластификаторов, в которой могут содержаться нитроглицерин, диэтиленгликольдинитрат, другие сложные эфиры, централит. Заполнение может осуществляться сверху, снизу или через иглу, расположенную в центре (в этом случае она должна иметь соответствующие отверстия).

Удаление воздуха из продвигающегося фронта пластификаторов осуществляется вакуумированием.

Заполненная камера герметизируется, иногда в ней создается избыточное давление, затем помещается в термостат (обычно при 60 °С) для отверждения за счет диффузии пластификаторов, набухания и частичного растворения гранул полуфабриката. Процесс контролируется рентгеновским методом. Достоинством метода является возможность изготовления крупногабаритных зарядов (до 4 т), недостатком – большая длительность процесса. Отверждение, например, может продолжаться в течение нескольких суток.

Применение баллиститных порохов в народном хозяйстве

Баллиститные пороха можно использовать в народном хозяйстве как источник энергии в трех режимах: горения, детонации и газификации.

В режиме горения – это заряды для целого класса ракет мирного назначения, фейерверков, МГД-генераторов и др.

В режиме детонации – это промышленные ВВ, синтез алмазов, резка металлов и др.

В режиме газификации – это различного типа газогенераторы, аккумуляторы давления и др.

Наиболее перспективными направлениями использования порохов являются следующие:

- применение для космических целей;
- для добычи нефти, горных разработок, земляных работ;
- для борьбы с градом, грозами и дождем и водообеспечения засушливых районов, а также в качестве зарядов для метеорологических и геофизических ракет;
- использование твердотопливных МГД-установок для прогноза землетрясений, поиска полезных ископаемых;
- для импульсной обработки металлов, резки сложных и громоздких металлоконструкций (например, устаревших судов), сварки разнотипных металлов (например, медных поясков к снарядам);
- для синтеза алмазов, корундов, нитрида бора и других сверхтвердых металлов;
- применение порохов в качестве промышленных ВВ.

Применение баллиститных порохов в качестве промышленных взрывчатых веществ

Одним из перспективных направлений использования порохов для мирных целей является их применение в качестве промышленных ВВ. В основном для этих целей используются пороха с истекшим сроком гарантийного хранения и пороха, снятые с вооружения.

По уровню энергетических характеристик, водостойкости и плотности пороха превосходят промышленные ВВ, но по чувствительности к механическим воздействиям и стоимости уступают им. Снижение чувствительности достигается путем введения в порох специальных флегматизирующих добавок. Стоимость снижается за счет использования устаревших порохов. Для изготовления зарядов пороха необходимо измельчить. Эта операция трудоемка и требует специального оборудования. Предложен ряд методов измельчения, из которых нашли применение следующие:

- разрезание шашек на небольшие кусочки с помощью специальных резательных станков и ножей;

- разрезание шашек на токарных станках с получением пороховой стружки.
- Достаточно перспективным является использование баллиститных порохов в горнодобывающей промышленности как в виде индивидуальных, так и в виде комбинированных зарядов:
- гранулированных ВВ, в качестве которых могут быть использованы пластинчатые минометные пороха, артиллерийские трубки, разрезанные на элементы длиной 5-10 мм, пороховые таблетки после вальцов и таблетизирующего пресса;
- гранулированных ВВ, полученных переработкой на вальцах смеси измельченного устаревшего пороха и селитры (содержат 40-70% аммиачной селитры);
- литьевых ВВ, смешиваемых непосредственно перед заливкой в скважину из расплава аммиачной селитры (40-70%), дизельного топлива и гранулированного пороха (20-30%);
- ВВ, состоящих из ракетных или артиллерийских зарядов, загружаемых в скважины и заливаемых затем штатным ВВ.

Все вышеперечисленные ВВ, созданные на основе устаревших порохов баллиститного типа для горнодобывающей промышленности, могут успешно конкурировать со штатными ПВВ (тротилом, гексогеном, динамитом и др.).

На основе баллистных порохов разработан новый класс водостойких промышленных ВВ: акванитрат, гранипоры, гелпоры, дибазит.

Интенсификация процессов добычи нефти и газа

В нефтеперерабатывающей промышленности важным вопросом является повышение или восстановление производительности скважин, у многих из которых со временем уменьшается выработка. Это происходит за счет забивки каналов и трещин в пластах различными отложениями, что уменьшает проницаемость пластов коллекторов, вызывает снижение пластового давления в залежи. Одним из достаточно эффективных путей пре-

одоления этого явления и интенсификации добычи нефти и газов является повышение проницаемости прискважинной зоны за счет применения специальных пороховых бескорпусных скважинных генераторов давления (ПГДБК), создающих «искусственную трещиноватость» в пласте.

При горении порохового заряда, опущенного в скважину, образующиеся продукты сгорания создают в скважине давление, равное или превышающее горное. Это давление вызывает разрыв пласта и образование остаточных трещин, а также термогазохимическое воздействие на пласт, позволяющее растворить парафиновые, асфальтосмолистые и другие конденсированные вещества.

В зависимости от типа скважин применяются генераторы давления типов ПГДБК-100, ПГДБК-150 и ПГДБК-200, которые создают необходимое для разрыва пласта давление с глубины не менее 500 м из-за конструктивных особенностей зарядов, связанных с относительно малой площадью поверхности горения и большим временем работы соответственно.

ПГДБК состоит из камеры сгорания с пороховыми зарядами, узла воспламенения, кабельной головки с электрозапалом, сопловых переходников и муфт с боковыми продольными окнами для выхода пороховых газов. Генератор используется многократно, поэтому его детали изготовляют из высокопрочных сталей (рисунок 12.6.10).

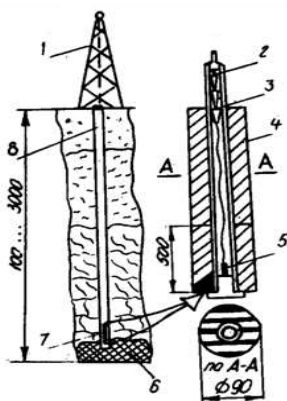


Рис. 12.6.10. Схема скважины и заряда к бескорпусному генератору давления ПГДБК-100 МР:

- 1 — буровая вышка;
- 2 — пиропатрон; 3 — узел воспламенения;
- 4 — пороховая шашка;
- 5 — воспламенительный заряд; 6 — нефтяной пласт;
- 7 — пороховой заряд;
- 8 — скважина с жидкостью (вода, растворы кислот)

Генератор монтируется на опорных трубах из алюминиевого сплава и опускается в скважину на картонажном кабеле, по которому подается электрический ток на пиропатрон. От огня срабатывают пусковые воспламенители, помещенные внутри

опорной алюминиевой трубки, установленной в канале заряда, происходят нагрев ее до температуры вспышки топлива и воспламенение заряда по поверхности канала.

К нижней части генератора присоединяют кумулятивный перфоратор однократного действия. Он срабатывает одновременно с воспламенением пороховых зарядов генератора давления и образует в стенке скважины каналы, через которые в пласт «задавливают» газожидкостную смесь.

Для интенсификации добычи нефти из неглубоких скважин (до 100 м) указанные генераторы оказались малоэффективны. Была разработана специальная конструкция генератора давления типа ПГДБК-100 МР с многощелевым зарядом. Его особенностью является применение новой конструкции порохового заряда, имеющего развитую начальную поверхность горения и малую величину свода, а также обеспечивающего максимальную степень заполнения порохом сечения скважин. Заряд изготовляется из баллиститного пороха типа РСИ-60 или РСИ-12М. Он представляет собой цилиндрический моноблок с тонкосводными наружной и внутренней обечайками, в полости которых расположены тонкосводные продольные параллельные пластины и перпендикулярные относительно пластин перемычки. В состав генератора могут входить от двух до шести таких шашек, установленных одна на другую.

Применение порохов в МГД-генераторах

МГД-генераторы – это силовые установки преобразования тепловой энергии в электрическую.

Твердотопливный МГД-генератор состоит из генератора плазмы и магнитной системы, через которую в МГД-канал направляется поток горячих газов, образующихся при сгорании порохового плазмообразующего топлива.

Генератор плазмы состоит из стеклопластикового корпуса, переднего и заднего днищ с термопокрытием, соплового аппарата и системы крепления заряда. Пороховой заряд и воспламенитель для него вставляются в корпус генератора.

В пороховом МГД-генераторе используется топливо ракетного типа, отличающееся от обычного ракетного топлива наличием в его составе специальных легкоионизирующихся добавок в виде солей калия или цезия.

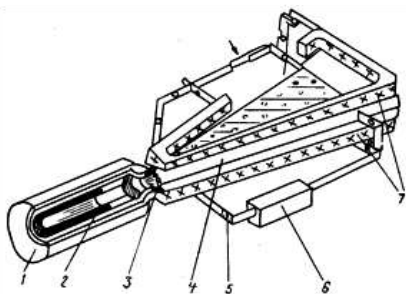


Рис. 12.6.11. Принципиальная схема МГД-генератора.

- 1 – газогенератор плазмы; 2 – заряд
твердого плазменного топлива;
- 3 – МГД-канал; 4 – поток плазмы;
- 5 – коммутатор; 6 – нагрузка;
- 7 – магнитная система

В МГД-генераторах (рис. 12.6.11) продукты сгорания плазменных топлив из генератора плазмы (камеры сгорания) через сопло поступают в канал, расположенный между полюсами магнита (блок преобразования энергии). В результате взаимодействия магнитного поля с движущейся плазмой на электродах, расположенных в стенках канала, наводится электродвижущая сила, т.е. производится съем энергии от высокоскоростного

потока плазмы (часть кинетической энергии струи плазмы превращается в электрическую). Поток плазмы разгоняется за счет тепловой энергии, поэтому фактически происходит преобразование тепловой энергии в электрическую.

Передвижные МГД-установки типа «Памир», смонтированные на автотранспортных средствах высокой проходимости, использовались при поиске месторождений нефти и газа, для зондирования земной коры с целью прогнозирования землетрясений. Помимо геофизических исследований, пороховые МГД-генераторы можно использовать в качестве мощных автономных источников электроснабжения наземного, морского и воздушно-космического базирования. Они также могут служить источником энергии кратковременного аварийного энергообеспечения для наиболее опасных и ответственных производств и транспортных систем.

Фейерверочные изделия на основе баллиститного пороха

Все фейерверочные изделия до недавнего времени изготавливались на основе различных пиротехнических составов. Однако в последние годы многие фейерверочные изделия, особенно высотные и парковые, стали изготавливаться на основе специальных цветопламенных составов баллиститных порохов. Цвет пла-

мени обеспечивается вводом специальных цветопламенных добавок. В отличие от фейерверочных составов пиротехнических они в 2 раза дешевле, при горении выделяют меньшее количество конденсированной фазы, что способствует получению более насыщенных и ярких цветов. Возможно изготовление многослойных элементов, позволяющих изменять цвет в процессе горения и получать оригинальные зрелищные эффекты.

Пороховые аккумуляторы давления

Пороховые аккумуляторы давления (ПАД) – твердотопливные энергетические устройства, служащие для преобразования химической энергии твердого топлива в энергию сжатого газа.

Типовая конструкция ПАД включает корпус, состоящий из высокопрочной оболочки, днища, соплового выпускного устройства и опорных элементов для заряда, сам твердотопливный заряд, воспламенитель и средства инициирования запуска.

ПАД по сравнению с системами сжатия холодного газа имеет ряд существенных преимуществ:

- компактность;
- быстроедействие;
- меньшие массово-габаритные характеристики;
- хорошие эксплуатационные свойства при различных атмосферных воздействиях;
- высокая надежность работы.

Они нашли широкое применение в различных пневмодвигательных системах гражданского и специального назначения. Например, выброс ракетных сигналов из пусковых шахт, надув различных емкостей, быстрое открытие и закрытие крышек, люков, затворов, надув нефтяных скважин, экстренное

12.7. Смесевые ракетные твердые топлива (СРТТ)

Одной из наиболее молодых, быстроразвивающихся и мощных составляющих энергетических конденсированных систем (ЭКС) является смесевое ракетное твердое топливо (СРТТ).

СРТТ – многокомпонентная гетерогенная грубодисперсная высоконаполненная горючая система, состоящая из окислителя,

связующего-горючего и специальных добавок (энергетических, технологических и эксплуатационных) и получаемая путем механического смешения компонентов с последующим превращением в моноблок, способный к закономерному горению.

Родоначальником СРТТ был дымный порох (ДП). Китайцы первыми начали применять его в качестве твердого топлива для ракет. Ракета в качестве стабилизатора имела шесть длиной 2,5 м. В качестве оболочки-корпуса применили бамбуковые трубки. Индусы в качестве корпуса-оболочки уже использовали железный корпус. В 1799 г. индусы в боевых действиях применяли ракеты против англичан при обороне г. Серингапатама. В Европе первые ракеты также появились с изобретением пороха. Англичане освоили технологию изготовления ракет на дымном порохе в 1804 г. Дальность полета ракет составляла 2,5 км. Ракеты имели железный корпус, а с целью увеличения площади горения заряд имел канал. На вооружение они были приняты в 1806 г.

Ракеты на ДП утратили свое значение по двум причинам:

- вследствие неудовлетворительного значения энергетических характеристик пороха;
- вследствие малой точности ракет.

Появление нарезной артиллерии, позволившей значительно повысить точность попадания, окончательно свело на нет интерес к ДП.

В период второй мировой войны в связи с тем, что баллистические пороха были дефицитными, а некоторые их свойства не позволяли использовать эти пороха в качестве источника энергии ракет, усилия научных работников многих стран были направлены на разработку механически прочных СРТТ.

В 1942 г. в Артиллерийской академии им. Ф.Э. Дзержинского были разработаны литьевые составы СРТТ на основе аммонийной селитры и органических горюче-связующих веществ типа поливинилацетата, а в 1946 г. А.А. Шмидт впервые обосновал возможность получения твердых топлив на базе полимеризующихся веществ.

Первые американские СРТТ были получены в лаборатории Калифорнийского технологического института.

В их состав входили:

перхлорат калия или нитрат аммония – 75%;

битум	– 18%;
нефтяное масло	– 7%.

В дальнейшем с целью повышения энергетики в качестве окислителя стали использовать перхлорат аммония (ПХА) и металлический алюминий, а для улучшения физико-механических характеристик топлива были применены каучукоподобные горюче-связующие вещества. Так, на основе тиокола (полисульфидный каучук) и ПХА были разработаны СРТТ для оперативно-тактической ракеты «Серджент» массой около 4 тонн и дальностью полета до 150 км. Затем на основе полиуретана и ПХА было создано топливо для оперативной ракеты «Першинг» с дальностью полета до 700 км, а также стратегической ракеты «Поларис» массой около 13 тонн и дальностью полета до 4000 км. В дальнейшем на основе ПХА и сополимера полибутадиена с акриловой кислотой было разработано топливо, использованное для изготовления зарядов к межконтинентальной ракете «Минитмен» с дальностью полета до 10000 км.

Начиная с 1961 г. усилия исследователей были направлены на повышение удельного импульса СРТТ, увеличение уровня физико-механических характеристик и стабилизацию процесса горения.

С.П. Королев создал первую твердотопливную ракету РТ-1 на баллиститном порохе с дальностью полета 2500 км при стартовой массе 34 тонны, используя вкладные заряды диаметром 800 мм. Только перейдя на СРТТ, он смог создать вторую твердотопливную ракету РТ-2 (8К-98), имеющую дальность полета уже 9500 км при стартовой массе 51 тонна. Первый пуск ее состоялся 4 ноября 1966 г., а на вооружение она была принята в 1968 году.

Заряд твердого ракетного топлива – источник химической энергии и один из основных конструктивных элементов твердотопливной энергетической установки (ракетный двигатель, газогенератор, аккумулятор давления, бортовой источник мощности)

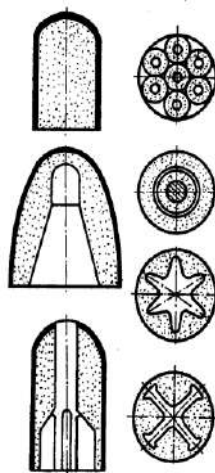


Рис. 12.7.1.
Формы вкладных зарядов

определенной формы и размера, размещенный в камере сгорания. Твердотопливные заряды подразделяются на *вкладные* (смотри рисунок 12.7.1) и *скрепленные с корпусом*. Вкладные заряды после изготовления помещаются в корпус двигателя и закрепляются различными способами в зависимости от особенностей конструкции. Вкладной заряд может быть выполнен в форме моноблока или состоять из нескольких шашек. Поверхность вкладного заряда, не предназначенная для горения, может быть флегматизирована путем нанесения бронирующего покрытия. Форма канала многошашечного заряда, как правило, цилиндрическая. Моноблочный заряд может быть бесканальным или иметь центральный канал в форме цилиндра, многолучевой «звезды» и др.

Прочно скрепленный с корпусом заряд изготавливается заливкой топливной массы непосредственно в камеру сгорания. Скрепление заряда с корпусом осуществляется с помощью спе-

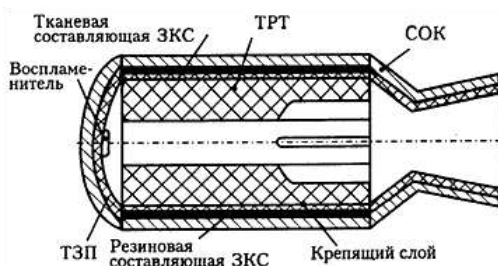


Рис. 12.7.2. Схема крепления заряда с корпусом с помощью защитно-крепящих слоев

циальных защитно-крепящих (клеевых) слоев (смотри рисунок 12.7.2). Здесь: ТРТ – твердое ракетное топливо, ТЗП – теплозащитное покрытие, ЗКС – защитно-крепящий слой, СОК – сопловой блок.

Размеры и конструктивная форма заряда выбираются из условия обеспечения требуемого значения секундного расхода топлива, временных и тяговых характеристик, нагрузок, температурных режимов эксплуатации и применения. Требуемая зависимость текущего значения поверхности горения от величины сгоревшего свода обеспечивается формой канала (цилиндрический, звездообразный, щелевой, цилиндро-конический и др.), а также введением специальных компенсаторов горения в виде проточек частичного или полного открытия торцов и др.

Совершенство заряда в значительной степени определяется коэффициентом объемного заполнения камеры сгорания, минимизацией отношения текущего значения поверхности горения к

среднеинтегральной величине, технологичностью изготовления, стойкостью к воздействию внешних факторов. Массовые параметры зарядов изменяются в широких пределах: от долей грамма до нескольких сотен тонн.

Применение СРТТ не ограничивается вооруженными силами. Они широко стали применяться для освоения космоса и в народном хозяйстве.

Использование СРТТ в мирных целях. Ракетные двигатели на твердом топливе (РДТТ) находят широкое применение в мирных целях в народном хозяйстве как вспомогательные двигатели для решения самых разнообразных задач в ракетно-космической технике.

РДТТ наиболее часто применяются в системе аварийного спасения космонавтов и летчиков, для торможения и ускорения космического аппарата, отделения ступеней ракеты-носителя, сброса полезного груза, стабилизации и коррекции траектории космического аппарата (КА), коррекции его орбиты, посадки КА на планеты, старта ракет-носителей и возвращаемых КА в системах «Шаттл», в качестве двигателей метеорологических ракет, противораковых и противоловинных, служащих для подъема аппаратуры в верхние слои атмосферы.

Преимуществами РДТТ, обеспечивающими их широкое применение в ракетно-космических аппаратах, являются высокая воспроизводимость параметров, в том числе точность выполнения требований по полному импульсу тяги, высокий коэффициент массового совершенства, длительные гарантийные сроки применения и относительная безопасность при хранении и эксплуатации.

Для отделения ступеней ракеты применяются малогабаритные РДТТ самых разнообразных конструкций, тип которых определяется выполняемой задачей. Заряд из СРТТ, вариант снаряжения вкладной или жесткоскрепленный, представлен на рисунке 12.7.3.

Тормозные двигатели применяются для торможения при спуске самых разнообразных космических аппаратов. Для этих целей в основном применяются РДТТ сферического типа. Коррекция орбиты космического аппарата необходима для обеспечения его межорбитальных переходов и выполнения различных

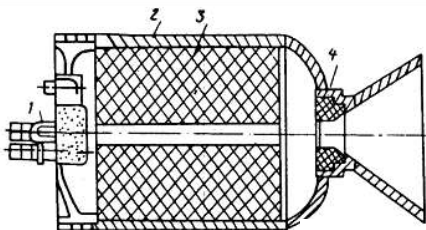


Рис. 12.7.3. Малогабаритный РДТТ:

- 1 – воспламенитель;
- 2 – обечайка камеры;
- 3 – заряд СРТТ; 4 – сопловой блок

маневров на орбите. К двигателям такого типа относятся апогейные и пирогейные РДТТ, обеспечивающие переход КА с одной орбиты на другую.

Особое значение при конструировании малогабаритных РДТТ уделяется выбору топлива. Наиболее полно предъявляемым требованиям удовлетворяют

СРТТ, в которых в качестве связующего-горючего применяются полиуретаны или углеводородные каучуки, а в качестве высокопроводных добавок – алюминий. Термодинамические характеристики СРТТ могут быть повышены применением как более мощных окислителей, так и гидридов металлов, например, алюминия.

Серьезным недостатком СРТТ на основе ПХА является их токсичность, т.к. при его сгорании выделяется большое количество токсичного хлора и хлористого водорода. Поэтому, чтобы облегчить использование СРТТ в мирных целях, ведутся большие работы по замене ПХА на экологически чистые окислители.

В США разработано дешевое и экологически чистое СРТТ для двигателей крупных космических ускорителей, в котором в качестве основных компонентов используются нитрат аммония, гексоген, октоген и связующее на основе полиглицерида, пластифицированного нитроэфирами.

В ФГУП «Союз» создано экологически чистое СРТТ «Центр», неблагоприятные свойства которого, в частности, фазовая нестабильность аммиачной селитры, устранены за счет ввода в кристаллы модифицирующей добавки. Однако применение аммиачной селитры вместо ПХА заметно снижает энергетику СРТТ, ограничивает его использование в изделиях, где значение единичного импульса играет решающую роль. Кроме того, применение нитрата аммония ограничивается его повышенной гигроскопичностью.

Разработанные экологически чистые топлива находят применение в качестве зарядов для метеорологических ракет, в га-

зодинамических буровых аппаратах, пороховых аккумуляторах давления.

В настоящее время все большее число ракет-носителей, применяемых для запуска различного типа спутников, используют в качестве ускорителей РДТТ.

Эффективным направлением использования СРТТ является изготовление на их основе стартовых ускорителей для мощных ракет-носителей и космических кораблей, выводящих на орбиту различные КА. Ускорители имеют очень большую массу (от 150 до 400 тонн), их изготовление обеспечивает загрузку заводов по производству СРТТ в мирное время. Обычно два таких ускорителя закрепляются по бокам основного корпуса ракеты и обеспечивают ее подъем, а после выработки топлива отделяются от ракеты с помощью специальных РДТТ сброса и падают на землю.

Двигатели системы аварийного спасения космонавтов

Все ракеты-носители, служащие для вывода на орбиту космических объектов с космонавтами на борту, снабжаются системами аварийного спасения людей в момент запуска и активного полета.

Основой этой системы является РДТТ специальной конструкции, использующей твердые ракетные топлива баллиститного и смесового типа. Назначение установки в случае отказа ракеты, еще не израсходовавшей огромной массы топлива, — мгновенно увести космонавтов от очага неизбежного пожара и взрыва на расстояние, с которого возможен спуск на парашюте в безопасное место.

Для интенсификации добычи нефти стал широко применяться метод торпедирования скважин специальными зарядами. Пороховые газы создают каналы и трещины в горной породе, способствуя притоку нефти. Но используемые для этих целей пороха баллиститного типа имеют определенные ограничения: например, могут использоваться только в тех скважинах, где температура не превышает 100 °С (т.е., до глубины 3 км). Разработанные составы на основе ПХА и неактивных углеводородных связующих устраняют этот недостаток. Они сохраняют работоспособность после их выдержки при температуре 150 °С в течение 6 часов и могут 10 лет храниться при температуре 50 °С. Кри-

тическая температура при диаметре шашки 150 – 200 мм составляет 170 – 200 °С. Выделяющаяся при горении этого топлива соляная кислота, попадая в пласт и реагируя с породой, может способствовать интенсивному развитию трещин.

Нефтяная скважина со временем угасает из-за закупорки пор нефтяного пласта выносимыми нефтью твердыми частицами, углеродами парафинового ряда и смолистыми веществами. Существовал метод воздействия на нефтеносный пласт давлением воды, но это дорого. Если же в заполненной жидкостью скважине в зоне нефтяного пласта создать при сжигании ТТ кратковременно давление выше давления горных пород, то удастся не только прочистить закупоренные поры, но и создать новые. Надо лишь очень быстро сжечь ТТ, воспользовавшись инерционностью столба жидкости над ним.

Для увеличения дебита скважины применяют гидрореагирующие составы при термохимической обработке.

СРТТ – источник аэрозолей. Одним из перспективных методов тушения пожаров в помещениях для хранения спирта, керосина, ацетона, продуктов в магазинах, винных погребах, в отсеках кораблей является *аэрозольный*: мгновенное заполнение помещения аэрозольной средой, почти не содержащей кислорода, в результате чего и прекращается горение.

Были разработаны новые типы порохов – источников аэрозолей, специально предназначенных для системы пожаротушения и предотвращения взрыва газовоздушных смесей. Этот новый класс порохов получил название ПАС (пороховые, аэрозольные, смесевые).

Разработано несколько составов (например, ПАС-8, ПАС-11), в которые входят в качестве основного компонента нитраты К, Na и углекислые К и Na, NaCl, KCl, K₂Cr₂O₇, перхлораты К, Na, NH₄, а в качестве связующего – нитроцеллюлоза, каучуки, полиэфирные, эпоксидные или резольные смолы. Температура горения их колеблется в пределах 910-1495К, массовая доля твердой фазы 13-39%

Твердое топливо как источник газа помимо РДТТ может применяться и в других областях техники: для вращения турбины, приведения в действие пневмосистем, заполнения эластичных оболочек и т.д. Но их широкому применению препятствует

высокая температура сгорания. Наиболее низкокалорийные твердые топлива дают газ с температурой 1400-1500K, тогда как традиционные для техники материалы (металл, пластик, резина) выдерживают температуру 300-400K. Следовательно, нужно снижать температуру продуктов горения топлива.

Достоинства таких твердых топлив еще и в том, что в качестве газообразных продуктов сгорания можно получить индивидуальные газы, например, N_2 , O_2 , H_2 с чистотой 98,0-99,0%. Область применения таких устройств весьма широка: средства спасения человека на земле и воде, аварийные пневмосистемы, средства пламеподавления и пожаротушения, грузоподъемные устройства и устройства вытеснения и даже медицинская помощь.

Твердые топлива можно использовать в качестве химического реактора для синтеза различных веществ. Например, если в качестве окислителя взять смесь нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$ с нитратами кобальта, хрома, железа, получим смешанный оксид Al_xO_y синего, зеленого и красного цвета – светостойкий пигмент для красок.

Если взять смешанные нитраты циркония и иттрия, получим основу жаростойкой керамики – стабилизированный диоксид циркония. Используя смешанные нитраты бария, меди и иттрия, получают сверхпроводящую керамику

Гидрореагирующие составы применяют для наддува понтонов при подъеме затонувших объектов. Основными характеристиками гидрореагирующих составов являются количество тепла, выделяющегося при сгорании зарядов при взаимодействии с водой, количество воды, необходимое для сгорания одного состава и газопроизводительность.

12.8. Состав СРТТ и назначение компонентов

СРТТ – это многокомпонентная композиция, каждый компонент которой выполняет конкретную и важную роль независимо от его содержания в рецептуре.

Окислители. Роль окислителя в СРТТ многофункциональна, но прежде всего он является поставщиком активного (свободного) окисляющего агента (O_2 , F_2).

Таблица 12.8.1

Физико-химические свойства солей и нитросоединений органических веществ

Наименование окислителя	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С	Объем газов, выделяемых при разложении 1 кг вещества, м ³	Количество свободного кислорода, %	Физическая стабильность и химическая стойкость
1	2	3	4	5	6	7	8
Нитрат лития	LiNO ₃	69,0	2,38	252	0,568	58,0	очень гигроскопичен
Нитрат натрия	NaNO ₃	85,0	2,20	308	0,439	47,1	гигроскопичен
Нитрат калия	KNO ₃	101,0	2,11	336	0,386	39,6	малогигроскопичен
Нитрат аммония	NH ₄ NO ₃	80,0	1,72	169	0,980	20,0	гигроскопичен
Нитрат бария	Ba(NO ₃) ₂	261,0	3,20	592	0,138	30,6	малогигроскопичен
Перхлорат итрония	NO ₂ ClO ₄	145,5	2,25	180 p	0,616	66,2	очень гигроскопичен, малостоек
Перхлорат нитрозила	NOClO ₄	129,5	2,17	50 p	0,605	61,8	сильно гигроскопичен, нестойк
Гидразин дихлорат	N ₂ H ₄ (ClO ₄) ₂	232,0	2,02	176	0,774	35,8	сильно гигроскопичен, высокая чувствительность к механ. возд. несовместим с комп. СРТГ
Перхлорат лития	LiClO ₄	106,4	2,43	236	0,422	60,2	гигроскопичен
Перхлорат натрия	NaClO ₄	122,5	2,02	482	0,365	52,3	гигроскопичен

1	2	3	4	5	6	7	8
Перхлорат калия	KClO ₄	139,0	2,52	610	0,322	46,2	не гигроскопичен
Перхлорат аммония	NH ₄ ClO ₄	117,5	1,95	150 p	0,790	34,0	малогигроскопичен
Перхлорат бария	Ba(ClO ₄) ₂	336,4	2,34	505	0,270	38,0	малогигроскопичен
Гексонитрозтан	C ₂ (NO ₂) ₆	304,0	1,86	55 p	0,516	53,3	нелетуч, нестойк, склонен к тепловому самовоспла-менению
Октоген	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈		1,92	278,5– 280,0			
Гексоген	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	-	1,82	204,5– 205,0			

Примечание – p – начало реакции разложения

Кроме того, окислитель оказывает огромное влияние на плотность и объем газообразных продуктов горения топлива, так как вводится в состав до 70,0-72,0% и определяет токсичность продуктов горения.

Роль окислителя могут выполнять соли азотной кислоты (нитраты), соли хлорной кислоты (перхлораты) и нитросоединения органических веществ. При их разложении выделяется определенное количество активного окисляющего агента.

В таблице 12.8.1 приведены некоторые свойства солей и нитросоединений органических веществ, которые могут выполнять функцию окислителя СРТТ.

По комплексу характеристик в качестве окислителя СРТТ нашел широкое применение перхлорат аммония, хотя и выделяет при разложении небольшое количество свободного кислорода (34%).

Перхлорат калия нашел применение в плазмообразующих составах. Остальные компоненты, представленные в таблице, применения в составах СРТТ не нашли, так как гигроскопичны. В последнее время в составах СРТТ широко применяются гексоген, октоген, а также АДНА

В производстве СРТТ используется перхлорат аммония с округлой формой частиц с целью снижения вязкости топливных масс и повышения уровня физико-механических характеристик топлива.

Связующие-горючие. Связующее-горючее в составе СРТТ выполняет следующие функции:

- обеспечивает определенный уровень реологических характеристик топливной массы в сочетании с окислителем и энергетической добавкой;
- связывает в единое целое компоненты топлива, придавая заряду необходимый уровень физико-механических характеристик;
- является дополнительным источником тепловой энергии и газообразных продуктов горения топлива.

Количество горюче-связующего вещества в составе СРТТ определяется, прежде всего, содержанием активного окисляющего агента. Чем больше активного кислорода в окислителе, тем больше можно взять связующего-горючего для обеспечения сте-

хиометрического соотношения компонентов. Если связующее-горючее в своем составе содержит активные группы $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{F}_2$ и др., то его количество для получения стехиометрического соотношения может достигнуть 30% масс. и есть возможность получить топливную массу с низкой вязкостью. Чтобы обеспечить однородность состава топлива, устойчивость ее структуры и высокие физико-механические характеристики топлива, количество связующего должно быть не менее 10% масс. Кроме того, количество связующего-горючего оказывает большое влияние на реологические свойства топливной массы и определяет способность ее переработки.

Связующее-горючее может представлять собой смесь горючего со связующим (металл+смола) или соединением, обладающим одновременно свойствами горючего и связующего (битумы, каучуки). низкомолекулярные горюче-связующие как компоненты СРТТ малопригодны. Практический интерес в качестве связующих-горючих СРТТ представляют высокомолекулярные соединения

Основные представители связующих-горючих. Одним из первых каучуков, нашедших применение в качестве связующего-горючего СРТТ, был полисульфидный каучук – тиокол. Он является продуктом взаимодействия дихлордиэтиленформала с тетрасульфидами щелочных металлов. Отличительный признак тиокола – наличие меркаптановых групп $-\text{SH}$.

В производстве СРТТ нашли применение тиоколы марок НВТ-1 и Т-2.

Основные характеристики тиоколов НВТ-1 и Т-2 представлены в таблице 12.8.2

Таблица 12.8.2

Основные характеристики тиоколов НВТ-1 и Т-2

Основные показатели	Марки тиокола	
	НВТ-1	Т-2
Вязкость при 25 °С, Па·с	7,5-11,0	7,5-10,0
Молекулярная масса	1200	1700-2300
Плотность d^{20} , г/см ³	1,29	1,22
Содержание серы, %	39,5-40,5	25,5-26,0
Температура стеклования вулканизата, °С	минус 53 – минус 57	минус 55 – минус 57

Полиуретаны, особенно модифицированные, до настоящего времени широко используются в производстве СРТТ благодаря следующим достоинствам:

- 1) возможности создания на их основе топливных композиций, перерабатываемых методом свободного литья;
- 2) возможности регулирования в широких пределах физико-механических характеристик зарядов за счет изменения состава каучука;
- 3) возможности отверждения при сравнительно низкой температуре;
- 4) хорошей адгезии полимера к наполнителю, обусловленной наличием полярных групп.

Полиуретаны – это гетероцепные полимеры, для которых характерна связь между углеводородными радикалами посредством уретановой группы.

Первым полиуретановым каучуком, нашедшим применение в СРТТ, был каучук SKU-1

Большое применение в качестве связующего-горючего СРТТ нашли *карбоксил- и нитрилсодержащие каучуки*.

Карбоксилатными каучуками называются сополимеры, содержащие в цепи или концевых звеньях небольшое количество карбоксильных групп. Карбоксильные каучуки – это большей частью сополимеры бутадиена (дивинила) с различными органическими кислотами и их нитрилами. В зависимости от того, какое вещество берется для сополимеризации, получают каучуки типа СКН, СКД-1, СКД-НК, СКД-КТ.

Кроме неактивных связующих-горючих используются *активные полимеры*, содержащие в составе нитро ($-\text{NO}_2$), нитратные ($-\text{ONO}_2$), нитрильные ($-\text{CN}$), азидные ($-\text{N}_3$) группы и $-\text{F}$.

Активные связующие-горючие имеют следующие преимущества:

- содержат в своем составе окисляющий агент;
- обладают повышенной плотностью.

Параллельно с достоинствами активные связующие имеют и недостатки:

- меньшая термическая и химическая стойкость;
- более узкий температурный диапазон высокоэластичного состояния (сильно развито межмолекулярное взаимодействие);

- высокая температура стеклования;
- более высокая зависимость технологических и физико-механических характеристик;
- более высокий уровень температуры горения.

Из активных полимеров нашли применение синтетический каучук СКВИ (винилизопреновый), полиэфир – нитрозополиэфиры, полиглицидилнитрат, азидополиэфир, борсодержащие связующие.

Энергетические добавки используются в СРТТ с целью повышения единичного импульса и соответственно величины тяги двигателя; в качестве энергетической добавки используют металлические порошки алюминия, магния, бора, бериллия, сплавы магния с алюминием, гидриды некоторых металлов, мощные взрывчатые вещества (МВВ) – гексоген, октоген, а также горючие, содержащиеся в составе $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{NF}_2$, $-\text{F}$, $-\text{N}_3$ и т.д.

Требования, предъявляемые к энергетическим добавкам. Энергетические добавки как компонент СРТТ должны отвечать следующим требованиям:

- выделять при взаимодействии с окислителем наибольшее количество тепла или тепла и газообразных продуктов с низкой молекулярной массой;
- образующиеся оксиды металлов должны иметь высокую температуру плавления и кипения, выделять большое количество тепла при образовании;
- хорошо смешиваться с окислителем и связующими веществами;
- иметь высокую плотность и дисперсность;
- иметь минимальную токсичность, достаточную инертность к воздуху, воде, компонентам топлива;
- оксиды металлов должны иметь наименьшую атомную массу самого металла и его оксида, что обуславливает высокий тепловой эффект.

Технологические добавки вводятся в состав топлива для улучшения технологичности топливных масс, осуществления процесса отверждения полимера, регулирования физико-механических характеристик твердотопливного заряда.

К технологическим добавкам относятся: пластификаторы, поверхностно-активные вещества, отвердители и замедлители (ингибиторы) вулканизации.

Пластификаторы не только улучшают технологичность топливных масс, но и снижают температуру стеклования топлив. В качестве пластификаторов, в зависимости от типа полимера, широкое применение нашли низковязкие вещества, такие как масла (трансформаторное, вазелиновое, промышленное, авиационное), дибутилфталат для топлив на основе неактивных полимеров и для активных полимеров – нитроглицерин, динитратдиэтиленгликоль, эвтектические смеси. Основным требованием, предъявляемым к пластификаторам, является его термодинамическая совместимость с полимером во всем температурном диапазоне приготовления топливной массы, изготовления заряда и его эксплуатации.

Поверхностно-активные вещества в составах смесевых топлив используются с целью регулирования реологических свойств топливных масс и физико-механических характеристик топлив.

Действие ПАВ основано на том, что, адсорбируясь на поверхности твердых частиц наполнителя СРТТ, они изменяют процессы, происходящие на границе раздела фаз. Как обычно содержание ПАВ в СРТТ колеблется от 0,1 до 0,3 %, что приводит к снижению вязкости топливной массы на один порядок.

Отверждающие или вулканизующие системы Выбор системы отверждения определяется типом полимера в составе СРТТ. Для углеводородных каучуков наибольшее применение нашла окислительно-восстановительная система или вулканизация с помощью хиноловых эфиров. Для других видов каучуков может использоваться серная система или вулканизация с помощью диизоцианатов.

Регулирование скорости горения СРТТ. На практике необходимо иметь топлива со скоростью горения от 2-3 мм/с до 100-150 мм/с. Для обеспечения таких скоростей горения применяются специальные добавки. Катализаторы и ингибиторы вводятся в состав СРТТ не только для регулирования скорости горения топлива, но и для регулирования ее зависимости от давления. Катализаторы могут быть как твердыми, так и жидкими веществами. Они вводятся в состав в количествах не более 1%, если катализатор порошкообразный, и более 1%, если он жидкий.

Приготовление топливных масс и изготовление зарядов СРТТ

Технологический процесс смешения топливных масс и формирования зарядов определяется вязкостью топливной массы.

Высоковязкие топливные массы с содержанием полимера до 10% в основном перерабатываются методом глухого или проходного прессования, при содержании до 15% методом литья под давлением, при содержании полимера 15-20% перерабатываются методом свободного литья. Принципиальная схема технологического процесса приготовления топливных масс и изготовления зарядов представлена на рисунке 12.8.1.

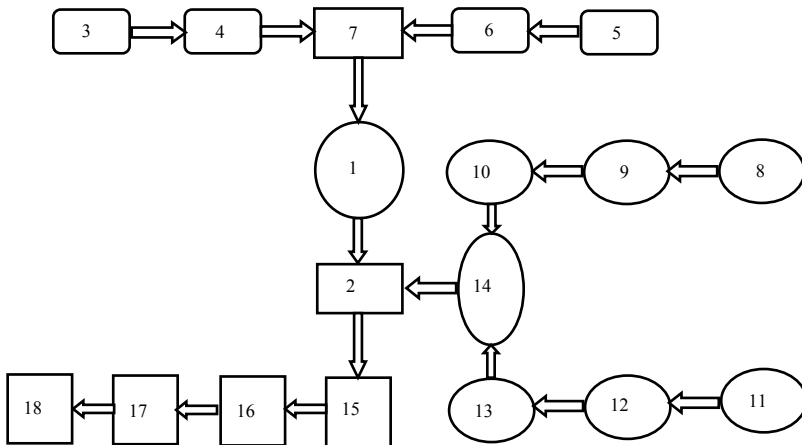


Рис. 12.8.1. Принципиальная технологическая схема изготовления зарядов СРТТ:

- 1 – смешение топливной массы; 2 – формирование (изготовление) заряда;
3 – подготовка компонентов рабочей смеси порошков (РСП);
4 – приготовление РСП; 5 – подготовка компонентов пасты; 6 – приготовление
(смешение) пасты; 7 – изготовление передового образца из полуфабрикатов
и выдача рекомендаций по их использованию; 8 – приготовление
антиадгезива; 9 – подготовка технологической оснастки и прессформы;
10 – нанесение антиадгезива на технологическую оснастку и прессформу;
11 – приготовление клеевого состава; 12 – подготовка теплозащитного слоя
корпуса; 13 – нанесение клеевого состава на поверхность теплозащитного
слоя; 14 – сборка корпуса (прессформы) с технологической оснасткой;
15 – вулканизация (отверждение) топливной массы; 16 – распрессовка;
17 – контроль качества заряда; 18 – механическая доработка

Анализ принципиальной технологической схемы изготовления зарядов показывает, что независимо от габаритов заряда и способа его изготовления принципиальные отличительные признаки имеют место только на фазах смешения топливной массы и формования зарядов.

Операции подготовки компонентов и приготовления полуфабрикатов (РСП и паста), технологической оснастки и прессформ, корпусов, а также вулканизация (отверждение топливной массы) и концевые операции (распрессовка, контроль качества и механическая доработка зарядов) имеют место в каждом из способов производства.

С целью сокращения продолжительности технологического цикла изготовления зарядов технологией предусмотрено параллельное выполнение работ по следующим фазам и операциям: подготовка компонентов РСП и ее наработка; подготовка компонентов пасты и их смешение; подготовка технологической оснастки (прессформы) и корпуса и их сборка; ревизия аппарата смешения и его обкатка на холостом ходу.

Технологическим процессом предусмотрено: к моменту начала смешения топливной массы должны быть наработаны РСП и паста, подготовлен аппарат смешения, а также должна быть подготовлена технологическая оснастка и собрана с корпусом.

Приготовление рабочей смеси порошков Рабочая смесь порошков представляет собой механическую смесь минерального окислителя, отвердителя, эксплуатационной добавки и антислеживающего вещества. Все компоненты, входящие в состав РСП, должны иметь неорганическую природу.

Категорически запрещается вводить в РСП компоненты, имеющие органическую природу, а также металлические горючие, сплавы металлов и их гидриды.

Основным компонентом РСП является окислитель, роль которого в большинстве рецептов выполняет ПХА, выпускаемый в соответствии со строгими техническими условиями (ТУ). Наиболее трудоемкой операцией приготовления РСП является подготовка ПХА, т.к. от его влажности, формы частиц и их распределения по размерам зависят как реологические свойства топливных масс, так и физико-механические характеристики топлива.

Установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании ПХА с двух- или трехфракционным составом, т.к. такое распределение позволяет добиться плотной упаковки частиц и минимального расстояния между ними. Получение требуемого распределения частиц по размерам и выполнение предусмотренных ТУ размеров и формы частиц являются важнейшими задачами процесса приготовления окислителя. Крупные фракции частиц ПХА поступают в специальном контейнере УК-1 или УК-1М с требуемым гранулометрическим составом и влажностью.

Транспортный контейнер УК-1 предназначен для транспортирования, хранения и смешения сухих порошкообразных ВМ в производствах ЭКС. Он имеет два варианта исполнения, которые отличаются друг от друга только формой защитных мембран (ЗМ) у вышибных поверхностей (ВП): прямоугольной и круглой. Транспортные контейнеры УК-1 могут изготавливаться как из нержавеющей стали (УК-1М), так и из алюминия (УК-1А). В целях обеспечения безопасности для каждого ВМ определяется свой коэффициент заполнения (КЗ).

Технологический процесс приготовления пасты. Паста – это высококонцентрированная суспензия. Технологический процесс приготовления пасты преследует две цели:

- флегматизацию энергетической добавки (металлические горючие или их сплавы, гидриды металлов);
- упрощение технологического процесса смешения топливной массы.

В зависимости от вязкости горюче-связующего вещества смешение жидких компонентов с порошкообразными наполнителями может осуществляться по технологическим схемам:

- для низковязких горюче-связующих (вязкость ниже 100 Па·с) с использованием смесителя планетарного типа;
- высоковязких (вязкость 1000-1500 Па·с) с использованием смесителя лопастного типа (Вернер-Пфляйдерера) с выгрузочным шнеком, расположенным в нижней части смесителя с последующим усреднением ее в накопительной емкости объемом 13 м³.

Подготовка технологической оснастки. Технологическая оснастка в сборе с корпусом (прессформой) предназначена для формования заряда и определяет его геометрические размеры.

Оснастка делится на основную и вспомогательную. К основной относится та оснастка, рабочие поверхности которой соприкасаются с топливной массой, на нее наносится антиадгезионное покрытие.

Антиадгезионное покрытие – это тонкая пленка, получаемая нанесением раствора силиконового каучука на поверхность оснастки. Наибольшее применение нашел диметилсилоксановый каучук СКТ-40 в виде 7 и 15%-ного раствора в бензине. Наносится послойно. В раствор вводится отвердитель и катализаторы.

Подготовка корпусов. Для обеспечения скрепления заряда СРТТ с корпусом и теплозащитным покрытием на последнее наносят клеевой состав. Одним из наиболее эффективных способов надежного крепления заряда к корпусу через ТЗП является совулканизация, протекающая на контактной границе.

Клеевой состав готовится в лопастном смесителе и наносится на поверхность теплозащитного покрытия с помощью установки УП-1 послойно.

Подготовленный корпус с технологической оснасткой собирается на специальном стенде.

Смешение топливной массы и формирование зарядов

В настоящее время наибольшее применение для изготовления зарядов СРТТ нашли две технологические схемы:

- способ литья под небольшим давлением;
- свободное литье.

Способ литья под небольшим давлением. Этот способ позволяет перерабатывать топливные массы с общим содержанием наполнителя до 90% масс.

Особенности отработанной технологии позволяют изготавливать вкладные и прочно скрепленные с корпусом двигателя заряды СРТТ простых и сложных геометрических форм с использованием прецизионного литья без последующей механической обработки, а также получать односоставные, двухсоставные и многослойные заряды.

Максимальный диаметр изготавливаемых моноблочных зарядов СРТТ составляет 2,5 м при массе более 50 тонн. Можно получать заряды с массой более 80 тонн и диаметром свыше 3 м

и со значительно более широкими пределами по габаритам для секционных зарядов, состоящих из отдельных топливных блоков.

Технологический процесс смешения топливных масс и формования зарядов по методу литья под давлением проводится в смесительных аппаратах непрерывного действия (СНД). Установка СНД позволяет совмещать подачу порошкообразных и жидких компонентов и их непрерывное смешение. Компоненты топлива, дозируемые через синхронную весоизмерительную систему, из расходных емкостей и контейнеров поступают в предварительный смеситель, где происходит смешение порошкообразных и жидковязких компонентов.

Полученная смесь поступает в основной аппарат смешения, в котором происходит усреднение и вакуумирование массы. Напорным шнеком готовая топливная масса нагнетается в прессформу или корпус двигателя. Крупногабаритные заряды формируются при вертикальном положении корпуса двигателя с подачей массы снизу. Процесс осуществляется автоматически с помощью дистанционного управления. Метод литья под давлением применяется при производстве зарядов массой до 50 тонн.

Способ свободного литья

Для переработки топливных масс по методу свободного литья в настоящее время используются как периодические, так и непрерывные установки смешения, причем процесс периодического смешения имеет определенные преимущества перед непрерывным, это обусловлено возможностью обеспечивать более высокую точность дозирования компонентов и лучшее усреднение состава по объему.

По окончании процесса смешения к смесителю подается прессформа или корпус двигателя в сборке с технологической оснасткой, после чего происходит формование заряда в результате свободного слива массы из смесителя. Прессформа или корпус двигателя размещаются при формировании в специальных шахтах.

Изготовление зарядов СРТТ методом свободного литья имеет следующие преимущества: высокую взрывобезопасность процесса, обусловленную разрывом фаз смешения и формова-

ния; возможность формирования зарядов любых форм и массы; высокую воспроизводимость и стабильность химического состава (среднеквадратичные отклонения основных компонентов составляют 0,2-0,3%).

Управление технологическими процессами получения топливных масс, формирования и отверждения зарядов осуществляется дистанционно с широким использованием автоматизированных систем. Контроль качества зарядов включает проверку химического состава топлива, его механических характеристик и скорости горения, прочности скрепления топлива со стенками корпуса двигателя и сплошности этого скрепления, монолитности заряда, его геометрических и весовых характеристик и т.д. Изготовление малогабаритных зарядов производится на полуавтоматах заливки (ПАЗ).

Создание и использование полуавтоматов типа ПАЗ явилось большим достижением в производстве СРТТ. Эти полуавтоматы позволили автоматизировать процесс изготовления малогабаритных ракетных зарядов, значительно снизить трудоемкость, обезопасить людей на всех опасных фазах.

Отверждение топливной массы – это процесс перехода ее из вязкого или вязкотекучего состояния в упругое. Это изменение связано со структурированием. Образование конденсационно-кристаллизационной структуры в топливе происходит за счет линейной, пространственной или линейной и пространственной полимеризации (поликонденсации) в зависимости от природы связующего вещества.

Химическое и физическое структурообразование протекает с изменением объема, как правило, с уменьшением его, а также с выделением тепла. Отверждение проводят в специальных камерах или колодцах. Изделия, формуемые литьем под давлением, отверждаются в камерах, а свободным литьем – в колодцах. Отверждение топливной массы начинается с момента подачи теплоносителя (горячей воды) в технологическую иглу и в камеру (колодец) горячего воздуха. В процессе отверждения контролируется давление внутри корпуса, температура горячей воды, подаваемой в иглу, а также горячего воздуха, подаваемого в камеру (колодец).

Технологический цикл процесса отверждения состоит из трех стадий:

- прогрев топливной массы;
- собственно отверждение;
- охлаждение заряда до давления в корпусе не более 0,1 МПа.

Продолжительность стадий прогрева и охлаждения определяется габаритами изделия, а собственно отверждения – системой вулканизации.

Распрессовка

На фазе распрессовки удаляется формующая технологическая оснастка из заряда.

При распрессовке выполняются следующие операции:

- разборка соединительных элементов: хомутовых, бандажно-болтовых и других;
- снятие отсекаателя;
- снятие крышки;
- извлечение технологической иглы;
- выталкивание заряда из прессформы (при изготовлении заряда в изложнице).

Основные параметры, контролируемые при распрессовке:

- усилие, необходимое для отрыва деталей оснастки по давлению масла в системе гидроцилиндров;
- скорость отрыва или удаления деталей оснастки;
- усилие и скорость при выталкивании заряда из прессформы.

Для распрессовки зарядов применяются следующие оборудование и приспособления:

- гидравлические стационарные и передвижные пресс-станции;
- гидроцилиндры различных типов;
- маслостанция;
- платформа с регулируемым ложементом;
- подъемно-перегрузочные устройства.

Методы контроля качества изделий

Контроль (технический контроль) – проверка соответствия изделия установленным техническим требованиям.

Основные виды дефектов:

- раковины (полости округлой формы);

- трещины (нарушение сплошности в виде разрывов полимерного материала);
- инородные включения (структуры, отличающиеся по составу от основного материала);
- пористость (скопление мелких полостей округлой формы);
- отслоения (нарушения сплошности на границе наполнитель – ТЗП корпуса);
- расслоения (нарушения сплошности в толще корпуса и на границе ТЗП – корпус).

Классификация методов неразрушающего контроля изделий
В основу классификации методов неразрушающего контроля изделий положены физические процессы взаимодействия физического поля с объектом контроля. С точки зрения физических явлений, на которых они основаны, можно выделить четыре основных вида неразрушающего контроля: радиационный, акустический, электромагнитный и оптический.

Таблица 12.8.3

Классификация методов неразрушающего контроля изделий

Вид контроля	Методы контроля:		
	по характеру взаимодействия физических полей с объектом контроля	по первичному информативному параметру	по способу получения первичной информации
Радиационный	Прошедшего излучения	Плотность потока	Сцинтилляционный Радиографический Рентгенографический
Акустический	Прошедшего излучения Отраженного излучения Импедансный Собственных колебаний	Амплитудный Временной	Пьезоэлектрический
Вихретоковый	Отраженного поля	Амплитудный Фазовый	Параметрический
Оптический	Отраженного излучения	Амплитудный	Визуально-оптический

Каждый из видов контроля подразделяют на методы по рассматриваемым признакам (таблица 12.8.3). Наиболее широко для неразрушающего контроля изделий различных габаритов и конструкций используются радиационный и акустический методы. В значительно меньшей степени распространены электромагнитный и оптический методы.

Радиационный контроль

Радиационные методы контроля основаны на различии в ослаблении ионизирующего излучения или прохождении его через бездефектный и дефектный участки контролируемого изделия. Используются следующие виды ионизирующего излучения: гамма-излучение (радиоактивный изотоп Co^{60}); тормозное излучение (бетатрон); рентгеновское излучение (промышленные рентгеновские установки).

Гамма-сцинтилляционный метод. Гамма-сцинтилляционный метод применяется при контроле вклепных и скрепленных с корпусом изделий для выявления внутренних дефектов в наполнителе (нарушений сплошности или однородности). Гамма-излучение, прошедшее через контролируемое изделие, преобразуется сцинтилляционным детектором в электрические сигналы, которые после соответствующей обработки регистрируются в виде дефектограммы. Амплитуда электрического сигнала пропорциональна интенсивности прошедшего через изделие гамма-излучения. Путем последовательного сравнения зарегистрированной в виде электрических сигналов интенсивности определяют наличие или отсутствие дефектов.

Гамма-сцинтилляционный дефектоскоп состоит из радиоизотопного источника гамма-излучения (типа РИД-41 или ГУП-Со-50-2С); электронно-регистрирующей аппаратуры (ГДСД-М, ГУЗД-2900 или ГД-700 и т.п.).

Диапазон контролируемых толщин наполнителя от 100 до 1100 мм.

Чувствительность контроля (объем минимального выявляемого дефекта) от 0,05 до 8 см³. Чувствительность указана для источника гамма-излучения радиоактивного изотопа Co-60 активностью 50 г-экв Ра при производительности контроля 2 м²/ч и отношении сигнал/шум, равном 2.

Погрешность определения глубины залегания дефекта не более 10%.

Радиографический метод контроля. Радиографический метод используется преимущественно при контроле изделий, скрепленных с корпусом, для обнаружения внутренних дефектов наполнителя и отслоений наполнителя от корпуса на участках изделия, не пригодных для контроля гамма-сцинтилляционным и ультразвуковым методами, а также для определения конфигурации и глубины залегания дефектов, обнаруживаемых вышеуказанными штатными методами. В качестве источника тормозного излучения применяется бетатрон Б-5Д-25 с максимальной энергией излучения 25 МэВ и мощностью дозы 80Р/мин на расстоянии 1 м от мишени. В качестве детектора излучения используется рентгенографическая пленка РТ-1 или РТ-5.

Чувствительность радиографического метода контроля сплошности и однородности наполнителя зависит от характера, местоположения и ориентации дефекта и составляет 1,5-2,5% контролируемой толщины наполнителя. Оценка чувствительности производится с помощью имитаторов дефектов, изготавливаемых в виде дисков с центральным отверстием. Плотность материала имитатора дефекта не должна отличаться от плотности материала наполнителя более чем на $\pm 0,1 \text{ г/см}^3$. Выраженное в процентах отношение толщины имитатора дефекта, выявляемого при контроле (различаемого на радиографическом снимке), к контролируемой толщине наполнителя определяет чувствительность метода.

Минимальное раскрытие выявляемого отслоения зависит от диаметра изделия и составляет 0,2-0,5 мм.

Контроль осуществляется по одной из трех схем просвечивания: радиальной, диаметральной и хордовой в зависимости от цели контроля и конструкции изделия. Контроль выборочный – количество снимков – определяется конструкторской документацией на изделие.

Рентгенографический метод. Рентгенографическому контролю подвергаются вкладные изделия с толщиной наполнителя в направлении просвечивания до 100 мм. В качестве источников излучения используются рентгеновские аппараты, а в качестве детекторов излучения – рентгенографические пленки РТ-1, РТ-5

и РМ-1. Чувствительность метода в зависимости от контролируемой толщины наполнителя составляет 1-2%.

Для оценки чувствительности при контроле изделий с просвечиваемой толщиной до 70 мм применяется канавочный имитатор дефекта по ГОСТ 7512-75, а при контроле изделий с просвечиваемой толщиной от 70 до 100 мм – имитатор дефекта в виде кольца с центральным отверстием. Материал имитатора дефекта должен иметь плотность, отличающуюся не более чем на $\pm 0,1 \text{ г/см}^3$ от плотности наполнителя.

Рентгенографический метод может быть применен для контроля сплошности скрепления наполнителя с корпусом или покрытия с наполнителем малогабаритных изделий.

Акустический контроль

Акустический контроль основан на анализе параметров упругих колебаний, возбуждаемых в контролируемом изделии. Акустические методы неразрушающего контроля, использующие ультразвуковой диапазон частот, называются ультразвуковыми. В нашей отрасли нашли широкое применение теневой и зеркально-теневой ультразвуковые методы, а также ультразвуковой метод изгибных волн. Ограниченное применение имеют ультразвуковой эхо-метод и акустический спектральный и импедансный методы.

Ультразвуковые методы

Контроль сплошности и однородности изделий. Контроль сплошности и однородности изделий осуществляется с помощью унифицированной УЗ аппаратуры УЗД-Т-30М и унифицированных механических частей УЗД-150, УЗД-450 и УЗД-1000.

Аппаратура УЗД-Т-30М работает в импульсном режиме излучения с частотой посылок 1000Гц.

Рабочие частоты УЗК – 80, 120, 160 и 320 кГц. Выбор частоты проводится в процессе опытной отработки изделия. Механические части обеспечивают контроль изделий диаметром от 20 до 1000мм и длиной от 3000 до 600 мм.

Чувствительность контроля (площадь минимального выявляемого дефекта) от 0,25 до 6,0 см².

Акустический контакт создается иммерсионным способом – изделие помещается в ванну с водой. Настройка и периодичес-

кая проверка работоспособности дефектоскопа осуществляется с помощью контрольных образцов, содержащих искусственные дефекты в виде сверлений различного диаметра. Контрольный образец изготавливают из бездефектного изделия или из бездефектной его части.

Регистрация результатов контроля производится на дефектограмму.

Методы дефектоскопии

Контроль дефектоскопом ЗТА-1П.

Дефектоскопом ЗТА-1П контролируется сплошность скрепления наполнителя с корпусом и покрытия с наполнителем.

Контроль осуществляется теневым и зеркально-теневым методами. При контроле участков сплошности конфигурации возможна комбинация теневого и зеркально-теневого методов.

Наличие отслоения на пути прохождения прямого или донного сигнала приводит к резкому уменьшению амплитуды рабочего сигнала на экране ЭЛТ.

Минимальные размеры выявляемых отслоений – 30×30 мм.

Производительность контроля – $4,5 \text{ м}^2 / \text{ч}$.

Рабочая частота УЗК – (40 ± 5) кГц.

Ввод и вывод УЗК осуществляется контактным способом.

Для улучшения акустического контакта на поверхность корпуса и покрытия наносится контактная среда (водный раствор карбоксиметилцеллюлозы или глицерин). Процесс контроля состоит в сканировании поверхности корпуса и покрытия излучающим преобразователем при неподвижном ПП.

По принципу действия дефектоскоп ЗТА-1П является индикатором наличия или отсутствия отслоений и не имеет блоков измерения размеров и глубины залегания дефектов.

Контроль дефектоскопом УКП-1. Дефектоскопом УКП-1 контролируются изделия вкладки варианта с покрытием типа ЭТС, ЭТХ и ЭТЛ.

Технические данные дефектоскопа УКП-1:

- контролируемая толщина покрытия – до 10 мм;
- размеры минимального выявляемого отслоения – 40×4 мм;
- рабочая частота – (40 ± 10) кГц.

Акустический контакт осуществляется сухим способом.

Контроль дефектоскопом УДМ-3. Дефектоскопом УДМ-3 контролируется сплошность скрепления покрытия из состава 230 с наполнителем. В данном случае реализуется УЗ эхо-метод.

Чувствительность контроля (минимальное выявляемое отслоение) – круг диаметром 6 мм.

Максимальная контролируемая толщина 10 мм.

Цилиндрическая боковая поверхность контролируется механизированным способом, а торцевая – ручным способом.

Контроль дефектоскопом УВФД-1. Дефектоскопом УВФД-1 теневым методом контролируются органопластиковые и стеклопластиковые корпуса изделий для выявления расслоений в оболочке корпуса, ТЗП, манжете и отслоений на границах соединений указанных элементов.

Контроль обеспечивает выявление дефектов с минимальными размерами от 20×20 до 30×30 мм.

Акустический контакт обеспечивается сухим способом.

Контроль дефектоскопом ИАД-2. Дефектоскопом ИАД-2 контролируются корпуса изделий для выявления дефектов в соединении промежуточного и герметизирующего слоев с оболочкой корпуса и в самих слоях на глубине до 4 мм.

Размеры минимального выявляемого дефекта 15×15 мм

12.9. Вопросы для самопроверки.

1. Общие сведения о порохам. Классификация порохов
2. Дымный порох, свойства исходных продуктов и конечных продуктов для разных марок дымного пороха. Где используется дымный порох?
3. Пироксилиновые пороха, группы пироксилиновых порохов. Энергетические и баллистические характеристики пироксилиновых порохов.
4. Где применяются пироксилиновые пороха?
5. Назовите группы баллистических порохов и их компоненты.
6. Энергетические и баллистические характеристики баллистических порохов.
7. Где применяются баллистические пороха?
8. Сферические и кордитные пороха, их особенности.
9. Применение сферических и кордитных порохов.
10. Что такое смесевые ракетные твердые топлива?
11. Энергетические и баллистические характеристики смесевых ракетных твердых топлив – СРТТ,
12. Расскажите о принципиальном составе СРТТ и назначении его компонентов.
13. Использование СРТТ в мирных целях.

13

ОБЩИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ [1, 2, 4, 7, 9, 10]

Производство пиротехнических составов представляет собой чисто механический процесс. Для подавляющего числа изделий может быть принята за основу схема производства, представленная на рисунке 13.1.

Сущность пиротехнического производства сводится к тому, что измельченные компоненты тщательно перемешиваются между собой, в результате чего получается однородный порошкообразный пиротехнический состав. Последнему путем прессования придают определенную геометрическую форму, чаще всего в виде цилиндрических шашек.

Для того чтобы пиротехнический состав дал должный эффект, необходимо, чтобы компоненты были, во-первых, достаточно чистыми и сухими, во-вторых, тщательно измельченными и просеянными, в-третьих, точно отвешенными по рецепту, в-четвертых, хорошо перемешанными между собой.

Технологический процесс приготовления пиротехнических составов включает следующие операции:

- подготовку компонентов;
- приготовление составов;
- прессование составов;
- сборку изделий.

Надежность и безопасность действия пиротехнических изделий зависят от качества исходных компонентов.

Подготовка исходных компонентов складывается из следующих основных операций: предварительной сушки, измельчения, повторной или окончательной сушки и просеивания.

Предварительная сушка компонентов производится с целью облегчения измельчения их, так как чем вещество содержит меньше влаги, тем оно легче измельчается.

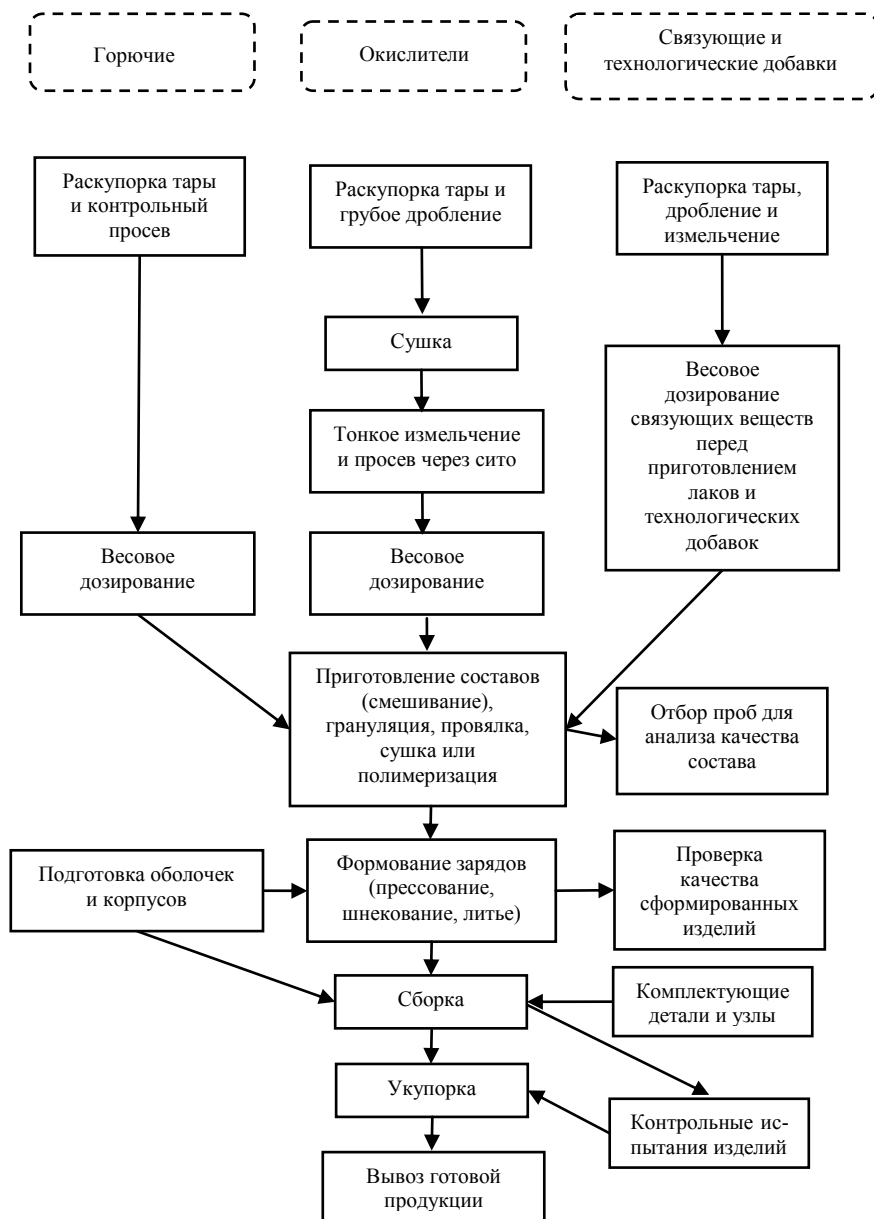


Рис. 13.1. Схема пиротехнического производства

Для облегчения смешивания компонентов и равномерного процесса горения составов компоненты измельчают. Измельчение твердых веществ достигается путем применения усилий раздавливания, удара, истирания и раскалывания. Для измельчения компонентов используют шаровые мельницы, бегуны, дезинтеграторы и дисмембраторы.

После измельчения компоненты сушат до содержания в них влаги до 0,1-0,5%.

Для получения необходимой величины частичек и отделения случайно попавших механических примесей компоненты перед приготовлением пиротехнических составов просеивают через сита, имеющие определенные размеры отверстий.

Непосредственно процесс приготовления составов включает операции: дозирования компонентов, их перемешивания, грануляции и сушки. Смешение компонентов является важной операцией, так как от качества смешения зависит эффективность действия пиротехнического объекта. Состав считается равномерно смешанным, если проба, взятая в любом месте, по содержанию в ней компонентов соответствует рецептуре. Операция мешки составов опасна, так как при смешивании окислителей и горючих веществ возможны вспышки, а в некоторых случаях и взрывы. Мешка составов производится в отдельном здании, которое должно находиться на безопасном расстоянии от других мастерских. Обычно составы смешиваются в увлажненном состоянии. Это предохраняет составы от распыления и снижает их чувствительность к механическим воздействиям. Многие составы увлажняют этиловым спиртом или другими растворителями, которые химически не взаимодействуют с составными частями смеси. Смешение компонентов проводят в смесителях различной конструкции.

Грануляция пиротехнических составов заключается в протирании состава через сито со сравнительно большим размером ячеек. Цель грануляции – придать составу однородную, хорошо сыпучую форму в виде отдельных зерен и гранул. После грануляции почти полностью устраняется пыление пиротехнических составов, они быстрее и равномернее высыхают и легче пресуются.

После протирания через сито зерна подсушиваются и поступают в отдельную мастерскую на прессование. Цель прессова-

ния – уплотнить порошкообразный состав, придать ему плотность и определенную форму в соответствии с габаритами изделия.

Прессованием удается замедлить скорость горения. Кроме того, достигается определенная механическая прочность, чтобы изделие при срабатывании могло противостоять динамическим ударам.

Каждая из этих фаз имеет собственную производственную базу, оснащенную соответствующим оборудованием и приборами. Общими требованиями, которым должно отвечать любое пиротехническое производство, являются:

- чистота производственных помещений, исключающая попадание в составы всякого рода посторонних включений;
- применение взрыво- и пожаробезопасной аппаратуры и оборудования;
- нормальная относительная влажность и температура в помещениях (влажность – не более 65%, температура 20-25 °С); соблюдение при выполнении технологических операций правил по технике безопасности.

Качествоготавливаемых составов надежность и безотказность действия сформованных тем или иным методом шашек и готовой продукции устанавливается испытаниями, проводимыми для каждого изделия по специальной программе аналитическими лабораториями и службами отдела технического контроля.

13.1. Современное пиротехническое производство и его технологическое оборудование

Современное пиротехническое производство представляет собой сложный комплекс производственных цехов и мастерских, соединенных в единый технологический поток, в котором четко выражена специфичность отдельных фаз производства.

Подготовка компонентов

Компоненты поступают на пиротехнические предприятия в самой различной укупорке. Так, порошки Mg, Al, сплава AM, поступают в металлической укупорке; цирконий – в металлической укупорке или в полиэтиленовых мешках в увлажненном виде.

Снятие крышек с банок производится ломиками из цветного металла во избежание искрообразования. За последние годы было разработано и внедрено в производство несколько аппаратов для раскупорки металлических банок с порошками.

Так как эта операция пожароопасна, управление работой таких аппаратов осуществляется дистанционно.

Наиболее простым по устройству является аппарат, в котором извлечение крышки осуществляется специальной насадкой с раскрывающимися клиньями (типа китобойного гарпуна). При движении насадки вниз крышка банки с металлическим горючим прокалывается, и при подъеме насадки раскрывающиеся лепестки увлекают за собой ее вверх, открывая банку. Движение насадки с лепестками осуществляется от пневмоцилиндра. Банку с металлическим порошком устанавливают в приспособлении на тележке, на которой она вывозится в помещение для контрольного просева порошка.

Опрокидывание банки с порошком производится с помощью механического приспособления без присутствия оператора.

Для извлечения окислителей из бочек применяется шнековая установка, в которой при высверливании продукта происходит одновременно его разрыхление. Устройство установки представлено на рис. 13.1.1. После грубого дробления окислители подвергаются сушке. В тех случаях, когда потребность в них невелика (30-50 кг за смену), применяют *вакуумсушилки периодического действия*. Это горизонтальный сварной цилиндрический сосуд со сферической крышкой, которая отводится вручную посредством поворотного кронштейна. Внутри корпуса установлены полые обогревательные плиты, которые соединяются с коллектором посредством специальных патрубков. Крышка прижимается к корпусу шестью откидными болтами и уплотняется резиновой прокладкой.

На плиты устанавливают по три лотка с высушиваемым окислителем. На днище и крышке шкафа имеются смотровые окна. На корпусе шкафа установлены контрольно-измерительные приборы: манометр, термометр, вакуумметр, самопишущий регулирующий температуру в шкафу термометр типа 04-Т6Г-410 с редуктором П-280, воздушным фильтром типа П-112. Корпус шкафа представляет собой цилиндрическую обечайку диа-

метром 1150 мм и толщиной 10 мм. В нижней части аппарата имеется штуцер для слива, конденсата и лапы для установки аппарата на фундамент. Температура греющей поверхности паровых плит регулируется изменением подачи пара мембранным исполнительным механизмом. Значение величины температуры записывается на диаграмме. Для создания в шкафу вакуума используют вакуумные насосы.

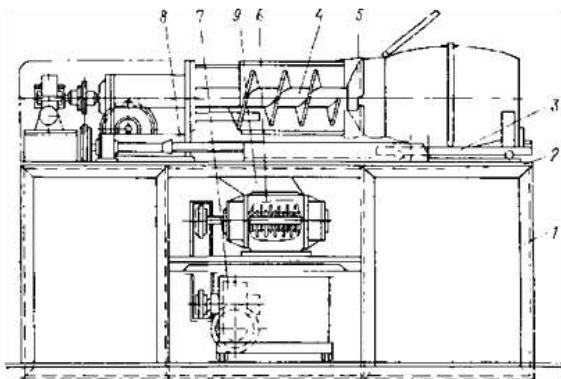


Рис. 13.1.1. Установка для высверловки продукта из бочки

1 – рама; 2 – стол; 3 – каретка подвижная, 4 – шнек; 5 – нож; 6 – дробилка, 7 – электродвигатель, 8 – винт ходовой; 9 – люк загрузочный

Техническая характеристика шкафа

Поверхность загрузки в м ²	2,5
Поверхность нагрева в м ²	6,27
Остаточное давление в Н/м ²	2660
Размеры плиты в м	0,73 x 0,61
Число плит в шт.	7
Давление пара в плитах в МН/м ²	0,4
Габаритные размеры в м:	
Длина	1,2
Ширина	1,28
Высота	2,04
Масса в кг	817

Производительность шкафа определяется опытным путем. При высоте слоя компонента на лотке около 20 мм при остаточ-

ном давлении в шкафу до $2,66 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ и при температуре пара 110°C она колеблется для различных окислителей в пределах 50-100 кг/ч (при начальной влажности продуктов 5-7% и конечной – 0,2%).

Вакуумная сушилка исключает пыление продукта. К ее недостаткам следует отнести периодичность работы и значительную затрату ручного труда при загрузке и выгрузке противней (насыпка и ссыпка с них материала).

При необходимости получения за час большего количества продукта применяют различного типа сушилки непрерывного действия.

Может также использоваться сушилка трубчатая.

Сушилка трубчатая применяется для сушки компонентов и составов. На загрузочное отверстие одета сетка с отверстиями диаметром 12 мм. Компоненты (составы) загружают в бункер сушилки, которые через питатель поступают в верхнюю часть барабана. Вращающиеся диски со скребками непрерывно перемешивают компоненты (составы); забрасывая его на нагретые паром трубы. Некоторый наклон барабана обеспечивает передвижение материала к разгрузочному люку.

Испаряемая влага удаляется естественной тягой воздуха, поступающего через разгрузочный люк и выходящего через верхний патрубок.

Технические характеристики:

Порошки Mg, сплавов АМ и А1 сушке не подвергаются, так как они не гигроскопичны и прибывают на пиротехнические заводы в готовом для дальнейшего производства виде.

Порошок циркония перед запуском в производство обезвоживают, (он поступает с заводов-изготовителей в сосудах под слоем воды). Наиболее прогрессивным способом является сушка циркония в вакуум-сушильных установках.

Контрольный просев осуществляют на ситах-трясунах или на виброситах.

Сито вибрационно-вращательное предназначено для просева измельченного продукта.

Конструкция сита выполнена так, что центр тяжести вибрируемой системы находится в плоскости верхнего груза-дебаланса вертикально установленного вибратора. Верхний груз-деба-

ланс вызывает колебание системы в горизонтальной плоскости, нижний, находящийся значительно ниже центра тяжести, – в вертикальной. Вся подвижная часть сита представляет собой жесткую конструкцию, эластично отделенную от станины амортизатором.

Технические характеристики:

- просеиваемые компоненты: ферросилиций;
- производительность, кг/час – от 80 до 400;
- площадь рабочей поверхности сетки, м^2 – 0,385;
- количество колебаний сита в минуту – 2400, 2620, 2930, 3200;
- количество получаемых фракций – 2.

Сито-трясун предназначено для просеивания цементаторов (асфальтит), окислителей (барий азотнокислый, селитра калиевая, перхлорат аммония).

Загрузка периодическая. Просеиваемый продукт засыпается на сито, закрывается крышкой и происходит просеивание. Готовый продукт через разгрузочное отверстие попадает в тару.

Технические характеристики:

- производительность, кг/час:
- перхлорат аммония (сетка №43) – 13;
- асфальтит (сетка №25) – 17;
- натрий азотнокислый (сетка №25-32) – 58–75;
- барий азотнокислый (сетка №25-46) – 67–13;
- стронций азотнокислый (сетка №25-46) – 67–130.

Измельчение компонентов. Для обеспечения однородности составов частицы окислителей, горючих и других компонентов состава должны иметь малые поперечные размеры, измеряемые десятками микрон.

Процесс уменьшения размеров кусков твердых продуктов принято называть дроблением. Процесс дальнейшего измельчения небольших кусков называют помолом. Различают крупное, среднее, мелкое и тонкое дробление, а также крупный (или грубый), средний, тонкий, сверхтонкий и коллоидный помол. Четкого различия между видами дробления и помола пока не существует.

Дезинтегратор применяется для тонкого измельчения окислителя.

Продукт загружается в бункер, затем по лотку поступает на диски, на которых по концентрическим окружностям расположены пальцы. Диски укреплены на концах валов, вращающихся в противоположные стороны.

Продукт, попадая в зазоры между пальцами, интенсивно измельчается.

Дезинтегратор монтируется на раме, герметично закрытой со всех сторон. Внутри рамы размещается ручная тележка с тарой для приема продукта.

Технические характеристики:

- Производительность, кг/ч – 90;
- частота вращения дисков, об/мин – 870;
- диаметр дисков, мм – 380.

Дисмембратор применяется для тонкого измельчения порошкообразных материалов. Измельчение осуществляется при прохождении материала между неподвижным и вращающимся зубчатыми дисками за счет соударения частиц друг о друга, о корпус и зубья дисков.

Технические характеристики:

- наименование измельчаемых компонентов – цементаторы;
- исходная крупность, мм – до 20;
- получаемая дисперсность, мм – до 0,28;
- производительность, кг/час – от 20 до 50;
- Загрузочная емкость, л – 27;
- диаметр диска, мм – 240;
- количество дисков – 1;
- количество лопастей на диске – 6.

Дробилка дисковая применяется для предварительного измельчения слежавшихся окислителей. Измельчение производится путем раздавливания продукта выступами ножей через гребенку. Измельченный продукт через окно в основании станины попадает в приемную тару. Ротор дробилки собран из дисковых ножей и распорных колец, посаженных на вал. Гребенка представляет собой деталь с прорезами и крепится в корпусе дробилки.

Технические характеристики:

- наименование измельчаемых компонентов – окислители, составы;

- исходная крупность, мм – до 50;
- получаемая дисперсность, мм – до 30;
- производительность, кг/час – от 20 до 200;
- загрузочная емкость, л – 25;
- единовременная загрузка, кг – от 10 до 12;
- число оборотов ротора, об/мин – 34.

Дробилка зубчатая предназначена для предварительного измельчения окислителей. Дробление окислителя осуществляется зубчатыми дисками, закрепленными на определенном расстоянии друг от друга, продавливанием через пазы решетки.

Технические характеристики:

- Производительность, кг/ч – 1500;
- максимальный размер частиц после дробления, мм – 10;
- частота вращения вала, об/мин – 200.

Дробилка роторная применяется для измельчения окислителей, цементаторов и других компонентов. Измельчение компонентов осуществляется за счет его соударения с кулачками ротора и отражателем, а также продавливанием через сетку. Компонент, прошедший через сетку, собирается в тару.

Технические характеристики:

- исходная крупность, мм – до 50;
- получаемая дисперсность, мм – 5;
- производительность, кг/час – от 200 до 300;
- число оборотов ротора, об/мин – 390.

Дробилка шнековая предназначена для предварительного (грубого) измельчения цементаторов. Измельчение материала осуществляется в две ступени: сначала зубьями, затем шнеком, который и выдавливает продукт через продольные паз конуса в разгрузочный бункер. По окончании работы отключают электродвигатель.

Технические характеристики:

- наименование измельчаемых компонентов: окислители, составы;
- исходная крупность, мм – до 50;
- получаемая дисперсность, мм – до 30;
- производительность, кг/час – от 80 до 200;
- загрузочная емкость, л – 25.

Мельница шаровая применяется для измельчения продукта. При вращении барабана компонент за счет соударения с шарами и истирания измельчается и, пройдя через сетку тонкого помола, собирается в тару.

Технические характеристики:

- наименование измельчаемых компонентов – ферросилиций;
- исходная крупность, мм – до 20;
- получаемая дисперсность, мм – до 0,2;
- производительность, кг/час – 100;
- единовременная загрузка, кг – 25;
- число оборотов барабана, об/мин – 32;
- номера сеток:
- грубого просеивания (латунная) – 0,7;
- тонкого просеивания (шелковая) – от 32 до 38;
- диаметр шаров (чугунных или стальных), мм – 22;
- масса шаров, кг – 25.

Рассев компонентов. Для приготовления составов применяют компоненты, имеющие вполне определенный дисперсный состав. В связи с этим после помола окислители, связующие и другие компоненты подвергают фракционному рассеву (или контрольному просеву).

Порошки металлов (Mg, Al, сплав АМ и др.) подвергают лишь контрольному просеву.

В качестве сит используются шелковые или металлические сетки. Согласно ГОСТа на металлические сетки номер сетки указывает одновременно на размер стороны квадратной ячейки в миллиметрах. Шелковые сетки выпускаются по ГОСТу. Их нумерация определяет число отверстий на 1 см² ткани и размер отверстий в микрометрах.

Широкое распространение нашли вибросита и сита-трясуны. Вибросита используются главным образом для контрольного просева металлических порошков.

В пиротехнической промышленности, однако, все сита оборудованы устройствами, исключающими пыление, и снабжены в необходимых случаях устройством для отвода статического электричества. Производительность сит достигает 600 кг в час.

За последние годы в химической промышленности все чаще используют агрегаты, в которых аппараты для дробления, сушки и отсева объединены воедино с помощью транспортных средств. Существует несколько конструктивных вариантов их исполнения. На рис. 13.1.2 представлен агрегат для подготовки хлористого аммония.

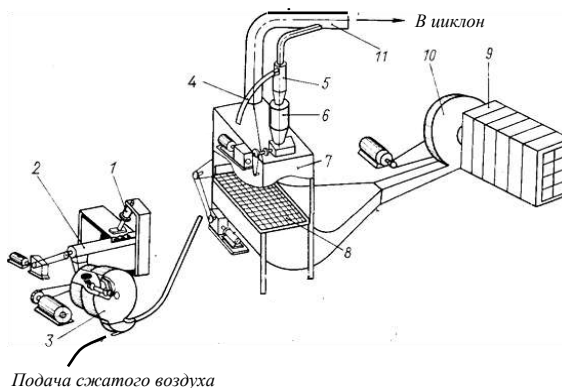


Рис. 13.1.2. Агрегат для подготовки хлористого аммония

1 – дробилка; 2 – питатель шнековый; 3 – двухступенчатая молотковая дробилка; 4 и 5 – трубопроводы; 6 – бункер-накопитель; 7 – сушилка; 8 – сито; 9 – воздухоподогреватель; 10 – вентилятор; 11 – воздуховод

Продукт по монорельсу с помощью клещевого захвата (на рисунке не показан) транспортируется на приемный стол механизма предварительного дробления 1. Здесь мешок разрезается и слежавшийся конгломерат разбивается с помощью пневмомолотка в куски, которые затем вручную подают в бункер шнекового питателя 2. После измельчения в двухступенчатой молотковой дробилке 3 продукт по пневмотранспортным трубам 4 и 5 подается в циклон, где он отделяется от воздуха и просыпается в бункер-накопитель 6. Воздух через клапанное устройство циклона подается на очистку.

Бункер-накопитель 6, установленный над рабочим объемом сушилки 7, соединен с секторным питателем, который порционно подает продукт через механизм разбрасывания на сито 8 сушилки 7. Снизу сита 8, расположенного на решетке, подается

горячий воздух вентилятором 10 из воздухоподогревателя 9. При подаче воздуха на сито 8 создается «кипящий» слой высушиваемого продукта». После удаления избыточной влаги высушенный продукт через периодически открывающийся узел разгрузки, расположенный под ситом, просыпается в приемную тару (на рисунке не показана), а отработанный воздух по воздуховоду 11 поступает на очистку.

Производительность агрегата – до 500 кг в час высушенного продукта. Объединение оборудования в единый агрегат позволяет существенно увеличить коэффициент использования производственных площадей и ликвидировать ручную межоперационную транспортировку.

Сито гирационное спиральное предназначено для фракционного рассева порошков. Порошок, предназначенный для просеивания, загружают через патрубок верхней секции в центр первой сетки. Под действием колебаний порошок перемещается тонким слоем по поверхности сетки от центра к периферии. Мелкие частицы порошка попадают на вторую сетку, где происходит дальнейший рассев. Оставшийся на первой сетке порошок выводится через патрубок выгрузки. Частицы порошка, прошедшие через вторую сетку, стекают по коническому дну и через патрубок выводятся из сита. Фракция порошка, полученная между двумя сетками, выводится из сита через патрубок и поступает в приёмную тару.

Технические характеристики:

Производительность по исходному порошку, приведенная к сетке с размером ячеек 200 мкм, кг/ч – 90.

Приготовление составов. Приготовление состава начинается с *установки усреднения*, которая состоит из биконического смесителя и линии пневмотранспорта, которая транспортирует продукт из ёмкости в смеситель. Загрузка осуществляется с помощью всасывающего сопла, имеющего сетку для контрольной просейки. Для создания вакуума в системе используется вакуум-насос типа ВН-4Г или ВН-6Г. Отработанный воздух удаляется из смесителя, проходя через систему очистки, состоящую из циклона, рукавного фильтра, масляного фильтра. Вращение смесителя осуществляется от электродвигателя через редуктор и клиноременную передачу. Разгрузка производится через разгру-

зочный люк и приёмную тару, установленную на дозирующем устройстве, которое автоматически закрывает разгрузочный люк при заполнении тары заданным количеством порошка.

Технические характеристики:

- производительность, кг/час – 150-200;
- объем камеры смесителя, м³ – 32,2;
- коэффициент заполнения – 0,6-0,65;
- частота вращения смесителя, об/мин – 10-15.

Смешивание пиротехнических составов является одной из самых важных операций. Состав должен быть однородным. Пробы составов, взятые из разных мест в чаше смесителя, не должны отличаться по химическому составу друг от друга и должны соответствовать заданному рецепту.

Трудность состоит в том, что содержание некоторых компонентов в составах не превышает 2%. Часть компонентов вводится в составы в виде лаков различной концентрации. Кроме того, за последние годы нашли широкое применение жидкие высокомолекулярные связующие типа эпоксидных смол, полиэфиров и каучуков. В некоторых случаях процесс приготовления составов осуществляется при разрежении с одновременным подогревом до 60-70 °С смешиваемой массы. Многие составы имеют значительную чувствительность к трению.

Все это вместе взятое сделало необходимым поиск новых конструктивных решений при разработке смесителей. При конструировании смесителей необходимо было принимать во внимание также ограничения по загрузке пиротехническим составом бронекабин смешения.

Применяемые в настоящее время смесители с вертикальным расположением нескольких рабочих органов в отличие от однолопастных смесителей старых конструкций (с горизонтальным расположением лопасти) имеют следующие преимущества:

- сальниковые устройства и подшипники у таких смесителей вынесены из зоны контактирования с составом; значительно облегчается очистка рабочих органов смесителей от налипшего состава;
- упрощается выгрузка приготовленного состава из чаши смесителя (посредством дистанционного открытия люка в дне чаши);

- появляется возможность в одном и том же аппарате осуществлять приготовление разного количества состава.
- значительно облегчается очистка рабочих органов смесителей от налипшего состава;
- упрощается выгрузка приготовленного состава из чаши смесителя (посредством дистанционного открытия люка в дне чаши);
- появляется возможность в одном и том же аппарате осуществлять приготовление разного количества состава.

Наилучшими оказались смесители, принцип действия которых основан на планерном движении лопастей по пересекающимся траекториям с соотношением угловых скоростей 1:2. Созданы и успешно эксплуатируются в ряде производств 2-, 3-, 4-лопастные смесители с емкостью чаши от 0,75 до 600 л. Большое количество лопастей повышает интенсивность смешивания. Наибольшее распространение получили двухлопастные смесители

Кинематическая схема такого смесителя представлена на рис. 13.1.3.

При работе смесителей их чаши плотно прижимаются к упорному колпаку для исключения пыления.

Так как операция смешивания пиротехнических составов является пожаро- и взрывопасной, смесители устанавливают в бронекабинах, двери которых оборудованы надежно действующими ручными запорами.

Экспериментально установлено, что при введении жидкой составляющей процесс смешивания резко замедляется и возрастает мощность ΔN . Провялка составов (предварительное удаление из них жидкой составляющей до содержания ее 1,2-1,3%) в большинстве случаев осуществляется непосредственно в смесителях с открытыми люками в упорном колпаке при подаче в смеситель подогретого до 60-70 °С воздуха.

Составы, не содержащие жидкой составляющей, смешивают в безлопастных смесителях типа эксцентрически вращающейся бочки. При эксплуатации смесителей должны соблюдаться следующие меры предосторожности:

- Процесс смешивания и выгрузки состава из смесителя производят при закрытой двери кабины.

- Управление работой смесителей осуществляется дистанционно.
- В кабине поддерживается чистота.

Оборудование после каждого цикла смешивания очищается от остатков состава и от возможной запыленности компонентами.

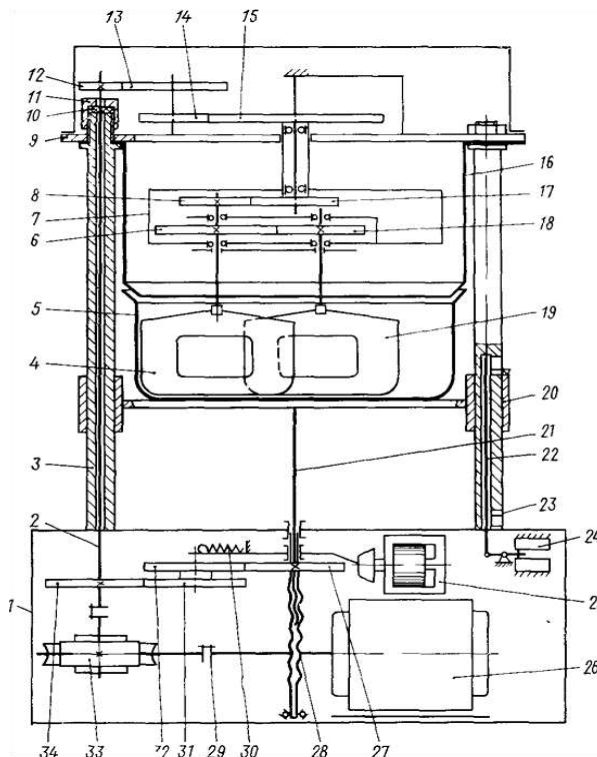


Рис. 13.1.3. Кинематическая схема двухлопастного смесителя:

- 1 – станина; 2 – вал; 3 – колонна; 4, 19 – лопасти; 5 – чаша; 6, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 27, 31, 32, 34 – зубчатые колеса, 7 – корпус редуктора;
9 – траверса; 10 – сальник; 16 – колпак упорный; 20 – траверса подвижная;
21 – шток; 22 – штанга для конечных выключателей; 23 – конечный выключатель; 24, 25 – электромагниты; 26 – электродвигатель;
28 – гайка маточная; 29 – муфта; 30 – пружина; 33 – редуктор червячный

Агрегат АПС-11А применяется для смешивания многокомпонентных составов с жидкой составляющей с последующей гра-

нуляцией. Составляющие компоненты загружаются в емкость агрегата, жидкую составляющую в специальный бачек. Затем с центрального дистанционного пульта автоматически осуществляются следующие операции: 1) сухое смешивание с закрытой крышкой; 2) ввод жидкой составляющей; 3) перемешивание с закрытой крышкой; 4) перемешивание с открытой крышкой (проялка); 5) поворот аппарата на 180° на грануляцию; 6) возврат корпуса в первоначальное положение с открытой крышкой. Регламент времени на операцию закладывают на перфокарту.

Технические характеристики:

- производительность проектная (в зависимости от компонентов), кг/час – 30-60;
- производительность фактическая, кг/час для составов:
- составы сигнальные, осветительные и трассирующие со средней и высокой чувствительностью, содержащие цементаторы до 10%, жидкие составляющие при единовременной загрузке 10 кг – 7-20;
- составы на маслах средней и низкой чувствительности при единовременной загрузке 15 кг – 38-45;
- составы на маслах высокой чувствительности при единовременной загрузке 10 кг – 23-27;
- составы средней чувствительности сухие при единовременной загрузке 5-6 кг – 25-27;
- составы средней чувствительности как сухие, так и на масле индустриальном, олифе – 18;
- ёмкость чаши смесителя, л – 50;
- тип установки – стационарная;
- число оборотов лопастей смесителя в мин – 35.

Смеситель СВС предназначен для смешивания сухих высокочувствительных составов типа фотоосветительных.

Компоненты вручную загружаются в баллоны, которые закрываются крышками и закрепляются струбцинами на валу. Вал приводится во вращение от привода, герметично заключенного в корпусе станины. Управление приводом расположено вне рабочей кабины смесителя. Для интенсивного перемешивания состава в каждый баллон загружают резиновые детали размером 15x40x70 мм.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – высокая, средняя;
- консистенция смешиваемых составов – вязкая;
- производительность, кг/час – 1;
- ёмкость чаши смесителя, л – 0,75;
- единовременная загрузка, кг – от 0,2 до 0,3;
- число оборотов вала смесителя, об/мин – 48.

Смеситель С-200М предназначен для смешивания составов низкой и средней чувствительности. Состав перемешивается за счет воздействия вращающихся относительно друг друга лопастей специального профиля. Разгрузка осуществляется через отверстия в чаше в тару.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – высокая, средняя;
- консистенция смешиваемых составов – сыпучая, вязкая;
- производительность, кг/час – 200;
- емкость чаши смесителя, л – 600;
- единовременная загрузка, кг – от 70 до 100;
- цикл смешивания, мин – до 25.

Смеситель для лаковых составов СЛС-4 предназначен для смешивания составов на основе лаковых составляющих и вязких органических добавок. Смешивание осуществляется в два этапа. Сначала вручную засыпаются в чашу взвешенные сухие компоненты, которые перемешиваются. После остановки смесителя добавляют жидкие составляющие и снова включают смеситель. Выгрузка осуществляется дистанционно.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – высокая, средняя;
- консистенция смешиваемых составов – вязкая;
- производительность, кг/час – от 20 до 30;
- емкость чаши смесителя, л – 100;
- единовременная загрузка, кг – от 10 до 15.

Смеситель планитарный 54-С применяется для смешивания составов высокой, средней и низкой чувствительности всех

категорий: осветительных, трассирующих, сигнальных огней, дымов, зажигательных, содержащих в качестве жидкой составляющей масла и растворы канифоли в олифе или веретенном масле, а также сухие составы типа СН-1. Смешивание обеспечивается за счет вращения лопастей и вращения чаши.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – высокая, средняя;
- консистенция смешиваемых составов – сыпучая, вязкая;
- производительность, кг/час – 83;
- емкость чаши смесителя, л – 65;
- единовременная загрузка, кг – от 15 до 25;
- цикл смешивания, мин – от 15 до 25;
- рабочее давление воздуха, кгс/см² – от 3 до 5.

Смеситель СВ-50 предназначен для смешивания под вакуумом очень вязких и тяжелых составов средней и низкой чувствительности. Лопасты вращаются с различной скоростью в противоположных направлениях. Уровень состава при этом должен быть примерно на 1/8 выше диаметра, описываемого каждой из лопастей. Чаша смесителя оборудована водяной рубашкой для обогрева (+80 °С) или охлаждения. При разгрузке состава чаша поворачивается вокруг оси на 120°. При этом крышка открывается под действием собственной массы.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – высокая, средняя;
- консистенция смешиваемых составов – сыпучая, вязкая;
- производительность, кг/час – 50;
- емкость чаши смесителя, л – 50;
- единовременная загрузка, кг – от 19 до 20;
- разрежение в чаше, мм рт. ст. – от 0,5 до 10;
- температура воды в рубашке, °С – 80;
- расход горячей воды, м³/час – 0,1.

Смеситель СЛ-3 предназначен для приготовления лаков в бидонах, а также для промывки последних.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – низкая;

- консистенция смешиваемых составов – средняя, вязкая;
- производительность, кг/час – 10;
- емкость чаши смесителя, л – от 3 до 50;
- единовременная загрузка, кг – от 1,2 до 20;
- количество одновременно зажимаемых бидонов, шт – 3;
- объем бидона, л – от 3 до 10.

Смеситель СНД-100М предназначен для приготовления сухих составов и с добавками жидких составляющих. Загрузка производится вручную при поднятой траверсе, выгрузка дистанционно с помощью пневмоцилиндра.

Технические характеристики:

- чувствительность смешиваемых составов к трению – средняя;
- консистенция смешиваемых составов – вязкая;
- производительность, кг/час – от 50 до 100 (с обваловкой кабины), от 20 до 30 (без обваловки кабины);
- емкость чаши смесителя, л – 100;
- единовременная загрузка, кг – 50;
- расход сжатого воздуха при давлении $P=4 \text{ кгс/см}^2$, $\text{м}^3/\text{час}$ – 0,01;
- расход воды, $\text{м}^3/\text{час}$ – 0,02.

Грануляция составов. Эта операция заключается в протираании составов через металлическую сетку с размером ячеек 0,9-1,8 мм и может быть механизирована. В процессе грануляции составу придается сыпучесть и более равномерная зернистость, при которой возможна его объемная дозировка перед прессованием. Применяются различные типы грануляторов, отличающихся друг от друга размерами и конструкцией протирающих устройств.

Грануляторы, так же как и смесители, устанавливают в бронекабинах, при их эксплуатации соблюдаются те же меры предосторожности, которые были перечислены выше в отношении смесителей.

Целесообразно операцию смешивания и последующего гранулирования состава осуществлять в одном агрегате. Однако пока такого рода агрегаты широкого распространения не получили.

Сушка составов. Она осуществляется в обособленных помещениях на стеллажах и в сушильных шкафах. Так как сушке

обычно подвергаются значительные количества составов, сушилки одновременно выполняют и роль хранилищ составов перед дальнейшим их использованием.

Сушка проводится на протяжении нескольких часов при 30-45 °С. При сушке из состава испаряется растворитель, введенный в него при заливке лаковой составляющей в процессе смешивания.

Остаточное содержание растворителей и влаги в составах не должно превышать 0,65% (определяется путем анализа проб).

Пиротехнические составы, содержащие полимеризирующиеся связующие (каучуки, эпоксидные смолы и т.д.), выдерживаются до 24 ч при 75-80 °С в специальных камерах для полимеризации.

В тех случаях, когда при сушке составов на их поверхности образуется корочка, ее разрушают в изолированном от сушилки помещении, как правило, вручную (за защитным стальным щитом).

Уплотнение составов

Уплотнение и формование составов можно производить прессованием, шнекованием, заливкой, а в некоторых случаях и набивкой вручную.

При снаряжении шнекованием рабочим инструментом является архимедов винт, называемый в данном случае шнек-винтом. Шнек-винт служит здесь одновременно и для подачи составов в оболочку изделий и для их уплотнения внутри этой оболочки.

Уплотнение составов достигается путем приложения извне к снаряжаемому изделиям (со стороны, противоположной той, откуда винтом подается состав) постоянного по величине усилия, препятствующего до определенного предела отходу изделия от шнек-винта во время работы последнего.

Шнекование является производительным способом снаряжения. Однако его применение в пиротехническом производстве затруднительно ввиду чувствительности составов к механическим воздействиям. Мешает шнекованию и то обстоятельство, что многие составы не обладают в достаточной мере той степенью пластичности, которая требуется при этом методе снаряжения.

Менее чувствительными к механическим импульсам и достаточно пластичными являются некоторые составы маскирующих дымов, содержащие технический антрацен; для них снаряжение способом шнекования допустимо.

Снаряжение способом заливки используется при работе с желтым фосфором, его сплавами и растворами. За последние годы снаряжение способом заливки используется для смесевых порохов, содержащих в себе не менее 20% органических веществ. Но при работе с другими видами пиротехнических составов этот способ не всегда приемлем из-за высокой температуры плавления основных компонентов – неорганических окислителей и металлических горючих.

Содержание легкоплавких компонентов (имеющих температуру плавления ниже 120-150 °С) в составах, где имеется окислитель, обычно не превышает 10-15%; поэтому в большинстве случаев не представляется возможным применить тот прием взмучивания высокоплавящихся компонентов в жидком расплаве.

Наибольшая часть пиротехнических изделий (звездки, факела, шашки, заряды) уплотняется методом холодного прессования на гидравлических или механических прессах. Изделиям при этом в подавляющем числе случаев придается цилиндрическая форма (с центральным каналом или без него).

Состав прессуют непосредственно в корпус или в оболочку (металлическую или бумажную); запрессованный элемент поступает на участок сборки.

Удельное давление прессования подбирается опытным путем. Чаще всего его принимают равным 100-120 МН/м². В отдельных случаях это давление повышают. Для обеспечения нормального действия трассеров их прессуют под давлением до 800 МН/м².

Осветительные и сигнальные звездки прессуют под давлением 200-300 МН/м². Для получения более равномерной плотности составы во многих случаях прессуют в несколько запрессовок (до 20).

Для лучшего сцепления отдельных запрессовок друг с другом прессующей поверхности пуансонов придают кольцевые или прямоугольные рифления необходимой глубины.

Прессование может быть одиночным или групповым. При этом в простейшем случае используют пресс-инструмент, сос-

стоящий из матрицы, пуансона и поддона. Мелкие изделия (диаметром до 30 мм) выталкиваются из пресс-формы прессующим пуансоном, при этом поддон заменяется пустотелым стаканом, в который отпрессованное изделие может свободно проваливаться. Усилие выталкивания составляет обычно 40 и менее процентов от усилия прессования.

При прессовании изделий диаметром 100-350 мм в несколько запрессовок всякий раз после засыпки очередной порции состава приходится производить его разравнивание для обеспечения равномерной плотности запрессовки.

При прессовании крупногабаритных изделий целесообразно применение таблеточного метода формования, т.е. окончательное прессование изделий проводить, используя таблетки, сформованные предварительно под давлением 30-40 МН/м².

Для крупногабаритных изделий применяется секционный инструмент. При прессовании его секции стянуты обжимным кожухом, который после окончания прессования снимается, секции раскрываются и готовое изделие извлекается из пресс-формы. Все эти операции могут быть механизированы.

При групповом методе прессования применяют компенсаторы, позволяющие приложить ко всем прессуемым изделиям одно и то же давление и тем самым обеспечить одинаковую их плотность

Гидропрессовое оборудование. В зависимости от размеров формуемых изделий используют различные виды гидравлических прессов.

подавляющее большинство из них оборудованы индивидуальным гидроприводом. Прессование осуществляется при подъеме нижней траверсы по 4 (или 2) колоннам. Опускание прессующей траверсы осуществляется с помощью ретурных (возвратных) цилиндров.

Для регулирования межпрессового пространства верхняя упорная траверса снабжена электроприводом для ее перемещения.

Достоинство гидравлических прессов – возможность обеспечения в них при прессовании любой выдержки под давлением, также большого хода прессующей траверсы.

Механические прессы. Парк механических прессов многообразен. Они применяются в основном для прессования мелких

изделий (типа таблеток), когда выдержка при прессовании обязательна. Таблетировочные машины снабжены дозаторами объемного типа, что позволяет автоматизировать их работу. По своему устройству они аналогичны машинам, получившим широкое распространение в фармацевтической промышленности, и отличаются от последних лишь применением соответствующих металлов для пар трущихся элементов (с целью исключения искрообразования) и более надежными защитными устройствами (и ограждениями), облегчающими чистку машин от пыли пиротехнических составов.

Наибольший интерес для пиротехнической промышленности представляют вибропрессование и изостатическое прессование, применение которых могло бы дать большую эффективность и обеспечить высокое качество запрессованных такими методами изделий.

Пресс гидравлический ДО-28 предназначен для одновременного прессования нескольких изделий, суммарное усилие прессования которых не более 196 кН при работе с компенсатором. Без компенсатора пресс используется усилием 617 кН. Пресс одностолбчатый с нижним давлением, четырехколонный.

Технические характеристики:

- номинальное усилие, кН – 617;
- диаметр плунжера, м – 0,17;
- максимальный ход подвижной траверсы, м – 0,4;
- размер стола подвижной траверсы, м – 0,4×0,38;
- рабочее давление масла, МПа – высокое – 32, низкое – 2.

Пресс гидравлический ДО-141 предназначен для полуавтоматического прессования крупногабаритных изделий с разборкой пресс-формы для извлечения готового изделия. Схема управления работой пресса обеспечивает возможность подключения автоматических загрузочных средств. Изделие прессуется в матрице, установленной на столе. Для напрессовки обоймы на лепестки матрицы, а также снятия служит промежуточная траверса. Раскрытие секций матрицы для извлечения готового изделия и закрытие матрицы перед напрессовкой обоймы осуществляется приводом.

Технические характеристики:

- номинальное усилие цилиндров, МН:
- главного – 12,26,

- ускорительных – 1,57,
- промежуточной траверсы – 0,29;
- усилие, МН:
- напрессовки бандаж – 0,98,
- снятия бандаж – 6,87;
- рабочее давление цилиндров, МПа:
- главного и ускорительных – 19,62,
- промежуточной траверсы – 9,81,
- главного и ускорительных 19,62;
- наибольший ход, м:
- подвижной траверсы – 3,75,
- промежуточной траверсы – 3,85,
- верхней траверсы – 4,5,
- выдвижного стола – 2,2,
- механической руки – 1,85,
- снятия бандаж – 0,15;
- наибольшее – 7,45.

Пресс гидравлический П-908 применяется в составе полуавтоматических линий для прессования.

Технические характеристики:

- производительность, шт/час:
- звездки основные для 30 мм реактивных патронов (по 4 шт. в одну запрессовку) – 560-600,
- звездки для 39 мм сигнальных патронов (по 4 шт.) – 460-500,
- трассеры (по 4 шт. в четыре запрессовки) – 10-65,
- шашки к изделию «Свет» (по 1 шт. в три запрес.) – 15;
- размеры стола подвижной траверсы, мм – 380×400;
- ход максимальной подвижной траверсы, мм – 200.

Пресс гидравлический П-942 предназначен для прессования сплошных или канальных изделий диаметром до 0,8 м и высотой до 1,5 м. Выполнен в виде четырехколонной вертикальной конструкции с нижним давлением. Механизмы пресса позволяют производить прессование путем засыпки порошкообразного материала в матрицу, а также с использованием предварительно сформованных таблеток.

Технические характеристики:

- номинальное усилие, кН – 98000;

- Скорость перемещения нижней траверсы, м/с:
- ускоренного подъема – 0,05,
- рабочего хода – 0,0055;
- ход траверсы, м:
- нижней подвижной и промежуточной – 2,
- верхней регулируемой – 1,8.

Пресс гидравлический П-964 применяется для изготовления факелов пиротехнических изделий. Пресс четырехколонный нижнего давления.

Производительность, шт/ч:

- факела снарядов – 29,
- факела светящихся авиабомб – 8;
- усилие, тс:
- пресса – 400,
- обратного хода – 50;
- скорость, мм/сек:
- ускоренного хода – 41,
- прессования до $p=50 \text{ кгс/см}^2$ – 10,5,
- окончательного прессования – 2,6,
- обратного хода – 82;
- Давление, кг/см^2 :
- максимальное рабочее – 210,
- управления – 8,
- на перемещение тележки – 30.

Пресс кривошипный КЛ-3 применяется для прессования трассеров, шашек зажигательных, звездок осветительных и сигнальных, таблеток воспламенительных и сигнальных. Специальный фундамент под пресс не требуется: он устанавливается на бетонном полу.

Технические характеристики:

- производительность, шт/час:
- трассеры №9 – 1290,
- трассеры №11 и №12 – 900,
- трассеры №8 – 1010,
- звездки сигнальные реактивного патрона – 570,
- звездки сигнальные ракеты шестизвездной для подачи сигнала бедствия – 920,

- звездки осветительные 40 мм реактивного патрона – 790,
- звездки сигнальные РПСР-40 – 570,
- звездки сигнальн. 40 мм реактивн. сигнала хим. тревоги – 900,
- таблетки сигнальные РДСР-40 – 470,
- таблетки воспламенительные 30 мм реактивного сигнального патрона дневного, воспламенительные и замедлительные сигнала хим.тревоги – 870,
- таблетки воспламенительные РПСР-40, РАСР-40 ракеты шестизвездной для подачи сигнала бедствия – 815,
- шашки зажигательные из состава ДУ-5 – 1430;
- усилие максимальное, кгс – 250000;
- число полных ходов в мин., максимальное – 8.

Снаряжение и сборка изделия

При снаряжении и сборке изделий выполняются следующие операции:

- а) подготовка деталей и узлов к снаряжению;
- б) сборка деталей и узлов;
- в) окончательная отделка изделий (окраска, лакировка, маркировка);
- г) проверка качества собранной продукции;
- д) укупорка.

Подготовка деталей и узлов к снаряжению. Корпуса, детали и другие элементы пиротехнических изделий, скомплектованные в партии, привозятся в сборочные мастерские. При удалении предохранительной смазки детали обрабатывают растворами щелочей или органическими растворителями. Необходимо также удалить ржавчину с деталей.

Сборку изделий производят в специальных мастерских на конвейерах или на отдельных столах (при выпуске изделий малой серией). Во всех сборочных мастерских имеются кабины, изолированные от общего сборочного зала, в которых выполняются пожаро- и взрывоопасные сборочные операции (например, насыпка пороха в мешочек вышибного заряда, проверка у электровоспламенителей величины сопротивления и целостности мостика и т.д.).

Сборка изделий включает такие операции, как вставку звездок, замедлителей, парашютов, прокладок, пыжей и других деталей, их досылку, а также насыпку запрессованных пиротехнических таблеток в корпуса изделий.

Значительная часть этих операций выполняется с применением специальных станков и приспособлений (капсулировочные полуавтоматы, масляные прессы для вставки пыжей и прокладок, винтовые прессы для досылки парашютов, закаточные станки и др.).

При сборке изделий, выпускаемых в больших количествах, применяются полуавтоматические линии.

Для контроля геометрических размеров и массы элементов, поступающих на сборку, нашли применение различного рода автоматы. Некоторые изделия укупориваются в металлические банки, закатка которых производится на станках, используемых в консервной промышленности.

Станок запрессовки в оболочку применяется для дозирования состава замедляющего с последующим прессованием в корпус в специальных сборках.

Составы засыпают в бункера. Прессование осуществляется на поддонах, опирающихся на грузовые рычаги. Место расположения груза на рычаге определяется опытным путем при отработке технологии. Запрессовка порошка в изделия производится за два приёма.

Технические характеристики:

- производительность, шт/час:
- замедлители сигнальных патронов СП-60, замедлит. в сборке (0,4) Н.З.П. – 167,
- замедлители к 107 мм мощным сигналам ночного действия – 400,
- замедлители запалов УЗРГМ – 667,
- замедлители гильз 26 мм сигнальных патронов – 900;
- бункер загрузочный:
- ёмкость (одного), л – 0,1,
- количества, шт. – 5.

Пресс-автомат таблетировочный применяется для прессования таблеток 25 мм ОЗТС и БТС. Насыпной прибор с бунке-

ром состава имеет воз-вратно-поступательное движение. При этом происходит засыпка матриц, т.е. отмеривание состава. Затем при движении ползуна с пуансонами вниз происходит прессование. При подъеме ползуна происходит подъем пуансонов, выталкивающих за счет кулачка. На пресс-автомате может работать одновременно четыре пуансона, если давление прессования невелико. При большом давлении число одновременно работающих пуансонов соответственно уменьшается.

Технические характеристики:

- производительность, шт/час (при работе 3-х пуансонов):
- при прессовании таблеток ОЗТС комбинированных, т.е. состоящих из основного и воспламенительного состава – 1610,
- при прессовании таблеток БТС – 2140;
- максимальное усилие, кгс – 5000;
- размеры стола, мм – 25х370;
- число ходов в мин – 24.

13.2. Вопросы для самопроверки.

1. Из каких фаз состоит технологический процесс изготовления пиротехнических изделий?
2. В чем заключается подготовка компонентов
3. Какие существуют типы сушилок, сит?
4. Что такое дезинтегратор?
5. Какие бывают дробилки, мельницы?
6. Что такое рассев компонентов?
7. Как осуществляется смешивание состава?
8. Какие существуют способы уплотнения составов?
9. Какие существуют типы прессовальных устройств?
10. Как осуществляется запрессовка состава в оболочку?
11. В чем заключается снаряжение и сборка изделия?

14

ТЕМПЕРАТУРА И ЕЁ ИЗМЕРЕНИЕ – ВАЖНЕЙШЕЕ ЗВЕНО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ [1, 4, 11, 12, 13]

Температура является одним из важнейших параметров технологических процессов и состояния тел. Определение и поддержание необходимых температур в технологических процессах производства пиротехнических веществ оказывает существенное влияние на качество получаемого продукта. Определение температуры горения пиросостава также имеет большое значение, так как температура горения является важным критерием оценки исследуемых составов и облегчает создание новых, более совершенных продуктов. Температура как параметр состояния обладает рядом принципиальных особенностей, что обуславливает необходимость применения большого числа методов и средств для её измерения.

14.1. Исторические сведения о температуре и температурных шкалах

Температурой называют физическую величину, характеризующую состояние термодинамического равновесия. Понятие температуры основано на обобщении множества наблюдений и экспериментов, связанных с тепловыми свойствами тел. Значение температуры обуславливается средней кинетической энергии поступательного движения молекул данного тела. При соприкосновении двух тел будет происходить обмен энергией между ними («переход тепла») до тех пор, пока значения средних кинетических энергий поступательного движения молекул этих тел не выровняются – тела будут характеризоваться одина-

ковой температурой. При данной температуре кинетическая энергия каждой отдельной молекулы может сильно отличаться от среднего значения. Поэтому понятие температуры является статистическим и применимо только к системе, состоящей из большого числа молекул, в применении к одной или нескольким молекулам оно бессмысленно.

Исторически сложилось так, что температуру сначала научились измерять по изменениям физических свойств тел, а потом пришли к пониманию того, что такое температура.

Первым устройством, созданным для измерения температуры, считают водяной термометр Галилея (1597 г.). Термометр Галилея не имел шкалы и был, по существу, лишь индикатором температуры. Полвека спустя, в 1641 г., неизвестным автором был изготовлен термометр со шкалой, имеющей произвольные деления. Спустя еще полвека Ренальдини впервые предложил принять в качестве постоянных точек, характеризующих тепловое равновесие, точки плавления льда и кипения воды. При этом температурной шкалы еще не существовало. Первая температурная шкала была предложена и осуществлена

Д.Г. Фаренгейтом (1724 г.). Температурные шкалы устанавливались произвольным выбором нулевой и других постоянных точек и произвольным принятием интервала температуры в качестве единицы. В основу своей шкалы Фаренгейт положил три точки: 1 – «точка сильнейшего холода (абсолютный нуль)», получаемая при смешении в определенных пропорциях воды, льда и нашатыря, и принятая им за нулевую отметку (по современной шкале, равная примерно $-17,8^{\circ}\text{C}$); 2 – точка плавления льда, обозначенная им $+32^{\circ}$, и 3 – нормальная температура человеческого тела, обозначенная $+96^{\circ}$ (по современной шкале $+36,6^{\circ}\text{C}$). Температура кипения воды первоначально не нормировалась и лишь позднее была установлена $+212^{\circ}$ (при нормальном атмосферном давлении). Через несколько лет, в 1731 г., Р.А. Реомюр предложил использовать для стеклянных термометров спирт. Температуру плавления льда Реомюр предложил первоначально обозначить 1000° , а кипения воды 1080° (позднее 0° и 80°).

В 1742 г. А. Цельсий, используя ртуть в стеклянных термометрах, обозначил точку плавления льда за 100° , а точку кипения воды за 0° . Такое обозначение оказалось неудобным и спустя

3 года Штремер (или возможно К. Линней) предложил изменить обозначения, принятые вначале Цельсием, на обратные.

Был предложен и ряд других шкал. М.В. Ломоносов предлагал жидкостный термометр со шкалой 150° в интервале от точки плавления льда до точки кипения воды. И.Г. Ламберт (1779 г.) – воздушный термометр со шкалой 375° , принимая за 1° одну тысячную часть расширения объема воздуха.

Все предлагаемые температурные шкалы строились (за редким исключением) одинаковым путем: двум (по меньшей мере) постоянным точкам присваивались определенные числовые значения и предполагалось, что видимое термометрическое свойство используемого в термометре вещества линейно связано с температурой:

$$t = kE + D,$$

где: k – коэффициент пропорциональности;

E – термометрическое свойство;

D – постоянная.

Принимая для двух постоянных точек определенные значения температур, можно вычислить постоянные k и D , на этой основе построить температурную шкалу. К сожалению, как выяснилось позднее, коэффициент k нельзя было считать постоянным. При изменении температуры коэффициент k меняется, причем по разному для разных термометрических веществ. Поэтому термометры, построенные на базе различных термометрических веществ с равномерной градусной шкалой, давали при температурах, отличающихся от температур постоянных точек, разные показания, особенно заметные при высоких (много больших) температурах кипения воды) и очень низких температурах.

Рациональная температурная шкала не должна зависеть от индивидуальных свойств термометрического вещества. Она должна строиться так, чтобы в принципе можно было измерять любые температуры, как высокие или низкие они ни были. Этим требованиям удовлетворяет *абсолютная термодинамическая шкала температур*, построенная на основе *второго начала термодинамики*.

Примерно в 1860 году английский ученый Уильям Томсон (только что получивший титул лорда Кельвина) предложил строить температурную шкалу, исходя из кинетической энергии

молекул. При -273 градусах по Цельсию (точнее, $-273,16$) молекулы имеют нулевую кинетическую энергию. ни одно вещество нельзя больше охладить. Значит, температуру -273 градуса можно считать «абсолютным нулем». Лорд Кельвин предложил шкалу, в которой за начало взят абсолютный нуль, а каждое деление равно обычному градусу Цельсия. Эту шкалу называют абсолютной шкалой, или шкалой Кельвина. Оказалось, что в этой шкале более, чем в какой-либо другой, удобно описывать поведение всего, что происходит во Вселенной при изменениях температуры.

По мере расширения научных наблюдений и развития промышленного производства возникла естественная необходимость установить какую-то единую температурную шкалу. Первая попытка в этом направлении была предпринята в 1877 г., когда Международный комитет мер и весов принял в качестве основной температурной шкалы стоградусную водородную шкалу. За нулевую отметку была принята точка таяния льда, а за 100° – точка кипения воды при нормальном атмосферном давлении 760 мм. рт. ст. Температура определялась по давлению водорода в постоянном объеме. Нулевая отметка соответствовала давлению 1000 мм. рт. ст. Градусы температуры по этой шкале очень близко совпадали с градусами термодинамической шкалы, однако практическое применение водородного термометра ограничивалось из-за небольшого интервала температур примерно от -25 до $+100^{\circ}$.

В начале XX в. широко применялись шкалы Цельсия, Фаренгейта (в англо-американских странах) и Реомюра, а также шкалы Кельвина и водородная. При резко возросших потребностях в точной оценке температуры пересчеты с одной шкалы на другую создавали большие трудности и приводили к ряду недоразумений. Поэтому после нескольких лет подготовки и предварительных решений VIII Генеральная конференция мер и весов приняла в 1933 г. решение о введении Международной температурной шкалы (МТШ). Это решение было в законодательном порядке утверждено большинством развитых стран мира. В СССР Международная температурная шкала была введена с 1 октября 1934 г.

Международная температурная шкала является практическим осуществлением термодинамической стоградусной темпе-

ратурной шкалы, у которой температура плавления льда и температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении соответственно обозначены через 0° и 100° .

МТШ основывается на системе постоянных, точно воспроизводимых температур равновесия (постоянных точек), которым присвоены числовые значения. Для определения промежуточных температур служат интерполяционные приборы, градуированные по этим постоянным точкам.

Температуры, измеряемые по международной шкале, в отличие от градусов шкалы Цельсия – базирующейся также на точках плавления льда и кипения воды при нормальном атмосферном давлении и имеющей обозначения 0 и 100°C , но построенной на иной основе (на линейной зависимости между температурой и расширением ртути в стекле), градусы по международной шкале стали называть «градусами международными» или «градусами стоградусной шкалы».

Опыт применения Международной температурной шкалы показал на необходимость внесения в нее ряда уточнений и дополнений, чтобы по возможности максимально приблизить ее к термодинамической шкале.

В 1948 г. МТШ была пересмотрена и приведена в соответствие с состоянием знаний того времени. В 1960 г. Международный комитет мер и весов принял исправленные числовые значения температур шкалы 1948 г. и утвердил новое «Положение о международной практической температурной шкале 1948 г. Редакция 1960 г.».

Международная практическая температурная шкала (МПТШ), так же как и МТШ, базируется на шести постоянных первичных точках.

За годы применения Международной температурной шкалы (МТШ), старая шкала Цельсия, основанная на использовании линейной зависимости между температурой и видимым расширением ртути, вышла из употребления. Это позволило градусы по МПТШ называть градусами Цельсия, хотя от старой шкалы Цельсия в МПТШ остались лишь две постоянные точки: – плавления льда и кипения воды с присвоенными им значениями 0 и 100°C .

В 1968 г. Международный комитет мер и весов, в соответствии с решением XIII Генеральной конференции по мерам и ве-

сам, принял новую Международную практическую шкалу 1968 г. – МПТШ-68. МПТШ-68 выбрана таким образом, чтобы температура, измеренная по этой шкале, была близка к термодинамической температуре, и разности между ними оставались в пределах современной точности измерений.

Основная единица термодинамической температуры названа кельвин и обозначается символом К. Кельвин есть $1/273,16$ часть термодинамической температуры тройной точки воды. Единица, применяемая для выражения температуры Цельсия, градус Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), равна кельвину. Разность температур может быть выражена либо в кельвинах, либо в градусах Цельсия.

Температура цельсия $t = T - 273,15$.

МПТШ-68 основана на значениях температур, присвоенных определенному числу воспроизводимых состояний (определяющих постоянных точек). По МПТШ-68 значительно расширен диапазон измерения низких температур до 13,81 К. Уточнен порядок воспроизводства постоянных точек, интерполяции между постоянными точками и определения температурной шкалы выше последней постоянной точки. МПТШ-68 введена с 1 января 1971 г.

Бурное развитие науки и техники привело к тому, что МПТШ-68 в какой-то момент не могла уже обеспечить необходимую точность измерения температур. Появилась необходимость совершенствования шкалы МПТШ-68.

Каждое изменение практической международной температурной шкалы – результат научных исследований метрологических центров всего мира. Введение новой редакции температурной шкалы сказывается на градуировках всех средств измерения температуры. Международная температурная шкала (МТШ-90) введена в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам. МТШ-90 по сути является практической температурной шкалой и заменяет собой предыдущую Международную практическую температурную шкалу МПТШ-68. Основные изменения в шкале связаны с изменением температур реперных точек, расширением диапазона определения шкалы, введением новых интерполяционных приборов и новых методик построения интерполяционных зависимостей для платиновых термометров сопротивления. Шкала считается очень близко

аппроксимирующей термодинамическую шкалу температур, поэтому слово «практическая» было опущено в ее названии.

Следует отметить, что международная температурная шкала постоянно развивается и дополняется. Так, в октябре 2000 г. Международный комитет по мерам и весам при МВМВ утвердил новую предварительную низкотемпературную международную шкалу ПНТШ-2000 (PLTS-2000), которая расширяет диапазон МТШ-90 в низкотемпературной области. Шкала начинается с температуры 0,902 мК, соответствующей твердому состоянию ^3He и доходит до температуры 1К, таким образом перекрывая диапазон МТШ-90 в интервале 0,65 – 1°. Шкала основана на измерении давления при плавлении ^3He

В июне 2005 г. Консультативный комитет по термометрии выпустил Техническое приложение к МТШ-90. Дополнение касается определения температуры тройной точки воды и основано на результатах анализа расхождений значений температур ампул тройной точки воды, использующих воду разного изотопного состава.

Шкала МТШ-90 является наиболее близкой на настоящий момент возможной аппроксимацией термодинамической температурной шкалы. Близость аппроксимации в основном определяется точностью измерения термодинамических температур реперных точек – фазовых переходов чистых веществ (смотри таблицу 14.1.1).

Диапазон, основанный на законе излучения Планка начинается в точке серебра, а не в точке золота, но возможно использование любой из точек: серебра, золота или меди в качестве опорных точек для этой части шкалы.

МТШ-90 отличается от МПТШ-68 в ряде важных аспектов:

- она использует тройную точку воды (273,16К), а не точку затвердевания воды (273,15К), в качестве опорной точки;
- она распространяется на более низкие температуры: 0,65К вместо 13,8К;
- она находится в более близком согласии с термодинамическими температурами;
- диапазон платинового термометра сопротивления, как определяющего инструмента, был продлен с 630 °С до точки серебра, 962 °С;
- Pt / 10% Rh-Pt термопары больше не является определяющим инструментом шкалы;

Таблица 14.1.1

Основные реперные точки МТШ-90

Реперная точка		T90/K	t90/ °C	Реперная точка		T90/K	t90/°C
e-H ₂	Тройная точка	13.8033	−259.3467	Ga	Точка плавления	302.9146	29.7646
e-H ₂	Давление паров	≈17	≈ −256.15	In	Точка затвердевания	429.7485	156.5985
e-H ₂	Давление паров	≈20.3	≈ −252.85	Sn	Точка затвердевания	505.078	231.928
Ne	Тройная точка	24.5561	−248.5939	Zn	Точка затвердевания	692.677	419.527
O ₂	Тройная точка	54.3584	−218.7916	Al	Точка затвердевания	933.473	660.323
Ag	Тройная точка	83.8058	−189.3442	Ag	Точка затвердевания	1234.93	961.78
Hg	Тройная точка	234.3156	−38.8344	Ag	Точка затвердевания	1234.93	961.78
H ₂ O	Тройная точка	273.16	0.01	Cu	Точка затвердевания	1357.77	1084.62

Кроме задания реперных точек, определяемых с помощью эталона температуры, необходимо выбрать **термодинамическое свойство тела**, описывающееся физической величиной, изменение которой является **признаком изменения температуры** или **термометрическим признаком**. Это свойство должно быть достаточно легко воспроизводимо, а физическая величина – легко измеряемой. Измерение указанной физической величины позволяет получить набор температурных точек (и соответствующих им значений температуры), промежуточных по отношению к реперным точкам.

Тело, с помощью измерения термометрического признака которого осуществляется измерение температуры, называется термометрическим телом.

Термометрическими признаками могут быть изменения:

- объёма газа или жидкости, (приборы – газовый и ртутный термометры);
- электрического сопротивления тел, (приборы – термометры, использующие в качестве датчика термосопротивление или термопару);
- разности электрического потенциала на границе раздела двух проводящих тел и т.д.

Приводя термометрическое тело (датчик термометра) в состояние теплового контакта с тем телом, температуру которого необходимо измерить, можно на основании нулевого начала термодинамики утверждать, что по прошествии времени, достаточного для установления термодинамического равновесия, их температуры сравниваются. Это позволяет приписать телу то же значение температуры, которое показывает термометр.

Измерение высоких температур путем непосредственного соприкосновения измеряемой среды с термометром (контактным путем) часто практически неосуществимо. Нередко при измерениях относительно невысоких температур контактный путь измерения также нежелателен из-за больших трудно определимых систематических погрешностей или невозможен по технологическим или конструктивным соображениям (например, при измерениях температуры поверхностей вращающихся тел). Во всех этих случаях можно измерять температуру тел по их излучению бесконтактным путем. Для этого применяют пирометры-термометры, действие которых основано на использовании теплового излучения нагретых тел.

Таким образом, другой метод измерения температуры реализован в *пирометрах* – приборах для измерения *яркостной температуры* тел по интенсивности их теплового излучения. При этом достигается равновесное состояние термодинамической системы, состоящей из самого пирометра и теплового излучения, принимаемого им.

Практические пределы измерений температур при применении наиболее распространенных устройств приведены в таблице 14.1.2.

Таблица 14.1.2

**Практические пределы измерений температур
при применении наиболее распространенных устройств**

Термометрическое свойство	Наименование устройства	Пределы длительного-применения, °С	
		нижний	верхний
Тепловое расширение	Жидкостные стеклянные термометры	-190	600
Изменение давления	Манометрические термометры	-160	600
Изменение электрического сопротивления	Электрические термометры сопротивления	-200	500
	Полупроводниковые термометры сопротивления (термисторы, терморезисторы)	-90	180
Термоэлектрические эффекты (термо-э.д.с.)	Термоэлектрические термометры (термопары) стандартизованные	-50	1600
	Термоэлектрические термометры (термопары) специальные	1300	2500
Тепловое излучение	Оптические пирометры	700	6000
	Радиационные пирометры	20	3000
	Фотоэлектрические пирометры	600	4000
	Цветовые пирометры	1400	2800

14.2. Термометры расширения

Жидкостные стеклянные термометры

Самые старые устройства для измерения температуры – жидкостные стеклянные термометры – используют термометрическое свойство теплового расширения тел. Действие термометров основано на различии коэффициентов теплового расширения термометрического вещества и оболочки, в которой оно находится (термометрического стекла или реже кварца).

Жидкостной термометр (рисунок 14.2.1) состоит из стеклянного баллона 1, капиллярной трубки 3 и запасного резервуара 4. Термометрическое вещество 2 заполняет баллон и частично капиллярную трубку. Свободное пространство в капиллярной трубке и в запасном резервуаре заполняется инертным газом или может находиться под вакуумом (при температурах меньше $+100^{\circ}\text{C}$). Запасный резервуар или выступающая за верхним делением шкалы часть капиллярной трубки служит для предохранения термометра от порчи при чрезмерном перегреве.

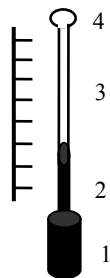


Рис. 14.2.1. Стеклянный жидкостный термометр

О температуре судят по величине видимого изменения объема термометрического вещества. Температуру отсчитывают по высоте уровня жидкости в капиллярной трубке. Градусная шкала наносится либо непосредственно на внешнюю поверхность массивного толстостенного капилляра (палочный термометр), либо на специальную шкальную пластинку, располагаемую внутри внешней стеклянной оболочки термометра (термометр с вложенной шкалой), либо на прикладную шкальную пластинку, к которой прикрепляется капиллярная трубка.

В качестве термометрического вещества чаще всего применяют химически чистую ртуть. Она не смачивает стекла и остается жидкой в широком интервале температур. Некоторым недостатком ртути является малое значение ее коэффициента расширения. нижний предел измерения ограничивается температурой затвердевания ртути и равен минус 35°C . Верхний предел измерения ртутным термометром определяется допустимыми температурами для стекла: 600°C – у образцовых термометров и 500°C – у технических. При замене обычного стекла кварцем верхний предел измерения несколько увеличивается.

Так как температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении равна $356,58^{\circ}\text{C}$, то для термометров, предназначенных для измерения высоких температур, пространство над ртутью в капиллярной трубке заполняется инертным газом под давлением. Для термометров со шкалой до 500°C давление газа достигает $20 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

Основные достоинства стеклянных жидкостных термометров – простота употребления и достаточно высокая точность измерения даже для термометров серийного изготовления.

К недостаткам стеклянных термометров можно отнести: плохую видимость шкалы, невозможность автоматической записи показаний, передачи показаний на расстояние.

Стеклянные жидкостные термометры имеют весьма широкое применение и выпускаются следующих основных разновидностей.

1. Технические ртутные, с вложенной шкалой, с погружаемой в измеряемую среду нижней частью, прямые и угловые Термометры изготавливаются со шкалами от -35 до $+50$ °C и от 0 °C до 50 ; 100 ; 150 ; . . .; 500 °C. Цена наименьшего деления шкалы в пределах измерения до $+50$ °C

2. Лабораторные ртутные, палочные или с вложенной погружаемые в измеряемую среду до отсчитываемой температурной отметки, прямые, небольшого наружного диаметра ($5-11$ мм). Термометры по пределам измерения и цене деления шкалы подразделяются на четыре группы. Наиболее точные термометры с ценой деления шкалы $0,1$ °C имеют интервал измерения 50 °C, например от $+150$ до $+200$ °C (не выше $+350$ °C). Верхний предел измерения для шкал, начинающихся от 0 C, равен 500 °C при цене деления шкалы 2 °C.

3. Жидкостные (не ртутные) термометры выпускаются в различном конструктивном оформлении, в том числе с прикладной шкальной пластинкой для измерения температур от -190 до $+100$ °C.

4. Повышенной точности и образцовые ртутные термометры с верхним пределом измерения 600 °C характеризуются малой ценой деления шкалы – до $0,01$ °C.

5. Электроконтактные ртутные термометры с вложенной шкалой, с впаянными в капиллярную трубку контактами для разрывания (или замыкания) столбиком ртути электрической цепи. Изготавливаются для измерения либо постоянной температуры контактирования, либо произвольно изменяемой в пределах от 0 до 300 °C.

6. Специальные термометры, в том числе максимальные (медицинские и др.), минимальные, метеорологические и другого назначения.

Биметаллические и dilatометрические термометры

Действие биметаллических и dilatометрических термометров основано на термометрическом свойстве теплового расширения различных твердых тел.

В биметаллических термометрах в качестве чувствительного элемента используют пластинки или ленты, состоящие из двух слоёв разнородных металлов, характеризующихся различными коэффициентами теплового расширения. Чаще всего применяют медноцинковый сплав – латунь (70% Cu+30% Zn) и сплав железа с никелем – инвар (64% Fe+36% Ni), с существенно различными коэффициентами теплового расширения: порядка $0,000019 \text{ град}^{-1}$ для латуни и $0,000001 \text{ град}^{-1}$ для инвара. При изменении температуры биметаллическая пластинка деформируется вследствие неодинакового расширения отдельных её слоев. Если закрепить неподвижно один конец пластинки, то по перемещению другого конца, соединенного с указателем, можно судить об изменении температуры (рис. 14.2.2, а и б).

Чувствительные элементы биметаллических термометров обычно выполняют в форме спиралей, соединяемых со стрелочным указателем. Такие термометры класса точности 2,0 или 2,5 применяют для измерения температуры атмосферного воздуха (рис. 14.2.2, в и г).

Биметаллические термометры широко применяются в системах автоматизации и контроля.

Манометрические термометры

Действие манометрических термометров основано на использовании зависимости давления вещества при постоянном объеме от температуры (рисунок 14.2.3). Закрытая измерительная система манометрического термометра состоит из чувстви-

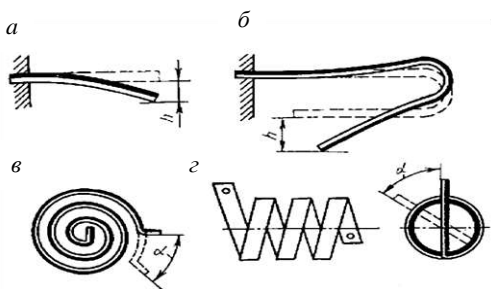


Рис. 14.2.2. Биметаллические змерительные преобразователи температуры

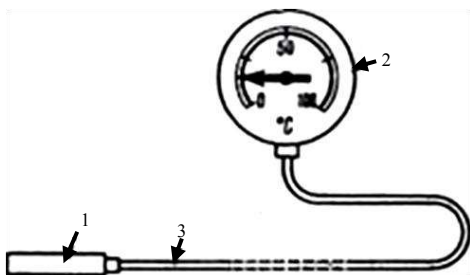


Рис. 14.2.3. Устройство манометрического термометра

тельного элемента, воспринимающего температуру измеряемой среды, металлического термобаллона 1, рабочего элемента манометра 2, измеряющего давление в системе, и длинного соединительного металлического капилляра 3. При изменении температуры измеряемой среды давление в

системе изменяется, в результате чего чувствительный элемент перемещает стрелку или перо по шкале манометра, отградуированного в градусах температуры. Манометрические термометры часто используют в системах автоматического регулирования температуры, как бесшкальные устройства информации (датчики).

Манометрические термометры подразделяют на три основных разновидности:

- жидкостные, в которых вся измерительная система (термобаллон, манометр и соединительный капилляр) заполнена жидкостью;
- конденсационные, в которых термобаллон заполнен частично жидкостью с низкой температурой кипения и частично – ее насыщенными парами, а соединительный капилляр и манометр – насыщенными парами жидкости или, чаще, специальной передаточной жидкостью;
- газовые, в которых вся измерительная система (термобаллон, манометр и капилляр) заполнена инертным газом.

Достоинствами манометрических термометров являются: сравнительная простота конструкции и применения, возможность дистанционного измерения температуры (передачи показаний на расстояние) и возможность автоматической записи показаний.

К недостаткам манометрических термометров относятся: относительно невысокая точность измерения; небольшое расстояние дистанционной передачи показаний (не более 60 м) и трудность ремонта при разгерметизации измерительной системы.

В жидкостных манометрических термометрах в качестве термометрического вещества чаще всего используют ртуть для измерений в интервале температур от -25 до 600 °C и, реже, органические жидкости: метиловый спирт или ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ для измерений в интервале температур от -80 до 320 °C. Измерительная система заполняется термометрическим веществом под большим начальным давлением (при температуре заполнения). Это необходимо для того, чтобы снизить возможные дополнительные погрешности за счет гидростатического давления жидкости. Зависимость давления насыщенного пара от температуры имеет место только до определенной температуры, называемой критической. Вседствии этого верхний предел шкалы манометрического конденсационного термометра должен быть всегда ниже критической температуры данного рабочего конденсата. В конденсационных манометрических термометрах наибольшее распространение получили термометрические вещества, приведенные в таблице 14.2.1.

Ртуть используют в устройствах информации (датчиках) некоторых систем автоматического регулирования.

Верхний предел применения для органических жидкостей обычно выбирают близким к давлению порядка 20 бар.

В качестве передаточной жидкости, заполняющей капилляр и манометр конденсационных термометров, чаще всего применяют глицерин в смеси со спиртом или водой.

В газовых манометрических термометрах в качестве термометрического вещества обычно используют азот. Область применения газовых термометров лежит в интервале от -160 °C до $+600$ °C.

Таблица 14.2.1

Термометрические вещества для конденсационных манометрических термометров

Наименование	Формула	Температура кипения при нормальном атмосферном давлении, °C	Критическая температура, °C	Критическое давление, бар	Пределы применения, °C	
					нижний	верхний
Хлор-метил	CH_3Cl	$-23,7$	$143,2$	$64,5$	0	120
Хлор-этил	C_2H_5Cl	$12,2$	$170,0$	$50,6$	0	120
Ацетон	C_3H_6O	$56,1$	$235,0$	$46,1$	60	200
Бензол	C_6H_6	$79,6$	$288,5$	$46,8$	80	250
Ртуть	Hg	$356,6$	—	—	350	500

У конденсационных манометрических термометров возможно появление дополнительных погрешностей: 1) гидростатической (из-за различной высоты расположения термобаллона и манометра) и 2) атмосферной из-за колебания атмосферного давления (особенно для начала шкалы). Погрешность за счет температуры окружающей среды теоретически отсутствует, так как изменение объема передаточной жидкости приводит лишь к изменению соотношения между жидкой и паровой фазой в термобаллоне, не меняя в нем давления, зависящего только от температуры. Шкалы конденсационных термометров получаются существенно неравномерными из-за нелинейного соотношения между температурой кипения и соответствующим давлением.

Дополнительные погрешности могут появиться при изменении температуры окружающей среды (коэффициент теплового расширения газов много больше, чем у жидкостей, и равен приблизительно $0,00365 \text{ град}^{-1}$). Для уменьшения их приходится увеличивать размеры термобаллона и уменьшать сечение капилляра.

Проверка показаний манометрических термометров производится теми же методами и средствами, что и стеклянных жидкостных.

14.3. Термометры сопротивления

Общие сведения о термометрах сопротивления

На практике для измерения температур от -260 до $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а в отдельных случаях до $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, применяются термометры сопротивления (ТС), принцип действия которых основан на использовании зависимости электрического сопротивления вещества от температуры.

Зная данную зависимость, по изменению величины сопротивления термометра судят о температуре среды, в которую он погружен. Выходным параметром устройства является электрическая величина, которая может быть измерена с весьма высокой точностью (до $0.02 \text{ }^{\circ}\text{C}$), передана на большие расстояния и непосредственно использована в системах автоматического контроля и регулирования. В качестве материалов для изготовления

чувствительных элементов ТС используются чистые металлы: платина, медь, никель, железо и полупроводники. Изменение электросопротивления данного материала при изменении температуры характеризуется температурным коэффициентом сопротивления, который вычисляется по формуле:

$$\alpha = (R_t - R_0)/R_0 t,$$

где t – температура материала, °C;

R_0 и R_t – электросопротивление соответственно при 0 °C и температуре t , (Ом).

Сопротивление полупроводников с увеличением температуры резко уменьшается, т.е. они имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления практически на порядок больше, чем у металлов. Полупроводниковые термометры сопротивления (ТСПП) в основном применяются для измерения низких температур. Достоинствами ТСПП являются небольшие габариты, малая инерционность, высокий коэффициент α .

Однако они имеют и существенные недостатки:

- 1) нелинейный характер зависимости сопротивления от температуры;
- 2) отсутствие воспроизводимости состава и градуировочной характеристики, что исключает взаимозаменяемость отдельных ТС данного типа. Это приводит к выпуску ТСПП с индивидуальной градуировкой.

Типы и конструкции термометров сопротивления

Для решения различных задач ТС делятся на эталонные, образцовые и рабочие, которые в свою очередь подразделяются на лабораторные и технические. Эталонные ТС предназначены для воспроизведения и передачи шкалы МПТШ в интервале 13.81 – 903.89 К. Технические ТС в зависимости от назначения и конструкции делятся на: погружаемые, поверхностные и комнатные; защищенные и не защищенные от действия агрессивной среды; стационарные и переносные; термометры 1-го, 2-го и 3-го классов точности.

Чувствительный элемент ТС выполнен из металлической тонкой проволоки с безындукционной каркасной или бескаркасной намоткой.

Значительно реже встречаются полупроводниковые термометры сопротивления (ТСПП) для измерения температуры (-90) – (+180) °С. Их применяют в термореле, низкотемпературных регуляторах, обеспечивающих высокоточную стабилизацию чувствительных элементов газоанализаторов, хроматографов, корпусов пирометров, электродов термоэлектрических установок для экспресс-анализа составов.

Чаще применяют металлические термометры сопротивления. Материалы для термометров сопротивления должны обладать следующими свойствами: а) высоким удельным сопротивлением; б) высоким температурным коэффициентом; в) химической инертностью; г) легкой технологической воспроизводимостью; д) дешевизной; е) постоянством физических свойств во времени.

Металлические сплавы, обладающие обычно высоким удельным сопротивлением, но небольшим температурным коэффициентом, непригодны в качестве материала для термометров сопротивления. Неоднократные попытки широкого использования никеля и железа, обладающих большим температурным коэффициентом и высоким удельным сопротивлением, практически потерпели неудачу. Эти металлы в чистом виде получить трудно. Кроме того, они крайне слабо сопротивляются химическим воздействиям. По разным причинам отпала возможность использовать и многие другие металлы. Наиболее подходящими материалами для термометров сопротивления оказались платина (для измерений в интервале от -200 до 650 °С) и медь (в интервале от -50 до +180 °С).

Платина – дорогостоящий материал, химически инертен и легко получается в чистом виде. Удельное сопротивление платины при 0 °С достаточно большое. При температуре t полное сопротивление $R_t(\text{Ом})$:

$$\begin{aligned} \text{для } t > 0 \quad R_t &= R_0(1 + At + Bt^2) \\ \text{для } t < 0 \quad R_t &= R_0(1 + At + Bt^2 + C[t - 100]) \end{aligned}$$

Аналогичные зависимости имеет и удельное сопротивление.

Для платины марки ПЛ-2, применяемой обычно в стандартных термометрах сопротивления, коэффициенты в вышеприве-

денных формулах имеют значения: $A = 3,96847 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$; $B = -5,847 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-2}$; $C = -4,22 \cdot 10^{-12} \text{ град}^{-4}$.

При изготовлении платиновых термометров сопротивления (тип ТСП) неизолированную платиновую проволоку бифилярно наматывают на слюдяную пластинку. Бифилярная намотка необходима для того, чтобы исключить появление индуктивного сопротивления. Такой чувствительный элемент помещают в тонкостенную алюминиевую трубку в нижней части которой расположен массивный вкладыш. Вкладыш улучшает условия теплопередачи от трубки к чувствительному элементу. Алюминиевую трубку вместе с подводщими проводами помещают во внешний защитный чехол, выполняемый обычно из стальной трубы.

У термометров, предназначенных для измерения отрицательных температур, алюминиевая трубка с чувствительным элементом заливается парафином для защиты от образования конденсата.

Медь обладает малым удельным сопротивлением. Она получается электролитическим путем, поэтому даже обычные торговые сорта меди отличаются высокой степенью чистоты. Однако при высоких температурах наблюдается интенсивное окисление даже изолированных медных проводников, что ограничивает верхний предел измерения до $+180 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

В применяемом интервале температур от -50 до $+180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ сопротивление меди практически линейно зависит от температуры. Отношение $R_{100} : R_0 = 1,426$.

Медные термометры изготавливают только технические (тип ТСМ). Медная изолированная проволока диаметром $0,1 \text{ мм}$ наматывается, обычно бифилярно, в несколько слоев на цилиндрическую пластмассовую колодку и покрывается глифтальевым лаком. Чувствительный элемент помещают в тонкостенную металлическую гильзу, а затем во внешний защитный чехол.

Кроме чистых металлов, для термометров сопротивления используются также некоторые полупроводниковые материалы.

Мостовые схемы измерения сопротивления термометров

Для измерения сопротивления используют обычно четырехплечные уравновешенные (ручные или автоматические) и не уравновешенные мосты.

Уравновешенный мост, принципиальная схема которого приведена на (рисунке 14.3.1 а, б), используется для определения величины сопротивления при градуировке ТС и при измерениях температуры в лабораторных условиях.

Нулевой метод измерения характеризуется высокой точностью, так как исключается влияние окружающей температуры, магнитных полей и изменения напряжения батареи питания Б (схема а).

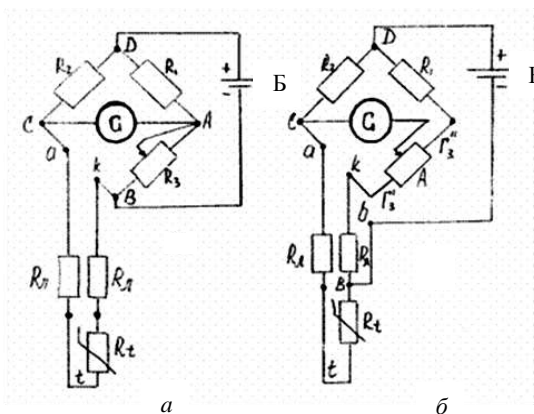


Рис.14.3.1. Уравновешенный мост

На схеме б представлена трехпроводная схема включения ТС, в которой одна вершина диагонали питания (BD) перенесена непосредственно к термометру.

Неуравновешенный мост исключает необходимость выполнения ручных операций по изменению величины R_3 . В нем вместо нуля-прибора G в диагональ моста AC устанавливается миллиамперметр. При постоянном напряжении питания и постоянных сопротивлениях R_1 , R_2 , R_3 через этот прибор протекает ток, величина которого зависит (нелинейно) от изменения R_t . Использование данных мостов для измерения температуры ограничено.

Автоматические уравновешенные мосты широко используются для измерения и регистрации температуры в комплекте с ТС. Их характеризует высокая точность и возможность исполь-

зования в системах автоматического регулирования. Они выпускаются различных модификаций: одно- и многоточечные, с дисковой или ленточной диаграммой, с сигнальными устройствами и др.

Автоматический уравновешенный мост так же как ручной равновесный мост, реализует нулевой метод измерения сопротивления.

14.4. Термоэлектрические преобразователи

Принцип действия термоэлектрического преобразователя основан на возникновении электрического тока в цепи, составленной из двух разнородных проводников, имеющих различную плотность свободных электронов при нарушении теплового равновесия мест их контактирования. Замкнутая электрическая цепь, состоящая из двух разнородных проводников-термоэлектродов *а* и *б* (смотри рисунок 14.4.1), образует термоэлектродпреобразователь (в дальнейшем термопары). Спай T_1 , погружаемый в измеряемую среду, называется рабочим или горячим спаем термопары, второй спай T_2 носит название холодного или свободного.

Согласно электронной теории, во всех проводниках имеются свободные электроны, число электронов, приходящихся на единицу объема, различно для проводников. По мере повышения температуры проводника концентрация свободных электронов в единице его объема возрастает. Эти свободные электроны диффундируют из мест с большей концентрацией в места с меньшей. Следовательно, когда концы проводника имеют разную температуру, свободные электроны диффундируют от горячего конца проводника к холодному. При электронной проводимости холодный конец проводника заряжается отрицательно, а нагретый – положительно. Термоэлектродвижущая сила, развиваемая на концах однородного проводника (термо ЭДС Томсона), зависит от его при-

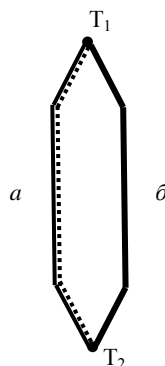


Рис.14.4.1.
Устройство термопары

роды. Величина этой термо ЭДС E_{Ta} для конкретного проводника a определяется соотношением

$E_{Ta} = \int_{T_1}^{T_2} \sigma_a dT$, где σ_a – коэффициент Томсона для данного проводника, зависящий от его материала a .

Если замкнутая цепь состоит из двух различных однородных проводников a и b , то суммарная термо ЭДС в цепи равна разности термо ЭДС, возникающих в каждой ветви, и определяется по формуле: $E_{Tab} = \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_a - \sigma_b) dT$.

Т.е. в замкнутой цепи, состоящей из пары проводников a и b , суммарная термо ЭДС зависит от температур T_1 и T_2 в местах их соединений.

Зеебек, проводя исследования термоэлектрических явлений, обнаружил, что при контакте двух разнородных проводников a и b между ними возникает разность потенциалов (называемая контактной разностью потенциалов) вследствие разности концентраций свободных электронов в каждом из проводников. Если число свободных электронов, приходящихся на единицу объёма, обозначить соответственно через N_a и N_b и принять, что $N_a > N_b$, то электроны проводника a будут диффундировать в проводник b в большем количестве, чем обратно из проводника b в проводник a . Вследствие этого проводник a будет заряжаться положительно, проводник b отрицательно, при этом проводники будут иметь некоторую разность потенциалов:

$$U_{ab} = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_a}{N_b},$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана.

Таким образом, если температуру одного из спаев термопары (холодного конца) поддерживать постоянной ($T_2 = \text{const}$), то термо ЭДС будет зависеть только от температуры T_1 другого спая (рабочего конца). Следовательно, проградуировав термопару, т.е. построив зависимость термо ЭДС термопары от температуры T_1 , можно в дальнейшем по величине измеренной термо ЭДС определить температуру рабочего спая. Обычно градуировку термопары производят при температуре $T_2 = 273,15\text{K}$ (0°C), помещая его в смесь воды со льдом или в специальный

0-термостат. Такое же действие необходимо осуществлять и при использовании термопары для точных измерений температуры.

Следует отметить, что рассматриваемый термоэлектрический эффект обладает и обратным свойством, заключающимся в том, что если в такую цепь извне подать электрический ток, то в зависимости от направления тока один из спаев будет нагреваться, а другой охлаждаться (эффект Пельтье).

Материалы термопар

В качестве термоэлектродных материалов для изготовления термопар применяются главным образом чистые металлы и их сплавы. При этом наряду с требованием создания большой термо ЭДС к материалам термоэлектродов предъявляется ряд дополнительных требований:

- а) однозначная и по возможности близкая к линейной зависимость термо ЭДС от температуры;
- б) жаростойкость и механическая прочность;
- в) химическая инертность;
- г) термоэлектрическая однородность материала проводника по длине;
- е) стабильность градуировочной характеристики.

В таблице 14.4.1 приведены наиболее распространенные типы термоэлектрических термометров.

Для оценки значений термо ЭДС различных термометров обычно пользуются опытными значениями термо ЭДС металлов и сплавов в паре с чистой платиной.

Выбор платины в качестве основного термоэлектрода вызвано тем, что она обладает постоянством термоэлектрических свойств, устойчива против действия высоких температур и окисления и сравнительно легко может быть получена в чистом виде. Для получения сравнительно высоких значений термо ЭДС выбор термоэлектродов производится таким образом, чтобы в паре с платиной один из них создавал положительную, а другой – отрицательную термо ЭДС.

Для удобства применения термоэлектрический термометр специальным образом армируется. Его помещают в защитные металлические или керамические трубы (чехлы). Термоэлектроды изолируют один от другого с помощью керамических трубо-

чек (бусинок) и вставляют в трубу. Если физические и химические условия допускают это, то термопара может быть введена в измеряемую среду без защитной оболочки.

Для измерения термоЭДС в цепь термопары включается измерительный прибор (милливольтметр, потенциометр и т.п.) по одной из двух схем, одинаково правомочных: или к концам термопары (холодный спай), или в разрыв одного из проводов термопары.

Таблица 14.4.1

Наиболее распространенные типы термоэлектрических термометров

Тип термопары	Буквенное обозначение НСХ*	Материал термоэлектродов		Коэффициент термоЭДС, мкВ/°С (в диапазоне температур, °С)	Диапазон рабочих температур, °С	Предельная температура при кратковременном применении, °С
		положительного	отрицательного			
1	2	3	4	5	6	7
ТЖК	J	Железо (Fe)	Сплав константен (55% Cu + 45% Ni, Mn, Fe)	50-64 (0-800)	от -200 до +750	900
ТХА	K	Сплав хромель (90,5% Ni + 9,5% Cr)	Сплав алюмель (94,5% Ni + 5,5% Al, Si, Mn, Co)	35-42 (0-1300)	от -200 до +1200	1300
ТМК	T	Медь (Cu)	Сплав константан (55% Си + 45% Ni, Mn, Fe)	40-60 (0-400)	от -200 до +350	400
ТХКн	E	Сплав хромель (90,5% Ni + 9,5% Cr)	Сплав константан (55% Cu + 45% Ni, Mn, Fe)	59-81 (0-600)	от -200 до +700	900
ТХК	L	Сплав хромель (90,5% Ni + 9,5% Cr)	Сплав копель (56% Си + 44% Ni)	64-88 (0-600)	от -200 до +600	800

1	2	3	4	5	6	7
ТНН	N	Сплав ник- росил (83,49% Ni +13,7% Cr + 1,2% Si+ 0,15% Fe + 0,05% C + 0,01% Mg)	Сплав нисил (94,98% Ni + 0,02% Cr + 4,2% Si + 0,15% Fe + 0,05% C + 0,05% Mg)	26-36 (0-1300)	от -270 до +1300	1300
ТПП13	R	Сплав платина-ро- дий (87%Pt + 13%Rh)	платина (Pt)	10-14 (600- 1600)	от 0 до +1300	1600
ТПП10	S	Сплав платина-ро- дий (90% Pt + 10% Rh)	платина (Pt)	10-14 (600 1600)	от 0 до +1300	1600
ТПР	B	Сплав платина-ро- дий (70% Pt + 30% Rh)	Сплав платина-родий (94% Pt+6% Rh)	10-14 (1000- 1800)	от 600 до+1700	1800
ТВР	A-1 A-2 A-3	Сплав воль- фрам-рений (95% W + 5% Re)	Сплав вольфрам-рений (80% W+20% Re)	14-7 (1300- 2500)	от 0 до +2200 от 0 до +1800 от 0 до +1800	2500

В таблице 14.4.2 приведены особенности и области применения некоторых типов термопар.

Таблица 14.4.2

Особенности и области применения некоторых типов термопар

Тип термопары	Особенности применения
1	2
ТХА	Обладают: наиболее близкой к прямой характеристикой. Предназначены для работы в окислительных и инертных средах
ТХК	Обладают: наибольшей чувствительностью; высокой термоэлектрической стабильностью при температурах до 600 °С. Предназначены для работы в окислительных и инертных средах. Недостаток: высокая чувствительность к деформациям
ТПП	Обладают: хорошей устойчивостью к газовой коррозии, особенно на воздухе при высоких температурах; высокой надежностью при работе в вакууме (но менее стабильны в нейтральных средах).

1	2
	Предназначены для длительной эксплуатации в окислительных средах. Недостаток: высокая чувствительность термоэлектродов к любым загрязнениям, появившимся при изготовлении, монтаже или эксплуатации термопар.
ТВР	Обладают: возможностью длительного применения при температурах до 2200 °С в неокислительных средах; устойчивостью в аргоне, гелии, сухом водороде и азоте. Термопары с термоэлектродами из сплава платины с 10% родия относительно электрода из чистой платины могут использоваться как стандартные для установления номинальных статических характеристик термопар методом сравнения. Недостаток – плохая воспроизводимость термоЭДС, вынуждающая группировать термоэлектродные пары по группам с номинальными статическими характеристиками А-1, А-2, А-3
ТНН	Обладают: высокой стабильностью термоЭДС (по сравнению с термопарами ТХА, ТПП, ТПР); высокой радиационной стойкостью; высокой стойкостью к окислению электродов. Предназначены в качестве универсального средства измерения температур в диапазоне температур 0-1230 °С

Измерение термо ЭДС компенсационным методом

Измерение термо ЭДС термопары прямым путем, по силе тока в цепи постоянного сопротивления, с помощью милливольтметра, можно осуществить сравнительно просто. Однако этот метод обладает рядом недостатков, создающих дополнительные погрешности, что в большинстве случаев не позволяет получить высокой точности измерения.

В измерительной технике кроме прямых методов измерения известны компенсационные методы или методы противопоставления (сравнения) неизвестной величины величине известной. Компенсационные методы позволяют провести измерения более точно, хотя и не всегда так просто, как прямое измерение. Основное преимущество компенсационного измерения термо ЭДС, по сравнению с прямым, с помощью милливольтметра, состоит в том, что в момент измерения ток в цепи термопары равен 0. Это означает, что величина сопротивления внешней цепи не имеет значения: никакой подгонки сопротивления внешней цепи делать не надо и беспокоиться о влиянии температуры окружающей среды на внешнюю цепь нет необходимости.

Автоматические потенциометры служат для компенсационных измерений термо ЭДС без ручных манипуляций, свойствен-

ных неавтоматическим потенциометрам. Измерительная схема автоматического потенциометра в принципе не отличается от схемы не автоматического потенциометра.

При измерениях температуры горения при помощи термопар следует всячески стремиться к уменьшению их тепловой инерции. Близкие к действительности результаты можно получить, если провода термопары будут диаметром не более 50-100 мкм или же будут использованы ленточки такой же толщины; инерция милливольтметра так же должна быть по возможности минимальной.

14.5. Измерение температуры по тепловому излучению

Температура горения большинства пламенных пиросоставов лежит в пределах 2000-3000 °С, поэтому использование контактных методов измерения температуры в этом случае затруднительно или невозможно. Для измерения температуры пламен используют бесконтактные методы измерения температуры нагретых тел по их тепловому излучению.

Основные понятия и законы излучения

Возможность измерения температуры тел по их излучению была известна давно. Широко применялся раньше метод визуальной оценки температуры тел по цветам каления. При нагревании, начиная примерно с температур 550 °С, тела постепенно меняют свой цвет от темно-красного до ослепительно белого. Цвета каления являются результирующим ощущением, вызванным всем комплексом лучей участка видимого излучения. Такой метод измерения весьма субъективен и может дать хорошие результаты лишь при большом опыте наблюдений за нагреванием изделий из одного и того же однородного материала. В настоящее время этот метод измерения применяется очень редко.

О температуре нагретого тела можно судить на основании измерения параметров его теплового излучения, представляющего собой электромагнитные волны различной длины. Чем выше температура тела, тем больше энергии оно излучает. Приборы для измерения температуры, действие которых основано на

регистрации теплового излучения, называют *пирометрами*. Они позволяют контролировать температуру от 100 до 6000 °С и выше. Одним из главных достоинств данных устройств является отсутствие влияния измерителя на температурное поле нагретого тела, так как в процессе измерения они не вступают в непосредственный контакт друг с другом. Поэтому данные методы получили название *бесконтактных*.

Основанием для применения оптических термометров по тепловому излучению служит предпосылка, что излучение разогретого тела или пламени горящего пиротехнического состава следует (хотя бы приближенно) законам излучения абсолютно черного тела (АЧТ).

В этом случае излучение должно подчиняться:

– закону Стефана-Больцмана, согласно которому интегральная плотность излучения абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры:

$$R = \sigma T^4,$$

где R – общая мощность излучения с единицы поверхности тела; σ – постоянная Стефана-Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$; T – абсолютная температура в кельвинах (К);

– закону смещения Вина – длина волны λ_0 , на которую приходится максимум спектральной плотности излучения АЧТ, обратно пропорциональна абсолютной температуре тела:

– $\lambda_0 = b/T$, или $\lambda_0 \cdot T = b$, где константа b называется постоянной закона Винна, $b = 0,0028978 \text{ м} \cdot \text{К}$;

– закону излучения Планка, согласно которому спектральная плотность излучения абсолютно черного тела

$$U_{\lambda, T} = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1},$$

где $C_1 = 2\pi h c^2$; $C_2 = hc/k$; e – основание натуральных логарифмов; c – скорость света в вакууме; k – постоянная Больцмана.

Таким образом, если известна длина волны λ_0 , соответствующая максимальной спектральной плотности излучения $U_{\lambda, T}$

(закон Винна) или, если известна величина интегральной плотности излучения (закон Стефана Больцмана), то можно определить температуры АЧТ. Эти методы определения температуры тела по его тепловому излучению называются оптической пирометрией, они особенно удобны для измерения высоких температур.

На самом же деле излучение пламени пиротехнических составов по своему характеру, в известной степени, отличается от излучения АЧТ, имеющего непрерывный спектр.

Присутствие в пламени раскаленных твердых или жидких частиц обуславливает наличие непрерывного спектра. Но наряду с этим некоторые вещества, находящиеся в пламени в газообразном состоянии, дают прерывистый спектр (линейчатый или полосатый). Таким образом, пламя пиросоставов имеет в большинстве случаев непрерывный спектр излучения с наложенным на него прерывистым спектром излучения газовой фазы. Сравнительная интенсивность непрерывного и прерывистого спектров зависит в первую очередь от температуры пламени и количественного соотношения в нем твердой и газовой фазы.

Из сказанного следует, что при измерении температуры пламени оптическим пирометром в большинстве случаев можно получить лишь ее приближенную оценку (для белых пламен погрешность составляет примерно от ± 50 до ± 100 °C).

Наиболее доступны методы измерения яркостной и цветной температуры пламени. Яркостная температура T_y – это температура АЧТ, при которой яркость пламени для $\lambda = 0,665$ мкм равна яркости исследуемого излучателя для той же длины волны.

Цветная температура T_c – это температура АЧТ, при которой цветность его излучения одинакова с цветностью исследуемого излучателя. В этом случае спектральная плотность излучения АЧТ для двух различных длин волн λ_1 и λ_2 равна спектральной плотности излучения данного физического тела при тех же длинах волн. Экспериментальное определение цветной температуры тела сводится к определению отношения спектральных плотностей излучения для двух различных длин волн $K = U_{\lambda_1}/U_{\lambda_2}$ и последующему нахождению по таблице температуры, при которой для АЧТ отношение интенсивностей излучения для тех же длин волн λ_1 и λ_2 равно K .

На основании законов излучения разработаны пирометры следующих типов:

- пирометр суммарного излучения (ПСИ) – измеряется полная энергия излучения;
- пирометр частичного излучения (ПЧИ) – измеряется энергия в ограниченном фильтром (или приемником) участке спектра;
- пирометры спектрального отношения (ПСО) – измеряется отношение энергии фиксированных участков спектра.

В зависимости от типа пирометра различаются температуры: радиационная, яркостная, цветовая.

Яркостные пирометры

Измерение яркостной температуры тела осуществляется путем сравнения интенсивности излучения для волн определенной длины в спектре исследуемого тела и регулируемого источника света, яркостная температура которого известна. В качестве чувствительного элемента, определяющего совпадение интенсивностей излучения, обычно служит глаз человека.

Для выделения узкой спектральной области излучения применяются светофильтры. Узкую полосу пропускания можно получить с помощью сложной спектральной аппаратуры. В технических измерениях обычно применяют стеклянные светофильтры, имеющие широкую полосу пропускания. Это дает возможность использовать их лишь вблизи края видимого спектра, в области красных лучей.

Глаз человека обладает различной спектральной чувствительностью. Максимум чувствительности приходится на волны длиной $\lambda = 0,555$ мкм.

Большое распространение получили оптические *пирометры с исчезающей нитью*. В таких пирометрах интенсивность излучения тела на длинах волн $\lambda_{эфф} = 0,65$ мкм сравнивается с интенсивностью излучения нити электрической (пирометрической) лампы накаливания на тех же длинах волн. Изображение нити лампы рассматривается на фоне раскаленного тела. нить, нагретая меньше, чем раскаленное тело, будет казаться темной на светлом фоне (рисунок 14.5.1, а). нить, нагретая сильнее тела, будет светлее фона (рисунок 14.5.1, в). При равенстве яркостных температур нити и тела средняя часть нити исчезнет на фоне раскаленного тела (станет невидимой – рисунок 14.5.1, б). Уравнивание яркостей достигается обычно изменением силы тока в лампе.

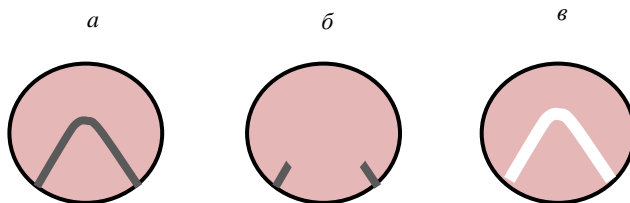


Рис. 14.5.1

Встречаются конструкции пирометров, у которых уравнивание яркостей осуществляется при постоянном накале лампы за счет ослабления фона раскаленного тела ослабляющим (нейтральным) светофильтром переменной толщины.

Яркостная температура лампы устанавливается предварительной градуировкой в зависимости от силы питающего лампу тока или при постоянной силе тока – от положения ослабляющего светофильтра.

Уравнивание яркостей производится через красный светофильтр, выделяющий излучение, эквивалентное расчетной эффективной длине волны $\lambda_{эфф}$.

Данный тип пирометров позволяет измерять температуру от 700 до 8000 °С.

Фотоэлектрические пирометры

Фотоэлектрические пирометры частичного излучения обеспечивают непрерывное автоматическое измерения и регистрацию температуры. Их принцип действия основан на использовании зависимости интенсивности излучения от температуры в узком интервале длин волн спектра. В качестве приемников в данных устройствах используются фотодиоды, фотосопротивления, фотоэлементы и фотоумножители.

Фотоэлектрические пирометры частичного излучения делятся на две группы:

- пирометры, в которых мерой температуры объекта является непосредственно величина фототока приемника излучения;
- пирометры, которые содержат стабильный источник излучения, причем фотоприемник служит лишь индикатором равенства яркостей данного источника и объекта.

На рисунке 14.5.2 приведена схема фотоэлектрического пирометра, относящегося ко второй группе пирометров. В нем в качестве приемника излучения применяется фотоэлемент. В фотоэлектрических пирометрах с пределами измерения от 500 до 1100 °С применяют кислородно-цезиевый фотоэлемент, а в приборах со шкалой 800-4000 °С – вакуумный сурьмяно-цезиевый. Сочетание последнего с красным светофильтром обеспечивает получение эффективной длины волны пирометра $0,65 \pm 0,01$ мкм, что приводит к совпадению показаний фотоэлектрического пирометра с показаниями визуального оптического пирометра

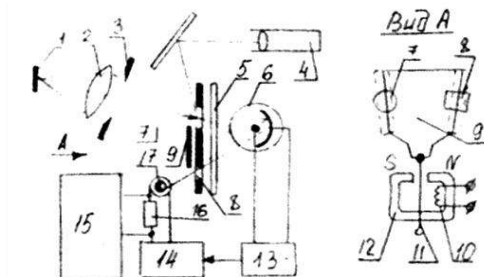


Рис. 14.5.2. Схема фотоэлектрического пирометра

Поток от излучателя 1 линзой 2 и диафрагмой 3 объектива фокусируется на отверстии 7 в держателе светофильтра 5 таким образом, чтобы изображение визируемого участка поверхности излучателя перекрывало данное отверстие. В этом случае величина светового потока, падающего на катод фотоэлемента 6, расположенного за светофильтром, определяется яркостью излучателя, т.е. его температурой. В держателе светофильтра расположено еще одно отверстие 8, через которое на фотоэлемент попадает поток от лампы обратной связи 17. Световые потоки от излучателя 1 и лампы 17 подаются на катод попеременно с частотой 50Гц, что обеспечивается вибрирующей заслонкой 9. Возвратно поступательное движение заслонки создаётся катушкой возбуждения 10 и постоянным магнитом 12. В вибраторе происходит перемагничивание стального якоря 11, который с частотой 50 Гц поочередно притягивается полюсами магнита 12 и перемещает заслонку 9. При различии световых потоков излучате-

ля 1 и лампы 17 в токе фотоэлемента появится переменная составляющая, имеющая частоту 50Гц и амплитуду, пропорциональную разности данных потоков. Усилитель 13 обеспечивает усиление переменной составляющей, а фазовый детектор 14 последующее ее выпрямление. Полученный выходной сигнал подается на лампу, что вызывает изменение силы тока накаливания. Это будет происходить до тех пор, пока на катоде фотоэлемента световые потоки от двух источников не уравниваются. Следовательно, ток лампы обратной связи однозначно связан с яркостной температурой объекта измерения. В цепь лампы 17 включено калиброванное сопротивление 16, падение напряжения на котором пропорционально силе тока и измеряется быстродействующим потенциометром 15, снабженным температурной шкалой. Окуляр 4 обеспечивает наводку устройства на объект измерения.

Пирометры спектрального отношения

Большинство современных цветowych пирометров, применяемых в промышленности, построено на принципе сравнения интенсивности излучения (яркостей) двух узких монохроматических участков видимого спектра.

Наибольший интерес представляют собой пирометры, использующие для оценки интенсивностей излучения фотоэлементы, так как это позволяет создать приборы, объективно и непрерывно измеряющие температуры.

Интенсивность излучения каждого из двух участков спектра можно измерять своим фотоэлементом и, сравнивая фототоки от них, определять температуру. Однако с течением времени характеристики фотоэлементов изменяются неодинаково, что вносит погрешности в первоначальную градуировку прибора. Поэтому для определения интенсивности излучения обоих участков спектра правильнее использовать один фотоэлемент.

На рисунке 14.5.3 приведена в упрощенном виде схема цветowego пирометра типа ЦЭП-3. Поток излучения от измеряемого тела И поступает через объектив Об и диафрагму D к обтюратору О, вращаемому электрическим двигателем ЭД со скоростью 50 оборотов в секунду. На обтюраторе установлены два комплекта цветных стеклянных светофильтров СФ и КФ, пропускающих узкие диапазоны длин волн, соответствующих эффектив-

ным длинам синих и красных волн. В результате на фотоэлемент Φ поочередно попадают лучи то синей, то красной эффективной длины. Образующиеся импульсы фототока разной величины преобразуются в электронном усилителе ЭУ в сигналы, пропорциональные логарифму отношения фототоков – функции значения цветовой температуры.

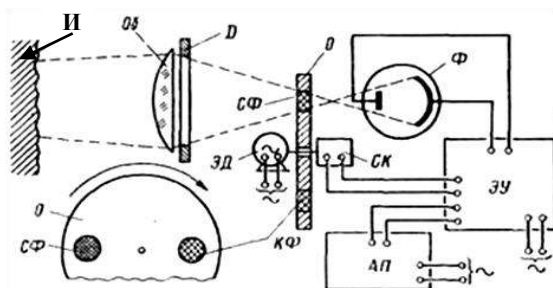


Рис. 14.5.3. Упрощенная схема цветового пирометра ЦЭП-3

Синхронный коммутатор СК позволяет усилителю ЭУ различать цвет входного сигнала. Результаты измерения фиксируются автоматическим потенциометром АП.

Пирометром ЦЭП-3 можно измерять цветовые температуры в интервале 1400–2800 °С. Весь этот интервал температур делится на поддиапазоны по 200–300 °С, для каждого из которых используется свой обтюратор со специально подобранными комплектами цветowych и поглощающих фильтров. Шкала пирометров ЦЭП-3 условная. Для перевода на цветовую температуру пользуются специальными графиками для каждого поддиапазона измерения.

Допустимая погрешность и вариация показаний не должны превышать 1% от верхнего предела измерения соответствующего поддиапазона. В процессе эксплуатации за счет постепенного изменения спектральной чувствительности фотоэлемента, связанной с его старением, градуировка прибора изменяется, и необходимо примерно через каждые 30 суток ее корректировать. Поэтому при оценке погрешности измерения надо учитывать дополнительно величину погрешности образцовых или контрольных ламп, по которым градуируется и поверяется пирометр.

Для снижения необратимых изменений характеристик фотоэлемента последний помещают в термостат, тепловой режим которого стабилизируется проточной водой.

Из большого числа предложенных визуальных цветовых пирометров простых конструкций интересен пирометр с использованием люминофоров. Люминофоры, например, цинк-кадмий-сульфитные, обладают способностью трансформировать излучение одной области спектра в эквивалентное излучение другой области, в частности, синей в оранжево-красную.

На рисунке 14.5.4 показана схема визуального люминофорного цветового пирометра. Поток излучения проходит через красный (КФ) и параллельно через синий (СФ) светофильтры, выделяющие соответствующие узкие области излучения. Синий участок спектра попадает на люминофор Л и преобразуется в оранжево-красное излучение. Красный участок спектра может ослабляться оптическим клином ОК. Процесс измерения температуры сводится к уравниванию на молочном стекле МС с помощью клина ОК преобразованного синего излучения с ослабленным красным. Температуру отсчитывают по шкале, связанной с положением клина. Погрешность измерения составляет примерно $\pm 30\text{K}$ при температуре 2500K . нижний предел измерения приблизительно равен 2000K .

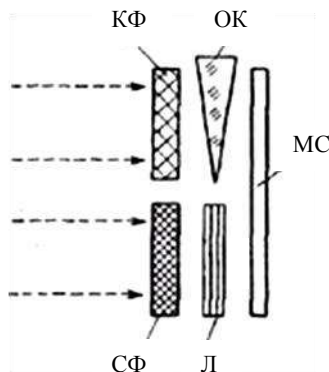


Рис. 14.5.4. Схема визуального цветового пирометра с применением люминофора

Пирометры суммарного излучения

Радиационные пирометры (суммарного излучения) определяют температуру тела по плотности интегрального излучения лучей всех длин волн.

Приемник интегрального излучения должен быть практически чувствительным ко всем длинам волн измеряемого участка спектра и выполняется обычно в форме тонкой металлической пластинки, покрытой сажей. Температура пластинки уста-

навливается в результате теплового равновесия между подводимым потоком лучистой энергии и теплоотводом от пластинки в окружающую среду.

Температура пластинки обычно измеряется несколькими последовательно соединенными термопарами (термобатареей).

На рисунке 14.5.5 показана схема приемника излучения с термобатареей из шести термопар. Рабочие концы термопар 2 расклепываются в форме отдельных тонких секторов 4, зачерняются и располагаются в виде венчика. Поток лучистой энергии воспринимается площадью, диаметром, несколько большим диаметра зачерненных секторов. Свободные концы термопар привариваются к тонким металлическим пластинкам 1, прикрепленным к слюдяному кольцу 3 и находятся вне зоны лучистого потока. Слюдяное кольцо зажимается в металлическом корпусе.

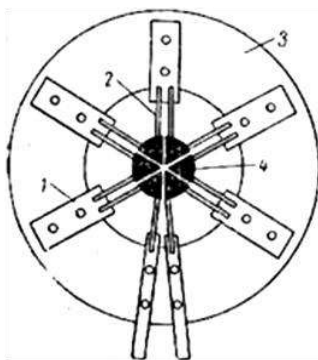


Рис. 14.5.5. Схема приемника излучения с термобатареей из шести термопар

Температура свободных концов термопар близка к температуре корпуса. В современных радиационных пирометрах типа «Рапир» приемник излучения состоит из десяти термопар. Металлический корпус с приемником излучения, оптической системой и другими дополнительными устройствами называют телескопом радиационного пирометра.

В старых конструкциях радиационных пирометров приемник излучения вместе с термопарами помещался в стеклянном баллончике, наполненном воздухом или инертным газом, и имел вид электрической лампочки. Температура свободных концов термопар в этом случае уже заметно отличалась от температуры корпуса телескопа.

Иногда в качестве приемника излучения применяют болометры. Болометры представляют собой миниатюрные металлические или полупроводниковые пластинки, покрытые металлической чернью или сажой и меняющие свое электрическое сопротивление при нагревании лучистым потоком. Болометры могут воспринимать излучение волн практически всех длин.

Можно использовать и любые другие теплочувствительные элементы.

Оптическая система телескопа предназначена для концентрации измеряемого потока лучистой энергии на приемнике излучения. Существуют две разновидности оптических систем: рефракторная-преломляющая (с линзой) и рефлекторная-отражающая (с собирательным зеркалом), рисунок 14.5.6 (а, б).

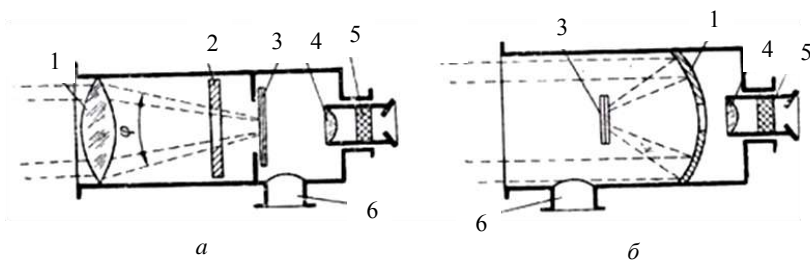


Рис. 14.5.6. Схемы телескопов радиационных пирометров:
 а – с рефракторной оптической системой;
 б – с рефлекторной оптической системой

Рефракторные оптические системы (рис.14.5.6, а) концентрируют лучистый поток после линзы 1 и диафрагмы 2 внутри конуса с углом φ на приемник излучения 3. Рефракторные системы ограничивают пропускание длинных, волн (за счет линз). Это вызывает значительные отклонения от закона Стефана-Больцмана и от вычисляемых на основании этого закона разностей между действительной и радиационной температурой. Градуировка рефракторных пирометров, по существу, получается эмпирической, не связанной строго с законами излучения.

Рефлекторные оптические системы (рис.14.5.6, б) концентрируют лучистый поток с помощью вогнутого стального позолоченного зеркала 1. Концентрированный лучистый поток попадает на приемник излучения 3 со стороны, противоположной положению измеряемого тела относительно телескопа. Наводка на измеряемое тело осуществляется с помощью окуляра 4 со светофильтром 5 через отверстие в центре зеркала.

Рефлекторные системы не имеют постоянных промежуточных источников поглощения между измеряемым телом и прием-

ником излучения. Позолоченные поверхности зеркала почти полностью отражают лучи всех длин волн.

К сожалению, в эксплуатации открытые поверхности зеркал оказываются неудобными из-за их загрязнения и потускнения. Применение защитных стекол сводит на нет достоинства рефлекторных систем. Поэтому рефлекторные системы используют лишь при бесконтактных измерениях низких температур, когда максимум излучения значительно смещается в сторону длинных волн.

Точность измерения радиационными пирометрами всех конструкций существенно зависит от температуры внешней поверхности телескопа. При постоянной температуре измеряемого тела и, следовательно, постоянной температуре t приемника излучения, термо ЭДС. термобатареи изменится, если возникнут изменения температуры телескопа и в связи с этим изменится температура свободных концов термопар t_0 .

Для компенсации температуры свободных концов t_0 термопар в пирометрах применяют два метода. По первому методу шунтируют термобатарею сопротивлением $R_{ш}$ из никелевой или медной проволоки. Для этого сопротивление устанавливают в корпусе телескопа так, чтобы температуры свободных концов термопар и сопротивления $R_{ш}$ были практически одинаковыми.

По второму методу телескоп снабжается компенсирующим устройством, состоящим из биметаллических пластин и диафрагмирующих заслонок. При увеличении температуры корпуса телескопа, а вместе с ним и температуры свободных концов термобатареи, создаваемая ею термоЭДС. уменьшается. Уменьшение термоЭДС. компенсируется с помощью биметаллических пластин, которые при повышении температуры корпуса деформируются и раскрывают диафрагмирующие заслонки. В результате увеличивается поток тепловой энергии, поступающей к приемнику излучения, и повышается температура рабочих концов термопар термобатареи, что и компенсирует увеличение температуры свободных концов.

Пирометры суммарного излучения измеряют радиационную температуру тела, поэтому их часто называют радиационными. Принцип действия данных измерителей температуры основан на использовании закона Стефана-Больцмана. Однако в случае

применения оптических систем в ПСИ определение температуры ведется по плотности интегрального излучения не во всем интервале длин волн, а значительно меньшем: для стекла рабочий спектральный диапазон составляет 0,4-2,5 мкм, а для плавленого кварца 0,4-4 мкм.

Диафрагма, устанавливаемая в телескопе, ограничивает телесный угол визирования, что исключает влияние на показания размеров излучателя и его расстояния от пирометра. При этом на термобатарее попадает излучение только с определенного небольшого участка объекта измерения. Размеры этого участка определяются по показателю визирования, который является отношением наименьшего диаметра излучателя к расстоянию от объекта измерения до объектива телескопа.

ПСИ имеют меньшую точность по сравнению с другими пирометрами.

ПСИ измеряют температуру от 100 до 3500 °С. Вид материала линзы определяет интервал измеряемых температур и градуировочную характеристику. Стекло из флюорита обеспечивает возможность измерения низких температур, начиная со 100 °С, кварцевое стекло используется для температуры 400-1500 °С, а оптическое стекло – для температур 950 °С и выше. Основная допустимая погрешность технических промышленных пирометров возрастает с увеличением верхнего предела измерения и для температур 1000, 2000 и 3000 °С составляет соответственно ± 12 ; ± 20 и ± 35 °С.

14.6. Вопросы для самопроверки.

1. Какие бывают температурные шкалы. Особенности шкал МПТШ-68 и МТШ-90?
2. Какие Вы знаете типы термометров расширения, принципы их действия, области использования?
3. Термометры сопротивления, типы и конструкции, мостовые схемы измерения сопротивлений.
4. Что такое термоэлектрические преобразователи, принцип действия, материал термопар, практическая реализация, области применения.
5. Какие законы используются при измерение температуры по тепловому излучению?
6. В чем заключаются принципы и особенности работы пирометров: яркостного, фотоэлектрического, спектрального отношения, суммарного излучения?

15

НОРМАТИВНЫЕ АКТЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ, ИЗГОТОВЛЕНИИ, ИСПЫТАНИЯХ И ПРИМЕНЕНИИ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ [14, 15, 16, 17]

Пиротехнические материалы и изделия являются опасными на всех этапах работы с ними: при производстве, транспортировке, хранении, использовании. Вопросы безопасности особенно актуальны в настоящее время, когда устанавливаются тесные межгосударственные контакты. Поэтому вопросам безопасности работы с пиротехнической продукцией уделяют внимание все государства как самостоятельно, так и в рамках межгосударственных союзов.

15.1. Технический регламент Таможенного Союза «О безопасности пиротехнических изделий» ТР ТС 006/2011 Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011 г. № 77

Предисловие

Настоящий технический регламент разработан на основе национальных технических регламентов «О безопасности пиротехнических составов и содержащих их изделий» Республики Казахстан и Российской Федерации.

Статья 1. Область применения

1. Настоящий технический регламент распространяется на выпускаемые в обращение на таможенной территории Таможенного союза пиротехнические изделия независимо от страны происхождения.

Требования настоящего технического регламента распространяются на пиротехнические изделия по перечню согласно приложению 1 к настоящему техническому регламенту.

2. Настоящий технический регламент устанавливает обязательные для применения и исполнения на таможенной территории Таможенного союза требования к пиротехническим изделиям и связанным с ними процессам производства, перевозки, хранения, реализации, эксплуатации, утилизации и правила их идентификации в целях защиты жизни и/или здоровья человека, имущества, а также предупреждения действий, вводящих в заблуждение потребителей (пользователей) относительно их назначения и безопасности.

Статья 2. Определения

В настоящем техническом регламенте применяются следующие термины и их определения:

«*безопасность*» – отсутствие недопустимого риска, связанного с возможностью причинения вреда и (или) нанесения ущерба;

«*идентификация пиротехнических изделий*» – процедура отнесения пиротехнических изделий к области применения настоящего технического регламента и установления соответствия данных пиротехнических изделий технической документации (в том числе эксплуатационным документам) к ним;

«*импортер*» – резидент государства – члена Таможенного союза, который заключил с нерезидентом государства – члена Таможенного союза внешнеторговый договор на передачу пиротехнических изделий с целью последующей реализации на территории государства – члена Таможенного союза, резидентом которого является, и несет ответственность за их соответствие требованиям настоящего технического регламента;

«*манипуляционные знаки*» – изображения, указывающие на способы обращения с грузом;

«*обращение пиротехнических изделий*» – реализация, хранение, эксплуатация, перевозка, ввоз на таможенную территорию Таможенного союза и вывоз с таможенной территории Таможенного союза пиротехнических изделий;

«*опасная зона*» – часть пространства, которое окружает работающий пиротехнический состав и содержащее его изделие и внутри которого хотя бы один опасный фактор достигает опасного уровня;

«*опасный фактор*» – создаваемый пиротехническими составами и содержащими их изделиями специфический эффект, ко-

торый при достижении им опасного уровня создает угрозу здоровью людей и наносит ущерб имуществу и окружающей среде;

«оптовый склад» – отдельное сооружение (здание) соответствующей категории по пожарной и взрывоопасной опасности, оборудованное средствами пожарной сигнализации и пожаротушения в соответствии с нормами, предназначенное для хранения оптовых партий пиротехнической продукции в упаковке организации-производителя и позволяющее проводить работы по приему и выдаче продукции без ее переупаковывания;

«пиротехническое изделие» – изделие, предназначенное для получения требуемого эффекта с помощью горения (взрыва) пиротехнического состава. В зависимости от свойств пиротехнических составов и характера процессов, протекающих при их химических превращениях, пиротехнические изделия подразделяются на пожароопасные и взрывоопасные. По назначению пиротехнические изделия подразделяются на пиротехнические изделия бытового назначения и пиротехнические изделия технического назначения. Пиротехнические изделия не требуют проведения технического обслуживания в процессе хранения и энергозатрат при эксплуатации;

«пиротехническое изделие бытового назначения» – пиротехническое изделие, которое предназначено для применения населением и эксплуатация которого в соответствии с инструкцией по применению обеспечивает безопасность людей, имущества и окружающей среды;

«пиротехническое изделие технического назначения» – пиротехническое изделие, для применения которого требуются специальные знания и приспособления (устройства);

«пиротехнический состав» – смесь компонентов, обладающая способностью к самостоятельному горению или горению с участием окружающей среды, генерирующая в процессе горения газообразные и конденсированные продукты, тепловую, световую и механическую энергию и создающая различные оптические, электрические, барические и иные специальные эффекты;

«применение по назначению (эксплуатация)» – использование пиротехнических изделий в соответствии с назначением, указанным изготовителем на этих изделиях и (или) в эксплуатационных документах;

«*проведение фейерверочных показов*» – массовое зрелищное мероприятие с применением пиротехнических изделий технического назначения;

«*расходный склад*» – сооружение (здание, передвижной склад) соответствующей категории по пожарной и взрывоопасной опасности, оборудованное средствами пожарной сигнализации и пожаротушения в соответствии с нормами, предназначенное для временного хранения пиротехнической продукции в течение ее срока годности и позволяющее проводить работы по переупаковыванию пиротехнической продукции в потребительскую тару, формированию и выдаче мелких партий;

«*реализация пиротехнических изделий*» – продажа пиротехнических изделий;

«*склад розничной торговой сети*» – помещение (зона торгового зала), предназначенное для кратковременного хранения (до 1 года) пиротехнических изделий бытового назначения, реализуемых через розничную торговую сеть;

«*уполномоченное изготовителем лицо*» – юридическое или физическое лицо, зарегистрированное в установленном порядке, которое определено изготовителем на основании договора с ним для осуществления действий от его имени при подтверждении соответствия и размещении пиротехнических изделий на таможенной территории Таможенного союза, а также для возложения ответственности за несоответствие пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента;

«*утилизация пиротехнических изделий*» – обработка пиротехнических изделий с целью приведения их в безопасное состояние или повторного использования составляющих их пиротехнических составов;

«*фейерверочное изделие*» – пиротехническое изделие технического назначения, предназначенное для получения звуковых, световых, дымовых и иных эффектов при проведении массовых зрелищных мероприятий;

«*хранение пиротехнических изделий*» – размещение пиротехнических изделий на оптовых, расходных складах, складах розничных торговых точек, специализированных транспортных средствах и в личных помещениях граждан, обеспечивающее сохранность свойств и безопасность пиротехнических изделий;

«эксплуатация пиротехнических изделий» – стадия жизненного цикла пиротехнических изделий по подготовке к применению и использованию по назначению.

Статья 3. Правила обращения на рынке

1. Обращение пиротехнических изделий на таможенной территории Таможенного союза возможно только после подтверждения их соответствия требованиям настоящего технического регламента. В сертификате соответствия (декларации о соответствии) указывается класс опасности.

2. Пиротехнические изделия, соответствие которых требованиям настоящего технического регламента не подтверждено, не должны быть маркированы единым знаком обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза и не допускаются к выпуску в обращение.

3. Реализация пиротехнических изделий производится юридическими и физическими лицами в соответствии с действующим национальным законодательством государства – члена Таможенного союза, на территории которого производится реализация, при этом реализация пиротехнических изделий технического назначения производится юридическим лицом, имеющим лицензию (разрешение) на распространение пиротехнических изделий IV и V классов.

Статья 4. Требования безопасности

1. Общие требования

1.1. По степени потенциальной опасности при эксплуатации пиротехнические изделия должны соответствовать одному из следующих классов опасности

а) I класс – пиротехнические изделия, у которых значение кинетической энергии движения составляет не более 0,5 Дж, отсутствуют ударная волна и разлетающиеся за пределы опасной зоны осколки, акустическое излучение на расстоянии 0,25 м от пиротехнических изделий не превышает 125 дБ и радиус опасной зоны по остальным факторам составляет не более 0,5 м;

б) II класс – пиротехнические изделия, у которых значение кинетической энергии движения составляет не более 5 Дж, отсутствуют ударная волна и разлетающиеся за пределы опасной зоны осколки, акустическое излучение на расстоянии 2,5 м от пиротехнических изделий не превышает 140 дБ и радиус опасной зоны по остальным факторам составляет не более 5 м;

в) III класс – пиротехнические изделия, у которых значение кинетической энергии при направленном движении составляет более 5 Дж, при ненаправленном движении – не более 20 Дж, отсутствуют ударная волна и разлетающиеся за пределы опасной зоны осколки, акустическое излучение на расстоянии 5 м от пиротехнических изделий не превышает 140 дБ и радиус опасной зоны по остальным факторам составляет не более 30 м для III класса и не более 20 м для подкласса IIIа;

г) IV класс – пиротехнические изделия, у которых отсутствует ударная волна, и радиус опасной зоны хотя бы по одному из остальных факторов составляет более 30 м;

д) V класс – прочие пиротехнические изделия, не вошедшие в I – IV классы.

1.2. При необходимости допускается вводить во взаимосвязанных с настоящим техническим регламентом стандартах дополнительные подклассы в пределах установленных классов опасности.

1.3. Пиротехнические изделия бытового назначения не могут иметь класс опасности выше III класса, если иные ограничения по снижению их класса (подкласса) опасности не установлены законодательством государств - членов Таможенного союза.

1.4. В целях перевозки различными видами транспорта пиротехнические изделия рассматриваются в качестве опасных грузов, транспортная опасность которых определяется на основе международных принципов классификации опасных грузов, установленных Типовыми правилами ООН. Классификация транспортной опасности пиротехнических изделий представлена в приложении 2 к настоящему техническому регламенту.

2. Требования безопасности к пиротехническим изделиям

Пиротехнические изделия должны обеспечивать максимально допустимый уровень безопасности, в том числе:

а) пиротехнические изделия I – IV классов при задействовании от встроенного узла запуска или внешнего стандартного электродетонатора (типа ЭД-8) не должны детонировать, а случайное срабатывание изделия не должно приводить к аномальной работе (изменению номенклатуры опасных факторов и радиуса опасной зоны) расположенного в непосредственной близости (в упаковке) от него такого же изделия;

б) время замедления до начала работы пиротехнического изделия бытового назначения, создающего эффект на высоте, должно быть достаточным для удаления потребителя на расстояние, указанное в инструкции по применению;

в) для пиротехнических изделий бытового назначения в процессе хранения и эксплуатации запрещается проверка работоспособности, а также проверка электрических устройств инициирования;

г) не допускается использование электрических систем инициирования в изделиях I класса;

д) эксплуатационная документация на фейерверочные изделия должна содержать следующую дополнительную специальную информацию:

- значение максимального давления, создаваемого в мортيره (иных силовых воздействий на пусковое оборудование);
- описание производимых эффектов;
- указание высоты разрыва (подъема);
- указание возможной высоты догорания пироэлементов;
- радиус опасной зоны в зависимости от скорости ветра;
- время замедления (для изделий с огнепроводным элементом);
- рекомендуемые размеры (диаметр, длина рабочей части) мортиры;

е) пиротехнические изделия для проведения групповых игр и развития технического творчества (маркирующие, сигнальные, целеуказательные гранаты, ракеты, мины, микродвигатели, иницирующие и метательные устройства): не должны иметь опасность выше IV класса;

- должны иметь эксплуатационную документацию, содержащую специальную информацию, в том числе перечень необходимых защитных средств потребителей, характеристики направленности и дальности полета, ограничения по условиям эксплуатации (видимость, скорость ветра, сила отдачи, характер поверхности, на которой должны эксплуатироваться данные изделия), а также предупреждение о недопустимости их эксплуатации вне специально оборудованного игрового поля (площадки) и без надзора инструктора;

ж) на пиротехнические изделия оформляется конструкторская и технологическая документация, соблюдение которой обеспечивает соответствие разработанных пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента на всех последующих этапах обращения. Указание в конструкторской документации технических требований, характеристик, определяющих безопасность пиротехнических изделий, без указания метода их контроля не допускается;

з) для пиротехнических изделий определяются опасные факторы на всех этапах обращения с ними с учетом:

- свойств используемых пиротехнических составов;
- чувствительности пиротехнических изделий к воздействию внешних факторов;
- особенностей конструкции пиротехнического изделия и его упаковки; способов и условий эксплуатации пиротехнических изделий;
- способов и методов утилизации пиротехнических изделий;

и) для пиротехнических изделий анализируются и устанавливаются меры по обеспечению безопасности на всех последующих этапах обращения с ними путем:

- исследования и определения характеристик опасности, включая установление класса опасности;
- определения условий, сроков годности и требований по перевозке, в том числе классификационных кодов пиротехнических изделий в целях перевозки опасных грузов, принятых Организацией Объединенных Наций;
- разработки необходимой для потребителя информации по безопасной эксплуатации и утилизации пиротехнических изделий.

3. Пиротехнические изделия бытового назначения упаковываются в транспортную тару, содержащую средства пламегашения и подвергнутую огнезащитной обработке. На тару наносится специальный знак пожарной безопасности «Упаковка с огнезащитой» и надпись «Внутренняя огнезащита».

4. Требования безопасности к процессу производства пиротехнических изделий.

Производство пиротехнических изделий осуществляется изготовителем:

а) по технологической документации, разработанной с учетом требований, предъявляемых при выполнении пожароопасных и взрывоопасных работ, и утвержденной в установленном порядке;

б) на производственных площадях с применением оборудования и контрольно-измерительной аппаратуры, обеспечивающих процесс производства пиротехнических изделий в соответствии с установленными правилами эксплуатации и устройства производств, обеспечивающих безопасность ведения технологического процесса;

в) при наличии разрешения (лицензии) на осуществление деятельности по производству пиротехнических изделий в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза.

5. Требования безопасности в процессе реализации пиротехнических изделий

В процессе реализации пиротехнических изделий выполняются следующие требования безопасности (если иные не установлены законодательством государств – членов Таможенного союза):

а) реализация пиротехнических изделий технического назначения производится юридическим лицом, имеющим лицензию (разрешение) на распространение пиротехнических изделий IV и V классов;

б) розничная торговля пиротехническими изделиями бытового назначения производится в магазинах, отделах и секциях магазинов, павильонах и киосках, обеспечивающих сохранность продукции, исключающих попадание на нее прямых солнечных лучей и атмосферных осадков. Непосредственные нормы загрузки торговых помещений пиротехническими изделиями устанавливаются из расчета 1200 кг пиротехнических изделий по массе брутто на каждые 25 м² торгового помещения. В торговых помещениях менее 25 м² допускается хранение и реализация одновременно не более 333 кг пиротехнических изделий бытового назначения по массе брутто;

в) расположение помещений, в которых осуществляется реализация пиротехнических изделий бытового назначения, не должно создавать препятствий для эвакуации людей при не-

штатных ситуациях. Торговые помещения для реализации пиротехнических изделий бытового назначения оборудуются средствами пожарной сигнализации и первичными средствами пожаротушения. Допускается устанавливать дополнительные требования пожарной безопасности в соответствии с правилами пожарной безопасности согласно действующему законодательству государств – членов Таможенного союза;

г) витрины с образцами пиротехнических изделий бытового назначения в торговых помещениях обеспечивают возможность ознакомления покупателя с надписями на пиротехнических изделиях и исключают любые действия покупателей с изделиями, кроме визуального осмотра;

д) пиротехнические изделия бытового назначения располагаются не ближе 0,5 м от нагревательных приборов системы отопления. Работы, сопровождающиеся механическими и (или) тепловыми действиями, в помещениях с пиротехническими изделиями бытового назначения не допускаются;

е) в торговых помещениях магазинов самообслуживания реализация пиротехнических изделий бытового назначения производится только в специализированных секциях продавцами-консультантами, непосредственный доступ покупателей к пиротехническим изделиям бытового назначения исключается.

6. Требования к процессу хранения пиротехнических изделий.

6.1. Хранение пиротехнических изделий производится согласно требованиям эксплуатационной документации и правилам пожарной (промышленной) безопасности в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза и исключает попадание на упаковки с пиротехническими изделиями прямых солнечных лучей и атмосферных осадков.

6.2. Временное хранение на складах пришедших в негодность (бракованных) пиротехнических изделий допускается только в специально выделенном месте и при наличии предупредительной информации. Пиротехнические изделия, которые хранятся в таре с нарушением целостности и представляют опасность в обращении, изолируются и хранятся в отдельном помещении (месте) или отдельной упаковке.

6.3. Пиротехнические изделия бытового назначения, приобретенные гражданами для личного пользования, хранятся с соб-

людением требований пожарной безопасности и инструкций по применению соответствующих пиротехнических изделий.

6.4. Хранение пиротехнических изделий осуществляется на оптовых, расходных складах и складах розничной торговой сети в штабелях (на поддонах или деревянных настилах) и на стеллажах. Допускается временное хранение пиротехнических изделий в оборудованных транспортных средствах или в местах использования в пределах технологического цикла проводимых работ.

7. Требования к процессу перевозки пиротехнических изделий.

7.1. В процессе перевозки пиротехнических изделий выполняются следующие требования безопасности:

а) перевозка пиротехнических изделий обеспечивает сохранение их свойств и осуществляется в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта с учетом класса опасности продукции;

б) пиротехнические изделия допускаются к перевозке только при условии, что они упакованы, маркированы, имеют манипуляционные знаки, необходимые товаросопроводительные документы и при перевозке будут сохранены их потребительские свойства и обеспечено соответствие требованиям эксплуатационной документации;

в) пиротехнические изделия бытового назначения, приобретенные гражданами для личного пользования, разрешается перевозить с соблюдением требований эксплуатационной документации в количестве не более 333кг по весу брутто за одну перевозку;

г) перевозка пиротехнических изделий, имеющих подкласс транспортной опасности 1.4 согласно приложению 2 к настоящему техническому регламенту, без ограничения веса производится автомобильным транспортом по маршруту, разработанному грузоотправителем или грузополучателем, с соблюдением требований правил перевозки одним транспортным средством, имеющим свидетельство о допуске к перевозке опасных грузов и управляемым водителем, имеющим допуск к перевозке опасных грузов. Для сопровождения груза грузоотправитель или грузополучатель выделяет ответственное лицо, функции которого может выполнять водитель, знающий свойства и особенности

перевозимых пиротехнических изделий. Согласование маршрута перевозки с уполномоченным органом государств – членов Таможенного союза и оформление разрешения на перевозку не требуется.

7.2. Перевозка пиротехнических изделий IV класса, имеющих подкласс транспортной опасности выше 1.4 согласно приложению 2 к настоящему техническому регламенту, а также пиротехнических изделий V класса производится:

а) по территории отдельного государства – члена Таможенного союза в соответствии с правилами перевозки опасных грузов, действующими на территории соответствующего государства – члена Таможенного союза;

б) по территории, по крайней мере, двух государств – членов Таможенного союза в соответствии с Европейским соглашением о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ).

8. Требования безопасности к процессу эксплуатации пиротехнических изделий

В процессе эксплуатации пиротехнических изделий выполняются следующие требования безопасности:

а) эксплуатация пиротехнических изделий производится в соответствии с требованиями эксплуатационной документации или утвержденными в установленном порядке технологическими инструкциями (технологическими процессами), разработанными с учетом требований пожарной безопасности, определяемыми в соответствии с правилами пожарной безопасности согласно действующему законодательству государств – членов Таможенного союза. Эксплуатация пиротехнических изделий не по назначению не допускается;

б) эксплуатация пиротехнических изделий в условиях производства (промышленного применения) осуществляется в соответствии с технологическими инструкциями (технологическими процессами), содержащими способы выполнения технологических операций, необходимые меры по обеспечению пожаробезопасности, взрывобезопасности и контролю за ее соблюдением;

в) к проведению фейерверочных показов или иных зрелищных мероприятий, связанных с использованием пиротехнических изделий технического назначения, допускаются юридические лица, имеющие разрешение (лицензию) на данный вид дея-

тельности в соответствии с требованиями законодательства государства – члена Таможенного союза, на территории которого проводится показ (мероприятие);

г) все работы с пиротехническими изделиями проводятся на исправном оборудовании в соответствии с требованиями нормативной документации на данное пиротехническое изделие и применяемое оборудование.

9. Требования безопасности к процессу утилизации пиротехнических изделий.

Утилизации подлежат пиротехнические изделия, утратившие свои потребительские свойства и (или) не соответствующие требованиям настоящего технического регламента, в том числе:

- несрабатывания электровоспламенителей;
- невоспламенения составов;
- неполного срабатывания изделий;
- обрыва проводов электровоспламенителей;
- окончания срока годности;
- отсутствия (утраты) идентификационных признаков;
- обнаружения следов порчи; контрафактные пиротехнические изделия.

В процессе утилизации пиротехнических изделий выполняются следующие требования безопасности:

а) пиротехнические изделия подлежат утилизации потребителем с соблюдением мер пожаробезопасности и взрывобезопасности в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации или в виде маркировочного обозначения на изделии;

б) утилизация пиротехнических изделий, а также отходов производства и потребления с целью получения вторичной продукции (сырья, материалов, комплектующих элементов) осуществляется в соответствии с технологической инструкцией (технологическим процессом) организациями, имеющими разрешительные документы на производство пиротехнических изделий, в соответствии с законодательством государства – члена Таможенного союза.

10. Требования к маркировке пиротехнических изделий

10.1. Для обеспечения однозначной идентификации пиротехнических изделий и предупреждения действий, вводящих в

заблуждение потребителя, на изделие и (или) упаковку (тару) наносятся маркировочные обозначения в виде информационного текста и манипуляционных знаков.

10.2. Маркировочные обозначения пиротехнических изделий включают: а) наименование (условное обозначение) пиротехнических изделий;

б) предупреждение об опасности пиротехнических изделий и класс опасности;

в) наименование и место нахождения организации – изготовителя пиротехнических изделий (поставщика и/или импортера);

г) обозначение стандартов или иных документов, в соответствии с которыми изготовлены пиротехнические изделия;

д) дату окончания срока годности;

е) перечень опасных факторов и размеры опасной зоны;

ж) ограничения в отношении условий обращения;

з) требования по безопасному хранению и утилизации пиротехнических изделий;

и) инструкцию по применению;

к) информацию о подтверждении соответствия пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента;

л) назначение или область применения пиротехнических изделий.

10.3. На транспортной упаковке (таре) указываются класс опасности груза и наименование организации-изготовителя (поставщика) или импортера, а также реквизиты партии.

10.4. Допускается дополнительно представлять информацию, предусмотренную пунктами 10.1 – 10.3 настоящей статьи настоящего технического регламента в виде инструкций, прилагаемых к пиротехническим изделиям.

10.5. Информация, предусмотренная пунктами 10.1 – 10.4 настоящей статьи настоящего технического регламента, составляется на русском языке и на государственном(ых) языке(ах) государства – члена Таможенного союза, на территории которого данное изделие реализуется потребителю при наличии соответствующих требований в законодательстве(ах) государства(в) – члена(ов) Таможенного союза, за исключением наименования

изготовителя и наименования пиротехнического изделия, а также другого текста, входящего в зарегистрированный товарный знак. Дополнительное использование иностранных языков допускается при условии полной идентичности содержания с текстом.

10.6. Текст маркировочных обозначений должен быть четким и хорошо различимым. Предупредительные надписи выделяются контрастным шрифтом или сопровождаются надписью "Внимание!". Площадь маркировочных обозначений должна занимать не менее 30% от площади большей стороны пиротехнических изделий и (или) их упаковки (тары).

Статья 5. Обеспечение соответствия требованиям безопасности

Соответствие пиротехнических изделий настоящему техническому регламенту обеспечивается выполнением его требований безопасности непосредственно либо выполнением требований стандартов, включенных в перечень стандартов государств – членов Таможенного союза, в результате применения которых на добровольной основе обеспечивается соблюдение требований настоящего технического регламента.

Статья 6. Подтверждение соответствия

1. Пиротехнические изделия подлежат обязательному подтверждению соответствия требованиям настоящего технического регламента в форме декларирования соответствия или сертификации согласно приложению 3 к настоящему техническому регламенту. В отношении пиротехнических изделий, изготавливаемых для собственных нужд производителя и непредназначенных для оказания услуг, или по контракту (договору) для комплектации конечной пиротехнической продукции, а также выставочных (демонстрационных) образцов пиротехнических изделий подтверждение соответствия не требуется.

2. Заявителем может выступать зарегистрированное в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза юридическое лицо (физическое лицо в качестве индивидуального предпринимателя), являющееся изготовителем или продавцом, либо лицо, выполняющее функции иностранного изготовителя

3. Срок действия декларации о соответствии и сертификата соответствия – 3 года. Для серийно выпускаемых пиротехнических

ких изделий и для отдельной партии (изделия), изготовленных в течение срока действия сертификата соответствия (декларации о соответствии), сертификат соответствия (декларация о соответствии) действителен до истечения срока годности данных пиротехнических изделий.

4. Исследования (испытания) и измерение параметров пиротехнических изделий при осуществлении декларирования соответствия и сертификации проводятся аккредитованными испытательными лабораториями (центрами). Результаты испытаний пиротехнических изделий (протоколы испытаний), полученные в государстве – члене Таможенного союза, признаются органами по сертификации, включенными в Единый реестр органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров) Таможенного союза, других государств – членов Таможенного союза при соблюдении следующих условий: применение одинаковых или сопоставимых методов исследований (испытаний) и измерений пиротехнических изделий; проведение испытаний в испытательных лабораториях (центрах), включенных в Единый реестр органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров) Таможенного союза. Выбор схемы декларирования осуществляет заявитель согласно приложению 4 к настоящему техническому регламенту. Декларация о соответствии подлежит в установленном порядке регистрации органами по сертификации в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза.

5. Сертификация осуществляется согласно приложению 5 к настоящему техническому регламенту на основании договора с заявителем органами по сертификации, аккредитованными в установленном порядке в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза. Выбор схемы сертификации согласно приложению 6 к настоящему техническому регламенту осуществляет заявитель с учетом особенностей и объемов производства, назначения и потенциальной опасности пиротехнических изделий.

6. Для проведения обязательного подтверждения соответствия заявитель представляет в орган по сертификации техническую документацию, содержащую информацию о принципе действия пиротехнического изделия, его устройстве, технических

характеристиках, об условиях и ограничениях при эксплуатации, а также результаты исследований (испытаний), измерений и другие документы, являющиеся мотивированным основанием для подтверждения соответствия пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента. При необходимости орган по сертификации вправе запрашивать (с указанием обоснований) дополнительную информацию о конструкции пиротехнического изделия, свойствах используемых в изделии материалов и составов, номенклатуре контролируемых параметров и об объеме контроля, обосновании эксплуатационных требований и ограничений.

7. Идентификация пиротехнических изделий проводится при обязательном подтверждении соответствия и осуществляется в следующем порядке:

- а) анализ и проверка документации;
- б) визуальный осмотр пиротехнических изделий, проверка наличия маркировочных обозначений и их соответствие обозначениям, указанным в документации;
- в) проверка соответствия идентифицируемых пиротехнических изделий существенным признакам, свойственным данному виду пиротехнических изделий в соответствии с нормативной документацией на них.

Результаты идентификации пиротехнических изделий оформляются в виде заключения органа, проводившего идентификацию.

8. Предельные сроки проведения процедуры оценки соответствия пиротехнических изделий составляют 3 месяца.

9. Пиротехнические изделия допускаются к обращению на таможенной территории Таможенного союза, если они прошли установленные настоящим техническим регламентом процедуры подтверждения соответствия на территории любого государства – члена Таможенного союза с соблюдением следующих условий:

- проведение сертификации органом по сертификации, включенным в Единый реестр органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров) Таможенного союза;
- проведение испытаний в испытательных лабораториях (центрах), включенных в Единый реестр органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров) Таможенного союза;

- сертификаты соответствия и декларации о соответствии оформлены по единой форме, установленной Комиссией Таможенного союза.

Порядок формирования и ведения Единого реестра органов по сертификации и испытательных лаборатории (центров) Таможенного союза (Единый реестр), а также порядок включения в него органов сертификации и испытательных лаборатории (центров) устанавливается Комиссией Таможенного союза.

Статья 7. Маркировка пиротехнических изделий единым знаком обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза

1. Пиротехнические изделия, соответствующие требованиям настоящего технического регламента и прошедшие процедуру подтверждения соответствия согласно статье 6 настоящего технического регламента, должны иметь маркировку единым знаком обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза.

2. Маркировка единым знаком обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза осуществляется перед выпуском пиротехнических изделий в обращение на рынке.

3. Единый знак обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза: наносится на пиротехнические изделия бытового назначения и (или) на их потребительскую упаковку (тару); указывается в эксплуатационной документации пиротехнических изделий технического назначения. Допускается нанесение единого знака обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза на упаковку пиротехнических изделий. Единый знак обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза наносится любым способом, обеспечивающим четкость его изображения.

4. Допускается нанесение единого знака обращения продукции на рынке государств – членов Таможенного союза только на упаковку пиротехнических изделий и указание в прилагаемых к ним эксплуатационных документах, если указанный знак невозможно нанести непосредственно на изделия ввиду особенностей их конструкции.

5. Маркировка пиротехнических изделий единым знаком обращения продукции на рынке государств – членов Таможен-

ного союза свидетельствует о ее соответствии требованиям настоящего технического регламента.

Статья 8. Защитительная оговорка

Государства – члены Таможенного союза обязаны предпринять все меры для ограничения, запрета выпуска в обращение пиротехнических изделий на единой таможенной территории Таможенного союза, а также изъятия с рынка пиротехнических изделий, не соответствующих требованиям безопасности настоящего технического регламента Таможенного союза.

Статья 9. Государственный контроль (надзор) за соблюдением требований настоящего технического регламента

1. Государственный контроль (надзор) за соблюдением требований настоящего технического регламента в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза осуществляет компетентный орган государства – члена Таможенного союза.

2. Государственный контроль (надзор) соответствия пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента осуществляется в процессе обращения на стадии их реализации в форме анализа (проверки) документации и визуального осмотра образца пиротехнических изделий.

3. При проведении государственного контроля (надзора) пиротехнических изделий представители органа государственного контроля (надзора) осуществляют:

а) проверку соответствия маркировки пиротехнических изделий, указанной на изделии или потребительской таре, требованиям настоящего технического регламента;

б) проверку целостности упаковки пиротехнических изделий;

в) проверку сроков годности пиротехнических изделий;

г) проверку достоверности документов о подтверждении соответствия пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента.

4. Пиротехнические изделия, не имеющие маркировки или имеющие маркировку, не соответствующую требованиям настоящего технического регламента, а также имеющие нарушенную целостность упаковки и истекший срок годности, подлежат изъятию из обращения.

5. При отсутствии документов о подтверждении соответствия орган государственного контроля (надзора) направляет соответствующий запрос в органы технического регулирования, ведущие реестр действующих сертификатов (деклараций о соответствии). При получении информации об отсутствии сертификации, декларации о соответствии или о подтверждении недействительности указанных документов (истек срок действия, не прошли регистрацию и другое) соответствующие пиротехнические изделия подлежат изъятию из обращения, а материалы на их владельца передаются в компетентные органы для принятия соответствующего решения.

6. Организация и проведение государственного контроля (надзора) в отношении процессов производства, реализации, хранения, эксплуатации и перевозки пиротехнических изделий требованиям настоящего технического регламента осуществляется в соответствии с законодательством государств – членов Таможенного союза.

Перечень пиротехнических изделий

1. Изделия пиротехнические бытового назначения развлекательного характера, в том числе пиротехнические изделия I, II, III классов
2. Средства пиротехнические термитные, шнуры огнепроводные и стопиновые, в том числе спички пиротехнические
3. Средства пиротехнические осветительные и фотоосветительные
4. Средства пиротехнические сигнальные, в том числе:
 - общего назначения;
 - сигнальные средства и сигналы бедствия;
 - сигнальные средства и сигналы бедствия для маломерных судов;
 - охранные.
5. Средства (изделия) пиротехнические фейерверочные, в том числе:
 - высотные;
 - парковые;
 - испытательные;
 - концертные (специальные) пиротехнические изделия;
 - имитационные пиротехнические изделия, используемые при производстве кино- и видеопroduкции
6. Средства пиротехнические дымовые, в том числе:
 - бытового назначения;
 - технического назначения.
7. Средства пиротехнические пироматериалы, помех и преодоления преград, в том числе:
 - пиротехнические источники тока и датчики;
 - замедлители;
 - пироболты, резак и другие исполнительные устройства;
 - патроны для вытеснения жидкости и распыла порошков;
 - средства создания помех;
 - средства преодоления преград.
8. Средства пиротехнические промышленного назначения, в том числе:
 - газогенерирующие;
 - воздействия на добывающие скважины;
 - сварки, резки, наплавки;
 - средства уничтожения (утилизации) различных материалов;
 - средства для пожаротушения;
 - средства доставки (линематы).
9. Средства пиротехнические воздействия на природу, в том числе:
 - ТР ТС 006/2011 16
 - средства активного воздействия на атмосферные явления;
 - противораковые ракеты.
10. Средства пиротехнические имитационные, учебно-имитационные и прочие, в том числе:

- средства учебно-имитационные;
 - средства для проведения групповых игр;
 - средства для развития технического творчества;
 - средства для обогрева и разогрева (грелки);
 - средства для дезинфекции и борьбы с насекомыми
11. Заряды пиротехнические твердотопливные, в том числе:
- заряды пиротехнические для двигателей промышленного назначения;
 - пиротехнические воспламенители зарядов твердотопливных.
12. Средства инициирования пиротехнические, в том числе:
- механического действия (задействования);
 - электрического запуска;
 - теплового запуска.
13. Приборы и аппаратура пиротехнические для систем автоматического пожаротушения и пожарной сигнализации.
14. Изделия пиротехнические для туризма, в том числе средства обогрева людей, разогрева пищи и другие средства ТР ТС 006/2011 17.

**Классификация опасных грузов, содержащих
пиротехнические изделия**

Класс	Подкласс	Наименование	Классификационные признаки
I	1.1	пиротехнические изделия с опасностью взрыва массой	пиротехнические изделия, которые характеризуются опасностью взрыва массой
	1.2	пиротехнические изделия, не взрывающиеся массой	пиротехнические изделия, которые характеризуются опасностью разбрасывания, но не создают опасности взрыва массой
	1.3	пиротехнические изделия пожароопасные, не взрывающиеся массой	пиротехнические изделия, которые характеризуются пожарной опасностью, а также незначительной опасностью взрыва, либо незначительной опасностью разбрасывания, либо тем и другим, но не характеризуются опасностью взрыва массой
	1.4	пиротехнические изделия, не представляющие значительной опасности	пиротехнические изделия, представляющие лишь незначительную опасность взрыва в случае воспламенения или инициирования при перевозке. Эффекты проявляются в основном внутри упаковки, при этом не ожидается выброса осколков значительных размеров или на значительное расстояние. Внешний пожар не должен служить причиной практически мгновенного взрыва почти всего содержимого упаковки
IV	4.1	легковоспламеняющиеся твердые вещества	пиротехнические изделия, способные воспламеняться от кратковременного (до 30 секунд) воздействия источника зажигания с низкой энергией, а также воспламеняющиеся от трения

Примечания:

1. Взрыв массой – взрыв, который практически мгновенно распространяется на весь груз.

2. Пиротехнические изделия бытового назначения рассматриваются в качестве опасных грузов, отнесенных к подклассу 1.4 и 4.1, а технического назначения – к подклассам 1.1-1.4 и 4.1.

Формы обязательного подтверждения соответствия

Форма обязательного подтверждения соответствия	Перечень пиротехнических изделий
1	2
Декларирование по схемам согласно приложению 4 к техническому регламенту о безопасности пиротехнических изделий	средства пиротехнические воздействия на природу, в том числе:
	средства активного воздействия на атмосферные явления;
	противоградовые ракеты;
	заряды пиротехнические твердотопливные, в том числе:
	заряды пиротехнические для двигателей промышленного назначения;
	пиротехнические воспламенители зарядов твердотопливных;
	средства пиротехнические термитные;
	средства пиротехнические дымовые
	технического назначения;
	средства пиротехнические пировавтоматики, помех и преодоления преград, в том числе:
	пиротехнические источники тока и датчики;
	замедлители;
	пироболты, резак и другие исполнительные устройства;
	патроны для вытеснения жидкости и распыла порошков;
	средства создания помех;
	средства преодоления преград;
	средства пиротехнические промышленного назначения, в том числе:
	газогенерирующие;
	воздействия на добывающие скважины;
	сварки, резки, наплавки;
	средства уничтожения (утилизации) различных материалов;
	средства для пожаротушения;
	средства доставки (линеметы);
	приборы и аппаратура пиротехнические для

1	2
	систем автоматического пожаротушения и пожарной сигнализации
Сертификация по схемам согласно приложению 6 к техническому регламенту о безопасности пиротехнических изделий	шнуры пиротехнические огнепроводные и стопиновые, спички пиротехнические;
	средства пиротехнические осветительные и фотоосветительные;
	средства пиротехнические сигнальные, в том числе:
	общего назначения;
	сигнальные средства и сигналы бедствия;
	сигнальные средства и сигналы бедствия для маломерных судов;
	охранные;
	средства (изделия) пиротехнические фейерверочные, в том числе:
	высотные;
	парковые;
	испытательные;
	концертные (специальные) пиротехнические изделия;
	имитационные пиротехнические изделия, используемые при производстве кино- и видео- продукции;
	средства пиротехнические дымовые бытового назначения;
	средства пиротехнические имитационные, учебно-имитационные и прочие, в том числе:
	средства учебно-имитационные;
	средства для проведения групповых игр;
	средства для развития технического творчества;
	средства для обогрева и разогрева (грелки);
	средства для дезинфекции, борьбы с насекомыми;
	средства инициирования пиротехнические, в том числе:
	механического действия (задействования);
	электрического запуска;
	теплового запуска;
	изделия пиротехнические бытового назначения развлекательного характера, в том числе пиротехнические изделия I, II, III классов;
	изделия пиротехнические для туризма, в том числе средства обогрева людей, разогрева пищи и другие средства

Схемы декларирования соответствия пиротехнических изделий

Схема	Содержание схемы
1	2
1д	при декларировании соответствия серийно выпускаемых пиротехнических изделий, выпуск которых осуществляется постоянно в течение не менее одного года, на основании собственных доказательств заявитель осуществляет:
	а) формирование комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	б) принятие (оформление и регистрация) декларации о соответствии;
	в) маркирование пиротехнических изделий знаком обращения на рынке;
2д	при декларировании соответствия серийно выпускаемых пиротехнических изделий, выпуск которых осуществляется постоянно в течение не менее одного года, на основании собственных доказательств и доказательств, полученных с участием третьей стороны, осуществляется:
	а) идентификация и отбор пиротехнических изделий на испытания;
	б) проведение испытаний аккредитованной испытательной лабораторией*;
* Программа испытаний согласовывается с испытательной лабораторией, отбор образцов производит испытательная лаборатория. Испытания и оформление их результатов проводятся в соответствии с правилами, предусмотренными приложением N 5 к настоящему техническому регламенту.	
	в) формирование заявителем комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	г) принятие (оформление и регистрация) декларации о соответствии;
	д) маркирование заявителем пиротехнических изделий знаком обращения на рынке
3д	при декларировании соответствия серийно выпускаемых пиротехнических изделий, выпуск которых осуществляется в течение менее одного года отдельными партиями, на основании собственных доказательств и при наличии у заявителя системы качества на производство соответствующих пиротехнических изделий заявитель осуществляет:
	а) формирование комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	б) принятие (оформление и регистрация) декларации о соответствии;
	в) маркирование заявителем пиротехнических изделий знаком обращения на рынке

1	2
4д	при декларировании соответствия серийно выпускаемых пиротехнических изделий, выпуск которых осуществляется в течение менее одного года отдельными партиями, на основании собственных доказательств и доказательств, полученных с участием третьей стороны (испытательной лаборатории), осуществляется:
	а) идентификация и отбор пиротехнических изделий на испытания;
	б) проведение испытаний аккредитованной испытательной лабораторией*;
* Программа испытаний согласовывается с испытательной лабораторией, отбор образцов производит испытательная лаборатория. Испытания и оформление их результатов проводятся в соответствии с правилами, предусмотренными приложением N 5 к настоящему техническому регламенту.	
	в) формирование заявителем комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	г) принятие (оформление и регистрация) декларации о соответствии;
	д) маркирование заявителем пиротехнических изделий знаком обращения на рынке
5д	для подтверждения соответствия отдельных партий (опытных, изготавливаемых по специальному заказу) пиротехнических изделий, на основании собственных доказательств и доказательств, полученных с участием третьей стороны (испытательной лаборатории)
	а) идентификация и отбор пиротехнических изделий на испытания;
	б) проведение испытаний аккредитованной испытательной лабораторией*;
* Программа испытаний согласовывается с испытательной лабораторией, отбор образцов производит испытательная лаборатория. Испытания и оформление их результатов проводятся в соответствии с правилами, предусмотренными приложением № 5 к настоящему техническому регламенту.	
	в) формирование заявителем комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	г) принятие (оформление и регистрация) декларации о соответствии;
	д) маркирование заявителем пиротехнических изделий знаком обращения на рынке
6д	для подтверждения соответствия отдельных партий (опытных, изготавливаемых по специальному заказу) пиротехнических изделий с использованием собственных доказательств и системы качества на разработку соответствующих пиротехнических изделий осуществляется:

1	2
	а) формирование заявителем комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	б) принятие (оформление и регистрация) декларации о соответствии;
	в) маркирование заявителем пиротехнических изделий знаком обращения на рынке

Правила проведения сертификации пиротехнических изделий

1. Сертификация пиротехнических изделий бытового и технического назначения включает:

а) подачу заявки, к которой прилагаются документы на пиротехнические изделия, в том числе технические условия, чертежи изделия и упаковки, техническое описание и инструкция по эксплуатации или инструкция по применению (далее – заявка), в орган по сертификации;

б) принятие решения по заявке;

в) заключение договора (соглашения) о проведении сертификационных работ;

г) отбор, идентификацию образцов и их испытания;

д) анализ состояния производства (если предусмотрено выбранной схемой сертификации);

е) анализ полученных результатов испытаний и принятие решения о выдаче (об отказе в выдаче) сертификата соответствия;

ж) осуществление инспекционного контроля за сертифицированными пиротехническими изделиями (если это предусмотрено схемой сертификации).

2. Для проведения сертификационных работ заявитель представляет в выбранный орган по сертификации соответствующую заявку. При рассмотрении заявки орган по сертификации вправе запрашивать дополнительные сведения, касающиеся производства пиротехнических изделий.

3. Орган по сертификации рассматривает заявку и сообщает заявителю о своем решении в течение одного месяца с даты ее получения. При рассмотрении заявки орган по сертификации:

а) проводит экспертизу заявки на предмет достаточности содержащейся в ней информации, соответствия требованиям настоящего технического регламента и взаимосвязанных с ним стандартов;

б) определяет на основе анализа представленных документов все опасные факторы сертифицируемых пиротехнических изделий, параметры и методы их определения при сертификационных испытаниях, разрабатывает программу сертификационных испытаний и согласовывает ее с выбранной испытательной лабораторией.

4. При положительных результатах экспертизы в решении органа по сертификации указываются условия проведения последующих этапов сертификационных работ и порядок (программа) сертификационных испытаний. При отрицательных результатах экспертизы заявителю направляется решение об отказе в сертификации с аргументированным изложением причин.

5. Представитель органа по сертификации осуществляет отбор образцов для сертификационных испытаний из принятой пиротехнической продукции, соответствие которой требованиям нормативной документации подтверждено документом (сертификат качества, паспорт, формуляр и другие документы). При отборе образцов производится их идентификация, а также контроль соответствия упаковки пиротехнического изделия и нанесенных на нее маркировочных обозначений, комплектности и условий хранения требованиям технической документации на изделие и материалам заявки.

6. Рекомендуемое количество отбираемых для испытаний образцов составляет 12 единиц, но не менее 2 минимальных потребительских упаковок (при наличии таковой). Заявитель упаковывает отобранные образцы в тару способом, обеспечивающим сохранность их свойств в процессе доставки, подготовки и проведения сертификационных испытаний, а также их идентификацию. Упаковки с отобранными образцами пломбируют представитель органа по сертификации и заявитель. При наличии программы сертификационных испытаний отбор и упаковку образцов производят в соответствии с ее требованиями.

7. Идентификация образцов для сертификационных испытаний производится в соответствии с пунктом 7 статьи 6 настоящего технического регламента. Результаты отбора образцов для сертификационных испытаний оформляются актом отбора по форме, установленной органом по сертификации.

8. Сертификационные испытания проводятся в аккредитованной испытательной лаборатории в соответствии с программой сертификационных испытаний. В случае аккредитации испытательной лаборатории только на техническую компетентность сертификационные испытания проводятся с обязательным участием представителя органа по сертификации. Протокол испытаний подписывается руководителем испытательной лаборатории и представителем органа по сертификации.

9. Результаты сертификационных испытаний оформляются протоколом испытаний и направляются в орган по сертификации. В протоколе сертификационных испытаний указываются: а) наименование пиротехнического изделия;

б) виды проведенных испытаний с указанием номера пункта программы сертификационных испытаний и результаты испытаний;

в) фактический режим испытаний;

г) условия проведения испытаний;

д) данные по использованному оборудованию и приборам.

10. Протокол сертификационных испытаний подписывается руководителем испытательной лаборатории.

11. Орган по сертификации проводит анализ результатов сертификационных испытаний и материалов проверок, предусмотренных выбранной схемой сертификации, и принимает решение о выдаче сертификата соответствия или об отказе в его выдаче. В случае положительного решения орган по сертификации оформляет сертификат соответствия по установленной форме, производит его регистрацию в едином реестре сертификатов соответствия и выдает его заявителю. В случае принятия отрицательного решения заявителю направляется решение об отказе в выдаче сертификата соответствия в течение 10 дней.

12. В случае если сертифицируемое пиротехническое изделие имеет несколько вариантов исполнения, в сертификате соответствия перечисляются только сертифицируемые варианты. При этом могут использоваться приложения к сертификату соответствия установленной формы.

В сертификате соответствия орган по сертификации указывает класс опасности пиротехнического изделия.

13. Пиротехнические изделия, прошедшие сертификацию, маркируется знаком обращения на рынке.

14. Инспекционный контроль за сертифицируемыми пиротехническими изделиями (если это предусмотрено схемой сертификации) проводится в те-

ние всего срока действия сертификата соответствия в форме плановых и внеплановых проверок, включающих:

- а) проверку выполнения требований настоящего технического регламента;
- б) анализ внесенных в нормативную документацию на пиротехнические изделия изменений и оценку их влияния на безопасность пиротехнических изделий;
- в) проведение выборочного контроля соответствия готовых пиротехнических изделий, принятых и подготовленных к отгрузке потребителям, требованиям нормативной документации;
- г) проверку протоколов испытаний за весь период действия сертификата;
- д) проверку наличия испытательного оборудования и средств измерений для проведения испытаний пиротехнических изделий в соответствии с техническими условиями;
- е) проверку своевременности проведения проверок оборудования и средств измерения;
- ж) проверку системы проведения изготовителем (продавцом) анализа рекламаций и претензий потребителей, а также принимаемые меры по исключению причин дефектов;
- з) анализ состояния производства (если это предусмотрено схемой сертификации);
- и) проведение испытаний образцов пиротехнических изделий.

15. Инспекционный контроль осуществляется представителем органа по сертификации, выдавшего сертификат соответствия. Отбор, идентификация, испытания образцов и анализ состояния производства при инспекционном контроле проводятся в том же порядке, что и при первичных сертификационных испытаниях

По результатам инспекционного контроля оформляется заключение органа по сертификации с указанием оценки результатов испытаний образцов и предложений по выявленным недостаткам, которое направляется заявителю.

При неудовлетворительных результатах контроля орган по сертификации оформляет решение о приостановлении (прекращении) действия сертификата соответствия

Уклонение держателя сертификата соответствия от проведения инспекционного контроля служит основанием для приостановки действия сертификата.

16. Анализ состояния производства производится (если это предусмотрено схемой сертификации) представителем органа по сертификации.

Заявитель для выполнения данного вида работ назначает полномочного представителя (консультанта).

17. Порядок проведения работ по анализу состояния производства включает проверки и оформление заключения по их результатам. В ходе проведения проверки производится контроль:

- а) наличия лицензии на право производства сертифицируемых пиротехнических изделий;
- б) наличия нормативной документации на сертифицируемые пиротехнические изделия и их производство;
- в) соответствия требований, изложенных в нормативной документации на сертифицируемые пиротехнические изделия, требованиям настоящего технического регламента;

г) достоверности и качества проведения операций контроля (испытаний) при производстве пиротехнических изделий;

д) наличия распределения ответственности персонала за обеспечение качества сертифицируемых пиротехнических изделий;

е) стабильности соответствия изготавливаемых пиротехнических изделий требованиям нормативных документов.

18. Результаты анализа производства оформляются в виде заключения при удовлетворительном состоянии производства или в виде решения о приостановке работ по сертификации до устранения выявленных несоответствий либо об отказе в выдаче сертификата соответствия.

Схемы сертификации пиротехнических изделий

Схема	Содержание схемы
1	2
с	<p>при сертификации серийно выпускаемых на таможенной территории Таможенного союза пиротехнических изделий, выпуск которых осуществляется постоянно в течение не менее одного года, осуществляются:</p> <p>а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;</p> <p>б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;</p> <p>в) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;</p> <p>г) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний отобранных образцов;</p> <p>д) анализ результатов испытаний и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия</p>
12с	<p>при сертификации серийно выпускаемых на таможенной территории Таможенного союза пиротехнических изделий, выпуск которых осуществляется в течение менее одного года отдельными партиями, осуществляются:</p> <p>а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;</p> <p>б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;</p> <p>в) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;</p> <p>г) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний отобранных образцов;</p> <p>д) проведение органом по сертификации анализа состояния производства;</p> <p>е) обобщение результатов испытаний и анализа состояния производства и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия</p>
3с	<p>при сертификации новых вариантов серийно выпускаемых на таможенной территории Таможенного союза пиротехнических изделий осуществляются:</p> <p>а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;</p> <p>б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;</p>

1	2
	<p>в) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;</p> <p>г) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний отобранных образцов;</p> <p>е) инспекционный контроль за сертифицированными пиротехническими изделиями</p>
4с	при сертификации серийно выпускаемых на таможенной территории Таможенного союза отдельными партиями пиротехнических изделий и при внесении в них изменений, повлекших изменение характеристик, осуществляются:
	<p>а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;</p> <p>б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;</p> <p>в) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;</p> <p>г) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний отобранных образцов;</p> <p>д) проведение органом по сертификации анализа состояния производства;</p> <p>е) обобщение результатов испытаний и анализа состояния производства и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия;</p>
	ж) инспекционный контроль за сертифицированными пиротехническими изделиями
5с	при сертификации серийно выпускаемых на таможенной территории Таможенного союза отдельными партиями пиротехнических изделий и при внесении в них изменений, повлекших изменение характеристик, при наличии у заявителя сертификата соответствия системы качества осуществляются:
	<p>а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;</p> <p>б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;</p> <p>в) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;</p> <p>г) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний отобранных образцов;</p> <p>д) анализ результатов испытаний и сертификации системы качества и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия;</p> <p>е) инспекционный контроль за сертифицированными пиротехническими изделиями</p>

1	2
6с	при сертификации партии пиротехнических изделий осуществляются:
	а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно настоящего технического регламента;
	б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;
	в) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;
	г) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний отобранных образцов;
	д) анализ результатов испытаний и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия на партию пиротехнических изделий
7с	при повторяющихся поставках партий импортных (за исключением государств – членов Таможенного союза) пиротехнических изделий осуществляются:
	а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента;
	б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;
	в) выдача заявителю сертификата соответствия на основании заявки для ввоза партии пиротехнических изделий на таможенную территорию без права реализации;
	г) идентификация и отбор пиротехнических изделий для проведения сертификационных испытаний;
	д) проведение аккредитованной испытательной лабораторией при ввозе пиротехнических изделий на территорию стран – членов Таможенного союза сертификационных испытаний отобранных образцов от партии ввезенных изделий в целях инспекционного контроля;
	е) анализ результатов испытаний и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия на основании результатов инспекционного контроля ввезенной партии пиротехнических изделий со ссылкой на протокол испытаний для ее дальнейшего обращения
8с	при первичных или разовых поставках партий импортных (за исключением государств – членов Таможенного союза) пиротехнических изделий осуществляются:
	а) подача заявителем в орган по сертификации заявки на проведение сертификации и комплекта технической документации согласно пункту 6 статьи 6 настоящего технического регламента*;

1	2
* Документы, предъявляемые импортером, представляются на языке оригинала с переводом на русский язык, заверяются подписью и печатью заявителя.	
	б) экспертиза представленной документации органом по сертификации, рассмотрение заявки и принятие по ней решения;
	в) выдача заявителю сертификата соответствия на часть партии, достаточную для проведения сертификационных испытаний, на основании заявки;
	г) идентификация пиротехнических изделий, ввезенных для проведения сертификационных испытаний;
	д) проведение аккредитованной испытательной лабораторией испытаний ввезенных образцов из партии пиротехнических изделий;
	е) анализ результатов испытаний и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия для ввоза пиротехнических изделий на таможенную территорию стран – членов Таможенного союза на основании результатов испытаний без права реализации;
	ж) проведение инспекционного контроля ввезенной партии пиротехнических изделий с проведением испытаний в аккредитованной испытательной лаборатории;
	з) анализ результатов испытаний и выдача (решение об отказе в выдаче) заявителю сертификата соответствия на партию пиротехнических изделий на основании результатов инспекционного контроля для ее дальнейшего обращения

15.2. Правила хранения, учета, использования, перевозки, уничтожения, ввоза, вывоза гражданских пиротехнических веществ и изделий с их применением Утверждены постановлением Правительства Республики Казахстан от 7 ноября 2011 года № 1303

1. Общие положения

1. Настоящие Правила хранения, учета, использования, перевозки, уничтожения, ввоза, вывоза гражданских пиротехнических веществ и изделий с их применением (далее – Правила) устанавливают порядок хранения, учета, использования, перевозки, уничтожения, ввоза, вывоза гражданских пиротехнических веществ и изделий с их применением (далее – пиротехнические вещества и изделия) в соответствии с законами Республики Казахстан от 21 декабря 1995 года «Об органах внутренних дел» и от 11 января 2007 года «О лицензировании».

2. Настоящие Правила не распространяются на промышленные пиротехнические вещества и изделия, любого класса опасности.

3. Гражданские пиротехнические вещества и изделия по степени потенциальной опасности при применении подразделяются на 5 классов:

1) I класс – изделия, у которых в числе опасных факторов отсутствуют ударные волны и разлетающиеся при взрыве осколки, кинетическая энергия движения не более 0,5 Дж, акустическое излучение на расстоянии 0,25 м от изделия не более 125 дБ, а радиус опасной зоны по остальным факторам не превышает 0,5 м;

2) II класс – изделия, у которых в числе опасных факторов отсутствуют ударные волны и разлетающиеся при взрыве осколки, кинетическая энергия движения не более 5 Дж, акустическое излучение на расстоянии 2,5 м от изделия не более 140 дБ, а радиус опасной зоны по остальным факторам не превышает 5 м;

3) III класс – изделия, у которых в числе опасных факторов отсутствуют ударные волны и разлетающиеся при взрыве осколки, кинетическая энергия при направленном движении составляет более 5 Дж, при ненаправленном движении – не более 20 Дж, акустическое излучение на расстоянии 5 м от изделия не более

140 дБ, а радиус опасной зоны по остальным факторам не превышает 30 м III класса и не более 20 м для подкласса IIIa;

4) IV класс – изделия, у которых в числе опасных факторов отсутствует ударная волна, а радиус опасной зоны хотя бы по одному из остальных факторов составляет более 30 м;

5) V класс – прочие пиротехнические вещества и изделия, не вошедшие в I-IV классы.

По назначению гражданские пиротехнические вещества и изделия подразделяются на пиротехнические вещества и изделия бытового назначения (I-III классы) и пиротехнические вещества и изделия технического назначения (IV-V классы).

2. Порядок хранения и учета гражданских пиротехнических веществ и изделий

4. Юридические и физические лица ведут учет готовой продукции и их составляющих компонентов согласно приложению 1 к настоящим Правилам, а также учет отпуска готовой продукции оптовым потребителям согласно приложения 2 к настоящим Правилам.

5. Хранение пиротехнических веществ и изделий производится согласно требованиям эксплуатационной документации и правилам пожарной (промышленной) безопасности в соответствии с законодательством Республики Казахстан и исключает попадание на упаковки с пиротехническими веществами и изделиями прямых солнечных лучей и атмосферных осадков.

6. Временное хранение на складах пришедших в негодность (бракованных) пиротехнических веществ и изделий допускается только в специально выделенном месте и при наличии предупредительной информации.

7. Пиротехнические вещества и изделия бытового назначения, приобретенные гражданами для личного пользования в количестве не более 333 кг по весу брутто, хранятся с обеспечением пожарной безопасности и инструкций по применению соответствующих пиротехнических веществ и изделий.

8. Хранение пиротехнических веществ и изделий осуществляется на оптовых, расходных складах и складах розничной торговой сети в штабелях (на поддонах или деревянных настилах) и на стеллажах. Допускается временное хранение пиротехнических веществ и изделий в оборудованных транспортных

средствах или в местах использования в пределах технологического цикла проводимых работ.

9. Розничная торговля пиротехническими веществами и изделиями бытового назначения производится в магазинах, отделах и секциях магазинов, павильонах и киосках, обеспечивающих сохранность продукции, исключающих попадание на нее прямых солнечных лучей и атмосферных осадков. Непосредственные нормы загрузки торговых помещений пиротехническими веществами и изделиями устанавливаются из расчета 1200 кг пиротехнических веществ и изделий по массе брутто на каждые 25 м² торгового помещения. В торговых помещениях менее 25 м² допускается хранение и реализация одновременно не более 333 кг пиротехнических веществ и изделий бытового назначения по массе брутто.

10. Расположение помещений, в которых осуществляется реализация пиротехнических веществ и изделий бытового назначения, не должно создавать препятствий для эвакуации людей при нештатных ситуациях. Торговые помещения для реализации пиротехнических веществ и изделий бытового назначения оборудуются средствами пожарной сигнализации и первичными средствами пожаротушения.

11. Витрины с образцами пиротехнических веществ и изделий бытового назначения в торговых помещениях обеспечивают возможность ознакомления покупателя с надписями на пиротехнических веществах и изделиях и исключают любые действия покупателей с изделиями, кроме визуального осмотра.

12. Пиротехнические вещества и изделия бытового назначения располагаются не ближе 0,5 м от нагревательных приборов системы отопления. Работы, сопровождающиеся механическими и (или) тепловыми действиями, в помещениях с пиротехническими веществами и изделиями бытового назначения не допускаются.

13. В торговых помещениях магазинов самообслуживания реализация пиротехнических веществ и изделий бытового назначения производится только в специализированных секциях продавцами-консультантами, непосредственный доступ покупателей к пиротехническим веществам и изделиям бытового назначения исключается.

14. От помещения для хранения изделий должно быть два комплекта ключей. Один комплект ключей постоянно находится у лица, ответственного за сохранность изделий, второй – в опечатанном пенале у руководителя организации, на имя которого выдано разрешение на хранение.

Не допускается оставлять ключи от помещения для хранения гражданских пиротехнических веществ и изделий в столах и иных доступных для посторонних лиц местах.

15. Склады хранения гражданских пиротехнических веществ и изделий технического назначения IV класса опасности, подразделяют в зависимости от их назначения на постоянные (базисные), расходные и передвижные склады:

1) базисные склады – служат для длительного хранения изделий;

2) расходные склады – служат для удовлетворения текущей потребности в изделиях;

3) передвижные склады – для кратковременного хранения изделий. Допускается использовать действующие склады взрывчатых материалов для хранения гражданских пиротехнических веществ и изделий по согласованию с уполномоченным органом в области промышленной безопасности.

16. Гражданские пиротехнические вещества и изделия IV класса опасности реализуются со складов по месту их хранения другим юридическим и физическим лицам, имеющим лицензию на приобретение гражданских пиротехнических веществ и изделий IV класса опасности, выданную по территориальности департаментами внутренних дел городов Астана и Алматы, областей и на транспорте (далее – ДВД, ДВДТ).

17. Нормы загрузки гражданских пиротехнических веществ и изделий не должны превышать:

1) для базисных складов – 200 000 килограммов;

2) для расходных складов – 5 000 килограммов;

3) для складских помещений торговых организаций (магазинов) – 5 000 килограммов.

18. Для проветривания хранилищ устанавливаются решетчатые металлические двери, закрывающиеся на замки, а на окнах и вентиляционных люках устанавливаются металлические решетки и сетки. Размер ячеек решетчатых дверей и решеток

должны быть не более 150 мм x 150 мм, толщина прутка – не менее 10 мм.

19. Все действующие и вновь вводимые в эксплуатацию склады для постоянного и временного хранения гражданских пиротехнических веществ и изделий должны быть зарегистрированы в территориальных органах внутренних дел.

20. В каждом хранилище разрешается хранить не более того количества гражданских пиротехнических веществ и изделий, на которые имеется разрешение на хранение, выданное территориальным органом внутренних дел.

На каждый базисный и расходный склад должен иметься паспорт, один экземпляр которого хранится на складе.

21. Все склады в зависимости от вида изделий и нормы загрузки должны располагаться на безопасном расстоянии.

Расстояние между отдельными зданиями промежуточных складов не менее 100 метров (далее – м) без обвалования и 50 м – с обвалованием.

Расстояние между отдельными хранилищами базисного склада, не обнесенными валом, должно быть не менее 200 м.

Расходные склады должны располагаться на безопасном расстоянии от жилых строений, площадки показа фейерверка и от массового скопления людей, но не ближе 100 м.

Все склады необходимо располагать на расстоянии не менее:

1) 400 м – от шоссейных дорог не ниже районного назначения, судоходных рек и каналов, границы полосы отвода железных дорог за исключением путей, ведущих к складу, отдельно стоящих жилых строений;

2) 1000 м – от границы полосы отвода станционных зданий, складов и других станционных построек;

3) 800 м и 1000 м – от границы территории поселков и других населенных пунктов с численностью населения соответственно до 10 000 и свыше 10 000 человек;

4) 1500 м – от других производственных зданий и сооружений, не принадлежащих складам.

22. Территория постоянных и расходных складов должна быть ограждена колючей проволокой высотой не менее 2,5 м.

23. Все хранилища должны быть одноэтажными из негорюемых материалов, неотапливаемыми. Стены и потолки хранилищ должны быть побелены.

Полы в складах должны выполняться в соответствии с техническими условиями на устройство полов промышленных зданий из негорючих материалов, исключающих искрообразование.

24. Хранилища, в зависимости от их величины, должны иметь два выхода. Хранилища длиной менее 10м могут иметь один выход.

Двери, ведущие в хранилища, должны открываться наружу. Стекла окон, выходящих на солнечную сторону, должны быть матовыми или выкрашенными белой краской.

Искусственное освещение должно быть наружное. Дежурное освещение в помещениях складов, а также эксплуатация газовых плит, электронагревательных приборов и установка штепсельных розеток не допускается.

25. Электрооборудование складов по окончании его применения в ночное время суток должно обесточиваться. Аппараты, предназначенные для отключения электропитания, должны располагаться вне складского помещения на стене из негорючих материалов или на отдельно стоящей опоре, монтироваться в шкафу или нише с приспособлениями для пломбирования и закрывания на замок.

26. При хранении в одном хранилище нескольких типов гражданских пиротехнических веществ и изделий должны строго соблюдаться правила совместного хранения в соответствии с правилами взрывобезопасности изделий.

Упаковки с изделиями следует хранить в штабелях или на стеллажах. Ящики с фейерверочными изделиями при хранении на штабелях и на стеллажах укладывать партиями.

Деревянные ящики с изделиями для хранения в штабелях должны быть уложены один на другой крышками вверх, под нижними рядами надо делать настил из досок для обеспечения воздухообмена.

На каждом штабеле и полке стеллажа должна быть табличка с указанием наименования или индекса изделий, номера партии, количества мест и даты поступления.

27. Размещение изделий в штабелях и на стеллажах должно обеспечивать доступ для вентиляции, осмотра и изъятия их из каждого штабеля (стеллажа). При укладке в штабели должны

быть проходы между ними: для осмотра – не менее 0,7 м, для погрузки и разгрузки – не менее 1,5 м, расстояние от конца штабеля до стенки со стороны входа – не менее 1,25 м и расстояние от штабеля до задней и торцевых стен – не менее 0,7 м. Высота штабеля должна быть не более 2,5 м, ширина – не более 5 м.

Высота верхних полок стеллажей должна быть не более 1,65 м от пола, расстояние от нижней полки до пола – не менее 0,15 м и от верхней полки до потолка – не менее 1 м.

Стеллажи должны иметь такое устройство, чтобы при полной загрузке не происходило их оседание и перекос. Все части стеллажей в хранилищах должны быть соединены и укреплены между собой на шипах и нагелях без применения металла. Доски стеллажей допускается прикреплять гвоздями с утоплением их головок на 0,5 см и замазыванием углублений шпатлевкой.

28. Прием и выдачу грузов из хранилищ производят в светлое время суток. При необходимости эти работы можно производить при наружном искусственном освещении.

Механизмы для погрузочно-разгрузочных работ в хранилищах (складах) пиротехнических веществ и изделий должны быть во взрывозащищенном исполнении, а двигатели внутреннего сгорания – иметь нейтрализаторы выхлопных газов и искрогасители.

29. На складе необходимо вести журнал учета отпуска готовой продукции согласно приложению 1 к настоящим правилам, который должен быть пронумерован, прошнурован и скреплен печатью органа внутренних дел с оттиском «Лицензиялау-рұқсат беру жүйесі».

Каждый вид продукции следует учитывать отдельно. Записи в журнале производить на основании приходно-расходных документов немедленно при получении или выдаче груза.

30. Хранилище и территорию склада надо содержать в чистоте, не допускается хранить ломаную тару, посторонние и горючие материалы. Проезды, подъезды к складским зданиям, пожарным водоисточникам, а также подступы к противопожарному инвентарю и оборудованию должны быть всегда свободными.

Не допускается использовать безопасные разрывы между складами для хранения каких-либо материалов, оборудования и других веществ.

На территорию склада для перевозки изделий допускается только тот транспорт, на который имеется удостоверение о допуске транспорта к перевозке гражданских пиротехнических веществ и изделий.

Допуск лиц к работам, непосредственно связанным с приобретением, хранением, учетом, перевозкой, использованием пиротехнических веществ и изделий, производится в соответствии с требованиями допуска лиц к взрывчатым материалам.

31. Хранение пиротехнических веществ и изделий осуществляется на основании разрешения органа внутренних дел.

32. Для выдачи разрешения на хранение пиротехнических веществ и изделий в орган внутренних дел, на обслуживаемой территории которого расположен склад, юридическое и физическое лицо представляет:

1) ходатайство юридического и физического лица с указанием наименования и количества (веса, размера) пиротехнических веществ и изделий, подлежащих хранению, фамилии, имени, отчества, серии и номера удостоверения личности или паспорта лица, ответственного за хранение;

2) копию лицензии на право разработки и (или) производства и (или) торговли и (или) использования пиротехнических веществ и изделий;

3) копию документа, подтверждающего право собственности специально оборудованных помещений для реализации и складов для хранения готовой пиротехнической продукции, соответствующих требованиям правил противопожарной безопасности и обеспечивающих сохранность, строгий учет и возможность проверки наличия учитываемой продукции.

В случае отсутствия собственного склада для хранения пиротехнических веществ и изделий представляется копия договора (-ов) на хранение, либо аренды склада (-ов) у третьего лица, имеющего соответствующие свидетельства и разрешения на их эксплуатацию и хранение, выданные уполномоченными органами в области промышленной безопасности и органами внутренних дел.

33. Разрешение на хранение пиротехнических веществ и изделий выдается органом внутренних дел в течение:

1) пятнадцати календарных дней – при обращении юридического и физического лица, для рассмотрения которого не тре-

буется получение информации от иных субъектов, должностных лиц, либо проверка с выездом на место;

2) тридцати календарных дней – при обращении юридического и физического лица, для рассмотрения которого требуется получение информации от иных субъектов, должностных лиц, либо проверка с выездом на место.

34. Разрешение на хранение пиротехнических веществ и изделий выдается сроком на три года.

35. Разрешение на хранение пиротехнических веществ и изделий не подлежит продлению при окончании срока его действия.

В случае утраты дубликат разрешения на хранение пиротехнических веществ и изделий выдается при условии немедленно письменного уведомления органа внутренних дел выдавшего разрешение и подачи объявления об утрате разрешения в средства массовой информации.

36. Основаниями для переоформления разрешения на хранение пиротехнических веществ и изделий являются, изменение адреса, наименования юридического и физического лица, ответственного лица, на имя которого выдано разрешение, места хранения или емкости склада.

3. Порядок использования гражданских пиротехнических веществ и изделий (демонстрация фейерверков)

37. Использование (демонстрацию) пиротехнических веществ и изделий IV класса на территории Республики Казахстан осуществляют юридические и физические лица, имеющие лицензию на его использование, выданную Министерством внутренних дел Республики Казахстан.

38. Юридическим и физическим лицам, осуществляющим демонстрацию фейерверков, разрешается их применение в общественно-культурных массовых мероприятиях только с разрешения местной администрации после утверждения документации на право производства работ, согласованной с территориальным органом внутренних дел.

При этом на согласование представляются техническая документация на гражданские пиротехнические вещества и изделия, план-размещение, специально оборудованный транспорт для перевозки изделий.

39. Для обеспечения безопасности работ следует также руководствоваться стандартами, нормами и правилами противопожарной и технической безопасности.

40. Для демонстрации фейерверка при проведении культурно-зрелищных и массовых мероприятий, организаторы обращаются с ходатайством в местный исполнительный орган не менее чем за 10 дней до мероприятия.

В ходатайстве указываются следующие сведения:

1) наименование и адрес организации – организатора мероприятия, фамилии, имена, отчества организаторов и их уполномоченных, с указанием должностей, адресов и контактных телефонов;

2) название и цель мероприятия;

3) дата, место, время начала и окончания мероприятия, в том числе демонстрации фейерверка;

4) предполагаемое количество участников мероприятия;

5) сведения о юридическом или физическом лице, проводящем демонстрацию фейерверка, с приложением лицензий на право экспонирования, приобретения гражданских пиротехнических изделий, разрешений на их хранение и перевозку;

6) объем фейерверка, характер используемых фейерверочных изделий и порядок проведения;

7) сведения о руководителе фейерверка и персонале, привлекаемых к демонстрации фейерверка и копии документов, подтверждающих их право руководства и проведения фейерверка;

8) необходимые силы и средства, задействованные для обеспечения охраны общественного порядка и противопожарной безопасности.

41. При кратковременном хранении изделий, на период подготовки и использования фейерверка, хранение осуществляется в передвижных складах (специально оборудованные автомобили, по согласованию с дорожной полицией территориального органа внутренних дел) на безопасном расстоянии от жилых, общественных строений, от мест большого скопления людей. Склад должен находиться под охраной.

42. Организаторы фейерверка обеспечивают безопасность показа фейерверка, меры защиты персонала и сохранность фейер-

верочных изделий и согласовывают охранные мероприятия с органами внутренних дел. Охрана мест устройства фейерверков возлагается на органы внутренних дел и организацию, проводящую данное мероприятие.

43. Выбор и согласование места демонстрации фейерверка должен производиться с учетом радиусов опасных зон предполагаемых к применению фейерверочных изделий, рельефа местности, метеоусловий, характера прилегающих объектов, надежности охраны опасной зоны и других факторов, влияющих на безопасность демонстрации.

Место для демонстрации фейерверка гражданскими пиротехническими веществами и изделиями IV класса опасности должно находиться на расстоянии не менее 500 м от сгораемых построек, топливных складов, полей с созревающими зерновыми культурами или сеном, соломой, хвойного леса, линий электропередачи в соответствии с утвержденной администрацией и согласованной с вышестоящей организацией схемой и не менее 50 м от несгораемых построек.

Наилучшим местом для фейерверка является берег большого водоема. Место установки пусковых устройств необходимо выбирать таким образом, чтобы зрители находились с наветренной стороны на расстоянии не менее 100 м от пусковой площадки.

44. К местам, запрещенным для демонстрации фейерверков, относятся:

1) территории, здания, строения, сооружения, не обеспечивающие безопасность граждан;

2) территории, расположенные вблизи опасных и вредных производств и объектов, а также транспортных узлов (мосты, путепроводы, полосы отвода автомобильных дорог, полосы отчуждения железных дорог, нефтегазопроводов и линий высоковольтных электропередач, пожаро- и взрывоопасных объектов);

3) территории, непосредственно прилегающие к зданиям больниц и детских учреждений;

4) территории объектов, имеющих важное нравственно-культурное значение, памятников истории и культуры, кладбищ и культовых сооружений, заповедников, заказников и национальных парков, мест паломничества.

45. Фейерверк может начинаться только после расписки ответственного лица учреждения (предприятия) в журнале специалиста-пиротехника о готовности охраны и выполнении противопожарных мероприятий.

46. При демонстрации фейерверков допускается использование только исправного и аттестованного в установленном порядке пускового оборудования. Применяемые для демонстрации фейерверков гражданские пиротехнические вещества и изделия и пусковое оборудование должны использоваться в строгом соответствии с прилагаемыми к ним инструкциями по эксплуатации. Ответственность за соблюдение инструкций по эксплуатации применяемых изделий несет организация, проводящая демонстрацию фейерверка.

47. О фактах хищения или утери гражданских пиротехнических веществ и изделий необходимо немедленно информировать территориальные органы внутренних дел.

48. На площадках, с которых производят запуск фейерверка, категорически запрещается:

- 1) курить и разводить огонь;
- 2) работать в нетрезвом состоянии;
- 3) оставлять фейерверочные средства без охраны.

49. После окончания фейерверка пусковую площадку тщательно осматривают демонстраторы с целью сбора несгоревших изделий и элементов.

50. Охрана территории пусковой площадки может быть снята только после окончания всех работ с согласия руководителя фейерверка.

Охрану опасной зоны и противопожарные мероприятия прекращают только после окончания фейерверка и проверки ответственными лицами за экспонирование фейерверка.

51. После окончания фейерверка составляется акт о его проведении и последствиях в трех экземплярах, который подписывается руководителем фейерверка и представителем заказчика фейерверка.

4. Порядок перевозки гражданских пиротехнических веществ и изделий

52. В процессе перевозки пиротехнических веществ и изделий выполняются следующие требования безопасности:

1) перевозка пиротехнических веществ и изделий обеспечивает сохранение их свойств и осуществляется в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта с учетом класса опасности продукции;

2) пиротехнические вещества и изделия допускаются к перевозке только при условии, что они упакованы, маркированы, имеют манипуляционные знаки, необходимые товаросопроводительные документы и при перевозке будут сохранены их потребительские свойства и обеспечено соответствие требованиям эксплуатационной документации;

3) пиротехнические изделия бытового назначения, приобретенные гражданами для личного пользования, разрешается перевозить с соблюдением требований эксплуатационной документации в количестве не более 333кг по весу брутто за одну перевозку;

4) перевозка пиротехнических веществ и изделий, имеющих подкласс транспортной опасности 1.4, без ограничения веса производится автомобильным транспортом по маршруту, разработанному грузоотправителем или грузополучателем, с соблюдением правил перевозки одним транспортным средством, имеющим свидетельство о допуске к перевозке опасных грузов и управляемым водителем, имеющим допуск к перевозке опасных грузов. Для сопровождения груза грузоотправитель или грузополучатель выделяет ответственное лицо, функции которого может выполнять водитель, знающий свойства и особенности перевозимых пиротехнических веществ и изделий. Согласование маршрута перевозки и оформления разрешения на перевозку не требуется.

53. Перевозка пиротехнических веществ и изделий IV класса, имеющих подкласс транспортной опасности выше 1.4, а также пиротехнических веществ и изделий V класса производится:

1) по территории отдельного государства – члена Таможенного союза в соответствии с правилами перевозки опасных грузов, действующими на территории соответствующего государства – члена Таможенного союза;

2) по территории, по крайней мере, двух государств – членов Таможенного союза или третьей страны в соответствии с Европейским соглашением о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ).

54. Перевозка гражданских пиротехнических веществ и изделий по железнодорожному транспорту осуществляется согласно Правил перевозок опасных грузов по железным дорогам, утвержденным на 15-ом заседании Совета по железнодорожному транспорту государств – участников стран Содружества от 5 апреля 1996 года.

55. При перевозке различными видами транспорта гражданских пиротехнических веществ и изделий обеспечивается их надежная охрана.

56. Перевозимый груз должен быть уложен таким образом, чтобы исключалась возможность его падения, трения, ударов друг о друга и о борта транспорта при толчках и качке.

57. При перевозке продукции, подлежащей частичной разгрузке в пути следования, каждая партия должна быть укреплена отдельно от других так, чтобы остающийся груз при дальнейшем следовании не сдвигался со своих мест.

5. Порядок уничтожения гражданских пиротехнических веществ и изделий

58. Утилизации подлежат пиротехнические вещества и изделия, утратившие свои потребительские свойства и (или) несоответствующие требованиям технического регламента, в том числе:

- 1) несрабатывания электровоспламенителей;
- 2) невоспламенения составов;
- 3) неполного срабатывания изделий;
- 4) обрыва проводов электровоспламенителей;
- 5) окончания срока годности;
- 6) отсутствия (утраты) идентификационных признаков;
- 7) обнаружения следов порчи;
- 8) контрафактные пиротехнические изделия.

59. В процессе утилизации пиротехнических веществ и изделий выполняются следующие требования безопасности:

1) пиротехнические вещества и изделия, подлежат утилизации потребителем с соблюдением мер пожаробезопасности и взрывобезопасности в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации или в виде маркировочного обозначения на изделии;

2) утилизация пиротехнических веществ и изделий, а также отходов производства и потребления с целью получения вторич-

ной продукции (сырья, материалов, комплектующих элементов) осуществляется в соответствии с технологической инструкцией (технологическим процессом) организациями, имеющими разрешительные документы на производство пиротехнических веществ и изделий, в соответствии с законодательством Республики Казахстан.

60. Все несработавшие изделия и элементы подлежат уничтожению в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного изделия, разработанной заводом поставщиком.

61. Уничтожение непригодных пиротехнических веществ и изделий производится с участием представителя органа внутренних дел.

6. Порядок ввоза в Республику Казахстан и вывоза из Республики Казахстан гражданских пиротехнических веществ и изделий

62. Ввоз в Республику Казахстан и вывоз из Республики Казахстан гражданских пиротехнических веществ и изделий осуществляется по лицензии Министерства индустрии и новых технологий, которые согласуются с Министерством внутренних дел Республики Казахстан на основании следующих документов:

1) ходатайства руководителя юридического или физического лица, где указываются наименование и количество (вес) ввозимых или вывозимых гражданских пиротехнических веществ и изделий; фамилия, имя, отчество, серия и номер удостоверения личности или паспорта лица, ответственного за ввоз (вывоз); государство, из которого вывозятся или куда ввозятся указанные изделия; таможенный орган, через который осуществляется ввоз или вывоз;

2) копии контракта на поставку гражданских пиротехнических веществ и изделий, с приложением спецификации;

3) копии гарантийного обязательства импортера (конечного пользователя), выданного Министерством индустрии и новых технологий Республики Казахстан (представляется в тех случаях, когда законодательством страны-экспортера предусмотрено представление такого документа);

4) копии лицензии на приобретение гражданских пиротехнических веществ и изделий, выданной территориальным органом внутренних дел;

5) копии разрешения на хранение гражданских пиротехнических веществ и изделий, выданного территориальным органом внутренних дел;

6) копии лицензии на право занятия лицензируемым видом деятельности, выданной Министерством внутренних дел Республики Казахстан.

63. При ввозе (вывозе) гражданских пиротехнических веществ и изделий, автомобильным транспортом, предоставляется разрешение о допуске транспортного средства к перевозке опасных грузов, выданное территориальным органом дорожной полиции, лицензия на право перевозки опасных грузов и разрешение на перевозку.

64. Министерство внутренних дел согласовывает лицензию на импорт (экспорт) или отказывает в согласовании лицензии на импорт (экспорт) в соответствии с законодательством Республики Казахстан.

15.3. Правила лицензирования деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением

Утверждены постановлением Правительства Республики Казахстан от 12 марта 2008 года N 243

1. Общие положения

1. Настоящие Правила лицензирования деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением (далее – Правила) разработаны в соответствии с Законом Республики Казахстан от 11 января 2007 года «О лицензировании» и определяют порядок лицензирования деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением.

2. Наличие лицензии требуется для занятия деятельностью, связанной с разработкой, производством, приобретением и реализацией взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением. Данный вид деятельности включает следующие подвиды деятельности:

1) разработка взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением;

2) производство взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением;

3) приобретение и реализация взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением.

3. Лицензии по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением различаются по объему деятельности:

1) генеральные – выдаваемые без ограничения срока действия;

2) разовые – выдаваемые на срок не более чем на 5 лет.

4. Субъектами лицензирования являются физические и юридические лица.

5. Лицензия является неотчуждаемой и не может быть передана лицензиатом другому физическому и юридическому лицу.

2. Порядок выдачи лицензий

6. Лицензия на право занятия деятельностью по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением (далее – лицензия) выдается лицу, желающему заниматься разработкой, производством, приобретением и реализацией взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением (далее – заявитель), отвечающему установленным квалификационным требованиям.

7. Для получения лицензии и приложения к лицензии необходимы следующие документы:

1) заявление;

2) нотариально заверенные копии Устава и свидетельства о государственной регистрации заявителя в качестве юридического лица – для юридического лица;

3) копия документа, удостоверяющего личность, – для физического лица;

4) нотариально заверенная копия свидетельства о государственной регистрации заявителя в качестве индивидуального предпринимателя – для индивидуального предпринимателя;

5) нотариально заверенная копия свидетельства о постановке заявителя на учет в налоговом органе;

6) документ, подтверждающий уплату в бюджет лицензионного сбора;

7) сведения и документы в соответствии с квалификационными требованиями.

8. Для получения приложения к лицензии в рамках вида деятельности, на который имеется лицензия, необходимы следующие документы:

1) заявление;

2) нотариально заверенная копия лицензии;

3) сведения и документы в соответствии с квалификационными требованиями (к подвиду деятельности).

9. Все документы, представленные лицензиару для выдачи лицензии и (или) приложения к лицензии, принимаются по описи, копия которой направляется (вручается) заявителю с отметкой о дате приема документов указанным органом.

10. Лицензия и (или) приложение к лицензии выдаются лицензиаром не позднее тридцати рабочих дней, а для субъектов малого предпринимательства не позднее десяти рабочих дней со дня представления заявления с соответствующими документами, установленными настоящими Правилами.

11. В выдаче лицензии и (или) приложения к лицензии отказывается в случаях, если:

1) занятие данным видом деятельности запрещено законами Республики Казахстан для данной категории субъектов;

2) не представлены все документы, требуемые в соответствии с настоящими Правилами. При устранении заявителем указанных препятствий заявление рассматривается на общих основаниях;

3) не внесен лицензионный сбор;

4) заявитель не соответствует квалификационным требованиям;

5) в отношении заявителя имеется вступивший в законную силу приговор суда, запрещающий ему заниматься видом деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением.

12. При отказе в выдаче лицензии и (или) приложения к лицензии лицензиаром заявителю дается мотивированный ответ в письменном виде в сроки, установленные для выдачи лицензии и (или) приложения к лицензии.

13. В случае, если лицензиар в установленные настоящими Правилами сроки не выдал заявителю лицензию и (или) приложение к лицензии, либо письменно не уведомил заявителя о причине отказа в выдаче лицензии и (или) приложения к лицензии, то по истечении пяти рабочих дней с даты истечения сроков, установленных настоящими Правилами для выдачи лицензии и (или) приложения к лицензии, заявитель письменно уведомляет лицензиара о начале осуществления заявленного им вида деятельности. Лицензиар не позднее пяти рабочих дней с момента получения письменного уведомления заявителя обязан выдать лицензию и (или) приложение к лицензии с даты, указанной заявителем в письменном уведомлении.

14. Лицензионный сбор за право занятия видом деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением взимается при выдаче лицензий (дубликата лицензий) в соответствии с Налоговым кодексом Республики Казахстан.

15. Если лицензия и (или) приложение к лицензии не выданы в установленный срок или отказ в выдаче лицензии и (или) приложения к лицензии представляется заявителю необоснованным, он вправе обжаловать эти действия в порядке, установленном законодательством Республики Казахстан.

3. Переоформление, выдача дубликатов, прекращение и приостановление действия лицензии и (или) приложения к лицензии

16. При утере, порче лицензии и (или) приложения к лицензии лицензиат получает дубликат лицензии и (или) приложения к лицензии. Утерянный, испорченный бланк лицензии и (или) приложения к лицензии считается недействительным со дня подачи лицензиатом письменного заявления (с приложением документов, подтверждающих факт утери, порчи лицензии и (или) приложения к лицензии) лицензиару. Лицензиар в течение десяти

ти рабочих дней со дня подачи заявления выдает дубликат лицензии и (или) приложения к лицензии с присвоением нового номера и надписью «Дубликат» в правом верхнем углу.

17. В случае изменения фамилии, имени, отчества физического лица, при реорганизации юридического лица в форме слияния, присоединения, выделения или преобразования, изменении наименования, а также наименования вида деятельности и (или) подвида деятельности, если такое изменение не повлекло изменения существа выполняемых операций в рамках вида деятельности и (или) подвида деятельности, оно в течение 30 календарных дней подает заявление о переоформлении лицензии с приложением соответствующих документов, подтверждающих указанные сведения. Лицензиар в течение десяти рабочих дней со дня подачи лицензиатом соответствующего письменного заявления переоформляет лицензию и (или) приложение к лицензии.

18. Приостановление действия, лишение лицензии осуществляются в порядке, предусмотренном законодательством Республики Казахстан об административных правонарушениях.

19. Лицензия и (или) приложение к лицензии прекращают свое действие в случаях:

- 1) истечения срока, на который выдана лицензия;
- 2) совершения действий (операций) в полном объеме, на осуществление которых выдана лицензия;
- 3) лишения лицензии;
- 4) прекращения деятельности физического лица, ликвидации юридического лица, реорганизации юридического лица, за исключением реорганизации в форме слияния, присоединения, выделения или преобразования;
- 5) добровольного возврата лицензии и (или) приложения к лицензии;
- 6) исключения отдельного вида деятельности и (или) подвида деятельности из перечня лицензируемых.

20. При прекращении действия лицензии и (или) приложения к лицензии лицензиат в течение десяти рабочих дней возвращает лицензию и (или) приложение к лицензии лицензиару.

15.4. Квалификационные требования, предъявляемые к деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением

Утверждены постановлением Правительства Республики
Казахстан от 12 марта 2008 года N 243

1. Квалификационные требования, предъявляемые при лицензировании деятельности по разработке взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением, включают наличие:

1) для руководителя заявителя и/или его заместителя, а также для физического лица, высшего технического образования, Единой книжки взрывника и права руководства взрывными работами в соответствии с Едиными правилами безопасности при взрывных работах;

2) квалифицированных специалистов, имеющих соответствующее техническое образование, стаж работы не менее трех лет по специальности, прошедших квалификационную проверку знаний правил технической эксплуатации и правил безопасности в уполномоченном органе в области промышленной безопасности;

3) соответствующей производственно-технической базы (испытательно-лабораторная база, специализированные производственные здания, специальный автотранспорт) на праве собственности, предназначенной для проведения контрольных испытаний образцов взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением и отвечающей требованиям нормативных правовых актов в области промышленной безопасности;

4) служебных помещений для размещения работающего персонала, отвечающих требованиям санитарно-эпидемиологической и пожарной безопасности;

5) инструкций, положений и других нормативно-технических документов по безопасному производству работ по разработке опытного образца взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением;

6) разрешение Комитета национальной безопасности Республики Казахстан или его территориальных органов на работу

с использованием сведений, составляющих государственные секреты по заявленному виду деятельности или подтверждение заказчика работ об отсутствии необходимости использования сведений, составляющих государственные секреты;

7) заключения уполномоченного государственного органа в области охраны общественного порядка и обеспечения общественной безопасности о возможности осуществления заявленного вида деятельности;

8) активов в размере не менее 10000 месячных расчетных показателей.

2. Квалификационные требования, предъявляемые при лицензировании деятельности по производству взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением, включают наличие:

1) для руководителя заявителя и/или его заместителя, а также физического лица, высшего технического образования, Единой книжки взрывника и права руководства взрывными работами в соответствии с Едиными правилами безопасности при взрывных работах;

2) квалифицированных специалистов, имеющих соответствующее техническое образование, стаж работы не менее трех лет по специальности, прошедших квалификационную проверку знаний правил технической эксплуатации и правил безопасности в уполномоченном органе в области промышленной безопасности, обеспечивающих: эксплуатацию и техническое обслуживание оборудования, механизмов, приспособлений, оснастки, транспорта, контрольно-измерительных приборов и автоматики; контроль за безопасностью труда, выполнением технологического регламента, охрану периметра и окружающей среды; метрологическое обеспечение, входной контроль и качество готовой продукции;

3) утвержденного регламента технологического процесса на изготовление взрывчатых веществ, инструкций, положений и других нормативно-технических документов по безопасному производству работ;

4) соответствующей производственно-технической базы (испытательно-лабораторная база, специализированные производственные здания, специальный автотранспорт) на праве собст-

венности, предназначенной для производства, хранения, перевозки, уничтожения взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением и отвечающей требованиям нормативных правовых актов в области промышленной безопасности;

5) служебных помещений для размещения работающего персонала, отвечающих требованиям санитарно-эпидемиологической и пожарной безопасности;

6) разрешение Комитета национальной безопасности Республики Казахстан или его территориальных органов на работу с использованием сведений, составляющих государственные секреты по заявленному виду деятельности или подтверждение заказчика работ об отсутствии необходимости использования сведений, составляющих государственные секреты;

7) заключения уполномоченного государственного органа в области охраны общественного порядка и обеспечения общественной безопасности о возможности осуществления заявленного вида деятельности;

8) активов в размере не менее 10000 месячных расчетных показателей.

3. Квалификационные требования, предъявляемые при лицензировании деятельности по приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением, включают наличие:

1) для руководителя заявителя и/или его заместителя, а также физического лица, высшего технического образования, Единой книжки взрывника и права руководства взрывными работами в соответствии с Едиными правилами безопасности при взрывных работах;

2) квалифицированных специалистов, имеющих соответствующее техническое образование, стаж работы не менее трех лет по специальности, прошедших квалификационную проверку знаний правил технической эксплуатации и правил безопасности в уполномоченном органе в области промышленной безопасности;

3) специализированные здания и специальный автотранспорт на праве собственности, предназначенные для хранения, перевозки взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением и отвечающей требованиям нормативных правовых актов в области промышленной безопасности;

4) служебных помещений для размещения работающего персонала, отвечающих требованиям санитарно-эпидемиологической и пожарной безопасности;

5) разрешение Комитета национальной безопасности Республики Казахстан или его территориальных органов на работу с использованием сведений, составляющих государственные секреты по заявленному виду деятельности или подтверждение заказчика работ об отсутствии необходимости использования сведений, составляющих государственные секреты;

6) заключения уполномоченного государственного органа в области охраны общественного порядка и обеспечения общественной безопасности о возможности осуществления заявленного вида деятельности;

7) экспертного заключения специализированной организации в области взрывного дела о соответствии взрывчатых материалов, заявленных для ввоза на территорию Республики Казахстан, перечню рекомендуемых к применению в Республике Казахстан промышленных взрывчатых материалов, приборов взрывания и контроля;

8) активов в размере не менее 10000 месячных расчетных показателей.

15.5. Вопросы для самопроверки.

1. Основное содержание и назначение Технического регламента таможенного союза «О безопасности пиротехнических изделий»
2. Содержание и назначение Закона РК «Правила хранения, учета, использования, перевозки, уничтожения, ввоза, вывоза гражданских пиротехнических веществ и изделий с их применением»
3. Содержание и назначение Закона РК «Правила лицензирования деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением»
4. Содержание и назначение Закона РК «Квалификационные требования, предъявляемые к деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением»

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. Машиностроение. – М., 1973.
2. Деменьтьева Д.И. Введение в технологию энергонасыщенных материалов / И.С. Кононов, Р.Г. Мамашев, В.А. Харитонов. – Бийск: АГТУ, 2009.
3. Краткая энциклопедия по пиротехнике / пред. Ф.П. Мадякина. – Казань, 2001.
4. Завадский В.А. Пиротехнические составы и средства: учебное пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2004.
5. Зыков Ф.И. Производство спичек. – М., 1980.
6. Хартинг Г. Спички. Физико-химические свойства, технология и проблемы безопасности. – М., 1975.
7. Фиошина М.А. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив / М.А. Русин. – М., 2001.
8. Горст А.А. Пороха и взрывчатые вещества. Машиностроение. – М., 1972. – 208 с.
9. Емельянов А.А. Технологическое оборудование пиротехнического производства. Альбом / Д.В. Королев, Л.Н. Свиридов, К.А. Суворов. – СПб., 2001.
10. Кожух М.С. Нестандартное оборудование по производству твердых ракетных топлив и порохов: учебное пособие / М.Г. Фальковский // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2000. – 163 с.
11. Преображенский В.П. Теплотехнические измерения и приборы. – 3-е изд. – М.: Энергия, 1978.
12. Блинов О.М., Теплотехнические измерения и приборы / А.М. Беленький, В.Ф. Бербышев. – М.: Металлургия, 1993.
13. Понятие температуры и температурной шкалы. Режим доступа: http://temperatures.ru/pages/ponauatie_temperatury.
14. Технический регламент таможенного союза «О безопасности пиротехнических изделий» ТР ТС 006/2011 2. Режим доступа: http://www.tsouz.ru/KTS/KTS30/Documents/P_770_1.pdf
15. Правила хранения, учета, использования, перевозки, уничтожения, ввоза, вывоза гражданских пиротехнических веществ и изделий с их применением Утверждены постановлением Правительства Республики Казахстан от 7 ноября 2011 года № 130.
16. Правила лицензирования деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением. Режим доступа: <http://www.adilet.gov.kz/ru/node/7564>.
17. Квалификационные требования, предъявляемые к деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением. Режим доступа <http://www.adilet.gov.kz/ru/node/7564>.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ПИРОТЕХНИКИ	6
2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ	11
2.1. Классификация пиротехнических средств и составов	11
2.2. Требования, предъявляемые к пиротехническим составам и средствам	13
2.3. Основные компоненты пиротехнических составов	13
2.3.1. Окислители	14
2.3.2. Горючие	28
2.3.3. Связующие (цементаторы)	46
2.3.4. Вопросы для самопроверки	56
3. ПРИНЦИП РАСЧЕТА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ	58
3.1. Двойные смеси	58
3.2. Тройные и многокомпонентные смеси	61
3.3. Составы с отрицательным кислородным балансом	63
3.4. Металлохлоридные составы	66
3.5. Составы с фторным балансом	68
3.6. Вопросы для самопроверки	69
4. ГОРЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ	70
4.1. Механизм горения	71
4.2. Факторы, влияющие на скорость горения	73
4.3. Теплота горения	83
4.4. Газообразные продукты горения	89
4.5. Температура горения	93
4.6. Вопросы для самопроверки	95
5. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОСТАВОВ	96
5.1. Определение чувствительности к тепловым воздействиям	97
5.2. Определение чувствительности к механическим воздействиям	99
5.3. Вопросы для самопроверки	107
6. ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ	108
6.1. Испытание пиросоставов на наличие взрывчатых свойств	108
6.2. Условия перехода горения во взрыв	111

6.3. Вопросы для самопроверки.....	115
7. ФИЗИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОСТАВОВ.....	116
8. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОСТАВОВ	118
9. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПИРОСОСТАВОВ	125
10. ДОПУСТИМЫЕ СРОКИ ХРАНЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.....	128
10.1. Вопросы для самопроверки.....	129
11. ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И СОСТАВОВ.....	130
11.1. Составы для получения химических веществ	131
11.2. Использование энергии пиротехнических составов	135
11.3. Спичечные составы.....	139
11.4. Пиротехнические составы в армии и на службе ЧС	145
11.5. Фейерверочные составы	156
11.6. Использование пиротехнических составов при киносъемках.....	160
11.7. Вопросы для самопроверки.....	160
12. ПОРОХА И СМЕСЕВЫЕ РАКЕТНЫЕ ТВЁРДЫЕ ТОПЛИВА	161
12.1. Общие сведения о порохам	163
12.2. Классификация порохов	165
12.3. Дымный порох	168
12.4. Пироксилиновые пороха	172
12.5. Особенности технологии производства сферических порохов и краткие сведения о кордитном порохе.....	187
12.6. Баллиститные пороха	189
12.7. Смесевые ракетные твердые топлива СРТТ	211
12.8. Состав СРТТ и назначение компонентов.....	219
12.9. Вопросы для самопроверки.....	239
13. ОБЩИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	240
13.1. Современное пиротехническое производство и его технологическое оборудование	243
13.2. Вопросы для самопроверки.....	268
14. ТЕМПЕРАТУРА И ЕЁ ИЗМЕРЕНИЕ – ВАЖНЕЙШЕЕ ЗВЕНО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	269
14.1. Исторические сведения о температуре и температурных шкалах.....	269
14.2. Термометры расширения.....	278
14.3. Термометры сопротивления.....	284

14.4. Термоэлектрические преобразователи.....	289
14.5. Измерение температуры по тепловому излучению	295
14.6. Вопросы для самопроверки.....	307
 15. НОРМАТИВНЫЕ АКТЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ, ИЗГОТОВЛЕНИИ, ИСПЫТАНИЯХ И ПРИМЕНЕНИИ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	308
15.1. Технический регламент Таможенного Союза «О безопасности пиротехнических изделий» ТР ТС 006/2011	308
15.2. Правила хранения, учета, использования, перевозки, уничтожения, ввоза, вывоза гражданских пиротехнических веществ и изделий с их применением. Постановление правительства РК от 7 ноября 2011 года №1303	344
15.3 Правила лицензирования деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением.....	359
15.4. Квалификационные требования, предъявляемые к деятельности по разработке, производству, приобретению и реализации взрывчатых и пиротехнических веществ и изделий с их применением	364
15.5. Вопросы для самопроверки.....	367
 БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	368

Учебное издание

Завадский Валерий Александрович

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ
ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ,
ПОРОХОВ И СМЕСЕВЫХ
РАКЕТНЫХ ТВЕРДЫХ
ТОПЛИВ**

Учебное пособие

Компьютерная верстка
и дизайн обложки *Г.Ш. Калиевой*

ИБ №10194

Подписано в печать 25.11.2016. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 23,25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №5345.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».