

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический универ-
ситет»**

«НОБЕЛЕВСКИЕ НАДЕЖДЫ КНИТУ - 2020»

Номинация «Химия»

Научно – исследовательская работа

**«Пиротехнические композиции оранжевого дыма
на основе новых компонентов»**

Выполнил:

Касимов Айрат Ильшатovich

ученик 11б класса

МБОУ «Школа № 9»

Ново-Савиновского района г. Казани

Научные руководители:

к.х.н., доцент ФГБОУ ВО

«КНИТУ» Беляков А.В.

учитель химии высшей категории

МБОУ «Школа № 9» Хайруллина Э.В.

Казань, 2020

Содержание

Введение

Раздел 1 Пиротехнические дымы

1.1 Применение

1.2 Условия для образования состава

1.3 Основа красителя

Раздел 2 Анализ отечественных и иностранных пиротехнических композиций

2.1 Исследование состава отечественных пиротехнических композиций

2.2 Исследование состава иностранных пиротехнических композиций

Раздел 3 Исследовательская работа

3.1 Выбор термической основы

3.2 Создание пробной версии пиротехнической композиции

3.3 Подбор окислителя

3.4 Использование окончательной версии пиротехнической композиции

Вывод

Список литературы

Приложения

Введение

Пиротехнические композиции оранжевого дыма широко используются на водном транспорте для подачи сигналов бедствия и как маркеры для обнаружения местоположения судна. В результате анализа существующих композиций показано, что все они содержат большое количество токсичных компонентов, опасных в производстве, а так же для экологии, и имеют довольно сложный состав, в связи с чем усложняется процесс создания смеси и возрастает её опасность. Целью работы являлась разработка новых дешевых, экологически безопасных композиций, которые при горении образовывали бы насыщенный оранжевый дым, видимый на водном пространстве. В работе показана принципиальная возможность разработки дымовых пиротехнических композиций на основе торфа - горючего, - и минерального удобрения - нитрата аммония - окислителя.

Раздел 1 Пиротехнические дымы

1.1 Применение

Аэрозоли (от греч. aer – воздух и лат. soluti – раствор) свободные дисперсные системы твердых или жидких частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воздухе. Частицы являются дисперсной фазой, а воздух – дисперсной средой. Аэрозоли с твердыми частицами конденсационного происхождения называют дымами. Дымы находят применение в сельском хозяйстве: при защите от заморозков, окуривания складов и зернохранилищ, распыления ядохимикатов. Одно из направлений применения дымов - дымовая сигнализация. Различают составы для создания белых маскирующих и цветных сигнальных дымов. Наиболее контрастно и четко виден оранжевый дымовой шлейф на синей глади моря. Поэтому наиболее актуально применения именно оранжевого дыма для подачи сигналов на водной глади. Факторами, более всего отражающимися на результатах наблюдения дымовых сигналов, являются:

- 1) форма и размеры цветного дымового облака;
- 2) яркость и цвет фона, на котором проектируется дымовой сигнал;
- 3) высота солнца над горизонтом и положение наблюдателя по отношению к солнцу и дымовому облаку;
- 4) скорость ветра;
- 5) атмосферные осадки (снегопад, дождь, туман).

Составы цветного дыма представляют собой композиции смесового типа, включающие

термическую смесь (окислитель + горючее) и химически малоактивные по отношению к компонентам термической смеси дымообразующие вещества – красители. В процессе горения термической смеси осуществляется возгонка (испарение) красителя, при последующей конденсации паров которого образуется облако цветного дыма различных цветов. Пар вещества при своём быстром охлаждении в воздухе, изменяя агрегатное состояние от парообразного до твёрдого, создаёт чрезвычайно мелкую раздробленную массу вещества, на которой и образуется то, что называется дымом.

1.2 Условия для образования состава

Исходя из общих положений получения насыщенного цветного дыма из органических красителей и большого опытного материала, можно сказать, что образование состава требует соблюдения следующих условий:

1. Краситель должен быть химически прочным при горении состава; быть способным выдерживать нагревание без разложения при температурах процесса реакции, иметь способность легко возгоняться или обращаться в пар.
2. В случае перехода красителя в жидкое состояние до превращения в пар он должен иметь точки плавления и парообразования, близко лежащие друг от друга, чтобы не скопилось большого количества жидкости, замедляющей, а иногда и совсем прекращающей горение состава, так как она разъединяет частички основной горячей смеси, обволакивая их изолирующей оболочкой.
3. Основная смесь, теплотой горения которой пользуются для возгонки красителя, должна иметь, как показали опыты, в продуктах горения большое количество водяного пара и сравнительно низкую температуру горения.
4. Сжигание дымового состава должно производиться без доступа кислорода воздуха, так как иначе краситель будет разрушаться (сгорать), а не претерпевать изменения своего агрегатного состояния.

К органическим красителям, применяющимся в составах сигнальных дымов, предъявляются следующие специальные требования:

- 1) они должны быстро возгоняться уже при температуре 400—500° С;
- 2) возгонка их должна сопровождаться минимальным разложением красителя;
- 3) образующийся при конденсации в воздухе паров красителя цветной дым должен иметь резко выраженную специфичную окраску (красную, желтую, синюю, зеленую) и

быть достаточно устойчивым в воздухе.

1.3 Основа красителя

Для получения оранжевого дыма в полной мере соответствует органический краситель жирорастворимый оранжевый (жирооранж) (Приложение №1). Жирооранж представляет собой кристаллический оранжево-красный порошок, образующий при нагревании до 200 °С пары оранжево-красного цвета. Жирооранж не растворим в воде, растворим в спирте и эфире. Температура плавления химически чистого продукта 131° С. Технический продукт плавится при 124—127° С. Выбор этого оранжевого красителя обоснован тем, что он легко возгоняется при относительно низких (500-600°С) температурах горения. Характерным при этом является стабильность горения композиции и полная возгонка органического красителя в структуре предложенного комплекса компонентов дымообразующего состава.

Раздел 2 Анализ отечественных и иностранных пиротехнических композиций

Рассмотрим пиротехнические смеси на основе жирооранжа. Нами выбраны по 2 отечественных и зарубежных состава.

2.1 Исследование состава отечественных пиротехнических композиций

Для снаряжения отечественных средств цветного дыма используются составы на основе термосмеси, содержащей бертолетову соль, дициандиамида (ДЦЦА), тиомочевину, а также некоторые добавки (антрацен, бикарбонат натрия, графит). В качестве красителей применяется жирооранж. Из таблицы №1 (Приложение № 2). Первый пиротехнический состав оранжевого дыма, включающий органический краситель жирорастворимый оранжевый, хлорат калия, пламягасящую тиомочевину, графит и технологическую добавку, исключающую пыление при смешивании компонентов и обеспечивающую текучесть смеси при прессовании зарядов, отличающийся тем, что он содержит в качестве технологической добавки оксалат аммония, при следующем содержании компонентов, мас. %: органический краситель жирорастворимый оранжевый 44, бертолетова соль 23, тиомочевина 10, оксалат аммония 5, графит 3, дициандиамида 15. Второй пиротехнический состав, по составу схож с №1, отличающийся тем, что он содержит в качестве технологической добавки гексахлорциклогексан (техн.), так же декстрин и антрацен, при следующем содержании компонентов, мас. %: органический краситель жирорастворимый оранжевый 30, бертолетова соль 20, тиомочевина 5, гексахлорциклогексан (техн.) 30, антрацен 5, дициандиамида 10, декстрин 3. К недостаткам отечественных составов можно отнести следующее:

1. При горении данных пиротехнических составов генерируется аэродисперсное образование недостаточно насыщенное цветом из-за малого содержания тиомочевины - транспортирующего средства дисперсной фазы и собственно красителя на нижнем пределе диапазона его содержания, что снижает дистанцию видимости и различимости оранжевого сигнала, основные показатели назначения.

2. Дициандиамид (органическое горючее и дымообразователь) при горении формирует токсичные цианистые соединения, что ограничивает применение пиротехнического состава в закрытых объемах.

3. Состав №2 характеризуется высокой пористостью, развитая поверхность которого обеспечивает большую скорость горения, что сильно ограничивает возгонку органического красителя, большей частью подвергающегося термодеструкции, в результате чего насыщенность дыма оранжевым цветом получается низкая, недостаточная для использования в качестве сигнального.

2.2 Исследование состава иностранных пиротехнических композиций

Из таблицы №2 (Приложение № 3) видно, что в зарубежных составах цветных дымов в качестве окислителя применяется хлорат калия (бертолетова соль), в качестве горючего – сера, иногда углеводы и красители, в следующих пропорциях, мас. %: (состав №1) хлорат калия 25.9, сера 10.1, бикарбонат натрия 23, краситель 41; (состав №2) хлорат калия 22.3, сера 8.7, бикарбонат натрия 24, краситель 45. Недостатком описанных составов является:

1. Низкий выход целевого аэрозоля по причине того, что избыток жирорастворимого красителя оранжевого при горении образует шлаковый остаток, задерживающий генерируемый дым, который фильтруется, чем заметно уменьшается дисперсная фаза красителя. Формируемый оранжевый сигнал при этом получается неконтрастным и плохо различимым на удалении.

2. Описанные целевые составы практически применяются при дополнительном введении в структуру пламегасителей, что снижает массовое содержание основных компонентов и, как следствие, падает выход цветного дыма, снижая эффективность действия по назначению.

3. Кроме того, эти составы нетехнологичны при смешивании компонентов из-за пыления, что взрывоопасно.

Раздел 3 Исследовательская работа

Целью работы является разработка новых дешевых, экологически чистых композиций, которые при горении образовывали бы насыщенный оранжевый дым. В работе показана принципиальная возможность разработки дымовых пиротехнических композиций на основе торфа и минерального удобрения - нитрата аммония.

Технической задачей, на решение которой направлено настоящее исследование, является устранение отмеченных недостатков для расширения области применения безопасного и технологичного пиротехнического состава оранжевого дыма.

3.1 Выбор термической основы

Следует отметить сложность отечественных композиций, поэтому в своей работе мы осуществили замену термической основы на горючую систему, при горении которой будет выделяться необходимое количество тепла, которое не будет создавать пламенного горения, при котором органический краситель не возгоняется, а сгорает, снижая насыщенность генерируемого дыма оранжевым цветом. Такой системой может быть только органическое вещество. Наиболее доступным, перспективным и подходящим в этом плане мы посчитали использование торфа. Торф (от немецкого слова Torf) - это горючее полезное ископаемое, используется как топливо, удобрение, теплоизоляционный материал и др. Торф образуется из скоплений остатков растений, подвергшихся неполному разложению в условиях болот. Содержит 50-60% углерода. Теплота сгорания (максимальная) 24 МДж/кг. Торф может самовозгораться, если его влажность меньше 40 %. Разогреваясь, торф превращается в перистую массу - полукокс, которая при соприкосновении с кислородом воздуха самовозгорается. При горении торфа происходит его неполное окисление — тление. Тление происходит из-за недостатка кислорода. В таком случае выделяется большое количество дыма, который представляет собой смесь горючих и негорючих газов: угарный газ (CO), углекислый газ (CO₂), углеводороды и водород. Также следует отметить метод введения органического горючего - торфа, - в состав пиротехнической композиции. Купленный торф в магазине был влажным, что являлось не допустимым для нашего исследования. В связи с этим, перед началом создания пиротехнической композиции, мы предварительно удалили излишки влаги, просушив торф, до необходимой для эксперимента влажности. Далее необходимое для состава количество горючего мы измельчили на небольшие куски, приблизительно 2 - 4 см, и уложили в сосуд для смеси.

3.2 Создание пробной версии пиротехнической композиции

В качестве первой смеси пиротехнического состава оранжевого дыма, была создана система в следующих пропорциях, мас. %: торф 50 и органический краситель жирорастворимый оранжевый 50. Использование системы 50% торфа и 50% жироранжа не дало ожидаемого результата. Мы наблюдали (Приложение №4) слабое дымообразование, незаметное на водном пространстве, дым был не насыщенным, разбавленным продуктами сгорания торфа. Это скорее всего происходило в следствии неполного сгорания торфа, в связи с чем не выделялось достаточного количества тепла, для возгонки(испарения) органического красителя.

3.3 Подбор окислителя

В связи с этим следующим этапом нашей работы был подбор окислителя, который позволил более полно использовать торф как горючее, для достаточного выделения тепла. Для этой цели нами был выбран окислитель наиболее подходящий по критериям, т.е. он должен быть экологически безопасным и относительно дешевым. Данным условиям наиболее полно подходит окислитель, который широко применяется в сельском хозяйстве как минеральное удобрение - нитрат аммония (Приложение №5). Это вещество содержит 60% по массе кислорода и при температуре выше 350°C легко его отдает по реакции окисления. При деструктизации(разложении) этого вещества выделяется кислород - хороший окислитель,- который способствует полноте сгорания органического горючего - торфа, что приводит к возгонке (испарению) органического красителя жирорастворимый оранжевый (жироранж), который запускает интенсификацию дымообразования. Также следует отметить, что нитрат аммония (аммиачная селитра) брался в гранулированной форме.

3.4 Использование окончательной версии пиротехнической композиции

На рисунках 2,3 (Приложения №6, 7) приведены фотографии горения пиротехнических композиций, содержащих 5, 15, 20 мас. % нитрата аммония. Из фотографий (Приложение №6, 7, 8) видно, что значительное увеличение содержания окислителя - нитрата аммония - приводит к значительному увеличению качества дыма, его густоты и насыщенности. При этом изменяется и время горения пиротехнических композиций - от 7 минут, образец с содержанием 5 мас. % нитрата аммония, до 2, образец с содержанием 20 мас. % нитрата аммония. Новые пиротехнические составы при горении образуют насыщенное и чистое цветное дымовое облако, за счет увеличения дымогазовыхода при полном сгорании и эффективной возгонки компонентов, является более технологичным в изготовлении. Дальнейшее увеличение содержания нитрата аммония, в пиротехническом составе оранжевого дыма, - окислителя больше 20 мас. % определяет высокую химическую ак-

тивность и повышает температуру горения, что является причиной пламенного горения, при котором органический краситель не возгоняется, а сгорает, снижая насыщенность генерируемого дыма оранжевым цветом. При введении в пиротехнический состав оранжевого дыма нитрата аммония меньше 20 мас. % замедляется интенсивность и время дымообразования, что снижает функциональность его для оперативного формирования визуального сигнала. Массовая доля оранжевого жирорастворимого красителя в дымообразующем пиротехническом составе оптимизирована для полного диспергирования без термодеструкции с улучшением сигнальных свойств генерируемого дыма. При введении в пиротехнический состав жирорастворимого органического оранжевого красителя в количестве меньше 30 мас.% снижается концентрация дыма, который имеет недостаточную оптическую плотность (рассеивающую способность), снижающую дальность видимости и различимости цветного сигнала. При содержании в пиротехническом составе жирорастворимого органического оранжевого красителя больше 30 мас.% не обеспечивается полноты его возгонки для использования по назначению, то есть является балластным.

Вывод

Таким образом, в ходе проведенных исследований показана и доказана принципиальная возможность разработки дымовых пиротехнических композиций на основе торфа и минерального удобрения - нитрата аммония. Эта смесь при горении дает хороший насыщенный дым при содержании нитрата аммония 20 мас. %. Также следует отметить безопасность производства данного состава, и относительная дешевизна компонентов смеси, а также экологичность горючего.

В качестве рекомендаций для дальнейших исследований можно предложить следующее:

1. Рассмотреть различные технологии введения окислителя, в том числе и метод пропитки торфа.
2. Рассмотреть возможность использования торфа различных месторождений.
3. Рассмотреть возможность применения в качестве окислителя других солей.

Список использованных источников:

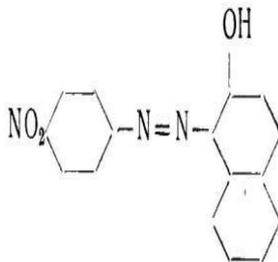
1. Чувурин Занимательная пиротехника 1ч. – Х. Основа в 2 ч. 2003
2. Чувурин Занимательная пиротехника 2ч. – Х. Основа в 2 ч. 2003.
3. Краткая химическая энциклопедия. Том 1. Под ред. И. Л. Кнунянца, 1961г.
4. Краткая химическая энциклопедия. Том 2. Под ред. И. Л. Кнунянца, 1963 г.
5. Краткая химическая энциклопедия. Том 4. Под ред. И. Л. Кнунянца, 1965 г.
6. http://chemistry-chemists.com/N5_2014/ChemistryAndChemists_5_2014-P7-1.html
7. <http://chemistry-chemists.com/Video12.html#1001>
8. <http://pirochem.net/index.php?id1=3&category=chemvvisost&author=shidlovskiy-aa&book=1954>
9. <https://findpatent.ru/patent/257/2570462.html>
10. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1499.html>

Приложения

Приложение №1

1.3 Основа красителя

Жирооранж-бензолазобетанафтол



Приложение №2

2.1 Исследование состава отечественных пиротехнических композиций

Таблица 1. Рецептуры отечественных составов оранжевого дыма

Состав	№ состава	
	1	2
Бертолетова соль KClO_3	23	20
Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	10	5
Дициандиамид $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NCN}$	15	10
Графит (С)	3	-
Антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	-	5
Жирорастворимый оранжевый	44	30
Гексахлорциклогексан (техн.) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	-	30
Оксалат аммония $\text{NH}_4\text{OOC}-\text{COONH}_4$	5	-
Декстрин $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-	3

Приложение №3

2.2 Исследование состава иностранных пиротехнических композиций

Таблица 2. Рецептуры зарубежных составов оранжевого дыма

Состав	№ состава	
	оранжевый	оранжевый
Хлорат калия ($KClO_3$)	25,9	22,3
Сера (S)	10,1	8,7
Бикарбонат натрия ($NaHSO_4$)	23	24
Краситель	41	45

Приложение №4

3.2 Создание пробной версии пиротехнической композиции

Рисунок 1. Фотография дыма, полученного при горении смеси без окислителя



Приложение №5

3.3 Подбор окислителя

Нитрат аммония (NH_4NO_3)



Приложение №6

3.4 Использование окончательной версии пиротехнической композиции

Рисунок 2. Фотография дыма, полученного при горении смеси с содержанием окислителя 5%



Приложение №7

3.4 Использование окончательной версии пиротехнической композиции

Рисунок 3. Фотография дыма, полученного при горении смеси с содержанием окислителя 15%



Приложение №8

3.4 Использование окончательной версии пиротехнической композиции

Рисунок 4. Фотография дыма, полученного при горении смеси с содержанием окислителя 20%

