

УДК 504.064; 551.515

*М.В. Кустов, к.т.н., доцент, докторант, НУГЗУ,
В.Д. Калугин, д.х.н., профессор, НУГЗУ*

МОДИФИКАЦИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ АТМОСФЕРЫ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

(представлено д.т.н. Соболев А.Н.)

Представлены результаты экспериментальных исследований по определению основных горючих свойств пиротехнических составов с добавлением щелочей. Разработанный состав обладает способностью к искусственному осадкообразованию и нейтрализации кислотности загрязненных атмосферных осадков.

Ключевые слова: продукты горения, пиротехнический состав, инициирование осадков, кислотные осадки, нейтрализация кислотности.

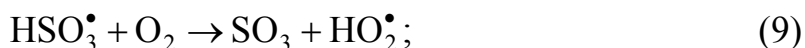
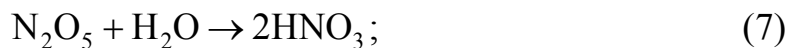
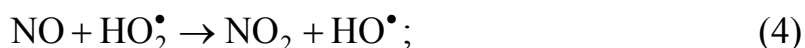
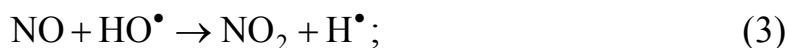
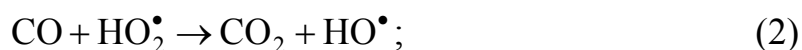
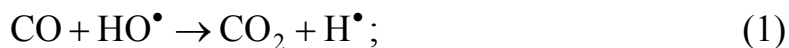
Постановка проблемы. При возникновении масштабных чрезвычайных ситуаций в атмосферу попадает множество опасных веществ. Вид и физико-химические свойства этих веществ зависят от характера чрезвычайной ситуации. Таким образом, крупные природные и техногенные катастрофы являются причиной не только больших материальных убытков и людских жертв, но и значительного ухудшения экологической ситуации в регионе. Выпадение атмосферных осадков над территорией загрязнения существенно ускоряет процесс очистки атмосферы. Однако интенсивность процесса очистки можно повысить за счет введения в атмосферу специальных химических реагентов, повышающих интенсивность сорбции каплями дождя либо нейтрализующих их негативное влияние. Так как различные отравляющие и радиоактивные вещества существенно различаются по своим физико-химическим свойствам, то химические реагенты эффективно могут воздействовать только на определенный класс загрязняющих веществ со схожими свойствами. Самый широкий спектр различных опасных веществ попадает в атмосферу в результате крупных природных и техногенных пожаров. Одной из проблем, подлежащих разрешению, является разработка высокоэффективных методов и способов очистки атмосферы от загрязняющих веществ различных классов.

Анализ последних исследований и публикаций. Качественный и количественный состав продуктов горения существенно зависит от вида горючего вещества и условий горения (температура, концентрация окислителя). Однако их основными компонентами являются CO_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , сажа и зола [1-4]. Из этого перечня наибольшей химической активностью обладают CO , NO , NO_2 , SO_2 . По способу образования активных центров конденсации различают два класса пиротехнических составов для активного воздействия на облака [5]. К первому классу от-

носятся составы, в которых активные центры конденсации содержатся в готовом виде и не принимают участия в процессе горения, а ко второму классу – составы, в которых активные центры конденсации образуются в результате химической реакции горения. Также в практике искусственного инициирования осадков важным вопросом является способ ввода реагентов в зону воздействия. Разделяют два основных способа – пневмораспыление мелкодисперсного реагента с летательного аппарата и использование пиропатронов. Пиропатроны в зону воздействия могут доставляться либо с помощью малогабаритных ракет, либо на пилотируемых и беспилотных летательных аппаратах [6, 7]. Однако, действие всех разработанных пиротехнических составов направленно на эффективное инициирование осадков, и влияют на снижение их кислотности.

Постановка задачи и её решение. Целью работы является модификация пиротехнических составов, применяемых при искусственном инициировании осадков, эффективных при нейтрализации кислотности жидких атмосферных аэрозолей.

При попадании в атмосферу продукты горения реагируют с атмосферными газами. В нижней тропосфере, кроме H_2O , O_2 и относительно инертных CO_2 и N_2 , содержатся высокоактивные радикалы – гидроксильный HO^\bullet , гидропероксидный HO_2^\bullet и нитрат-ионы NO_3^- [8]. Такие радикалы появляются в атмосфере под действием ультрафиолетового излучения, и, следовательно, их концентрация возрастает с высотой, однако за счет своей высокой активности они вносят существенный вклад в химические процессы и в нижней тропосфере. Химически активные составляющие продуктов горения реагируют с радикалами по следующим схемам:

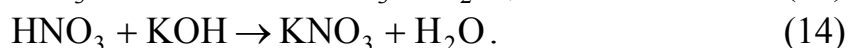
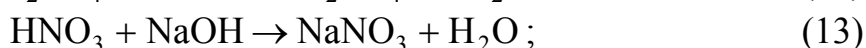
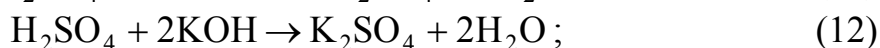
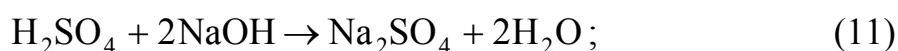


Как видно из реакций (1) – (10), в результате химических преобразований NO , NO_2 , SO_2 в атмосфере образуются азотная и серная кислоты. Эти кислоты сорбируются микрокаплями воды. При определенных метеорологических условиях капли водных растворов кислот выпадают, нанося существенный вред сельскохозяйственным культурам и другой растительности.

Исходя из этого, одним из методов борьбы с кислотными осадками предложен метод нейтрализации кислоты до момента её попадания на поверхность земли за счет распыления мелкодисперсной щелочи. Введение в атмосферу мелкодисперсной щелочи может осуществляться за счет использования рассмотренных выше пиротехнических составов.

Наиболее доступными щелочами являются гидроксиды натрия и калия (NaOH, KOH). Кроме того, эти щелочи хорошо растворяются в воде, разлагаясь на ионы, что приводит к их высокой активности при нейтрализации водно-кислотных растворов. В качестве основных горючих компонентов пиротехнического состава для распыления щелочи, рассматривались мелкодисперсный порошок магния, алюминия и нитрата калия. Состав ПС-4-0: МПФ-4 – 7 %; АСД-4 – 4 %; KNO₃ – 79 %; СКН-26 – 10 %.

Мелкодисперсные щелочи (NaOH, KOH) как наполнители в пирозаряде, не принимают участия в процессе горения. В результате сгорания пирозаряда частицы щелочи распыляются, контактируя с кислотными атмосферными образованиями, и нейтрализуют их по реакциям (11) – (14):



Кроме этого, указанные щелочи имеют достаточно низкую температуру кипения ($T_{\text{кип}}(\text{NaOH}) - 1676 \text{ K}$; $T_{\text{кип}}(\text{KOH}) - 1600 \text{ K}$). При горении пирозаряда происходит их возгонка, что приводит к дополнительной диспергации частиц щелочи.

Дополнительное количество щелочи может образовываться в результате реакции горения металлов с нитратом калия по схеме



Однако, как видно из схемы, для дополнительного образования гидроксида калия необходимо присутствие молекул воды. Несмотря на то, что в атмосфере постоянно присутствует влага, попадание молекул воды в зону реакции горения на поверхности пирозаряда крайне затруднено за счет мощного потока перегретых продуктов реакции.

Решить проблему позволяет введение горючих водородсодержащих компонентов в сам пирозаряд. Такими компонентами могут быть органические соединения. Естественно, с технологической точки зрения, для формирования пирозаряда органические вещества должны быть в твердом состоянии при нормальных условиях. В качестве такой добавки можно использовать целлюлозу. Горение пирозаряда с добавкой целлюлозы происходит по схеме



При этом практически все атомы калия, участвующие в процессе горения, образуют калийную щелочь. Образованная при горении пиротехнической смеси калийная щелочь дополнительно увеличивает интенсивность нейтрализации кислотных атмосферных образований.

После выбора компонентов пиротехнического заряда необходимо определиться с массовым составом.

Определение массового содержания эффективного пиротехнического состава проводилось экспериментальным путем. Зажигание пирозаряда происходило электроискровым методом. Скорость горения определялась путем замера времени прогорания между контрольными метками. Температура горения определялась с использованием высокотемпературного пирометра «Flus», IR866. Эксперимент проводился в изолированной камере.

Табл. 1. Основные параметры горения пиротехнических составов для нейтрализации кислотности с добавлением целлюлозы

Состав	Содержание KOH, % масс.	Содержание целлюлозы, % масс.	Скорость выгорания, $10^3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$	Температура горения, К
ПС-4-51	50	5	$2,4 \pm 0,1$	1790 ± 20
ПС-4-52	50	10	$2,4 \pm 0,1$	1780 ± 20
ПС-4-53	50	15	$2,4 \pm 0,1$	1760 ± 20
ПС-4-61	60	5	$2,1 \pm 0,1$	1750 ± 20
ПС-4-62	60	10	(срыв пламени)	1720 ± 20
ПС-4-63	60	15	(срыв пламени)	1710 ± 20
ПС-4-71	70	5	(срыв пламени)	1700 ± 20

Результаты эксперимента показали, что добавление калийной щелочи до 60 - 65 % массовых позволяет сохранять устойчивое горение пиротехнического состава. Добавление целлюлозы снижает горючие свойства пирозаряда. Это происходит за счет замены некоторого количества активных горючих компонентов целлюлозой. Однако состав ПС-4-61 с 60 % KOH и 5 % целлюлозы обладает устойчивым горением и может использоваться при нейтрализации кислотных осадков. Кроме того, образовавшиеся при горении оксиды магния и алюминия являются центрами каплеобразования, что приводит к дополнительному инициированию процесса осадкообразования. Дополнительно усилить процесс осадкообразования можно за счет введения AgI или NaCl из расчета, что общее количество модифицирующих добавок не должно превышать 65 % массовых.

Выводы. Разработан пиротехнический состав, который при искусственном осадкообразовании позволяет инициировать осадки над зоной крупных природных и техногенных пожаров, что приводит к осаждению из атмосферы вредных продуктов горения и предотвращает образование кислотных атмосферных осадков путем их нейтрализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конев Э.В. Физические основы горения растительных материалов / Э.В. Конев. – Новосибирск: Наука, 1977. – 239 с.
2. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива [Текст] / И.Я. Сигал. – Л.: Химия, 1988. – 312 с.
3. Сучков В.П. Пожары резервуаров с нефтью и нефтепродуктами [Текст] / В.П. Сучков, И.Ф. Безродный, А.В. Вязниковцев и др. // Обз.инф.: Сер. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – М.: ЦНИИТЭФТЕХИМ, 1992. – Вып. 3–4. – 97 с.
4. Кустов М.В. Химически опасные выбросы в атмосферу при техногенных авариях на предприятиях Украины [Текст] / М.В. Кустов // Безопасность в техносфере. – М., 2015. – № 3. – С. 16–21.
5. Мадякин Ф.П. Пиротехнические составы для активного воздействия на переохлажденные облака и туманы: учеб. пособие / Ф.П. Мадякин. – Казань: Изд-во Казан. хим. технол. ин-та, 1979. – 43 с.
6. Lahav R. The search for the optimal size of hygroscopic seeding particles [Электронный ресурс] / R. Lahav, D. Rosenfeld – Agriculture Defense Coalition, California. – Режим доступа: http://www.agriculturedefensecoalition.org/sites/default/files/pdfs/5R_2002_Weather_Modification_Rosenfeld_Clouds.pdf.
7. Rocket anti-hail technologies, Sky Clear 6. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://cloud-seeding.eu/en/anti_hail/anti_hail_rocket.htm.
8. Carslaw N. Modeling OH, HO₂, and RO₂ radicals in the marine boundary layer, 2. Mechanism reduction and uncertainty analysis [Text] / N. Carslaw, P. J. Jacoba, M. J. Pilling // J. Geophys. Res. – 1999. – № 104. – P. 30257–30273.

Получено редколлегией 13.10.2016

М.В. Кустов, В.Д. Калугін

Модифікація піротехнічних складів для ефективного осадження з атмосфери шкідливих речовин

Представлені результати експериментальних досліджень по визначенню основних горючих властивостей піротехнічних складів з додаванням лугів. Розроблений склад має здатність до штучного опадоутворення і нейтралізації кислотності забруднених атмосферних опадів.

Ключові слова: продукти горіння, піротехнічний склад, ініціювання опадів, кислотні опади, нейтралізація кислотності.

M.V. Kustov, V.D. Kalugin

Modifiers of pyrotechnic compositions for the effective deposition from the atmosphere of harmful substances

The results of experimental researches on definition of the basic combustible properties of pyrotechnic compositions with the addition of alkalis. The composition has the ability to artificial residue and neutralize acidity of polluted atmospheric precipitation.

Keywords: combustion products of the pyrotechnic composition, the initiating precipitation, acid precipitation, neutralization of acidity.