Eksplozivne smjese za pirotehnička punjenja

Južnić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:096351

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij rudarstva

EKSPLOZIVNE SMJESE ZA PIROTEHNIČKA PUNJENJA

Završni rad

Ana Južnić
R-3503

Zagreb, 2016.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Završni rad

EKSPLOZIVNE SMJESE ZA PIROTEHNIČKA PUNJENJA

ANA JUŽNIĆ

Završni rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarstvo-geološko-naftni fakultet
Zavod za rudarstvo i geotehniku
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Pirotehnički proizvodi obzirom na namjenu obuhvaćaju brojna područja industrije, od korištenja pirotehnike za zabavu i slavlja, pa do vojnih namjena. Svrsishodna primjena pirotehnika se temelji na poznavanju svojstava kemijskih tvari i njihovih smjesa, kako bi se postigli željeni rezultati poput: svjetlosti, boje, zvuka, vatre, topline ili dima. U radu je prikazana analiza eksplozivnih smjesa za pirotehnička punjenja pirotehničkih proizvoda.

Ključne riječi: eksplozivne smjese, kemijske tvari, vatromet, efekti.
Završni rad sadrži: 36 stranica, 1 tablica, 12 slika i 26 referenci
Jezik izvornika: hrvatski.
Završni rad je pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb
Voditelj: Dr. sc. Mario Dobrilović, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Mario Dobrilović, izvanredni profesor RGNF
Dr. sc. Želimir Veinović, docent RGNF
Dr. sc. Vječislav Bohanek, docent RGNF

Datum obrane: 16. lipanj 2016., Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SADRŽAJ

POPIS SLIKA…….....……..……..……II
POPIS TABLICA…….....…….……III
1.UVOD.....1
2.POVIJEST PIROTEHNIKE.....3
3.PODJELA PIROTEHNIČKIH SREDSTAVA.....5
3.1. Razredi I, II i III.....5
3.1.1 Pirotehnička sredstva razreda I.....6
3.1.2. Pirotehnička sredstva razreda II.....9
3.1.3. Pirotehnička sredstva razreda III.....12
3.2. Razred IV.....15
3.3. Pirotehnička sredstva za pozornice.....17
3.3.1. T1 pirotehnička sredstva.....17
3.3.2. T2 pirotehnička sredstva.....18
3.4. Pirotehnika za vozila.....19
4. EKSPLOZIVNE SMJESE ZA PIROTEHNIČKE PROIZVODE.....21
4.1. Oksidansi.....21
4.2. Goriva.....24
4.3. Aditivi.....27
5. ZAKLJUČAK.....33
6. LITERATURA.....35

POPIS SLIKA

Slika 1-1. Proizvodnja petardi (fireworksden 2014.)……..……...2
Slika 2-1. Konstrukcija vatrometa u prošlosti (blogs.artinfo, 2013.)…….....4
Slika 3-1. Pirotehničko sredstvo razreda I – udarne bombice 180 MID SNAPPER (Orion, 2015)…….....……...…9
Slika 3-2. Pirotehničko sredstvo razreda II – petarda Tenkovska (Mirnovec, 2015)…..…..12
Slika 3-3. Pirotehničko sredstvo razreda III – petarda Dinamitka (Mirnovec, 2015)…..….15
Slika 4-1. Amonijev perklorat (pyrodata, 2015)……..……22
Slika 4-2. Prikaz barijevog nitrata (basstechintl, 2015)..…….23
Slika 4-3. Aluminijev prah (Wikipiedia, 2014)……...….....24
Slika 4-4. Korištenje magnezija (mstworkbooks.co.za, 2015)……..….....25
Slika 4-5. Barut različitih granulacija (pyrosource.wikia, 2015)……..…….27
Slika 4-6. Šelak (karepo, 2015)…….....28
slika 4-7. Prikaz efekta nastalog uporabom bakra(imgur, 2015)…….29

POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Prikaz tvari korištenih za pirotehnička punjenja.....30

1. UVOD

Pirotehnika, u primjeni, je stvaranje i iskorištavanje posebnih učinaka i proizvoda koji nastaju pri egzotermnoj reakciji između sastojaka pirotehničke smjese. Obzirom na namjenu, odnosno na učinak koji stvaraju, pirotehničke smjese mogu se rabiti kao:

- sredstva za stvaranje svjetlosnih efekata (osvjetljavajuća, signalna, s obojenom svjetlošću, itd.)
- sredstva za stvaranje dimnih efekata (maskirni i obojeni dim)
- sredstva za stvaranje plina i topline (termitne smjese)
- sredstva za stvaranje zvučnih efekata (petarde, topovski udari, simulatori, itd.)

Temeljni akt koji regulira promet pirotehničkih proizvoda je Zakon o eksplozivnim tvarima (NN 178/04, 109/07, 67/08 i 144/10). Ostali propisi hrvatskog zakonodavstva vezani uz pirotehniku su: Pravilnik o izvođenju javnih vatrometa (NN 131/08 i 69/12), Pravilnik o sigurnosnim zahtjevima za pirotehnička sredstva te uvjetima za njihovu podjelu (NN 135/08 stari i novi 34/10, 14/13 i 150/13) i Zakon o prijevozu opasnih tvari (NN 79/07)

Prema Zakonu o eksplozivnim tvarima (NN 178/04) eksplozivne tvari su:

- gospodarski eksplozivi
- sredstva za iniciranje eksplozivnih tvari
- pirotehnička sredstva
- streljivo
- baruti
- proizvodi punjeni eksplozivnim tvarima
- sirovine eksplozivnih svojstava koje služe za proizvodnju eksplozivnih tvari

Gospodarski eksplozivi su tvari koje se koriste za lomljenje, rastresanje i usitnjavanje mineralnih sirovina i drugih materijala, rušenje građevinskih i drugih objekata te oblikovanje predmeta i materijala energijom oslobođenom pri detonaciji eksplozivnih punjenja.

Sredstva za iniciranje eksplozivnih tvari su eksplozivna sredstva namijenjena za aktiviranje ili iniciranje eksplozivnih tvari.

Pirotehničko sredstvo je svako sredstvo koje sadrži eksplozivne tvari ili eksplozivnu smjesu tvari namijenjenih za stvaranje topline, svjetla, zvuka, plina ili dima ili kombinacije takvih učinaka putem samostalne egzotermne kemijske reakcije.

Pirotehnička sredstva za zabavu dijele se u IV razreda.

- Razred I – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju vrlo nizak rizik i zanemarivu razinu buke i koja su namijenjena za uporabu u ograničenim prostorima, uključujući i pirotehnička sredstva za vatromete namijenjena za uporabu unutar stambenih zgrada,
- Razred II – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju nizak rizik i nisku razinu buke i koja su namijenjena za vanjsku uporabu u ograničenim prostorima
- Razred III – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju srednji rizik, koja su namijenjena za vanjsku uporabu na velikim otvorenim prostorima i čija razina buke nije štetna za ljudsko zdravlje,
- Razred IV – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju visok rizik, koja smiju koristiti samo osobe sa stručnim znanjem (uobičajeno poznata kao sredstva za profesionalnu uporabu) i čija razina buke nije štetna za ljudsko zdravlje,

Streljiva su čahure ili patrone napunjene barutom, a mogu biti opremljene kapsulom i kompletirane sa zrnom, kuglom ili sačmom, za sve tipove lovačkih, sportskih i industrijskih pušaka, revolvera i pištolja.

Baruti su eksplozivi koji sagorijevaju termičkom vodljivošću i primarno su namijenjeni potisku projektila. Dijele se na crne i malo dimne barute koji služe za gospodarske i sportske potrebe.

Proizvodi punjeni eksplozivnim tvarima su proizvodi koji su punjeni eksplozivnim i/ili pirotehničkim smjesama i njihov je učinak ovisan o tim tvarima.

Na slici 1-1. je prikazana proizvodnja petardi



Slika 1-1. Proizvodnja petardi (fireworksden, 2014)

2. POVIJEST PIROTEHNIKE

Pirotehnika u doslovnom prijevodu znači umjetnost stvaranja i upravljanja vatrom (pyros = vatra; tehnos = umjetnost). Povijesno gledano, ističe se područje Orijenta, naročito Kina, čak 500 god. pr.n.e., kao kolijevka pirotehnike, gdje se koristila čista salitra, kalijev nitrat (KNO_3) za pokretanje prvih projektila. U području Mediterana salitra se počela koristiti tek prvom polovicom 13. stoljeća.

Prvi barut je nastao slučajno kada je pomiješan ugljen, sumpor i salitra. Do reakcije bi došlo ukoliko bi smjesa bila izložena nekoj vrsti paljenja. Otkriće baruta pripisuje se Kinezima, koji su bili izrazito napredni po pitanju pirotehnike i vatrometa. Kako bi napravili petarde, koristili su se štapovima od bambusa koje su punili barutom. U ratne svrhe radili su eksplozivne bombe koje su lansirali velikim katapultima, bombe bi eksplodirale u zraku ili u doticaju s tlom. Kinezi su veoma rano počeli primjenjivati pirotehnička sredstva, no razvoj je tekao znatno sporije nego u Europi. U Europi, pirotehnika koja se koristila u vojne svrhe, puno se brže razvijala nego u Kini. Za primjer možemo uzeti *Grčku vatru*. Grčka vatra je izrazito zapaljiv materijal, koji se sastojao od sumpora, smole, kamfora i katrana, te je bio gotovo neugasiv. Kombinacijom baruta i vatrenog oružja *Grčka vatra* je nadjačana (Lancaster, 1992).

U povijest je također ušao franjevački redovnik Berthold Schwarz, kojemu se pripisuje izum baruta i pištolja, krajem 14. stoljeća. Pištolj je predstavljao veliki napredak u korištenju baruta te sasvim drugačiji pristup ratovanju. Doduše još uvijek nije u potpunosti sigurno da li je Betrhold Schwarz stvarna ili izmišljena osoba, budući da se prvi zapisi korištenja baruta u Europi ne poklapaju sa njegovim otrkićem. S pojavom baruta u Europi, počeo se razvijati i vatromet i to u Italiji. Vatromet se najviše koristio za vrijeme vjerskih i javnih događaja te je ubrzo vatromet postao nezaobilazni dio zabave. Prvi podaci koji spominju korištenje vatrometa u svečanostima datiraju iz 1439. godine. Nakon toga, izdana je prva knjiga vezana isključivo uz vatromete ″De la Pirotechnia″ koju je objavio Vannoccio Biringuccio iz Siene oko 1540. godine. Usavršavanjem pirotehnika uslijedilo je korištenje pirotehnike u razne svrhe, od ratnih pa sve do uporabe pirotehnike u korist scenskih efekata (Nikolašević, 2007)

Razvitkom vatrometa, počela se razvijati i konstrukcija vatrometa, kojoj se pridavala velika pozornost. Ponekad su konstrukcije bile važnije nego sami vatromet. Koristili su se veliki ″strojevi″ i velike konstrukcije poput obeliska, pa sve do manjih drvenih okvira.

S vremenom se pažnja preusmjerila s ljepote konstrukcije na sami sastav punjenja, odnosno na proučavanje i bolje shvaćanje samih kemijskih reakcija što je dovelo do boljih vatrometa, novih efekata i boja. Godine 1865. počeli su se dodavati metali poput aluminija i magnezija koji su vatromet činili još sjajnijim i blještavijim (Lancaster, 1992).

Na slici 2-1. prikazana je nekadašnja konstrukcija za vatromete.



Slika 2-1. Konstrukcija vatrometa u prošlosti (blogs.artinfo, 2013)

3. PODJELA PIROTEHNIČKIH SREDSTAVA

Prema podjeli Europskog odbora za normizaciju, CEN-a, pirotehnička sredstva su podijeljena u sljedeće kategorije odnosno, prema dokumentima CEN-a, u nadležnost 5 radnih grupa (engl. *Working group*, u nastavku WG) koje izrađuju norme za pojedine vrste pirotehničkih sredstava:

- WG 1 – razredi I, II, III,
- WG 2 – razred IV,
- WG 3 – pirotehnička sredstva za pozornice,
- WG 4 – pirotehnička sredstva za vozila,
- WG 5 – ostala pirotehnička sredstva (CEN, 2009a; 2009b; 2009c; 2009d).

Norme donesene na razini CEN-a prihvaćaju se za hrvatske norme unutar rada tehničkog odbora TO 515 „Eksplozivi za civilnu uporabu“.

3.1. Razredi I, II i III

Podjela pirotehničkih sredstava za zabavu ovisi o količini i vrsti pirotehničke smjese, odnosno o eksplozivnom punjenju, te jačini zvuka, sigurnosnim zahtjevima i namjeni.

Radna grupa 1 obuhvaća 3 zasebne kategorije (Zakon o eksplozivnim tvarima (NN 178/04, 109/07, 67/08, 144/10)):

- pirotehnička sredstva razreda I – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju vrlo nizak rizik i zanemarivu razinu buke i koja su namijenjena za uporabu u ograničenim prostorima, uključujući i pirotehnička sredstva za vatromete namijenjena za uporabu unutar stambenih zgrada,
- pirotehnička sredstva razred II – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju nizak rizik i nisku razinu buke i koja su namijenjena za vanjsku uporabu u ograničenim prostorima,
- pirotehnilka sredstva razreda III – pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju srednji rizik, koja su namijenjena za vanjsku uporabu na velikim otvorenim prostorima i čija razina buke nije štetna za ljudsko zdravlje

Prema zahtjevima norme HRN EN 15947-5:2010 pirotehnička sredstva I, II i III razreda ne smiju sadržavati jednu od sljedećih tvari:

- vojne eksplozive, gospodarske eksplozive osim crnog baruta ili smjese za proizvodnju bljeska,
- arsen (As) i spojeve arsena,
- heksaklorbenzen (HCB),
- mješavine s masenim udjelom klorata većim od 80 %,
- mješavine klorata s metalima,
- mješavine klorata s crvenim fosforom (osim u božićnim praskavcima, pucajućim konfetima i poteznim pucnjevima),
- mješavine klorata s kalijevim heksacianoferatom (II),
- mješavine klorata sa sumporom (dozvoljene su u jedino u tarnim glavicama),
- mješavine klorata i sulfida,
- olovo (Pb) i spojeve olova,
- živine spojeve,
- bijeli fosfor (P),
- pikrate i pikratnu kiselinu,
- kalij klorat s masenim udjelom bromata većim od 0,15 %,
- sumpor kiselosti izražene masom udjela sumporne kiseline veće od 0,002 %,
- cirkon veličine čestica manje od 40 µm.

3.1.1 Pirotehnička sredstva razreda I

Pirotehnička sredstva za zabavu razreda I najzastupljenija su i mogu se prodavati u maloprodaji tijekom cijele godine osobama starijim od četrnaest godina u prodavaonicama, kioscima i pokretnim trgovinama tijekom cijele godine. U kioscima je dopušteno držati do 30 kg neto težine pirotehničkih sredstava razreda I. U prodavaonicama je dopušteno držati do 150 kg neto težine pirotehničkih sredstva razreda I. Veće količine pirotehničkih sredstava razreda I. mogu se držati u skladu s propisima o skladištenju eksplozivnih tvari.
Iz Pravilnika o sigurnosnim zahtjevima za pirotehnička sredstva te uvjetima za njihovu podjelu (NN 135/08 stari i novi 34/10, 14/13 i 150/13) pripisuju se posebni zahtjevi za pirotehnička sredstva I razreda (NN 135/08, u primjeni do 01.07.2017.) :

- Sigurna udaljenost mora biti najmanje 1 m, međutim, prema potrebi i ovisno o sredstvu sigurna udaljenost može biti manja.

- Zajednička masa pirotehničke smjese (paljenje i punjenje za proizvodnju učinka) u pojedinom pirotehničkom sredstvu ne smije prelaziti 3 g, osim prskalice 10 g i male fontane 5 g. Kod amorcesa, praskavo punjenje ne smije sadržavati olovne spojeve. Mala petarda smije sadržavati najviše 0,3 grama pirotehničke smjese za izazivanje zvučnog učinka. Ukupno može imati do tri učinka. Vanjski promjer male petarde može biti do 5 mm +/– 20 %, a dužina može biti do 50 mm.
- U pojedinom proizvodu, osim amorces za dječje pištolje i naboje koji eksplodiraju pod nogama (nagazna praskalica), pucajuća smjesa smije sadržavati najviše 0,5 grama nitroceluloze u obliku kolodijeve vune (vate) sa sadržajem dušika od najviše 12,6 % ili najviše 2,5 miligrama srebrnog fulminata.
- Pucajuće smjese amorcesa za dječje pištolje i nagazna praskalica mogu sadržavati spojeve s kloratnim ili perkloratnim udjelom, a količina pucajuće smjese ne smije biti veća od 7,5 miligrama po amorcesu ili nagaznoj praskalici. Srebrni fulminat i slične tvari nisu dopuštene u ovim pirotehničkim sredstvima.
- Aktiviranje pirotehničkog sredstva paljenjem ili struganjem, a koje ima pucajući ili gibajući učinak, smije nastupiti od tri do šest (3 – 6) sekundi od trenutka paljenja inicijalne smjese, odnosno fitilja.
- Kod plastičnih amorcesa pucajuća smjesa u kapicama mora biti podložena i pokrivena pogodnim materijalom.
- Kod pirotehničkih sredstava s pucajućim učinkom jakost zvuka ne smije prelaziti 120 dB mjereno na udaljenosti 1, m od mjesta eksplozije, na visini 1 m od poda, dok se ispitivani uzorak nalazi na podu.
- Redenik ne smije sadržavati više od 7,5 g ukupnog eksplozivnog sadržaja, a svaki pojedinačni pirotehnički element ne smije imati više od 0,8 g eksplozivnog sadržaja.
- Petarde za bacanje ne smiju sadržavati više od 2,5 mg srebrnog fulminata.
- Pirotehnička sredstva I. razreda ne smiju uključivati rakete, petarde s eksplozivnim učinkom, baterije za takve petarde, petarde s učinkom bljeska i baterije za takve petarde.

Uvjeti za određivanje pirotehničkih sredstava razreda I (HRN EN 15947 1-5:2010):

1. Da li je u listi sredstava koja ne smiju biti razreda I?
2. Da li je sredstvo slično igrački ili hrani?

3. Prelazi li razina zvučnog tlaka 120 dB(A) na sigurnosnoj udaljenosti za razred I (1 m ili manje)?
4. Razlijeću li se krhotine, gorući ili užareni dijelovi više od 1 m na stranu?
5. Izlazi li sredstvo ili komadići više od 1 m na stranu?
6. Podiže li se sredstvo više od 0,5 m u visinu?

Ukoliko je barem jedan odgovor DA, sredstvo ne može biti razred I (HRN EN 15947-2: 2010).

Sljedeća sredstva mogu biti u I. razredu:

- Udarne bombice (engl. *Throwdowns*),
- Bljeskajuće tablete (engl. *Flash pellets*),
- Fontane (engl. *Fountains*),
- Podni zvrkovi (engl. *Ground spinners*),
- Ručne prskalice (engl. *Hand-held sparklers*),
- Velike prskalice (engl. *Non-hand-held sparklers*),
- Zabavne šibice (engl. *Novelty matches*),
- Pucajući konfeti (engl. *Party poppers*),
- Zmijice (engl. *Serpents*),
- Potezni pucanj (engl. *Snaps*),
- Stolni vatromet (engl. *Table bombs*),
- Bengalske vatre (engl. *Bengal flames*),
- Bengalske šibice (engl. *Bengal matches*),
- Bengalski štapovi (engl. *Bengal sticks*),
- Božićni praskavci (engl. *Christmas crackers*),
- Pucketajuća zrnca (engl. *Crackling granules*).

Sljedeća sredstva ne mogu biti u I. razredu:

- Zračni kotači (engl. *Aerial wheels*),
- Petarde i redenici (engl. *Bangers and banger batteries*),
- Redenici i kombinacije (engl. *Batteries and combinations*),
- Petarde s dva pucnja (engl. *Double Bangers*),
- Petarde s bljeskom i njihovi redenici (engl. *Flash bangers and flash banger batteries*),
- Puzalo (engl. *Ground movers*),

- Skačuće praskalice (pucketalice) (engl. *Jumping crackers*),
- Skačući podni zvrkovi (engl. *Jumping ground spinners*),
- Mine (engl. *Mines*),
- Male rakete (engl. *Mini rockets*),
- Rakete (engl. *Rockets*),
- Rimske svijeće (engl. *Roman candles*),
- Vatrometne cijevi (engl. *Shot tubes*),
- Zvrkovi (engl. *Spinners*),
- Kotači (engl. *Wheels*).

Na slici 3-1. prikazano je pirotehničko sredstvo razreda I – udarne bombice, komercijalnog imena 180 MID SNAPPER.



Slika 3-1. Pirotehničko sredstvo razreda I – udarne bombice 180 MID SNAPPER (Orion, 2015).

3.1.2. Pirotehnička sredstva razreda II

Zabavna pirotehnika drugog razreda prodaje se u razdoblju od 15. prosinca do 01. siječnja svake godine. Zabavna pirotehnika drugog razreda prodaje se svim osobama starijim od 18 godina.

Iz Pravilnika o sigurnosnim zahtjevima za pirotehnička sredstva te uvjetima za njihovu podjelu (NN 135/08 stari i novi 34/10, 14/13 i 150/13) pripisuju se posebni zahtjevi za pirotehnička sredstva II razreda (NN 135/08, u primjeni do 01.07.2017.):

- Sigurna udaljenost mora biti najmanje 8 m, međutim, prema potrebi i ovisno o sredstvu sigurna udaljenost može biti manja.
- Zajednička količina svih pirotehničkih smjesa u pirotehničkom sredstvu je najviše 50 g, osim:
  - u mnogocijevnim vatrometnim kutijama količina pirotehničke smjese u jednoj cijevi može biti najviše 20 grama, a ukupna količina pirotehničke smjese najviše 500 grama. Unutarnji promjer cijevi kod mnogocijevnih vatrometnih kutija može biti do 30 mm.
  - ukupna količina pirotehničke smjese u pirotehničkom sredstvu naziva »fontana« može biti najviše 250 grama.
  - ukupna količina pirotehničke smjese u pirotehničkom sredstvu naziva »vulkan« može biti najviše 500 grama.

ukupna količina pirotehničke smjese bengalski prašak može biti najviše 2 500 g.

- U raketama ukupna količina pirotehničke smjese može biti najviše 75 grama.
- U jednom pirotehničkom sredstvu, pirotehnička smjesa za pucajuće efekte može sadržavati:
  - petarde do 6 g pirotehničke smjese,
  - žabice do 5 g pirotehničke smjese,
  - redenike do 25 g pirotehničke smjese, odnosno 6 g po elementu, ali za nitratno-metalne smjese do 1 g i perkloratno-metalne smjese do 0,5 g po elementu,
  - konfeti za sobnu uporabu (Party Knaller) može imati do 0,1 g perkloratno-metalne pirotehničke smjese.
- Ako je obloga petardi i sličnih pucajućih tijela izrađena od lijepljenog papira, stjenke smiju biti debele najviše 3,5 mm, a ako je od drugog materijala, učinci ne smiju biti opasniji nego od navedenog lijepljenog papira navedene debljine.
- Vrijeme kašnjenja:
  - pirotehničkog sredstva, osim mnogocijevnih vatrometnih kutija, fontana, vulkana i raketa, iznosi tri do šest (3 – 6) sekundi, osim kod proizvoda kod kojih vremenski pomak nije potreban,

    - mnogocijevnih vatrometnih kutija, fontana, vulkana i raketa iznosi pet do trinaest (5 – 13) sekundi.
- Rakete, vatrometne bombe, efekti iz mnogocijevnih kutija, rimskih svijeća te drugi pirotehnički predmeti koji lete, ne smiju letjeti u visinu više od 120 m.
- Pirotehnička sredstva s pucajućim učinkom, pri propisanoj uporabi, ne smiju stvarati krhotine koje lete više od 8 m od mjesta eksplozije.
- Pirotehnička sredstva s pucajućim učinkom – jakost zvuka ne smije prelaziti 120 dB mjereno na udaljenosti od 8 od mjesta eksplozije na visini od 1 m od zemlje, dok se ispitivani uzorak nalazi na zemlji, odnosno u zraku.
- Pirotehničko sredstvo »zmijica« ne smije se dignuti u zrak više od 1 m, a »dvobojci« moraju biti tako napravljeni da mogu letjeti samo usmjereno.

U pirotehnička sredstva II razreda ubrajaju se sljedeći proizvodi (HRN EN 15947 1-5:2010):

- Zračni kotači (engl. *Aerial wheels*),
- Petarde i redenici (engl. *Bangers and banger batteries*),
- Redenici i kombinacije (engl. *Batteries and combinations*),
- Bengalske vatre (engl. *Bengal flames*),
- Bengalske šibice (engl. *Bengal matches*),
- Bengalski štapovi (engl. *Bengal sticks*),
- Pucketajuća (praskajuća) zrnca (engl. *Crackling granules*),
- Petarde s dva pucnja (engl. *Double Bangers*),
- Petarde s bljeskom i njihovi redenici (engl. *Flash bangers and flash banger batteries*),
- Svjetleće (bljeskajuće) loptice (kuglice) (engl. *Flash pellets*),
- Fontane (engl. *Fountains*),
- Podni zvrkovi (engl. *Ground spinners*),
- Ručne fontane (engl. *Hand-held fountains*),
- Ručne prskalice (engl. *Hand-held sparklers*),
- Skačuće praskalice (pucketalice) (engl. *Jumping crackers*),
- Skačući podni zvrkovi (engl. *Jumping ground spinners*),
- Mine (engl. *Mines*),
- Prskalice koje se ne drže u ruci (engl. *Non-hand-held sparklers*),

- Svjetleće (bliješteće, zabavne) šibice (engl. *Novelty matches*),
- Pucajući konfeti (engl. *Party Poppers*),
- Rakete (engl. *Rockets*),
- Rimske svijeće (engl. *Roman candles*),
- Zmije (engl. *Serpents*),
- Pirotehnički topovi (mužari) (engl. *Shell-in-mortars*),
- Zvrkovi (engl. *Spinners*),
- Stolni vatromet (engl. *Table bombs*),
- Udarne bombice (engl. *Throwdowns*),
- Kotači (engl. *Wheels*),
- Vatrometne cijevi (engl. *Shot tubes*).

Na slici 3-2. prikazano je pirotehničko sredstvo razreda II– petarda komercijalnog naziva Zolja.



Slika 3-2. Pirotehničko sredstvo razreda II – petarda Tenkovska (;Mirnovec, 2015).

3.1.3. Pirotehnička sredstva razreda III

Iz Pravilnika o sigurnosnim zahtjevima za pirotehnička sredstva te uvjetima za njihovu podjelu (NN 135/08 stari i novi 34/10, 14/13 i 150/13) pripisuju se posebni zahtjevi za pirotehnička sredstva III razreda (NN 135/08, u primjeni do 01.07.2017.):

- Sigurna udaljenost mora biti najmanje 15 m, međutim, prema potrebi, ovisno o sredstvu sigurna udaljenost može biti manja.
- Količina pirotehničke smjese jednog pirotehničkog sredstva smije iznositi:
  - za rakete do 300 g pirotehničke smjese,
  - za fontane do 750 g pirotehničke smjese,
  - za višecjevne vatrometne kutije do 3 000 g pirotehničke smjese, s maksimalnim punjenjem po cijevi do 40 g.,
  - za petarde do 10 g pirotehničke smjese,
  - za vodopade do 1 200 g pirotehničke smjese,
  - za redenike do 250 g, odnosno do 10 g po elementu,
  - petarde s bljeskom do 10 g nitratno-metalne smjese, odnosno do 5 g perklorat-metalne smjese,
  - za rimske svijeće do 2 000 g pirotehničke smijese, odnosno maksimaslno 200 g po efektu (pucnju)
- Vrijeme kašnjenja iznosi pet do trinaest (5 – 13) sekundi.
- Složeno pirotehničko sredstvo, osim »svjetleće slike«, ne smije sadržavati više od 12 pojedinačnih dijelova.
- Praskava pirotehnička smjesa jednog pirotehničkog sredstva ne smije sadržavati više od 100 grama crnog baruta ili 50 grama neke druge nitratne smjese.
- U pojedinačnom dijelu složenog pirotehničkog sredstva ne smije, u pucajućoj smjesi, biti sadržano više od 15 grama baruta ili 6 grama nitratnog pucajućeg punjenja (ili 10 g nitratno-metalne smjese ili 5 g perikloratno-metalne smjese).
- U pucajućoj smjesi rakete ne smije biti više od 40 grama baruta ili 20 grama nitratne pucajuće smjese.
- Bljeskajuće pucajuće bombe ne smiju, osim pogonske pirotehničke smjese, sadržavati više od 50 grama smjese nitrat-sumpor-aluminij.
- Pirotehnička sredstva s pucajućim učinkom, osim raketa, pri propisnoj uporabi, ne smiju stvarati krhotine koje lete više od 15 m od mjesta eksplozije.
- Rakete, vatrometne bombe, efekti iz mnogocijevnih kutija, rimskih svijeća te drugi pirotehnički predmeti koji lete, ne smiju letjeti u visinu više od 180 m.
- »Dvobojci« moraju biti ustrojeni tako da lete samo usmjereno.

- Pirotehnička sredstva s pucajućim učinkom – jakost zvuka ne smije prelaziti 120 dB mjereno na udaljenosti od 15 m od mjesta eksplozije na visini od 1 m od zemlje, dok se ispitivani uzorak nalazi na zemlji, odnosno u zraku.

U pirotehnička sredstva III razreda ubrajaju se sljedeći proizvodi:

- Zračni kotači (engl. *Aerial wheels*),
- Petarde i redenici (engl. *Bangers and banger batteries*),
- Redenici i kombinacije (engl. *Batteries and combinations*),
- Bengalske vatre (engl. *Bengal flames*),
- Bengalske šibice (engl. *Bengal matches*),
- Bengalski štapovi (engl. *Bengal sticks*),
- Pucketajuća (praskajuća) zrnca (engl. *Crackling granules*),
- Petarde s dva pucnja (engl. *Double Bangers*),
- Petarde s bljeskom i njihovi redenici (engl. *Flash bangers and flash banger batteries*),
- Svjetleće (bljeskajuće) loptice (kuglice) (engl. *Flash pellets*),
- Fontane (engl. *Fountains*),
- Podni zvrkovi (engl. *Ground spinners*),
- Ručne fontane (engl. *Hand-held fountains*),
- Ručne prskalice (engl. *Hand-held sparklers*),
- Skačuće praskalice (pucketalice) (engl. *Jumping crackers*),
- Skačući podni zvrkovi (engl. *Jumping ground spinners*),
- Mine (engl. *Mines*),
- Prskalice koje se ne drže u ruci (engl. *Non-hand-held sparklers*),
- Svjetleće (bliješteće, zabavne) šibice (engl. *Novelty matches*),
- Pucajući konfeti (engl. *Party Poppers*),
- Rakete (engl. *Rockets*),
- Rimske svijeće (engl. *Roman candles*),
- Zmije (engl. *Serpents*),
- Pirotehnički topovi (mužari) (engl. *Shell-in-mortars*),
- Zvrkovi (engl. *Spinners*),
- Stolni vatromet (engl. *Table bombs*),

- Udarne bombice (engl. *Throwdowns*),
- Kotači (engl. *Wheels*),
- Vatrometne cijevi (engl. *Shot tubes*).

Na slici 3-3. prikazano je pirotehničko sredstvo razreda III – petarda komercijalnog naziva Topovski udar.



Slika 3-3. Pirotehničko sredstvo razreda III – petarda Dinamitka (Mirnovec, 2015).

3.2. Razred IV

Pirotehnička sredstva razreda IV su pirotehnička sredstva za vatromete koja predstavljaju visok rizik, koja smiju koristiti samo osobe sa stručnim znanjem (uobičajeno poznata kao sredstva za profesionalnu uporabu) i čija razina buke nije štetna za ljudsko zdravlje.

Iz Pravilnika o sigurnosnim zahtjevima za pirotehnička sredstva te uvjetima za njihovu podjelu (NN 135/08 stari i novi 34/10, 14/13 i 150/13) pripisuju se posebni zahtjevi za pirotehnička sredstva IV razreda (NN 135/08, u primjeni do 01.07.2017.):

- Količina pirotehničke smjese jednog pirotehničkog sredstva smije iznositi:
  - za rakete do 500 g pirotehničke smjese,
  - za fontane do 1 000 g pirotehničke smjese,
  - za mnogocijevne vatrometne kutije do 10 000 g pirotehničke smjese,

- za vodopade do 1 500 g pirotehničke smjese,
- za petarde s bljeskom do 15 g nitratno-metalne smjese, odnosno do 10 g perklorat-metalne smjese

- Vrijeme kašnjenja iznosi pet do trinaest (5 – 13) sekundi.
- U pucajućoj smjesi rakete ne smije biti više od 50 g baruta ili 30 g nitratne pucajuće smjese.
- Rakete, vatrometne bombe, efekti iz mnogocijevnih kutija, rimskih svijeća te drugi pirotehnički predmeti koji lete, ne smiju letjeti u visinu više od 250 m.
- Pirotehnička sredstva za vatromete IV razreda moraju biti zaštićena od nehotičnog zapaljenja metodama koje je naveo proizvođač.

Prema Zakonu o eksplozivnim tvarima (NN 178/04, 109/07, 67/08, 144/10) izdaje zakon:

Članak 31.

(1) Javni vatromet u smislu ovoga Zakona je profesionalni vatromet i vatromet za scenske efekte.

(2) Javne vatromete mogu izvoditi pravne osobe i obrtnici koji od Ministarstva dobiju odobrenje za izvođenje javnog vatrometa.

(3) Uz zahtjev za izdavanje odobrenja za izvođenje javnih vatrometa prilaže se:

- akt o upisu pravne osobe ili obrta u sudski, odnosno obrtni registar,
- dokaz da ima zaposlenu najmanje jednu osobu koja posjeduje dozvolu za izvođenje javnog vatrometa,
- dokaz o posjedovanju građevine u kojoj se skladište vatrometna sredstva, izgrađene u skladu s propisima o skladištima eksplozivnih tvari, koja ima uporabnu dozvolu,

podatak o odgovornoj osobi koja mora ispunjavati uvjete iz članka 15. stavka 2. podstavka 1. i 3. ovoga Zakona.

(4) Ministarstvo će rješenjem oduzeti odobrenje za izvođenje javnog vatrometa pravnoj osobi i obrtniku koji više ne ispunjava uvjete propisane stavkom 3. ovoga članka.

(5) Pravna osoba ili obrtnik moraju u roku od osam dana od konačnosti rješenja o oduzimanju odobrenja za izvođenje javnog vatrometa Ministarstvu dostaviti evidencije koje su bili obvezni voditi prema ovom Zakonu (NN br. 178/04, 109/07, 67/08, 144/10).

S gledišta Direktive 2007/23/EC (CEN, 2009a), zabranjene tvari su samo one koje mogu štetiti zdravlju izvođača vatrometa, drugih prisutnih osoba ili uzrokovati oštećenja okoliša.

Direktiva 2007/23/EC izriče kako se na tržište za komercijalnu upotrebu ne smiju stavljati eksplozivne tvari, osim crnog baruta ili smjesa za proizvodnju bljeska, niti vojni eksploziv. Obzirom da će razred IV koristiti samo osobe sa stručnim znanjima, stručnjaci radne skupine 2 zaključuju kako nema tehničkih razloga da se radi norma za svaki tip tog razreda. Svi tipovi vatrometa biti će podvrgnuti istom načinu skladištenja, rukovanja, prijevoza, uvjeta ispaljivanja te će se javnoj sigurnosti pristupati na isti način bez obzira na tip vatrometa. Konstrukcijski i izvedbeni parametri razlikovat će odabrane generičke tipove no oni će biti provjeravani i testirani istim ili sličnim metodama ispitivanja. Specifičnih zahtjeva bit će tek nekoliko, kada se usporede s općenitima. Zbog jednostavnosti i konzistentnosti, postoji stvarni interes za razvoj jedinstvene norme primjenjive na svaki tip razreda IV.

3.3. Pirotehnička sredstva za pozornice

Pirotehnička sredstva za pozornice podijeljena su na T1 i T2 pirotehnička sredstva. Direktiva 2007/23/EC o stavljanju na tržište pirotehničkih sredstava objavljena je 14. lipnja 2007.g. u Službenom dnevniku Europske Unije. Aneks 1 Direktive 2007/23/EC propisuje osnovne sigurnosne zahtjeve koji se primjenjuju na pirotehnička sredstva. Kako bi se olakšao proces usklađivanja s ovim zahtjevima, razvijene i usklađene su norme za izvedbu, proizvodnju i ispitivanje pirotehničkih sredstava. CEN je ovlašten od strane Europske komisije za razvoj usklađenih, odnosno harmoniziranih normi. Za vrijeme sastanka u Delftu 16. i 17. listopada 2007. g., CEN/TC 212 rad na normizaciji podijeljen u nekoliko radnih skupina. Radna skupina 3 uspostavljena je kako bi razvila norme za T1 i T2 pirotehnička sredstva.

3.3.1. T1 pirotehnička sredstva

T1 pirotehnička sredstva za unutarnju i za vanjsku upotrebu moraju imati sljedeća svojstva (CEN, 2009d):

- električno paljenje,
- ne postoji odgoda prije prvog učinka,
- izvedba je unutar deklariranih parametara,
- nema opasnih krhotina koje se mogu širiti izvan određene udaljenosti,

- nema opasnih krhotina koje se mogu lateralno gibati izvan određene udaljenosti,
- nema otrovnih plinova i para,
- toplina koji proizvode ne bi trebala zapaliti okolnu opremu kada se njima koristi stručna osoba.

Sljedeća obilježja T1 pirotehničkih sredstava su isključivo za vanjsku upotrebu (CEN, 2009d):

- električno paljenje,
- nema odgode prije prvog učinka,
- izvedba je unutar parametara,
- nema opasnih krhotina koje se mogu širiti izvan određene udaljenosti,

nema opasnih krhotina koje se mogu lateralno odbiti izvan određene udaljenosti.

Upute i oznake T1 pirotehničkih sredstava trebale bi biti preskriptivne i dati korisniku sve potrebne upute i informacije kako bi sigurno rukovao napravom (CEN, 2009d).

T1 pirotehnička sredstva ne trebaju imati samo jednu, najmanju sigurnosnu udaljenost navedenu na pakiranju, već dvije, onu koja se odnosi na izvođača i onu koja se odnosi na publiku.

3.3.2. T2 pirotehnička sredstva

Sva pirotehnička sredstva za pozornice koja ne zadovoljavaju T1 kriterije mogu se smatrati T2 pirotehničkim sredstvima (CEN, 2009d).

Osim navedenih prvih triju obilježja za T1 sredstva, dodatno je obilježje da korisnik sa stručnim znanjima ima dovoljno informacija o proizvodu kako bi ga mogao koristiti u raznim situacijama uz minimalni rizik.

Upute i oznake trebale bi biti informativne, omogućujući osobi sa stručnim znanjima da donosi informirane odluke u pogledu rukovanja pirotehničkim sredstvom. Dostupne informacije ne bi trebale omogućavati osobama bez stručnih znanja rukovanje napravom.

Predlaže se da informacije budu kodirane na sljedeći način (CEN, 2009d):

- A: specifični tip,
- B: opis učinka,
- C: kalibar,
- D: visina učinka, širina učinka, učinak iznad tla,

- E: vrijeme početnog paljenja, vrijeme odgode do funkcioniranja, trajanje učinka,
- F: netto eksplozivna masa eksplozivnih smjesa,
- G: godina proizvodnje,
- H: Part No – broj proizvoda,
- I: broj nadležnog tijela za ocjenu sukladnosti.

Popis zabranjenih tvari i spojeva određen je harmoniziranom normom.
Prema WG3 svaki popis zabranjenih kemikalija treba biti podijeljen na više sastavnica kako bi se razmotrili aspekti osnovnih sigurnosnih zahtjeva na koje se odnosi. Na primjer:

- tvari štetne za okoliš,
- tvari štetne za zdravlje kao rezultat korištenja ili odlaganja,
- tvari štetne za zdravlje kao rezultat proizvodnje,
- tvari koje predstavljaju opasnost od zajedničke kemijske nestabilnosti,
- tvari koje predstavljaju opasnost od primjesa prisutnih u sredstvu (CEN, 2009d).

3.4. Pirotehnika za vozila

Pirotehnička sredstva za vozila proizvode se diljem svijeta za ugradnju u vozila u Europi ili kao rezervni dijelovi za vozila koja se trenutno koriste u Europi. Neka pirotehnička sredstva za vozila mogu se smatrati posrednim proizvodima, koji će se koristiti u daljnjim koracima proizvodnje, dok se druga izravno ugrađuju u vozila što implicira da su pirotehnička sredstva za vozila podložna različitim razinama stručne upotrebe.

Pirotehničke tvari koje se mogu naći u vozilima su sastavnice kao što su zračni jastuci, zatezači sigurnosnih pojaseva, osigurači te različiti mehanički pokretači. Dijelovi kojima se trguje između dobavljača i proizvođača originalne opreme mogu se naći na različitim razinama, od onih najosnovnijih kao što su upaljači ili mikrogeneratori plina, do vrlo složenih kao što je zračni jastuk s posebnim osobinama ugradnje i kućištem specifičnim za pojedini model vozila (CEN, 2009c).

Kako bi se smanjio teret ispitivanja i certificiranja, potrebno je razviti prikladna načela grupiranja sredstava. Direktiva eksplicitno referira na ovaj aspekt ističući u svojim početnim razmatranjima kako se skupine pirotehničkih sredstava koje su slične u izvedbi, funkciji i ponašanju trebaju od strane nadležnih tijela smatrati obiteljima proizvoda.

Ovim normama opisani su temeljni koncepti i osnovni tipovi pirotehničkih sredstava. Nadalje, norme opisuju metode ispitivanja kojima se zadovoljavaju osnovni sigurnosni zahtjevi Direktive 2007/23/EC.

Kategorizacija na P1 i P2 sredstva utjecati će na rukovanje takvim sredstvima u kontekstu proizvodnje ili popravka vozila. Definicija granice između P1 i P2 uzimati u obzir relativno oskudnu definiciju Direktive za P1 sredstva – pirotehnička sredstva niskog rizika.

Za vrijeme izrade normi uzete se u obzir relevantne međunarodne ISO norme za pirotehnička sredstva za vozila koristeći metode ispitivanja definirane ISO-om bez prilagodbe ili uz manje prilagodbe.

Prijedlog strukture norme je sljedeći (CEN, 2009c):

- dio 1 – Terminologija,
- dio 2 – Metode ispitivanja,
- dio 3 – Etiketiranje,
- dio 4 – Zahtjevi za mikro generatore plina/goriva,
- dio 5 – Zahtjevi za generatore plina u zračnim jastucima,
- dio 6 – Zahtjevi za module zračnih jastuka,
- dio 7 – Zahtjevi za zatezače sigurnosnih pojaseva,
- dio 8 – Zahtjevi za upaljače,
- dio 9 – Zahtjevi za pokretače,
- dio 10 – Zahtjevi za poludovršene dodatke/sklopove.

4. EKSPLOZIVNE SMJESE ZA PIROTEHNIČKE PROIZVODE

Pirotehnička smjesa se sastoji od više komponenata. Potreban je gorivi sastojak (magnezij, aluminij, cirkonij i drugi metali u prahu, metalni hidridi, ugljikovodici, ugljikohidrati itd.), oksidans (nitrati, klorati, perklorati, oksidi, peroksidi, kromati i sl.), vezivni sastojak (prirodne i sintetske smole, dekstrini) te aditive i konzervanse, koji pri izgaranju daju poseban učinak.

Pirotehničar mora dobro poznavati kemijske komponente kako bi miješanjem istih mogao stvoriti željene efekte poput jarkog svjetla, šarenih boja i dimnih efekata. Da bi se postigli ti efekti, smjesa mora gorjeti, a ne eksplodirati, što se postiže točnim omjerima komponenata.

4.1. Oksidansi

Oksidansi su uglavnom kisikom bogati ioni koji se razlažu na umjerenim do visokim temperaturama, pritom oslobađajući kisik. Mokri oksidansi bi trebali biti neutralni, te stabilni pri temperaturama do 100 °C, a opet se pravilno razlagati pri visokim temperaturama. Materijali na koje se lako veže voda ne bi trebali biti u upotrebi, budući da voda donosi razne probleme u pirotehnici. Oksidansi bi trebali biti slabo higroskopni.

Kalijev perklorat ($KClO_4$) je zamijenio kalijev klorat, budući da je znatno sigurniji i stabilniji, no svejedno se mora pažljivo upotrebljavati. Proizvodi se anodnom oksidacijom kalijevog klorata. Kalijev perklorat je kristal, bezbojan do bijele boje, nehigroskopan, te se tali na približno 610 °C. Koristi se za dobivanje šarenih plamena (primjerice crveni plamen pri kombinaciji sa stroncijevim nitratom), pri stvaranju zvučnog efekta (u kombinaciji sa aluminijem) te pri stavaranju svijetlosti (miješanje smjese s magnezijem).

Kalijev klorat ($KClO_3$) je jedna od važnijih kemikalija korištenih u vatrometima. To je prozirni kristalni prah, niske higroskopnosti, a koristi se kao oksidans, izvor kisika i dezinficijens. Temperatura tališta mu je oko 360 °C. Zagrijavanjem dolazi do raspadanja:

$$2\ KClO_{3(s)} \rightarrow 3\ O_{2(g)} + 2\ KCl_{(s)}$$

Kalijev klorat je veoma osjetljiv što predstavlja problem jer se ne smije miješati sa sumporom, amonijevim solima i fosforom. Češće se koristi u komercijalne svrhe jer je znatno jeftiniji od perklorata.

Amonijev perklorat (NH_4ClO_4) je jaki oksidans. Našao je primjenu u modernim raketnim propelantima i u industriji vatrometa. Propelent je pirotehnička smjesa koja se

koristi za postizanje potiska kod raketa. Ova komponenta je izrazito higroskopna, te se pažnja usmjerava na održavanje smjese suhom. Također se ne bi smio koristiti u kombinaciji s tvarima koje sadrže klorat zbog mogućeg formiranja nestabilne komponente amonijevog klorata. Također bi se trebalo izbjegavati miješanje s magnezijevim slitinama. Koristi se za dobivanje jarkih crvenih i plavih boja.

Na slici 4-1. Prikazan je amonijev perklorat.



Slika 4-1. Amonijev perklorat (pyrodata, 2015)

Stroncijev nitrat [$Sr(NO_3)_2$] je bijel i topljiv kristal, tališta približno oko 570 °C. Donekle je higroskopan, te se zbog toga mora izbjegavati vlaga. Dobiva se otapanjem stroncijevog karbonata u dušičnoj kiselini. Rijetko se koristi sam kao oksidans. Često se koristi u kombinaciji s kalijevim perkloratom, magnezijem i PVC-om. Najbolji je od svih stroncijevih soli, jer daje jako dobru obojanost plamena.

Kalijev nitrat (KNO3) je bijeli nehigroskopni kristalni prah. Jak je oksidans i lako se otapa u vodi. Temperatura tališta mu je oko 337 °C. Nakon zagrijavanja na temperaturu iznad 560 °C, mijenja se u kalijev niterat, te proizvodi kisik:

$$2\ KNO_3 \rightarrow 2\ KNO_2 + O_2$$

Eksplozivno reagira s drugim tvarima, ali sam nije eksplozivan. Pri korištenju u pirotehnici kalijev nitart mora biti čist jer mu onečišćenja utječu na higroskopnost ili može promijeniti boju plamena. Kalijev nitrat je učinkovit oksidans, plamen boji blijedo ljubičasto, a u dodiru s prirodnim oksidansima (npr. šećer), crveno.

Barijev klorat [Ba $(ClO_3)_2$] je fini bijeli prah, čistoće 99,5 % i nastaje elektrolizom barijevog klorida. Temperatura tališta je oko 414 °C. Jako je osjetljiva tvar, te se njome treba oprezno rukovati. Preporučljivo je korištenje barijevog klorata s nekim drugim tvarima koje bi mogle ublažiti osjetljivost. Neizbježan je kod vatrometa, jer daje prekrasnu, jarku zelenu boju.

Barijev nitrat [Ba $(NO_3)_2$] je nehigroskopni, fini bijeli prah, te se dobiva otapanjem karbonata u dušičnoj kiselini. Talište mu je temperature oko 592 °C. Koristi se kao oksidans pri dobivanju zelenog plamena i zlatnih iskra u kombinaciji s kalijevim perkloratom. Barijev nitrat se najviše koristi u kombinaciji s aluminijevim prahom za dobivanje srebrnih efekata.

Na slici 4-2. je prikazana reakcija barijevog nitrata u pirotehničkoj smjesi.



Slika 4-2. Prikaz barijevog nitrata (basstechintl, 2015)

Heksakloroetan (C_2Cl_6) je bijeli kristalni prah, temperature tališta oko 189 °C. Upotrebljava se za dobivanje dima, te se u tu svrhu miješa s aluminijem, cinkovim oksidom i drugim tvarima. Zbog svoje velike hlapljivosti na sobnoj temperaturi, mora se držati u zapečaćenim limenkama.

4.2. Goriva

Pirotehnička sredstva sadrže goriva, koja reagiraju s oslobođenim kisikom te nastaje toplina. Oksidanse i gorivo treba pažljivo kombinirati da se postigne stabilnost smjese. Moraju se uzeti u obzir karakteristike i oksidansa i goriva, a najviše pažnje posvetiti temperaturi izgaranja.

Aluminij (Al) je metal koji se najviše koristi u pirotehnici. Aluminij je mekana, krta i žilava kovina male gustoće i jake rastezljivosti. Jako je reaktivan, ali je zaštićen tankim slojem oksida koji brzo nastaje u zraku i štiti unutrašnjost metala od daljne oksidacije. U pirotehnici se koristi u obliku praha i služi za povećanje temperature i oduzimanje kisika toj mješavini. Talište mu je na temperaturi od 660 °C. Smjese s aluminijem su prilično stabilne, no vlaga se mora izbjegavati. Aluminij se ne smije koristiti u kombinaciji s natrijevim nitratom, zbog velike higroskopnosti natrijevog nitrata, osim ako se aluminij ne obloži voskom ili ako se zaštiti na neki drugi način od vlage. Aluminij je uvelike pridonio ljepoti vatrometa. Koristi se za postizanje blještavih elemenata, poput plamena i iskri, srebrne i bijele boje.

Na slici 4-3. Prikazan je aluminijev prah.



Slika 4-3. Aluminijev prah (Wikipiedia, 2014).

Magnezij (Mg) je veoma reaktivan metal i izvrsno je gorivo u dobrim uvjetima. Talište mu je na 649 °C. Jako reagira u kombinaciji s kiselinama. Amonijeve soli se ne bi trebale upotrebaljavati u kombinaciji s magnezijem, osim ako je metal premazan parafinom ili sličnim materijalom.

Na slici 4-4. prikazane su iskre nastale korištenjem magnezija.



Slika 4-4. Korištenje magnezija (mstworkbooks.co.za, 2015)

Magnalij je kombinacija magnezija i aluminija i sve je popularniji u pirotehnici. Talište mu je 460 °C. Koristi se kod vatrometa kako bi se dobile bijele iskrice i pucketajući efekt.

Željezo (Fe) se koristi za stvaranje atraktivnih zlatnih iskrica. Iglasti oblik fragmenata daje najbolje efekte. Željezna punjenja su prilično nestabilna za skladištenje. Ne bi smjeli biti izloženi vlazi iako su punjenja obložena parafinom radi zaštite.

Titan (Ti) je dosta stabilan u prisutnosti vlage i mnogih kemikalija i proizvodi jarke srebrno bijele iskre i svjetlosne efekte uz pomoć oksidansa (oxidizers). Zbog svoje odlične satabilnosti mogao bi zamijeniti aluminij, magnezij i željezo, no zbog svoje cijene, titan još nije našao široku primjenu.

Sumpor (S) se najduže koristi u pirotehnici. Sumpor je krutina u finom prahu, bez mirisa i svijetložute boje. Ne topi se u vodi, a talište mu je izrazito nisko, 119 °C. Kao gorivo izrazito je slab izvor topline, no zato se koristi kao inicijator, odnosno svojim paljenjem pokreće reakcije drugih, jačih goriva. Prisutnost sumpora, čak i u malim

postotcima, može dramatično utjecati na paljenje i na temperaturu paljenja visoko energetskih smjesa.

Silicij (Si) je sigurna i relativno jeftina tvar koja se koristi za usporavanje reakcije. Ima izrazito visoko talište temperature od 1420 °C. Silicijev dioksid (SiO_2) pomaže pri spriječavanju nastanka elektrostatičkog naboja.

Antimonov trisulfid (Sb_2S_3) je crni prah korišten u industriji vatrometa. Talište mu je temperature oko 548 °C. Kao gorivo, njegova svojstva su slična kao i kod metalnih prahova, ali zapaljenje je puno lakše, te se zbog toga dodaje drugim gorivima kako bi pomogao pri paljenju smjese. Proizvodi bijeli plamen i zamijenjuje sumpor u kombinaciji s kalijevim perkloratom i aluminijem.

Ugljen je organsko gorivo, sa sadržajem ugljika od 30 % do 98 %, pomiješanog s malim količinama sumpornih i dušikovih spojeva. koje se priprema grijanjem drva bez prisutnosti zraka. Hlapljiv produkt se destilira, a ostatak je ugljen. Za potrebe pirotehnike daje se prednost upotrebi drva vrbe i johe. Veće čestice ugljena u pirotehničkim smjesama će proizvesti atraktivne narančaste iskre.

Heksamin ($C_6H_{12}N_4$) je heterociklički spoj, bijeli kristalni prah koji je dobro topiv u vodi. Dobiva se u reakciji amonijaka s formaldehidom. Sublimira na temperaturi 263°C. Kristal gori žutom bojom i koristi se za male vatromete u kombinaciji s magnezijem i litijevim solima.

Natrijev salicilat [C_6H_4(OH)COONa] je bijeli, blistav, ljuskasti kristal, topiv u vodi. Koristi se u kombinaciji s kalijevim perkloratom za dobivanje efekta zviždanja.

Barut se prvi počeo koristit za pirotehnička punjenja te i danas ima izrazito široku primjenu u pirotehnici. Sastoji se od 75 % kalijevog nitrata, 15 % drvenog ugljena i 10 % sumpora. Kalijev nitrat služi kao oksidans, a sumpor osigurava stabilnu reakciju. Barut sporo reagira, no jako je osjetljiv na mehaničke impulse, odnosno na udar i trenje. Također izrazito je osjetljiv na plamen i iskru. Kod rukovanja crnim barutom, velika pažnja pridaje se sigurnosti. Uvjeti u kojima se radi s barutom moraju biti u potpunosti sigurni, što znači da moramo eliminirati izvore topline odnosno iskrenja, trenje, statički elektricitet i slično. Temperatura izgaranja je oko 2400 °C, a brzina izgaranja je oko 340 m/s uz oslobađanje energije od 720 kcal/kg (Wikipedia, 2013).

Na slici 4-5. je prikazan barut raznih granulacija.



Slika 4-5. Barut različitih granulacija (pyrosource.wikia, 2015)

Šećer je također našao svrhu u pirotehnici, kao gorivo koje daje bezbojan plamen. Laktoza ($C_{12}H_{24}O_{12}$) se koristi s kalijevim kloratom u nekim obojanim dimnim smjesama kako bi nastala reakcija niske temperature koja može isparavati organsku boju.

4.3. Aditivi

Aditivi su tvari koje dodajemo u smjesu. To mogu biti tvari koje se dodaju kao vezivne tvari koje služe kako bi se komponente povezale i stvorile homogenu smjesu. Bez veziva materijali bi se razdvojili za vrijeme proizvodnje i skladištenja. Vezivni materijal bi trebao biti neutralan i nehigroskopan, kako bi se izbjegli problemi s vodom. U smjese se dodaju tvari koje tvore zaštitne premaze. Također dodajemo tvari koje stvaraju određene efekte, poput iskri, plamena, boja, zviždanja, buke, dima i mnogi drugi efekti.

Dextrin $(C_6H_{10}O_5)_n$ se često koristi kao vezivo u pirotehničkoj industriji. Dodaje se u malom postotaku na količinu smjese, ne više od 5 %, zbog blage higroskopnosti dextrina.

Škrob $(C_6H_{10}O_5)_n$ je sitni, bijeli ili žućkastobijeli prah koji se sastoji od sitnih zrnaca. Iako je gotovo netopjiv u hladnoj vodi, škrob se rastapa u toploj vodi i tvori otopinu koja se može koristiti kao vezivo. Kukuruzni škrob se nekada stavlja u smjese kako bi se skratila brzina gorenja.

Šelak je prirodna plastomerna smola,crvene boje, koja nastaje ubodom ženke štitne uši u grane različita istočno indijskoga drveća. Iz ozljede curi balzam, koji se, kada se

osuši, struže s grana. Na tržištu se javlja u obliku tankih pločica i listića žute do tamno narančaste boje. U pirotehnici se koristi u obliku praha, tališta oko 75 °C. Koristi se kao gorivo, uglavnom za dobivanje crvene boje.

Na slici 4-6. prikazan je šelak u raznim oblicima.



Slika 4-6. Šelak (karepo, 2015)

Barijev karbonat ($BaCO_3$) koristi se za smanjenje kiselosti neke smjese ili kako bi usporio brzinu sastava.

Laneno ulje se mnogo godina kuhalo te koristilo za oblaganje magnezijevog praha, kako bi se zaštitio od korozije. U posljednje vrijeme laneno ulje se zamijenilo poliesterima ili se uopće ne koriste premazi.

Glina se koristi u industriji vatrometa za zatvaranje krajeva raketa. Bilo koja glina je prikladna, no najčešće se koristi bijela glina. Prije korištenja glina mora biti temeljito osušena i prosijana kako bi se uklonilo kamenje. Glina se utiskuje u cijev i tvori veoma čvrstu masu koja se ne raspada lako.

Naftalen ($C_{10}H_8$) je kondenzirani aromatski ugljikovodik. Dobiva se iz katrana, kamenog ugljena ili rafinerijskih proizvoda. Talište mu je na 81 °C. Gori svijetlim plamenom, pri čemu nastaje velika količina čađe i crnog dima, te se u pirotehnici upravo i koristi za dobivanje crnog dima.

Katran se nekada koristi u formi praha za proizvodnju dima. Također se koristi kao gorivo za dobivanje zelene i crvene boje.

Polivinilni klorid, PVC $(CH_2=CHCl)_n$ je bijeli prah koji se koristi u kombinacijama s magnezijem. Korištenjem dobivamo žutu, zelenu i crvenu boju.

Antracen ($C_{14}H_{10}$) u čistoj formi je fluorescentno plavi kristal kojemu je talište na 218 °C. Netopiv je u vodi. Dobiva se iz ugljene smole. Uglavnom se koristi u kombinaciji s kalijevim perkloratom za proizvodnju crnog dima.

Antimon (Sb) je tamno sivi prah tališta 630 °C. Uglavnom se koristi za dobivanje bijelog plamena u kombinaciji s kalijevim nitratom i sumporom. Također je poznat po stvaranju efekta iskrica, miješanjem baruta, antimona i aluminija.

Arsenov disulfid (As_2S_2) je narančasti prah tališta oko 308 °C. Koristi se za dobivanje bijelog plamena te za stvaranje dima žute boje. Također se pridodaje smjesama kod kojih teže dolazi do zapaljenja.

Borna kiselina (H_3BO_3) je veoma slaba kiselina koja se ponekad koristi u vatrometima kako bi se spriječilo raspadanje smjesa koje sadrže aluminij.

Kalcijev karbonat ($CaCO_3$) je sol karbonatne ili ugljične kiseline, u obliku bijelog praha. Nekada se koristi kao neutralizator za neke smjese i koristi se u izradi raketa. Stvara crveno narančastu boju.

Bakar (Cu) je metal sjajne svijetle crvene do crvenkastosmeđe boje. Temperature tališta 1083 °C. Bakrov prah se koristi za dobivanje plavih boja ili kao pojačivač zelene boje. Bakrov karbonat [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] se kombinira s amonijevim perkloratom za dobivanje plave boje.

Na slici 4-7. Prikazana je uporaba bakra za dobivanje plave boje.



Slika 4-7. Prikaz efekta nastalog uporabom bakra (imgur, 2015)

Natrijev oksalat ($Na_2C_2O_4$) se priprema neutralizacijom oksalne kiseline i tvori bijele kristale topjive u vodi. Talište je oko 250 °C. Dvije su glavne uporabe ove tvari. Prva je za stvaranje žute boje u kombinaciji s kalijevim perkloratom i prikladnim gorivom. Također se koristi za dobivanje žutih iskrica, u kombinaciji s barutom, aluminijem i antimonom.

Stroncijev karbonat ($SrCO_3$) je blijedo ružičast, fini prah. Koristi se u industriji vatrometa za dobivanje crvenog plamena i zvjezdica, ali se nekada primjenjuje kao retardant u nekim smjesama. U tablici 4-1. Prikazane su tvari koje se koriste za pirotehnička punjenja.

Tablica 4-1. Prikaz tvari korištenih za pirotehnička punjenja.

Naziv	**Kemijska formula**	**Namjena**
Alkohol	C_2H_5OH	Katalizator
Aluminij	Al	Gorivo
Amonijev perklorat	NH_4CIO_4	Oksidans
Antimon	Sb	Efekti
Antimonov(III)-sulfid	Sb_2S_3	Gorivo
Antracen	$C_{14}H_{10}$	Efekti
Arsenov disuflid	As_2S_2	Efekti
Arsen trisulfid	As_2S_3	Gorivo
Arsenov sulfid	AsS	Gorivo
Bakar	Cu	Bojilo
Bakrov arsenit	$HasCuO_3$	Bojilo
Bakrov oksid	CuO	Oksidans
Bakrov(II) acetoarsenit (Pariško zelena)	$(CuO)_3As_2O_2Cu(C_2H_3O_2)_2$	Bojilo
Bakrov(II) karbonat	$Cu_2(OH)_2CO_3$	Bojilo
Bakrov(II)-sulfat pentahidrat	$CuSO_4 \times H_2O$	Bojilo
Barijev karbonat	$BaCO_3$	Bojilo
Barijev klorat	$Ba(CIO_3)_2$	Oksidans
Barijev nitrat	$Ba(NO_3)_2$	Bojilo, oksidans
Barijev peroksid	BaO_2	Oksidans
Barut	-	Gorivo
Bor	B	Gorivo

Borna kiselina	H_3BO_3	Katalizator
Cink	Zn	Gorivo
Cinkov oksid	ZNO	Katalizator
Cirkonij	Zr	Gorivo
Dekstrin	$(C_6H_{10}O_5)_n \times H_2O$	Vezivo, gorivo
Fosfor	P	Gorivo
Galna kiselina	$C_7H_6O_5 \times H_2O$	Efekti
Heksaklorobenzen	C_6CI_6	Gorivo
Heksakloroetan	C_2CI_6	Efekti, oksidans
Heksamin	$(CH_2)_6N_4$	Gorivo
Jestivo ulje	$C_{16}H_{26}O_2$	Katalizator
Kalcijev karbonat	$CaCO_3$	Bojilo
Kalijev dikromat	$K_2Cr_2O_7$	Oksidans
Kalijev klorat	$KCIO_3$	Efekti, oksidans
Kalijev nitrat	KNO_3	Oksidans
Kalijev perklorat	$KCIO_4$	Oksidans
Kalijev permanganat	$KMnO_4$	Efekti, oksidans
Kalijev pikrat	$C_6H_2(NO_2)_3OK$	Efekti
Kriolit	Na_3AIF_6	Bojilo
Krom	Cr	Gorivo
Laktoza	$C_{12}H_{24}O_{12}$	Vezivo, gorivo
Magnalij	Mg Al	Gorivo
Magnetit	Fe_3O_4	Oksidans
Magnezij	Mg	Gorivo
Mangan	Mn	Gorivo
Manganov dioksid	MnO_2	Katalizator
Molibdenit	Mo	Gorivo
Naftalen	$C_{10}H_8$	Efekti
Natrijev bikarbonat	Na_2HCO_3	Bojilo
Natrijev karbonat	Na_2CO_3	Bojilo
Natrijev klorid	NaCI	Bojilo
Natrijev nitrat	$NaNO_3$	Bojilo, oksidans
Natrijev oksalat	$Na_2C_2O_4$	Bojilo

Nikal	Ni	Gorivo
Nitroceluloza	$(C_6H_7O_2(NO_2)(OH)_3)n$	Gorivo
Olovov(IV) oksid	Pb_3O_4	Oksidans
Poli(vinil-klorid)	$(CH_2\text{-}CHOH)_{12}$	Vezivo, bojilo
Realgar	AsS	Efekti
Resinox	$C_{48}H_{42}O_7$	Vezivo
Silicij	Si	Gorivo
Stearisnka kiselina	$C_{17}H_{35}COOH$	Katalizator
Stroncijev karbonat	$SrCO_3$	Bojilo
Stroncijev nitrat	$Sr(NO_3)_2$	Bojilo, oksidans
Stroncijev oksalat	$SrC_2O_4.H_2O$	Bojilo
Sumpor	S	Efekti, gorivo
Šelak	$C_{16}H_{24}O_5$	Vezivo
Škrob	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Vezivo
Ugljen	C	Gorivo
Ultramarin	$Na_2S_2\times_3NaAISiO_4$	Bojilo
Vanadij	V	Gorivo
Volfram	W	Gorivo
Željezo	Fe	Gorivo

5. ZAKLJUČAK

U radu su analizirane najčešće komponente eksplozivnih smjesa za pirotehnička punjenja. Opisane su karakteristike tih tvari, te svrha njihova korištenja. Svaka od tih tvari ima svoje karakteristike i efekte, te nosi svoje prednosti, ali i određene opasnosti i njima se mora rukovati s oprezom.

Kako bi se stvorio vatromet, potrebno je stručno i pažljivo birati i kombinirati tvari. Potrebno je iznimno dobro poznavanje svih komponenata, kako bi se mogli ostvariti željeni efekti, a isto tako izbjeći neželjene posljedice.

6. LITERATURA

ALUMINIJEV PRAH, 2014. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_powder

AMONIJEV PERKLORAT, 2015. URL: http://pyrodata.com/chemicals/Ammonium-perchlorate

BARUT RAZLIČITIH GRANULACIJA, 2015. URL: http://pyrosource.wikia.com/wiki/Gunpowder_Grades

CEN, 2009 (a). *Pyrotechnic articles – Fireworks, category 4 – Overview of harmonized standards that will be developed by CEN/TC 212/WG2*.

CEN, 2009 (b). *Pyrotechnic articles – Other pyrotechnic articles, category P1 and P2 – Overview of harmonized standards to be developed by CEN/TC 212/WG5*.

CEN, 2009 (c). *Pyrotechnic articles – Pyrotechnic articles for vehicles – Overview on work program for EN standards to be developed by CEN/TC 212 WG4*.

CEN, 2009 (d). *Pyrotechnic articles – Theatrical pyrotechnic articles, categories T1 and T2 – Overview of harmonized standards that will be developed by CEN/TC 212 WG3*.

Direktiva 2007/23/EC Europskog parlamenta i Vijeća od 23. svibnja 2007. O stavljanju na tržište pirotehničkih sredstava

HRN EN 15947-5: 2010 Pirotehnički proizvodi-Vatrometi Kategorije 1, 2 i 3: Zahtjevi za konstrukciju i svojstva.

KONSTRUKCIJA VATROMETA U PROŠLOSTI, 2013. URL: http://blogs.artinfo.com/artintheair/2013/12/31/art-historys-7-best-fireworks/

KORIŠTENJE MAGNEZIJA, 2015. URL: http://mstworkbooks.co.za/

Kosanke, K. L., Kosanke, B. J., 1995. *The Illustrated Dictionary of Pyrotechnics*, 1775 Blair Road, Whitewater, Journal of Pyrotechnics, Inc.

Lancaster, R., 1992. *Fireworks – Principles and Practice*. 2nd Edition. New York, N. Y.: CHEMICAL PUBLISHING CO., INC.

MIRNOVEC, 2015. URL: http://www.mirnovec.hr/zabavna-pirotehnika/1-razred/ (14.07.2015.)

NARODNE NOVINE, br. 135/2008, 34/2010. Pravilnik o sigurnosnim zahtjevima za pirotehnička sredstva te uvjetima za njihovu podjelu. Narodne novine, d. d. , Zagreb.

NARODNE NOVINE, br. 178/2004, 109/2007, 67/2008, 144/2010. Zakon o eksplozivnim tvarima. Narodne novine, d. d. , Zagreb.

NIKOLAŠEVIĆ, G., 2007. *Zabavna pirotehnika za početnike,* URL: http://www.pirotehnika.blogspot.com/ (26.07.2015.)

PIROTEHNIČKA SREDSTVA RAZREDA III - PETARDA DINAMITKA, 2015. URL: http://www.mirnovec.hr/5-petardi-koje-morate-imati-2/

PIROTEHNIČKA SREDSTVA RAZREDA II - PETARDA TENKOVKA, 2015. URL: http://www.mirnovec.hr/zabavna-pirotehnika/2-razred/petarde/

PIROTEHNIČKO SREDSTVO RAZREDA I - UDARNE BOMBICE 180 MID SNAPPER, 2015. URL: http://www.orion-pirotehnika.com/index.html?page=6

PRIKAZ BARIJEVOG NITRATA, 2015. URL: http://basstechintl.com/products/barium-nitrate/

PRIKAZ EFEKTA NASTALOG UPORABOM BAKRA, 2015. URL: http://imgur.com/gallery/lEHMJ

PROIZVODNJA PETARDI, 2014. URL: http://fireworksden.com/blog/category/chinese-new-year/

PYROUNIVERSE, 2015. URL: http://www.pyrouniverse.com/history.htm (14.07.2015.)

ŠELAK, 2015. URL: http://www.karepo.sk/c47selakrubinbezvosku1kg/produkt/34/9

WIKIPEDIA, 2015. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Fireworks (21.07.2015.)