

**П. А. КОЗУБ, Н. ЇЛМАЗ, С. М. КОЗУБ, Ж. В. ДЕЙНЕКО, С. О. ВАМБОЛЬ**

## **ВИКОРИСТАННЯ ВЕКТОРНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПРИКЛАДІ ЧОРНОГО ПОРОХУ**

В роботі на прикладі чорного пороху продемонстровані можливості векторного підходу для розрахунку стехіометричних коефіцієнтів хімічних рівнянь. Запропоновано підхід для вибору та обмежень проміжних взаємодій між реагентами, та визначення кінцевих продуктів. Показано, що навіть невелика кількість компонентів можуть призводити до великої кількості кінцевих та проміжних продуктів. За допомогою реальних розрахунків показано зв'язок кількості можливих хімічних рівнянь з кількістю реагентів. Запропоновано методику для розрахунку всіх можливих хімічних рівнянь у реакційній системі для довільного співвідношення компонентів, що дозволяє отримати всі можливі хімічні реакції, та методику розрахунків хімічного складу для фіксованого набору реагентів, що дозволяє оцінити набір продуктів можливих хімічних взаємодій для заданого початкового складу.

**Ключові слова:** хімічне рівняння, реакційна система, векторний підхід, балансування, стехіометричні розрахунки

Балансування хімічних реакцій є однією із фундаментальних складових сучасної хімії без чого неможливо проведення будь-яких технологічних розрахунків пов'язаних з хімічними процесами. І хоча цій задачі вже більше 150 років, до сих пір запропоновані методи пошуку не відповідають вимогам наукової та технічної практики. Сучасні методи або занадто прості для розв'язання складних рівнянь, або занадто складні для реалізації на практиці [1, 2].

Принциповою відмінністю векторного підходу для розрахунку матеріального балансу складних хімічних процесів є можливість обчислення повного набору лінійно незалежних реакцій між реагентами та продуктами з будь якою кількістю реагентів та без обмежень на наявність реагентів та реагентів однакового складу [3–5].

Демонстрація можливостей цього підходу може бути проведена для різних реакційних систем, але дуже показовою є реакційна система яка утворюється при горінні димного пороху, який складається з всього трьох компонентів — приблизно 75% калієвої селітри, 15% вугілля, 10% сірки [6].

Такий склад вважається традиційними, але існує багато варіацій чорного пороху які відрізняються співвідношенням компонентів (іноді до 5%), а також наявністю в них додаткових компонентів та речовин [7, 8].

В залежності від виду вуглецевої частини отримують чорний порох (чистий вуглець), бурий порох (з бурого вугілля) або шоколадний порох (з кам'яновугільної смоли). Додавання до пороху водневої складової підвищує потужність пороху, тому він використовується у артилерії.

Теоретично можливо повністю замінити сірку на органічні речовини (наприклад калієва селітра та цукор (75% калійної селітри, 25%...

цукру). Можна також повністю замінити вуглець на іншу карбон вмісну речовину – карбонат калію (55% селітри, 18% сірки і 27% карбонату калію). Для підвищення енергії горіння до димного пороху іноді додають алюміній.

Але в будь якому разі вихідна суміш повинна містити окислювач (нітрат калію), та відновника (сірка, карбон, органічні речовини).

Таким чином, реальна реакційна суміш для димного пороху може мати не три компоненти, а значно більше:

$\text{KNO}_3$  – окисник, є постачальником кисню. Іноді використовується з додаванням інших нітратів –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaNO}_3$ ,  $\text{BaNO}_3$ , які впливають на швидкість горіння.

$\text{C}$  – відновник, утворює вибухові гази. При достатній кількості кисню до  $\text{CO}_2$ , при недостатці до  $\text{CO}$ .

$\text{S}$  – відновник, необхідний для зв'язування калію у вигляді  $\text{K}_2\text{S}$  або при надлишку кисню у вигляді  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{H}_2\text{O}$  – може з'являтися при зберіганні (обводнення) або спеціально додаватися для зменшення швидкості горіння, чи бути частиною інших нітратів.

$\text{C}_n\text{H}_m\text{O}$  – органічні речовини такі як смоли, парафіни, воски, цукор, деревинна пудра можуть додаватися як для модифікації процесу горіння так і для модифікації фізичних властивостей (зменшення злежуваності, гігроскопічності, гранулювання тощо).

$\text{Al}$  – використовується в основному для підвищення температури горіння.

При традиційному складі димного пороху вважається що основними продуктами горіння є всього три речовини:

$\text{CO}_2$  – вуглекислий газ,

$\text{N}_2$  – азот та

$\text{K}_2\text{S}$  – сульфід калію.

Але логічно припустити, що в реальності при різних додаванні сполук, що містять Гідроген (органічні сполуки, нітрат амонію, гідрати нітратів) в результаті хімічних реакцій утворюється вода.

© Козуб П.А., Їлмаз Н, Козуб С.М., Дейнеко Ж.В.  
Вамболь С.О., 2024

В результаті неповного горіння вуглецевих сполук утворюється CO, а при недостатній кількості іонів калію можуть утворюватися карбонати, сульфати та сульфіти.

Це підтверджується експериментальними дослідженнями продуктів горіння димного порошу, але досі майже не існує у вигляді переліку можливих хімічних взаємодій, оскільки їх розрахунки традиційними методами майже неможливі.

#### Визначення реагентів та взаємодій у реакційній системі

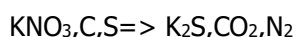
Головною перевагою векторного підходу є те що він дозволяє отримати ВСІ можливі лінійно НЕЗАЛЕЖНІ хімічні рівняння (комбінації реагентів зі сталою кількістю атомів для початкового та кінцевого стану) для системи з будь-якою кількістю реагентів.

Кількість таких рівнянь зростає приблизно в геометричній прогресії від кількості реагентів, що беруть участь у реакції і теоретично може бути оцінена математичними методами, але на практиці їх кількість значно менша за рахунок обмежень хімічного характеру.

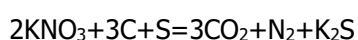
Наприклад, реальна хімічна реакція зазвичай є обмеженою за кількістю реагентів, в продуктах дуже рідко зустрічаються одночасно відновники та окиснювачі, реактанти та продукти не повинні бути з однаковим складом (але це можуть бути ізомери або речовини у різному агрегатному стані).

Саме тому найбільш ефективним методом дослідження складної реакційної системи є поступове збільшення її складності.

Для димного порошу в якості початкової точки доцільно взяти традиційний склад вихідних реагентів, який буде забезпечувати отримання тільки основних продуктів



Такий склад може бути забезпечено тільки при одному співвідношенні вихідних реагентів

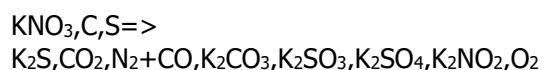


Вкрай важливим для практичного використання димного порошу є кількість газів,

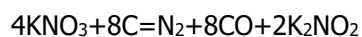
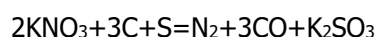
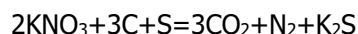
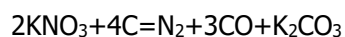
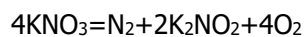
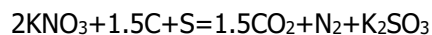
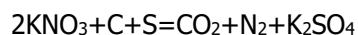
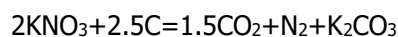
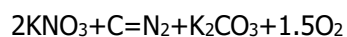
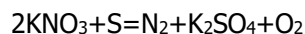
яка утворюється при хімічній взаємодії, яка становить для цього складу вихідної речовини  $\varrho_{\text{VM}}=89.6$  л/моль реакційної суміші або  $\varrho_{\text{V}}=332$  см<sup>3</sup>/г вихідних продуктів.

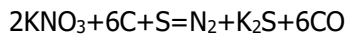
При поганому змішуванні компонентів (велика зернистість, погане перемішування реагентів) можливі реакції за участю лише двох компонентів. Також такі взаємодії можливі при відхиленні співвідношення вихідних реагентів від стехіометричних значень, тому кількість газів згоряння насправді може відрізнятись від розрахункових значень. Це буде визначатись реакціями неповного горіння, а також взаємодії проміжних реагентів з вихідними реагентами (реактантами) та кінцевими реагентами (продуктами).

При недостатці KNO<sub>3</sub> буде неповне окиснення С і може утворюватись CO. При недостатці S буде утворюватись K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При недостатці С будуть утворюватись K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. При недостатці і С і S буде утворюватись NaNO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub>.



Таким чином в результаті горіння порошу стехіометрично можливі принаймні ще 15 хімічних реакцій. Але частину з них можна виключити у зв'язку з фактичною несумісністю продуктів реакції (O<sub>2</sub> та K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, S та O<sub>2</sub>, CO та O<sub>2</sub>, ...), в результаті чого залишаються лише 12 реакцій.



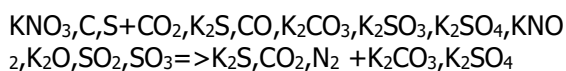


При підвищенні температури проміжні продукти взаємодіють між собою та з вихідними продуктами. При температурі вище 400 °C утворюється нітрит калію ( $\text{KNO}_2$ ). При температурі вище 440 °C утворюється оксид натрію ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

Вище температури 500 °C сульфід калію реагує з киснем утворюючи сульфат ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Вище 900 °C сульфат реагує з C утворюючи сульфід та CO. Вище 600 °C сульфід диспропорціонує на сульфід та сульфат.

Вище температури 300 °C сірка реагує з оксисеном утворюючи  $\text{SO}_2$ . Вище 400 °C діоксид сірки реагує з киснем утворюючи  $\text{SO}_3$ . Вище 400 °C діоксид сірки реагує з вуглецем утворюючи S та  $\text{CO}_2$ .

Для такої складної реакційної системи існує 198 хімічних реакцій, але її можна скоротити, залишивши в якості кінцевих продуктів лише 5 речовин



Додавання органічних речовин призводить до їх розкладання з утворенням водню, води, карбону. При температурі 250 °C органічні речовини розкладаються з виділенням  $\text{H}_2$ .

При температурі 300 °C починають утворюватися ароматичні речовини з загальною брутто-формулою  $(\text{CH})_n$ .

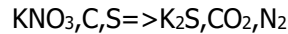
При температурі 400 °C починає утворюватися чистий вуглець C. При 400 °C водень та органічні сполуки реагують з киснем з утворенням  $\text{H}_2\text{O}$ . При наявності в суміші води, як за рахунок розкладання органічних речовин, так і за рахунок її вологості) утворюються оксиди азоту, гідроксид натрію, сірчана кислота.

Вище температури 100 °C нітрит натрію при взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}$  розкладається до  $\text{NO}_2$ , NO та  $\text{K}_2\text{O}$ .  $\text{K}_2\text{O}$  зразу ж реагує з  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  та  $\text{CO}_2$  утворюючи  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при наявності оксидів сірки реагує з ними утворюючи  $\text{K}_2\text{SO}_3$  та  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . У свою чергу  $\text{K}_2\text{SO}_3$  при наявності кисню або  $\text{SO}_3$  переходить у  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Додавання алюмінію та заліза призводить до утворення їх оксидів.

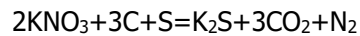
Таким чином реальний процес горіння чорного пороху є значно складнішим ніж одна окрема реакція, що потребує спеціального підходу та методики розрахунків.

#### Розрахунок реакцій для довільного складу компонентів

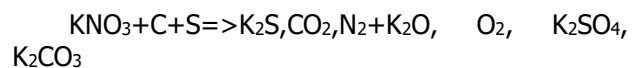
Традиційний рецепт димного пороху складається з трьох реагентів і передбачає утворення трьох основних продуктів



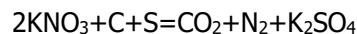
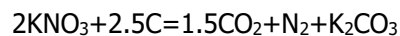
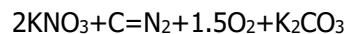
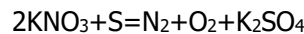
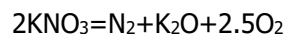
Для такого складу компонентів реакційної суміші може існувати лише одна реакція



Але якщо додати інші можливі продукти, які виникають при відхиленні від цього складу і є термінальними (кінцевими) для максимальних температур, то така система збільшується на ще як мінімум 4 речовини:



В результаті отримуємо 5 додаткових реакцій, які визначають суміші з надлишком відносно традиційного складу окремих компонентів

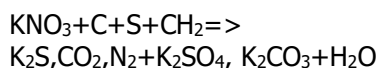


Слід зауважити що це виключний перелік хімічних рівнянь між цими компонентами.

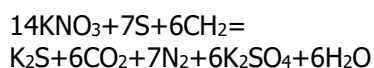
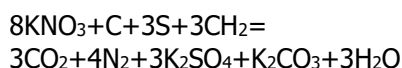
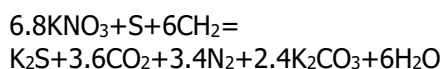
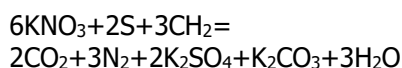
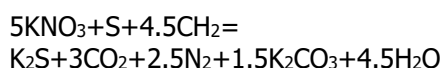
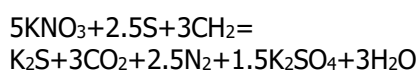
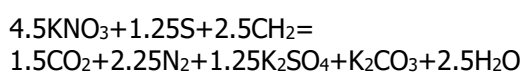
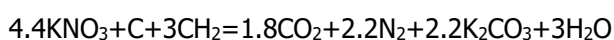
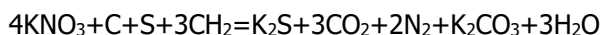
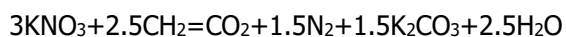
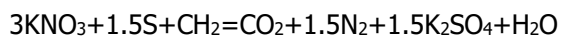
Оскільки оксид калію не може вільно існувати в середовищі з наявністю інших кислотоутворюючих компонентів, то його можна вилучити з розгляду кінцевих продуктів, також як і кисень, який може існувати лише при розкладанні чистого нітрату калію. Таким чином отримуємо лише 3 реакції, які призводять до повної витрати вихідних реагентів. Усі інші співвідношення будуть містити проміжні продукти.

Це не означає, що такі реакції неможливі, або не відбуваються на практиці, але кількість проміжних продуктів повинна зменшуватись у часі на відміну від термінальних продуктів.

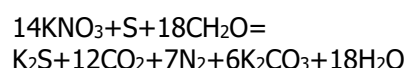
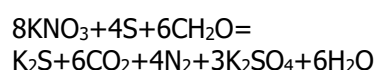
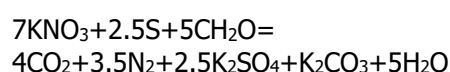
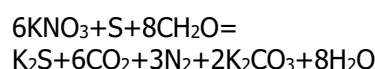
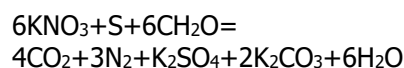
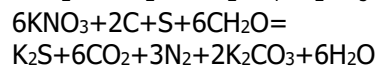
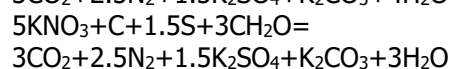
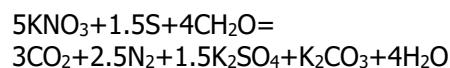
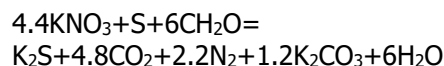
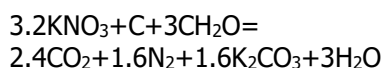
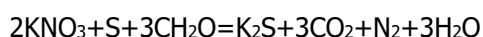
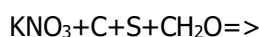
При додаванні до реакційної суміші парафінів, жирів, восків (в реакції як  $\text{CH}_2$ ) з'являється ще один кінцевий продукт  $\text{H}_2\text{O}$ .



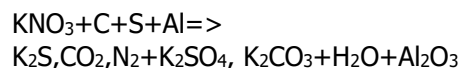
В результаті отримуємо додаткові реакції:



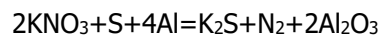
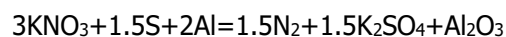
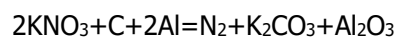
При додаванні до реакційної суміші вуглеводів (загальною формулою  $\text{CH}_2\text{O}$ ) отримуємо подібний набір можливих реакцій але з іншим складом продуктів реакції



Для збільшення потужності чорного пороху іноді додають алюміній, після чого в реакційній суміші утворюється лише один новий продукт  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Оскільки він як і сірка та вуглець є відновником, тому кількість нових реакцій зростає лише на 3



Таким чином, хоча при відхиленні від традиційного складу чорного пороху у кінцевій реакційній суміші можливо утворення великої кількості проміжних продуктів, ввівши обмеження на наявність лише стабільних продуктів можна значно скоротити кількість можливих хімічних взаємодій між реагентами.

Для розрахунку рівнянь з проміжними продуктами достатньо лише додати їх у перелік реактантів та продуктів, але при цьому кількість можливих реакцій зростає до декількох сотень.

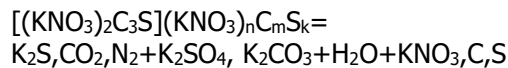
**Розрахунок реакцій для фіксованого складу компонентів**

Наведені розрахунки можуть становити цікавість для теоретичних досліджень, але для практичного використання більш корисними є розрахунки складу реакційної суміші для певного співвідношення між компонентами у вихідній суміші, або, розрахунки співвідношень вихідних компонентів для забезпечення певного складу реакційної суміші.

Принциповим положенням векторного підходу є те що, при фіксованому співвідношенні між реагентами можливо лише кінцева кількість реакцій, які будуть забезпечувати матеріальний баланс між вихідними реагентами та продуктами хімічної взаємодії. Ця кількість є вичерпною і може взагалі не існувати.

Але якщо додати до продуктів взаємодії вихідні продукти, то буде існувати хоча б одне співвідношення між продуктами, яке буде забезпечувати матеріальний баланс хімічного перетворення.

Для цього в якості кінцевих продуктів доцільно записати початкові реагенти, а склад порошу у вигляді складної речовини із сталим складом

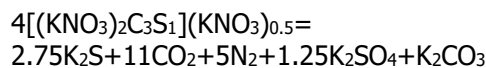


де  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_3\text{S}]$  – класичний склад димного порошу;

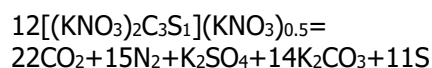
$n, m, k$  – відхилення кількостей окремих компонентів.

Такий підхід дозволяє дослідити вплив надлишків кожного з реагентів на склад продуктів горіння суміші реагентів. Це в свою чергу дозволяє розрахувати об'єми утворених газів для кожної з реакцій в перерахунку на масу початкової реакційної суміші ( $\text{см}^3/\text{г}$ )

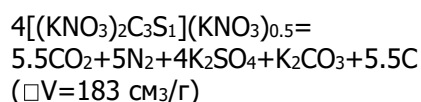
Так при надлишку  $\text{KNO}_3$  у 0.5 моль  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_3\text{S}](\text{KNO}_3)_{0.5}$  можна отримати наступні співвідношення реагентів



$$(\square V = 280 \text{ см}^3/\text{г})$$

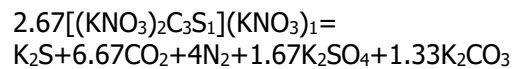


$$(\square V = 215 \text{ см}^3/\text{г})$$

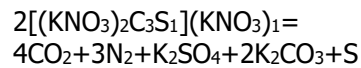


$$(\square V = 183 \text{ см}^3/\text{г})$$

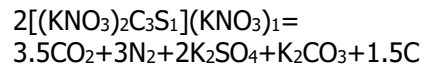
Для надлишку 1 моль



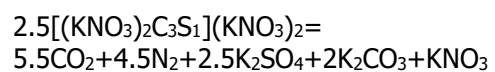
$$(\square V = 241 \text{ см}^3/\text{г})$$



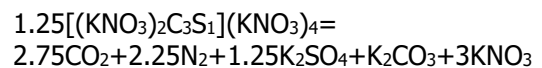
$$(\square V = 211 \text{ см}^3/\text{г})$$



$$(\square V = 196 \text{ см}^3/\text{г})$$



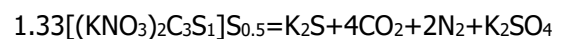
$$(\square V = 190 \text{ см}^3/\text{г})$$



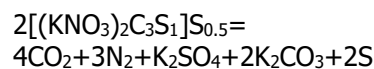
$$(\square V = 133 \text{ см}^3/\text{г})$$

Аналогічні розрахунки можна провести для надлишкових кількостей сірки.

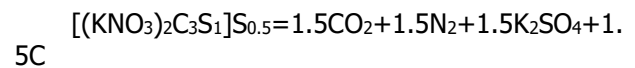
При надлишку сірки у 0.5 моль від традиційного складу існують можливості повного її використання



$$(\square V = 353 \text{ см}^3/\text{г})$$

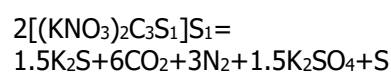


$$(\square V = 282 \text{ см}^3/\text{г})$$



$$(\square V = 188 \text{ см}^3/\text{г})$$

Але при збільшенні її надлишку до 1 моль, стехіометрично можливих реакцій з повним використанням сірки не існує

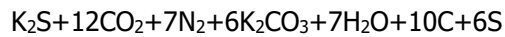


$$(\square V = 334 \text{ см}^3/\text{г})$$

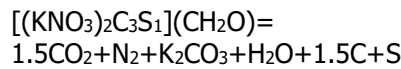


S

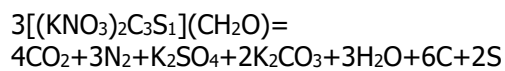
(□V=317 см <sup>3</sup> /г)	(□V=357 см <sup>3</sup> /г)
3S 2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]S <sub>1</sub> =4CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +	4[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>1</sub> = K <sub>2</sub> S+9CO <sub>2</sub> +6N <sub>2</sub> +3K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +5C
(□V=260 см <sup>3</sup> /г)	(□V=298 см <sup>3</sup> /г)
2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]S <sub>1</sub> =3CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +3K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +3C+S	4[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>1</sub> =9CO <sub>2</sub> +6N <sub>2</sub> +6K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +C+4S
(□V=223 см <sup>3</sup> /г)	(□V=298 см <sup>3</sup> /г)
5S 2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]S <sub>2</sub> =4CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +	2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>1</sub> = 3.5CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +2K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +3.5C
(□V=235 см <sup>3</sup> /г)	(□V=258 см <sup>3</sup> /г)
[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]S <sub>2</sub> = 1.5CO <sub>2</sub> +1.5N <sub>2</sub> +1.5K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1.5C+1.5S	Але подальше збільшення надлишку знов зменшує їх
(□V=201 см <sup>3</sup> /г)	2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>2</sub> = 2K <sub>2</sub> S+7.5CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +1.5C
При додаванні надлишкового карбону він також залишається невикористаним, або призводить до появи невикористаної сірки	(□V=417 см <sup>3</sup> /г)
2.67[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>0.5</sub> = 1.67K <sub>2</sub> S+8CO <sub>2</sub> +4N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1.33K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>2</sub> = 2.25CO <sub>2</sub> +1.5N <sub>2</sub> +1.5K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +1.25C+S
(□V=365 см <sup>3</sup> /г)	(□V=286 см <sup>3</sup> /г)
6[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>0.5</sub> = 13CO <sub>2</sub> +9N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +5S	2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ](KNO <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> C <sub>2</sub> = 3.5CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +2K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +5.5C
(□V=298 см <sup>3</sup> /г)	(□V=248 см <sup>3</sup> /г)
2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>0.5</sub> = 3.5CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +2K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +2.5C	При додаванні до традиційного складу вуглеводів (наприклад цукру) бачимо, що його надлишок призводить до не повного витрачання початкових реагентів, але це може бути як карбон, так і сірка, або обидва реагенти разом.
(□V=264 см <sup>3</sup> /г)	[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ](CH <sub>2</sub> O)=K <sub>2</sub> S+3CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+C (□V=394 см <sup>3</sup> /г)
Підвищення надлишку призводить до збільшення можливих хімічних реакцій	4[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ](CH <sub>2</sub> O)= 3K <sub>2</sub> S+10.5CO <sub>2</sub> +4N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +4H <sub>2</sub> O+4.5C+S
8[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>1</sub> = 7K <sub>2</sub> S+28CO <sub>2</sub> +12N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +4K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(□V=365 см <sup>3</sup> /г)
(□V=397 см <sup>3</sup> /г)	3[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ](CH <sub>2</sub> O)= 2K <sub>2</sub> S+7CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +3H <sub>2</sub> O+5C
12[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>1</sub> = 10K <sub>2</sub> S+41CO <sub>2</sub> +18N <sub>2</sub> +2K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +6K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +C	(□V=342 см <sup>3</sup> /г)
(□V=391 см <sup>3</sup> /г)	7[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ](CH <sub>2</sub> O)=
2[(KNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> ]C <sub>1</sub> =K <sub>2</sub> S+6CO <sub>2</sub> +3N <sub>2</sub> +2K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +S	



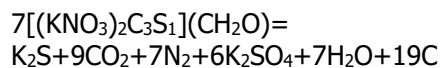
$$(\square V=293 \text{ см}_3/\text{г})$$



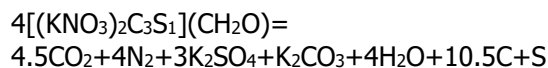
$$(\square V=276 \text{ см}_3/\text{г})$$



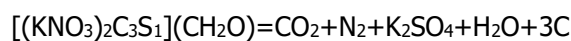
$$(\square V=263 \text{ см}_3/\text{г})$$



$$(\square V=259 \text{ см}_3/\text{г})$$



$$(\square V=246 \text{ см}_3/\text{г})$$



$$(\square V=237 \text{ см}_3/\text{г})$$

Аналіз наведених реакцій вказує на декілька важливих моментів. По-перше кожен із можливих складів вихідних реагентів призводить до декількох хімічних реакцій. По-друге, вони мають різну питому кількість газових продуктів ( $\square V$ ). По-третє ця кількість для більшості реакцій менша ніж кількість для традиційного складу, хоча і існують реакції які призводять до більшої кількості газоподібних продуктів.

Також з аналізу реакцій випливає, що при наявності в продуктах реакції сульфиду калію, кількість газів зростає, а наявність в продуктах реакцій сірки призводить до більшої питомої кількості газів ніж при наявності карбону.

Це в свою чергу означає, що за початковим складом реакційної суміші неможна прогнозувати кінцевий склад продуктів реакції, оскільки вони утворюються одночасно в різних реакціях і їх співвідношення визначається температурою, тиском, часом.

#### Розрахунок реакцій для дробового складу компонентів

Для практичних розрахунків більш зручним є використання початкового складу з дробовими коефіцієнтами, в результаті чого можна розрахувати всі можливі реакції та всі можливі комбінації продуктів для заданого початкового

складу, у припущенні що утворюються лише стабільні продукти реакції.

Кількості реакцій можна швидко розрахувати через ваговий склад порошу та молярні маси реагентів

$$x=2.7*w(\text{KNO}_3)/101$$

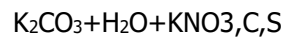
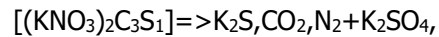
$$y=2.7*w(\text{C})/12$$

$$z=2.7*w(\text{S})/32$$

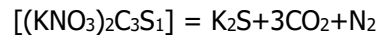
де  $w(X)$  – вагова доля речовини X у суміші, %;

Для класичного рецепту - 75%  $\text{KNO}_3$ , 15% C, 10%S отримуємо  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_3\text{S}_1]$

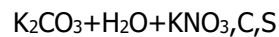
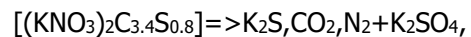
I згідно зі схемою перетворень



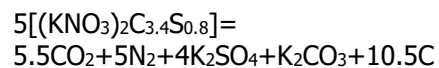
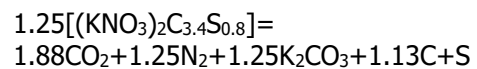
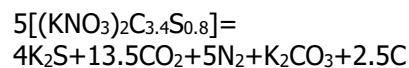
отримуємо всього лише одне можливе хімічне рівняння



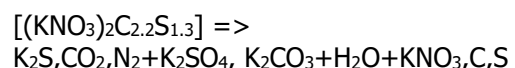
Для традиційного складу 75%  $\text{KNO}_3$ , 15% C, 10%S отримуємо  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_{3.4}\text{S}_{0.8}]$ , що не зовсім відповідає теоретичному співвідношенню компонентів



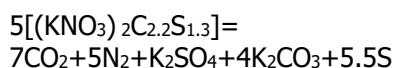
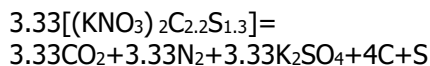
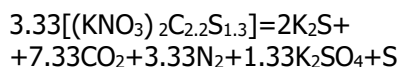
В результаті маємо вже три можливих хімічних рівняння з додатковими продуктами



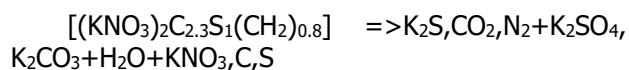
При надлишку сірки в складі порошу 75%  $\text{KNO}_3$ , 10% C, 15%S отримуємо вихідну суміш із складом  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_{2.2}\text{S}_{1.3}]$ , яка ще більше відрізняється від класичного складу



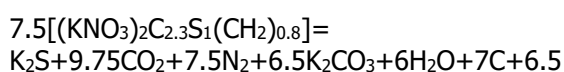
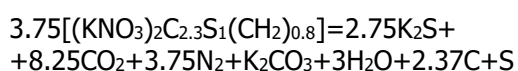
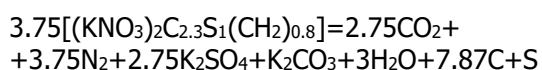
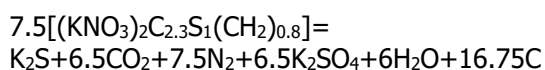
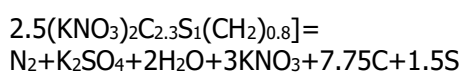
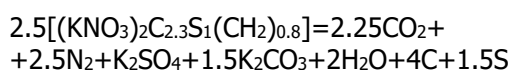
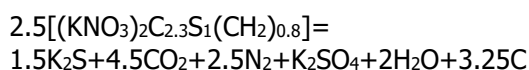
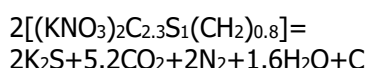
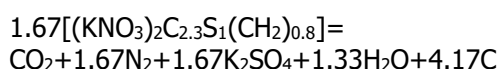
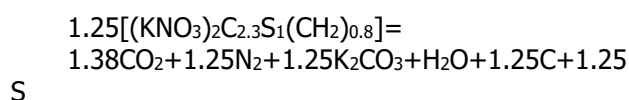
і призводить до наявності також трьох хімічних рівнянь



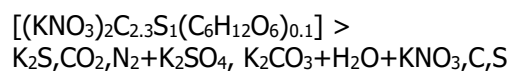
Додавання вуглеводнів (парафін, мастило, жир) додає у систему атоми водню. І для складу 75%  $\text{KNO}_3$ , 10% C, 15% S, 4% парафін маємо хімічний склад  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_{2.3}\text{S}_1(\text{CH}_2)_{0.8}]$ ,



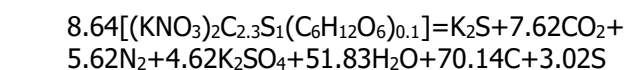
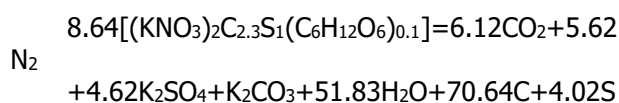
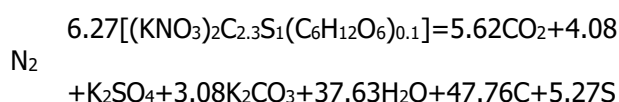
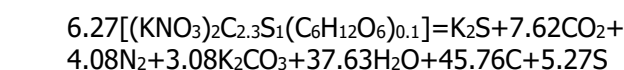
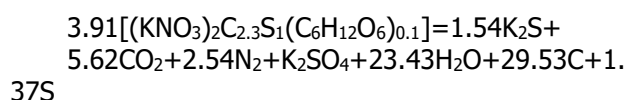
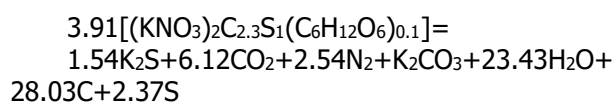
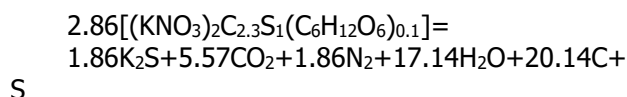
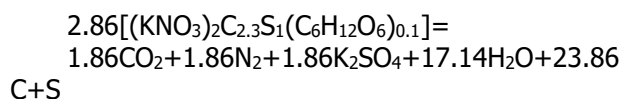
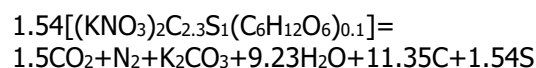
що вказує на можливість протікання значно більшої кількості реакцій



Додавання цукру або целюлози замість парафіну (75%  $\text{KNO}_3$ , 10% C, 15% S, 4% цукор) дає хімічний склад  $[(\text{KNO}_3)_2\text{C}_{2.3}\text{S}_1(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_{0.1}]$

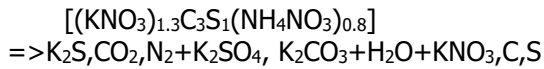


що дає подібний набір хімічних рівнянь, але з дещо іншими коефіцієнтами

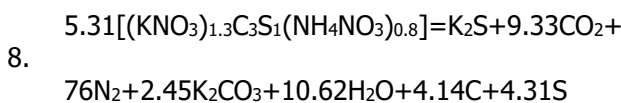
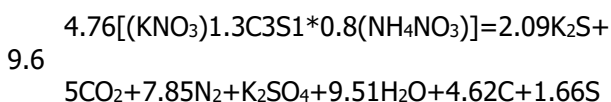
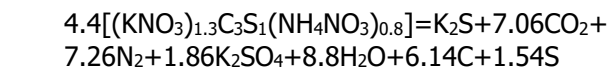
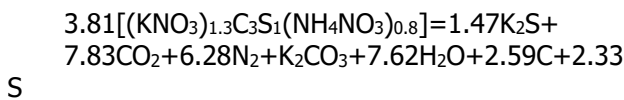
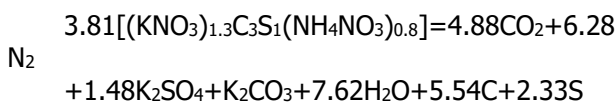
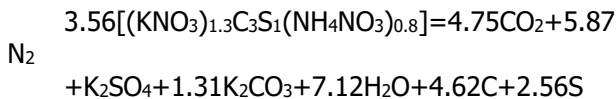
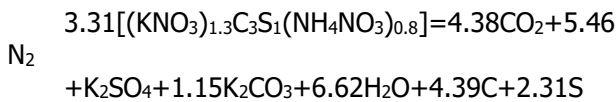
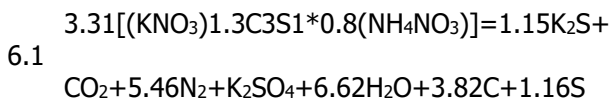
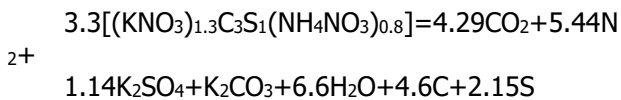
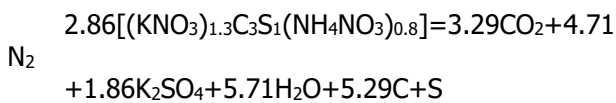
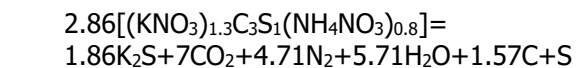
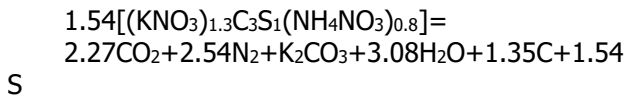


Подібним чином можна розрахувати склад кінцевих продуктів при заміні частини калієвої селітри на амонійну (50%  $\text{KNO}_3$ , 10% C, 15% S, 25%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Для цього співвідношення компонентів склад може бути записаний як  $[(\text{KNO}_3)_{1.3}\text{C}_3\text{S}_1(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0.8}]$ , що відповідає схемі перетворень

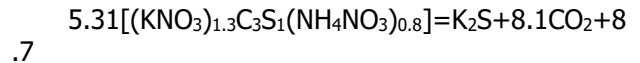




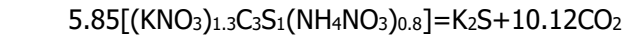
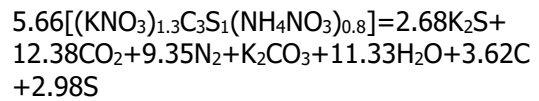
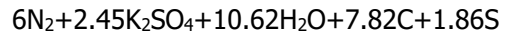
Формальна кількість можливих реакцій в цій системі значно більша (42), але враховуючи обмеження на склад продуктів та кількість реагентів для аналізу хімізму та практичних розрахунків можна обмежитись меншою кількістю



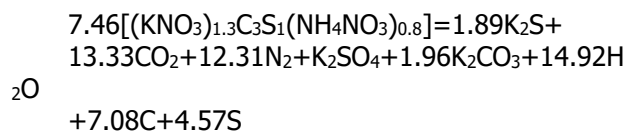
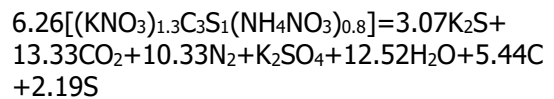
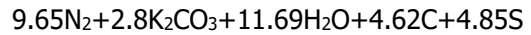
#### Список літератури



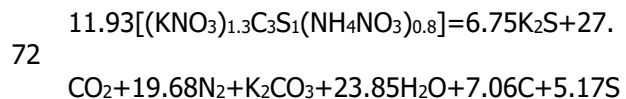
.7



+



20



72

Причому аналіз цієї системи рівнянь вказує на те що всі вони мають залишкові кількості невикористаних вуглецю та сірки, тобто навіть теоретично для цього складу не може бути забезпечено повне згоряння реагентів, тобто такий склад не є оптимальним.

#### Висновки

Таким чином, на основі достатньо простої реакційної системи показано можливість векторного підходу до аналізу хімічних взаємодій.

Показано, що навіть невелика кількість компонентів можуть призводити до великої кількості кінцевих та проміжних продуктів.

За допомогою реальних розрахунків показано зв'язок кількості можливих хімічних рівнянь з кількістю реагентів.

Дана проста але ефективна методика для розрахунку всіх можливих хімічних рівнянь у реакційній системі для довільного співвідношення компонентів, що дозволяє отримати всі можливі хімічні реакції.

Запропонована методика розрахунків хімічного складу для фіксованого набору реагентів, що дозволяє оцінити набір продуктів можливих хімічних взаємодій для заданого початкового складу..

1. M. M. Shaikh, M. Yousaf On mathematical methods to balance equations of chemical

- reactions – a comparison and way forward // Journal of mechanics of continua and mathematical sciences. Vol.-18, No.-01, January (2023) pp 1-20 <https://doi.org/10.26782/jmcms.2023.01.00001>
2. J. Aleksejeva, S. Guseynov To the issue of finding the stoichiometric coefficients in the chemical reactions // society. // Integration. education Proceedings of the International Scientific Conference. Volume II, May 28th-29th, 2021. pp. 19-48 // <https://doi.org/10.17770/sie2021vol2.6457>
  3. Kozub P., Yilmaz N., Deineko Z., Kozub S. USING THE VECTOR APPROACH FOR PROBLEMS OF CHEMICAL STOICHIOMETRY// Science and society: modern trends in a changing world. Proceedings of the 5th International scientific and practical conference. MDPC Publishing. Vienna, Austria. 2024. Pp. 89-97. URL: <https://sci-conf.com.ua/v-mizhnarodna-naukovo-praktich-na-konferentsiya-science-and-society-modern-trends-in-a-changing-world-15-17-04-2024-viden-avstriya-arhiv/>.
  4. Kozub P., Yilmaz N., Kozub S., Lukianova V., Martyniuk M. MATHEMATICAL ASPECTS OF USING THE VECTOR APPROACH FOR BALANCING CHEMICAL REACTIONS// Topical aspects of modern scientific research. Proceedings of the 8th International scientific and practical conference. CPN Publishing Group. Tokyo, Japan. 2024. Pp. 121-129. URL: <https://sci-conf.com.ua/viii-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-topical-aspects-of-modern-scientific-research-18-20-04-2024-tokio-yaponiya-arhiv/>.
  5. P. Kozub, V. Lukianova, S. Kozub Vector approach for modeling, research and optimization of complex chemical systems. Abstracts of international conference of natural sciences and technologies (ICONAT-2021). Turkish Republic of Northern Cyprus. 18-20 AUGUST 2021. P. 28.
  6. Ian von Maltitz Our Present Knowledge of the Chemistry of Black Powder Journal of Pyrotechnics, Issue 14, Winter 2001. pp.27-39
  7. Wise, R. A. Sassé, and H. E. Holmes, Organic Substitutes for Charcoal in "Black Powder" Type Pyrotechnic Formulations, US Army Research and Development Center, Ballistic Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD, USA (1984).
  8. D.B.Dahl, P.F.Lott. Determination of Black and Smokeless Powder Residues in Firearms and Improvised Explosive Devices // Microchemical journal 35, 40-50 (1987)

*Надійшла (received) 19.10.2024*

#### *Відомості про авторів / About the Authors*

**Козуб Павло Анатолійович (Kozub Pavlo)** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний університет радіоелектроніки, м. Харків, Україна; <https://orcid.org/0000-0002-7162-027X>; [pkozub@pkozub.com](mailto:pkozub@pkozub.com)

**Їлмаз Наталія (Yilmaz Nataliia)** – кандидат технічних наук, доцент, Scientist Communication Theory Laboratory School of computer and Communication Sciences EPFL ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0561-4138> [Nataliia.miroshnichenko@epfl.ch](mailto:Nataliia.miroshnichenko@epfl.ch)

**Козуб Світлана Миколаївна (Kozub Svitlana)** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний медичний університет, м. Харків, Україна; <https://orcid.org/0000-0002-7162-027X>; [pkozub@pkozub.com](mailto:pkozub@pkozub.com)

**Дейнеко Жанна Валентинівна (Deineko Zhanna)** – завідувач кафедри, доцент Харківський національний університет радіоелектроніки <https://orcid.org/0000-0003-0175-4181> [zhanna.deineko@nure.ua](mailto:zhanna.deineko@nure.ua)

**Вамболь Сергій Олександрович Vambol Sergij)** – доктор технічних наук, завідувач кафедри, професор Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут» <https://orcid.org/0000-0002-8376-9020> [serhij.vambol@khpi.edu.ua](mailto:serhij.vambol@khpi.edu.ua)

**P. A. KOZUB, N. YILMAZ, S. M. KOZUB, ZH. V. DEINEKO, S. O. VAMBOL**

**USE OF VECTOR APPROACH FOR STUDYING COMPLEX CHEMICAL PROCESSES ON THE EXAMPLE OF BLACK POWDER**

The paper demonstrates the possibilities of a vector approach for calculating stoichiometric coefficients of chemical equations using the example of black powder. An approach is proposed for selecting and limiting intermediate interactions between reactants and determining final products. It is shown that even a small number of components can lead to a large number of final and intermediate products. Using real calculations, the relationship between the number of possible chemical equations and the number of reactants is shown. A method is proposed for calculating all possible chemical equations in a reaction system for an arbitrary ratio of components, which allows obtaining all possible chemical reactions, and a method for calculating the chemical composition for a fixed set of reactants, which allows estimating the set of products of possible chemical interactions for a given initial composition.

**Keywords:** chemical equation, reaction system, vector approach, balancing, stoichiometric calculations