

**В. Ф. Мадякин, С. Ю. Игнатьева
Т. Н. Праздникова**

**ТЕРМО-ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
ПРОСТЕЙШИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

Методические указания



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

ТЕРМО-ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОСТЕЙШИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Методические указания

Казань
Издательство КНИТУ
2018

УДК 662.2(07)
ББК 35.63я7
Т35

*Печатается по решению методической комиссии
инженерного химико-технологического института*

Рецензенты:

*д-р хим. наук, проф. Р. З. Гильманов
канд. техн. наук, доц. А. В. Малыгин*

Составители:

*доц. В. Ф. Мадякин,
ст. науч. сотр. С. Ю. Игнатьева
доц. Т. Н. Праздникова*

Т35

Термо-вакуум-импульсная технология приготовления простейших промышленных взрывчатых веществ : методические указания / сост.: В. Ф. Мадякин, С. Ю. Игнатьева, Т. Н. Праздникова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 76 с.

Рассмотрена аммиачная селитра различных марок как объект сушки, ее сорбционно-структурные, тепловые и физико-механические характеристики. Изложены краткие сведения о различных способах сушки и пропитки жидкими горючими с помощью инновационных импульсных технологий, о деформации и взрывчатом превращении смесевых простейших ПВВ.

Предназначены для студентов специалитета 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», бакалавриата 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» и магистратуры 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Подготовлены на кафедре технологии твердых химических веществ.

**УДК 662.2(07)
ББК 35.63я7**

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПВВ – промышленное взрывчатое вещество,

ВВ – взрывчатое вещество,

ЭНМ – энергонасыщенный материал,

КЭМ – композиционный энергонасыщенный материал,

АС – аммиачная селитра;

ДТ- дизельное топливо;

АС-ДТ – механическая смесь аммиачной селитры с жидким невзрывчатым горючим (дизельное топливо, индустриальное масло);

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ТВИ – термо – вакуум– импульсный;

ТВИС – термо-вакуум-импульсная сушка;

КС – конвективная сушка;

Ф – обогреваемая форма;

КС+ТВИС – режим термо-вакуум-импульсной сушки, состоящий из конвективного нагрева и вакуумирования

Ф+КС+ТВИС 70°C (50°C) – режим термо-вакуум-импульсной сушки, состоящий из конвективного нагрева при $T=70^{\circ}\text{C}$ (50°C) со скоростью подачи теплоносителя 475 л/мин и вакуумирования при давлении 5кПа, в обогреваемой форме $T=70^{\circ}\text{C}$ (50°C),

КС+ТВИС 70°C -Ф – режим термо-вакуум-импульсной сушки, состоящий из конвективного нагрева при 70°C и вакуумирования при давлении 5кПа, без обогрева формы,

ТВИП +ТВИС (5+5) – режим совмещения термо-вакуум-импульсного прососа в течение 5минут с термо-вакуум-импульсным вакуумированием при давлении 5кПа в течение 5минут,

ТВИП +ТВИС (5+1) – режим совмещения термо-вакуум-импульсного прососа в течение 5минут с термо-вакуум-импульсным вакуумированием при давлении 5кПа в течение 1минуты,

ТВИП – термо-вакуум-импульсный просос горячим теплоносителем в течение 5минут;

ЭД – электродетонатор;

ТНТ – тротиловая шашка.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СУШКИ

Процесс удаления жидкости из твердых или пастообразных материалов путем ее испарения в окружающую среду называется сушкой. Сушка с использованием сушильного агента (нагретого газа, воздуха) называется конвективной. Сушильный агент является тепло- и влагоносителем. Свою теплоту он отдает влажному материалу на испарение влаги, а испаряющаяся жидкость (пар) поступает в сушильный агент.

В работах П.А. Ребиндера [1] показано, что для оценки форм связи влаги с материалом необходимо определение величины энергии связи, т.е. работы, совершаемой при отрыве 1 моль воды от вещества постоянного состава с данным влагосодержанием.

По величине и энергии связи различают 4 формы связи воды с дисперсными системами:

1) *Химически связанная вода.*

Влага наиболее прочно удерживается в веществе и может быть удалена из него путем интенсивного теплового воздействия (прокаливания), которое обычно связано с изменением структуры материала. Различают ионную связь влаги с материалом и воду молекулярных соединений типа кристаллогидратов, причем связь последней значительно слабее.

2) *Адсорбционно связанная вода.*

Основное ее количество находится в виде мономолекулярного слоя на поверхности капилляров пористого тела. Адсорбция воды сопровождается выделением тепла. Мономолекулярный слой находится под высоким давлением, обусловленный молекулярным силовым полем, в результате чего плотность жидкости увеличивается. Адсорбционно связанная вода несколько отличается от свободной воды (теплоемкость ее меньше 1, она обладает свойствами упругого твердого тела, не способна растворять электролиты и т.д.).

3) *Капиллярно связанная вода.*

Вода, заключенная в капиллярах, является свободной водой, за исключением тончайшего слоя адсорбционно связанной воды у стенок капилляра.

4) *Осмотически связанная вода.*

Этот вид связи наиболее ярко выражен в разбавленных растворах. Небольшое понижение давления пара раствора указывает на наличие связанной воды.

Кроме этих форм связи влаги с материалом существует свободная механически захваченная влага, удерживаемая в дисперсной системе. Сюда нужно также отнести воду, поглощенную материалом при непосредственном соприкосновении с ней.

Влажные материалы бывают:

1) *капиллярно-пористыми*

Если жидкость связана в материале в основном капиллярными силами, то материал называется капиллярно-пористым (песок, активированный уголь, обожженная глина и т.д.). Такие вещества после удаления влаги часто становятся хрупкими неэластичными, впитывают любую смачивающую жидкость.

2) *коллоидными*

При обладании осмотической формы связи влаги с материалом его называют коллоидным (желатин, мучное тесто и т.д.). такие тела при удалении жидкости значительно изменяют свои размеры.

3) *капиллярно-пористыми коллоидными*

Капиллярно пористые коллоидные тела обладают свойствами коллоидных и капиллярных тел (древесина и др.).

1.1. Статика процесса сушки

Определить условия, при которых влажный материал может сохнуть или поглощать влагу из окружающей среды, а также установить до какой конечной влажности может высохнуть материал помогает построение опытным путем кривых равновесной влажности материала в зависимости от параметров окружающей среды воздуха, показанных на рис. 1.



Рис. 1. Кривые равновесной влажности в зависимости от изменения температуры окружающей среды, где $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$

Если влажность материала выше гигроскопической точки A , т.е. он находится во влажном состоянии, когда давление водяного пара над поверхностью материала p_m и в воздухе насыщены ($p_m = p_n$), а температура материала равна температуре мокрого термометра ($\theta = t_{m.t.}$). В этом случае сушка осуществляется при любых параметрах окружающей среды. Если влажность материала ниже гигроскопической точки A , т.е. он находится в гигроскопическом состоянии, то водяные пары над его поверхностью ненасыщены ($p_m < p_n$), а температура материала выше температуры мокрого термометра, но ниже температуры окружающей среды ($t_{m.t.} < \theta < t_b$). Тогда сушка зависит от параметров окружающей среды и протекает до равновесной влажности. При равновесной влажности температура материала равна температуре окружающей среды ($\theta = t_b$) или теплоносителя. Если влажность материала ниже равновесной, то сушка невозможна, и наоборот, наблюдается увлажнение материала, т.е. сорбция влаги из воздуха [2].

1.2. Кривая сушки

Если подвергнуть материал воздействию нагретого воздуха (газа), то с поверхности материала влага начнет испаряться. Внутри материала влага будет продвигаться к поверхности испарения. Общее влагосодержание материала начнет уменьшаться пропорционально времени сушки. Графическую зависимость изменения влагосодержания материала во времени сушки принято называть кривой сушки (рис. 2).

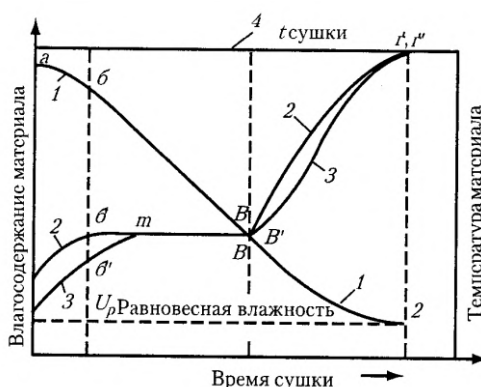


Рис. 2. Кривые убыли влаги и изменение температуры материала при постоянном режиме сушки:

1 – кривая сушки, 2 – температура поверхности материала,
3 – температура центральных слоев материала, 4 – температура
сушки (теплоносителя)

В начальный период сушки (кривая 1 от точки а до точки б) уменьшение влагосодержания идет медленно, кривая сушки на этом участке обращена выпуклостью вверх. В этот небольшой промежуток времени температура материала увеличивается (кривые 2 и 3). Этот период носит название периода прогрева материала. Кривая 2 отражает температуру поверхности, а кривая 3 – температуру центральных слоев материала. После периода прогрева материала влагосодержание его начинает уменьшаться по линейному закону до точки В (кривая 1).

Кривая сушки на участке бВ имеет вид прямой, уменьшение влагосодержания в единицу времени будет величиной постоянной. Температура поверхности материала в этом интервале остается постоянной и равна температуре мокрого термометра. Температура в центральных слоях материала продолжает повышаться и достигает температуры мокрого термометра позже (кривая 3, точка m). С этого периода до точки m перепад температур между температурой теплоносителя и температурой материала до точки В будет постоянным, и все тепло, которое передается от теплоносителя к материалу, затрачивается на испарение влаги. Этот период носит название периода постоянной скорости сушки.

Начиная с точки В, прямолинейный участок кривой сушки переходит в криволинейный, количество отбираемой влаги в единицу времени уменьшается. С этого же момента начинает повышаться температура материала, причем температура центральных областей материала отстает от температуры поверхности. Внутри материала, так же как и в период прогрева, возникает температурный градиент, который уменьшается по мере приближения к равновесной влажности материала с теплоносителем. Материал в точке t'' приобретает температуру теплоносителя, и кривые 2 и 3 достигают температуры сушки (кривая 4). Этот период носит название периода падающей скорости сушки. Влагосодержание материала, которое соответствует переходу от периода постоянной скорости сушки к периоду падающей скорости сушки, называется критическим $U_{кр}$ [3].

1.3. Кривая скорости сушки

Кривые сушки недостаточно полно характеризуют динамику сушильного процесса. Поэтому для более качественного анализа динамики процесса строят кривые скорости сушки, которые отражают

графическую зависимость между скоростью сушки и влагосодержанием материала. Кривую скорости сушки получают методом графического дифференцирования кривой сушки. Для этого кривая сушки разбивается на ряд участков, в точках деления к ней проводятся касательные и вычисляется тангенс угла наклона касательной к кривой сушки для каждого участка. Такая кривая скорости сушки приведена на рис. 3.

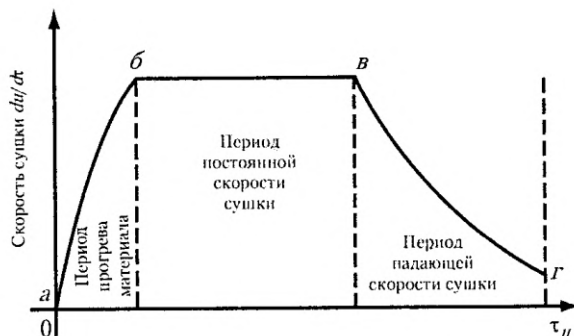


Рис. 3. Изменение скорости сушки в зависимости от времени

Чаще кривые скорости сушки изображают в зависимости от влагосодержания материала (рис. 4).

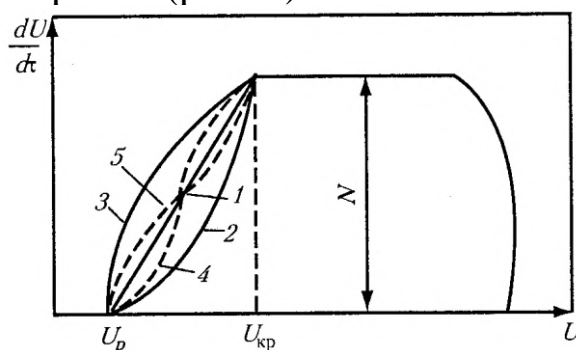


Рис. 4. Кривая скорости сушки

В первую очередь из материала удаляется три вида влаги, связанной физико-механически:

- а) капиллярная влага в микропорах (радиус капилляров $d > 10^{-5}$ см),
- б) стыковая влага,
- в) капиллярная влага в микропорах (радиус капилляров $d < 10^{-5}$ см).

Затем последовательно удаляют два вида физико-химической влаги, образованные полимолекулярной адсорбцией и мономолекулярной адсорбцией.

Осмотически связанная влага, являющаяся физико-химически связанной влагой, но имеющая очень слабую связь с материалом, удаляется в начале процесса сушки вместе с капиллярной влагой, закрепленной в макропорах материала.

В первом периоде сушки скорость сушки постоянная, поэтому на графике она имеет вид прямой. Кривая скорости сушки во 2 периоде (рис. 4, от $U_{кр}$ до U_p) может отличаться от прямой 1. По А.В.Лыкову [4] кривая 1 (рис. 4) относится к тонкодисперсным материалам. Кривая 2, обращенная выпуклостью к оси ординат, получается при сушке коллоидных тел, содержащих адсорбционную и осмотически поглощенную влагу. Кривая 3, обращенная выпуклостью к оси абсцисс, характерна для пористых керамических тел, содержащих капиллярную влагу. Эти три кривые не имеют точек перегиба.

Кривые 4 и 5 имеют точки перегиба, определяющие вторую критическую влажность. Перегиб кривой 4 указывает на углубление поверхности испарения вглубь материала. Кривая 5 верхней своей частью характеризует испарение капиллярной влаги, в нижней части после точки перегиба происходит удаление адсорбционно-связанной влаги. Наиболее часто встречаются кривые скорости сушки 2, 3, 5.

1.4. Движущие силы процесса сушки

Процесс влагоудаления можно разделить на две составляющие. Внешний влагообмен, при котором испаряется влага с поверхности материала, и внутренний влагоперенос с перемещением влаги или пара внутри материала. Отклонение системы от состояния равновесия определяет движущую силу процесса. И чем больше движущая сила, тем больше скорость сушки. При приближении системы к состоянию равновесия движущая сила и скорость процесса падают, и в итоге становятся равны нулю при достижении равновесия системы.

Согласно [5] движущую силу процесса сушки можно выразить в общем виде по уравнению 1:

$$\Delta P = |P' - P|, \quad (1)$$

P' – параметры агента сушки (давление p_1 , температура T_1 , энтальпия I_1 , концентрация C_1) на поверхности высушиваемого материала,

P – параметры сушильного агента (давление p , температура T , энтальпия I , концентрация C) в потоке.

По Сажину [6] плотность потока \vec{j} перемещения пара или влаги может быть описана общим уравнением 2 вида:

$$\vec{j} = -\lambda_{\Pi} \cdot \text{grad}\Pi = -\lambda_{\Pi} \cdot \nabla \Pi, \quad (2)$$

где λ_{Π} – коэффициент пропорциональности, $\nabla \Pi$ – градиент потенциала перемещения.

Знак «минус» указывает на то, что плотность потока пара или влаги направлена от большего к меньшему значению параметра, т.е. противоположно направлению самого градиента, который показывает скорость роста какого-либо параметра.

Внешний влагообмен совпадает с первым периодом постоянной скорости сушки, когда влага испаряется с поверхности материала точно так же, как и с открытой поверхности воды. В этом случае влажность материала намного больше гигроскопической влажности ($w_m \gg w_g$), давление пара жидкости над материалом равно давлению насыщенного пара свободной жидкости ($p_{\Pi} = p_{\Pi\text{нп}}$), температура материала постоянна и равна температуре мокрого термометра ($T_m = \text{const}$, $T_m = T_{\text{мокр т}}$). В I периоде сушки, когда ($w_m \gg w_g$), при изотермических условиях, когда ($T_m = T_{\text{мокр т}}$) сушка осуществляется по линейному закону 3:

$$\vec{j}_{\Pi} = -\lambda_p \cdot \nabla P_{\Pi} \quad (3)$$

за счет диффузии пара в результате разности давлений ∇P_{Π} на поверхности АС и давления в сушильной камере. Этот закон легко преобразуется в закон Фика по уравнению 4:

$$\vec{j}_{\Pi} = -\lambda_c \cdot \nabla C_{\Pi}, \quad (4)$$

где λ_c – коэффициент диффузии пара, а поток пара и сам процесс влагоудаления обеспечивается разностью концентраций пара ∇C_{Π} между поверхностью высушиваемого материала и агентом сушки.

При неизотермических условиях уравнение Фика несколько измениться и примет вид уравнения 5:

$$\vec{j}_{\Pi} = -\lambda_p \cdot \nabla P_{\Pi} - \lambda_T \cdot \nabla T, \quad (5)$$

и сушка и диффузия пара будут зависеть от перепада давления ∇P_{Π} и температуры ∇T .

Внутренний влагоперенос пара или связанной влаги появляется во II периоде сушки. Во втором периоде падающей скорости сушки наблюдается снижение влажности материала w_m ниже гигроскопической w_g , т.е. ($w_m \leq w_g$), давление паров жидкости над поверхностью снижается, а температура материала T_m повышается и в

итоге совпадает с температурой теплоносителя ($T_m = T_{\text{теп-ля}}$). Интенсивность сушки падает.

Реальные капилляры в процессе сушки могут видоизменяться: растягиваться или сжиматься. Для капилляров с постоянной геометрией стенок в капиллярно-пористом влажном теле удаление капиллярно-связанной влаги определяется законом 6:

$$j_{\text{вл}} = -\lambda_u \cdot \nabla U - \lambda'_T \cdot \nabla T, \quad (6)$$

Движение влаги в твердом теле обусловлено разностью влагосодержания ∇U и температурой ∇T между поверхностными и центральными слоями высушиваемого материала. Градиент влагосодержания, приводящий к миграции потока влаги от большего к меньшему значению влагосодержания, называется влагопроводностью (или диффузией влаги). А движение потока влаги под действием температурного градиента в сторону от большей к меньшей температуре носит название термовлагопроводности (или термодиффузией влаги) [7]. Скорость сушки определяется движущими силами процесса и обратно пропорциональна их сопротивлениям. Сопротивление процессу переноса массы R_p , жидкости R_u и тепла R_t под действием соответствующего градиента давления, влагосодержания или температуры. Сопротивления R_p , R_u , R_t зависят от природы влажного материала и условий сушки.

Таким образом, интенсивность сушки обуславливается не только величиной движущих сил процесса, но и в зависимости от способа сушки направлением возникающих градиентов влагосодержания и температуры, которые могут или совпадать или быть противоположно направленными. И образованные этими градиентами потоки влаги могут усиливать скорость сушки в случае совпадения направления градиентов влагосодержания и температуры или тормозить процесс при противоположно направленных этих градиентах.

1.5. Обзор существующих способов сушки материалов

Энергонасыщенные материалы сушатся, в основном, конвективным в различных гидродинамических режимах пребывания вещества и кондуктивным способами, с применением вакуума и в их различной комбинации. Влагоудаление рассматриваемой аммиачной селитры по существующим технологиям на предприятиях

осуществляется, как правило, конвективной сушкой горячим воздухом.

Несмотря на водонепроницаемую упаковку, влажность АС, применяемой в качестве окислителя для ПВВ, может достигать в процессе ее хранения и транспортировки 2,5%, а иногда и 3–5%, вместо требуемой влажности 0,3%. Поэтому сушка является операцией подготовки твердых дисперсных компонентов в технологии изготовления сыпучих ПВВ. Сушка АС может осуществляться в различных конвективных сушилках (барабанных, ленточных, многоярусных ленточных, шнековых и др.). На предприятиях зачастую применяют барабанные сушилки непрерывного действия. Влажный материал входит во вращающийся барабан и постепенно перемещается к разгрузочному отверстию. Горячий воздух $T=100-120^{\circ}\text{C}$ движется по длине 5-8 м вращающегося барабана диаметром 1,2 м с насадками, благодаря чему АС перемешивается и находится во взвешенном состоянии, и на выходе он имеет температуру $45-60^{\circ}\text{C}$. Температура АС в центральной части аппарата не более $80-100^{\circ}\text{C}$, а на выходе она составляет $60-70^{\circ}\text{C}$. Производительность барабанной сушилки 1,0–1,5 т/ч. Среднее время сушки нитрата аммония до влажности 0,2–0,5% равно 25-40 минут [8].

Конвективная сушка длительна и для достижения более или менее однородной влажности требует постоянного перемешивания высушиваемого материала. При конвективном подводе тепла температура вещества в центре ниже, чем на поверхности. В результате, поток влаги за счет термовлагопроводности оказывает тормозящее действие и длительность процесса сушки увеличивается [6].

Большей производительностью обладает трубчатая сушилка, которая состоит из вращающегося пучка обогреваемых труб внутри корпуса с компонентом для ПВВ. Нагретым или без подогрева воздухом удаляются насыщенные пары влаги. Особенностью кондуктивной сушки является то, что температурный градиент направлен вверх, способствуя интенсификации массообмена. Но максимальная влажность внутри вещества смещена к поверхности и в центре материала ее меньше. Поэтому поток влаги, движущийся за счет градиента влажности, направлен вглубь вещества и тем самым замедляет процесс сушки [6].

Зачастую сушка является самой длительной и энергоемкой операцией, поэтому возникает необходимость рассмотрения

различных путей интенсификации данного процесса. Наряду с повышением температуры, давления, на интенсивность технологических процессов оказывают влияние физические методы воздействия: токи высокой частоты (ТВЧ), сверхвысокочастотное излучение (СВЧ), крайне высокие частоты (КВЧ), инфракрасное (ИК) - облучение, пульсация, вибрация, вакуум и т.д., которые ускоряют внешний и внутренний тепло- и массообмен. Ускорение тем или иным способом внешнего тепло- и массообмена повышает диффузионные процессы, интенсифицирует внутренний тепло- и массообмен.

Высокотемпературная конвективная сушка (более 100°C) позволяет увеличить интенсивность процесса и протекает за меньшее время, но качество высушенного продукта может быть снижено, так как после удаления свободной влаги материал начинает перегреваться. Такая сушка практически не применима для пожаро- и взрывоопасных веществ.

Для увеличения скорости сушки существуют конвективные сушилки с пневматическим перемещением материала, работающие по принципу сушки материала в кипящем слое или во взвешенном состоянии. Недостатком таких сушилок является необходимость сушки достаточно однородных частиц, имеет место неравномерность влажности материала после сушки, остается опасность локальных перегревов, длительность процесса.

Применяя токи высокой частоты, авторы Н.А. Першаков [9] и А.И. Фомин [10] установили, что повышение температуры внутри материала на $1,5^{\circ}\text{C}$, по сравнению с температурой теплоносителя, способно интенсифицировать сушку в 2,5 раза по сравнению с обычной конвективной сушкой. Основными достоинствами сушки токами высокой частоты (ТВЧ) является одновременный и равномерный нагрев по всему объему однородного материала, независимость нагрева от теплопроводности вещества, устанавливается положительный перепад температур и влажности, температурное и влажностное поле совпадают по направлению и тем самым интенсифицируют процесс сушки. Однако ТВЧ-сушкой невозможно обеспечить равномерность нагрева неоднородного материала и та часть вещества, которая имеет больший фактор потерь $\epsilon \tan \alpha$, нагреется больше, кроме того, наличие воздушного зазора также может приводить к искрению, перегреву, воспламенению и порче материала. При сушке материалов с высокой влажностью

экономически не выгодно использовать скоростной способ высокочастотного нагрева до 100°C и выше для испарения влаги во всем объеме материала, т.к. расходуется дорогая высокочастотная энергия. Поэтому в этом случае рациональнее использовать нагрев ниже 100°C внутри материала и ускоряющее действие термовлагопроводности при испарении с поверхности вследствие перемещения влаги из центральных слоев к наружным [11].

СВЧ-сушилки (сушилки с сверхвысокочастотным излучением) [12] наряду с серией преимуществ: способностью СВЧ-поля проникать на значительную глубину, что позволяет сушить достаточно толстые заготовки, независимость времени нагрева до заданной температуры от объема и формы изделия, высокой скоростью сушки за счет образования тепла во всем объеме материала имеют существенные недостатки. Основными недостатками СВЧ-сушилок является дороговизна магнетронных генераторов и малый срок их работы, сложность установки, трудность контроля температуры и влажности среды и высушиваемого материала, частые случаи возгорания материала изнутри, необходимость соблюдения жестких требований техники безопасности, большие потери при преобразовании электроэнергии в СВЧ (40–50 %), сушка только диэлектрических материалов, высокая пожароопасность из-за случайного попадания металлических частиц, окарины в высушиваемый продукт.

Совмещение конвективной сушки с ИК-излучением (инфракрасным излучением) позволяет создать конвективные сушилки с радиационным нагревом [13]. В результате при конвективной сушке повышается мощность теплового потока и существенно увеличивается скорость испарения воды.

В отличие от высокотемпературных конвективных сушилок конвективные сушилки с радиационным нагревом сокращают длительность сушки, снижают степень нагрева высушиваемого продукта, повышают производительность аппаратов. Однако затраты энергии у конвейерных сушилок с радиационным (ИК) нагревом по сравнению с высокотемпературными конвективными сушилками выше, но из-за повышенной производительности они успешно внедряются в различных регионах России и странах СНГ.

Нашли свое применение и вакуумные сушилки, в которых положен принцип снижения температуры кипения жидкости в вакууме, причем, с увеличением глубины вакуума процесс сушки

интенсифицируется в большей степени, что ускоряет процесс сушки. Отрицательными сторонами низкотемпературных вакуумных сушилок ($55-95^{\circ}\text{C}$) остается малая производительность, а высокотемпературная вакуумная сушка ($100-140^{\circ}\text{C}$) интенсифицирует влагоудаления приблизительно лишь на 30 % и при длительном воздействии на материал это может привести к снижению качества высушенного продукта.

Сублимационный метод удаления влаги в вакууме из предварительно замороженного продукта позволяет высушивать материал при малых температурах с сохранением должного качества. Однако он длителен, энергоемок, усложнен аппаратным оформлением процесса и требует дорогого оборудования, что приводит к высокой стоимости сублимированных материалов.

Многочисленные исследования по интенсификации влагоудаления для низкотемпературой сушки материала ($55-95^{\circ}\text{C}$) под воздействием ТВЧ, СВЧ, ИК, УЗ (ультразвук) длительные, неэффективны по качеству сухих продуктов и энергозатратам.

Желание устранить многие недостатки конвективной сушки, тормозящие факторы и стремление интенсифицировать процесс привело ряд авторов к рассмотрению циклических режимов сушки. Любовицким П.В. [14] был предложен циклический способ сушки древесины с чередованием нагрева и охлаждения между собой. Разность температур между циклами составляет $10-15^{\circ}\text{C}$. С помощью циклового прогрева потоки влаги или пара, обусловленные градиентами температуры и влагосодержания, будут направлены в одном направлении, что позволяет улучшить качество высушиваемого материала за счет отсутствия критических напряжений и сократить длительность сушки. Еще в 60-х годах прошлого века для интенсификации и усовершенствования процесса сушки авторами [15] была предложена сушка «со сбросом давления», основанная на резком молярном переносе пара в веществе за счет нагрева влажного материала под давлением до $25-30$ атм с последующим его сбросом. Нагрев ведется как во время подъема давления так и после его сброса. Материал продувается горячим воздухом. В высоковлажном веществе вода вскипает и механически выжимается. При увеличении давления увеличивается температура кипения воды (при $p = 25$ атм, $T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 222,9^{\circ}\text{C}$), следовательно требуются большие энергетические и экономические затраты. Кроме того, таким способом нельзя сушить взрыво- и пожароопасные материалы.

Следующим этапом усовершенствования процесса сушки стали «импульсные технологии», они предполагают последовательное чередование нагрева и вакуумирования. Различают вакуумно-конвективный (теплоноситель – нагретый воздух) и вакуум-осциллирующий (теплоноситель – перегретый пар) способы. Применение перегретого пара способствует лучшему прогреву материала. Зарубежным автором О. Кришером [16] рассматривается периодическая сушка в вакууме. Им было отмечено, что таким способом сушки можно достичь большей равномерности распределения влаги по материалу, в результате внутренние напряжения незначительны, что сводит к минимуму процесс его коробления и образования трещин. Установка состоит из камеры, в которую помещается влажный образец, соединенной с водоструйным насосом для создания вакуума, и термостата. Были сформулированы основные условия эффективной периодической сушки древесины в вакууме: сброс вакуума должен быть наиболее быстрым для лучшей диффузии пара на поверхности вещества, конвективный нагрев не должен переходить в конвективное подсушивание и вакуумирование должно быть без подвода тепла, иначе возможно образование внутренних напряжений и трещин.

Отечественными авторами также рассматриваются «импульсные» технологии. В частности А.И. Расевым описывается вакуумная сушка с прерывистым нагревом пиломатериалов в воздушной среде. В качестве тепловой линии выступает система из вентилятора и калорифера, а вакуум обеспечивает вакуум-насос. Влажная древесина загружается в сушильную камеру и осуществляется чередование циклов «нагрев-вакуумирование» до достижения необходимого уровня влажности.

Абрамовым Я.К. и другими разработан и освоен в промышленном исполнении принципиально новый способ интенсификации внешнего и внутреннего тепло- и массообмена в различных материалах при их обработке. Этот способ основан на термо-вакуум-импульсном (ТВИ) воздействии на материал, заключающийся в попеременном чередовании циклов нагрева и вакуумирования с резким сбросом вакуума с помощью импульса за 0,1 с, что позволяет обеспечить интенсификацию различных технологических процессов.

Главной причиной интенсификации ТВИ-сушки по сравнению с конвективной является увеличение значений движущих сил процесса

сушки (разность давлений Δp , разность температур ΔT , разность влагосодержаний ΔW) за малое время цикла, в котором при большем отклонении от равновесия наблюдается высокая скорость процесса. Увеличение температуры с 50 до 110⁰С уменьшает длительность сушки за счет снижения вязкости воды и увеличения интенсивности ее испарения. При конвективной сушке увеличение температуры до 110⁰С интенсифицирует процесс, но все равно время сушки велико. Испарение влаги при конвективной сушке происходит с поверхности влажного материала и градиент температуры, возникающий в материале, направлен внутрь от его поверхности и тем самым тормозит перемещение влаги и пара. Отрицательный температурный градиент снижает общий поток влаги и водяных паров от центра к поверхностным слоям. В случае ТВИ-сушки снижение давления в камере приводит к тому, что внутри всего объема высушиваемого вещества образуется избыточное давление, в результате чего создается положительный градиент избыточного давления, совпадающий по направлению с градиентом влажности и тем самым способствующий увеличению интенсивности сушки. При ТВИ-воздействии на материал происходит перевод процесса влагоудаления с поверхностного в объемный с расширением газов и паров и кипением жидкости во всем объеме. Импульсное вакуумирование увеличивает скорость вакуумирования, тем большее давление возникает внутри материала, которое способствует миграции влаги к поверхности без изменения агрегатного состояния воды. Температурный градиент $\Delta T = (T_{\text{среды}} - T_{\text{материала}})$ при ТВИ-воздействии на материал в отличие от условий при атмосферном давлении или непрерывном вакуумировании можно увеличивать во много раз за счет изменения температуры, глубины вакуума и свойств вещества.

По критерию «стоимость–эффективность» ТВИ-технологии относятся к энергосберегающим и взрыво- и пожаробезопасным технологиям.

1.6. Аммиачная селитра как объект сушки

Исследуя аммиачную селитру (АС) различных марок в качестве объекта сушки, необходимо рассмотреть структуру материала, влияния на нее добавок и способа получения, механизма взаимодействия с влагой, а также теплофизические и массообменные показатели.

1.6.1. Структурно-сорбционные характеристики аммиачной селитры

Структура гранул АС формируется в результате кристаллизации в грануляционных башнях диаметром 16 м и высотой 30–35 м при разбрызгивании капелек безводного расплава соли навстречу охлаждающему потоку воздуха. Охлаждение способствует сжатию вещества. В результате первоначальная корочка растрескивается, а затем по каналам и трещинам проходит дальнейшая кристаллизация капли. Полученная таким образом прилловая структура гранул АС показана на рис. 5 и представляет собой пористую скорлупу с четко различимыми внутренними полостями.

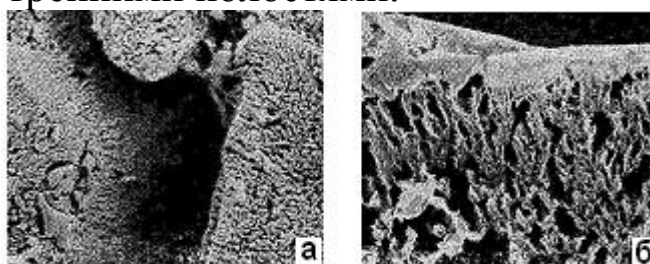


Рис. 5. Электронные микрофотографии гранул аммиачной селитры: а) поверхность (увеличение $\times 1500$), б) скол (увеличение $\times 4400$)

Электронно-микроскопический анализ [17] показал, что чистая АС имеет пористую структуру с трещинами на поверхности гранул 5–25 мкм, пространство которых заполнено кристаллическими образованиями, имеющими, вероятно, вторичную природу, т.к. при охлаждении в процессе кристаллизации гранул происходит сжатие частиц и возникает в них напряженное состояние, которое может приводить к снижению прочности, иногда в 1,5–2 раза. Для релаксации данных напряжений АС должна иметь некоторую остаточную влажность $W_0 = 0,3\text{--}0,35\%$ при комнатной температуре. Аммиачная селитра марок А и Б с сульфатно-фосфатной добавкой имеет более плотную и гладкую поверхность гранул с диаметром трещин до 1–5 мм без рекристаллизационных новообразований в силу дисперсного упрочнения.

Определение сорбционно-структурных характеристик, а именно: эффективного радиуса пор, объема пор, кривых распределения объема пор по радиусам, позволяет оценить диффузионное сопротивление структуры материала движению влаги или пара в процессе сушки. Цеханской Ю.В. и другими были

исследованы сорбционно-структурные характеристики гранулированной АС с влажностью 0,2 % (по Фишеру) методом ртутной порометрии с применением давления от 0,029 до 245,16 МПа и с возможностью измерения радиусов пор в пределах $(3,5 \cdot 10^5 - 25 \text{ \AA})$. Ими построены интегральная кривая (рис. 6) и дифференциальная кривая (рис. 7) распределения объема пор по их радиусам.

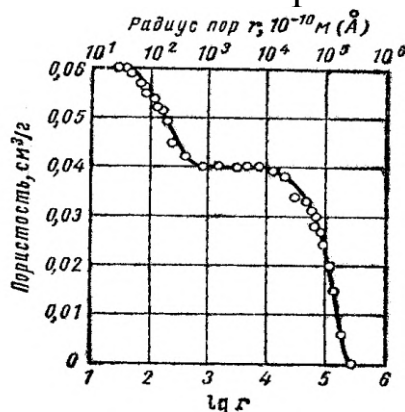


Рис. 6. Интегральная кривая распределения пор по радиусам для гранулированной аммиачной селитры

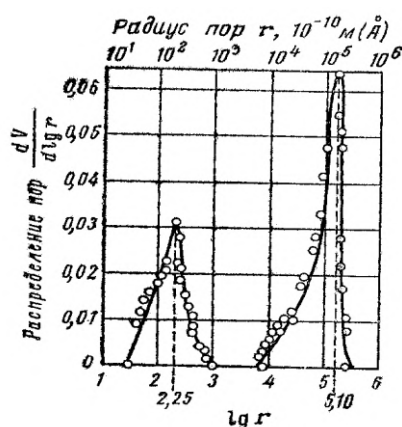


Рис. 7. Дифференциальная кривая распределения пор по радиусам для гранулированной аммиачной селитры

Из рис. 6 и 7 следует, что гранулированная АС имеет значение эффективных радиусов пор $(3 \cdot 10^5 \div 7 \cdot 10^3 \text{ \AA})$, что указывает на наличие макропор, а значение эффективных радиусов пор менее 10^3 \AA на наличие переходных пор. Поры с радиусом $(10^3 \div 7 \cdot 10^3 \text{ \AA})$ отсутствуют. Абсциссы максимумов дифференциальной кривой распределения пор по радиусам соответствуют радиусам наиболее встречающихся пор $10^{2,25} = 177,8 \text{ \AA}$ и $10^{5,1} = 125892,5 \text{ \AA}$. Критический радиус пор, соответствующий наименьшему радиусу на дифференциальной кривой распределения, равен примерно $10^{1,5} = 31,6 \text{ \AA}$. Испарение влаги в процессе сушки из пор с критическим радиусом позволяет достичь

требуемой влажности АС. Размер радиуса микропор равен 25 \AA и менее. В рассматриваемых исследованиях их не обнаружено, однако значение наименьшего радиуса пор АС и верхнего предела значения радиуса микропор находятся недалеко друг от друга. Казакова Е.А. указывает на то, что объем макропор соответствует объему усадочной раковины гранул, а радиус макропор 10^5 \AA – радиусу канала, образованного при кристаллизации, через который ртуть вдавливается вглубь гранулы АС.

Не лишним отметить, что у метода ртутной порометрии есть ограничения в применении больших давлений 350 МПа для тонкопористых материалов с радиусом пор только до 20 \AA . Дальнейшее увеличение давления для исследования микропористой структуры может привести к разрушению образца. Таким образом, для чистой АС общая пористость равна $9,3\%$, большая часть из которых составляют макропоры $6,2\%$, а меньшую – переходные поры $3,1\%$. С введением добавок против слеживаемости соотношение меняется и переходных пор становится больше, чем макропор. Для пористой АС марки П количество пор увеличивается в $1,5\text{--}2$ раза и макропоры занимают до $75\text{--}90\%$.

С помощью адсорбционного метода, основанного на построении кривых сорбции-десорбции, можно определить внутрипористую структуру материала. Однако АС отличается высокой гигроскопичностью, которая является одной из причин ее слеживаемости. Если относительная влажность воздуха будет превышать значение гигроскопической точки АС при данной температуре и давлении, то соль начнет поглощать воду из окружающей среды, и при влажности в несколько процентов верхний слой расплывется и потеряет кристаллическую структуру.

В монографии Пестова гигроскопичность солей объясняется диффузионным механизмом проникновения воды в слой материала. Гегузин, сравнивая полученные им коэффициенты поверхностной и объемной диффузии, пришел к выводу, что гигроскопическое увлажнение, в основном, определяется поверхностной диффузией или поверхностным растеканием. На I этапе наблюдается сорбция паров воды мелких капилляров и пор, образование менисков с сжимающим действием капиллярных сил поверхностного слоя гранулы первого слоя при влажности вещества $W = W_{\text{кр}}$. Это приводит к блокированию диффузионного газового потока. На II этапе

происходит многослойная сорбция 75–450 адсорбированных слоев воды или образование подвижных жидких слоев насыщенного раствора, растекающихся по поверхности удобрения. Влажность заполненных слоев постоянна и не изменяется, и равна $W_{кр}$. При влажности $W > W_{кр}$ дальнейшее проникновение влаги вглубь материала будет определяться движением жидкой фазы. Водно-солевые комплексы (ВСК) – т.е. ионы солей, находящихся во взаимосвязи с молекулами воды, способны размывать поры, тем самым увеличивая их диаметр. Это приводит к удалению менисков, ликвидации сжимающего эффекта структуры и восстановлению диффузионного потока газовой фазы. Потому сушка влажной АС предполагает трансформацию слабых жидкофазных контактов с малой прочностью сцепления между частицами в грануле или порошке в более прочные фазовые контакты с образованием новых кристаллов при испарении воды [17].

Большое влияние на процесс гигроскопичности оказывают различные структурные дефекты поверхности. Они являются активными центрами сорбции воды, что повышает гигроскопичность соли. Введение добавок тормозит движение дислокаций. Это характерно для солей и удобрений также как и для металлов и сплавов. И если затормозить дисперсными включениями движение дислокаций и не дать им выйти на поверхность, то количество центров диффузии влаги станет меньше. В результате увеличивается плотность и прочность гранул, снижается гигроскопичность и слеживаемость.

В книге Мадякина Ф.П. [18] показано, что поглощение влаги движется от поверхности к центру, вглубь материала. При этом влага поглощается небольшим слоем соли и ее количество зависит от толщины материала.

Толщина слоя АС, мм	10	20	25	50
Массовая доля влаги, %	9,3	5,16	3,22	1,39

На поверхности АС способно удержаться не более 3–5 % влаги, сорбированной из воздуха, в дальнейшем она начинает проникать внутрь материала.

Гигроскопичность зависит от влажности и температуры окружающего воздуха и характеризуется скоростью поглощения влаги.

Температура воздуха, °С	–15	–10	10	15	20	25	30	40	50
Гигроскопическая точка АС, %	100	92	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

С ростом температуры гигроскопическая точка АС понижается, а скорость увлажнения быстро возрастает. Так, с увеличением температуры от 25 до 40°С при одинаковой относительной влажности воздуха (85 %) скорость увлажнения соли возрастает в 3,5–4 раза [19].

В работе [23] исследовалась зависимость введения неорганических добавок на гигроскопичность и на изменение пористости АС. Начальная влажность всех образцов 0,2–0,3 % (по Фишеру). Результаты этих экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение структуры пор и гигроскопичности аммиачной селитры с вводом неорганических добавок

Добавки	Общая пористость, см ³ /г	Переходные поры		Макропоры		Скорость поглощения паров воды, % / мин
		Объем, см ³ /г	% от общей пористости	Объем, см ³ /г	% от общей пористости	
Без добавок	0,060	0,020	33,4	0,040	66,6	0,069
0,3% (NH ₄) ₂ SO ₄	0,052	0,044	84,6	0,008	15,4	0,062
0,18% (NH ₄) ₂ SO ₄ +0,3% Р ₂ О ₅	0,047	0,040	84,8	0,007	15,2	0,069
1,2% Mg(NO ₃) ₂ (0,33% MgO)	0,040	0,025	62,7	0,015	37,3	0,16
2% бентонита	0,063	0,048	76,2	0,015	23,8	0,134

Применение неорганических добавок приводит к снижению общей пористости АС и перераспределению между объемами макропор и переходных пор в пользу последних. Добавки с более высокой Тпл (сульфаты и фосфаты аммония) обрывают рост дислокаций, вдоль которых осуществляется рост кристаллов их расплавов. В результате кристаллы становятся мельче и прочнее. Поэтому дислокационное упрочнение характерно как для

металлических сплавов так и для кристаллических солевых систем. Введение сульфатной и сульфатно-фосфатной добавок практически не меняют гигроскопичность АС. Магнезиальная добавка резко увеличивает скорость поглощения влаги в 2,3 раза. Добавление бентонита привело к увеличению гигроскопичности за счет его большой удельной поверхности. Помимо нитратов магния снижать гигроскопическую точку могут нитраты кальция и калия, фуксин и др. Согласно Горсту и ряду других авторов [20] водоустойчивая селитра марки ЖВ, содержащая массовую долю жирных кислот и парафина в соотношении 1:1 от 0,3 до 0,4 % и массовую долю гидрофобных добавок железа 0,06–0,09 % (по ГОСТ 14702-69), менее гигроскопична и менее слеживается, чем чистая АС. В промышленном сорте ЖВ нет добавок против слеживания (доломитовой, сульфатно-фосфатной), и ввод столь минимального количества жирных кислот и парафина необходимо лишь для создания гидрофобной сетки, т.к. они флегматизируют приготовленные из данного окислителя промышленные взрывчатые вещества (ПВВ). Однако водоустойчивые аммониты, где в качестве окислителя используется АС марки ЖВ, также гигроскопичны как и обычные. Отличие заключается лишь в механизме проникновения влаги, когда капельки воды остаются на поверхности водоустойчивого аммонита, что замедляет их продвижение вглубь заряда, и в целом внутри такой аммонит остается сухой.

Все соли, имеющие такую же или большую, чем у АС растворимость в воде, способны увеличивать ее гигроскопичность [18]. Все промышленные взрывчатые вещества (ПВВ) на основе нитрата аммония, если его частицы не имеют полностью влагонепроницаемую оболочку, обладают такой же гигроскопичностью, что и АС. Введение в предохранительные ПВВ солей NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др. существенно увеличивает их гигроскопичность [19].

Таким образом, добавки неорганических растворимых солей в аммиачную селитру не способны улучшить ее гигроскопические свойства. Для достижения этой цели необходимо использовать гидрофобные покрытия. Однако водоотталкивающие вещества, такие как стеариновая кислота и ее нерастворимые в воде соли (стеарат кальция) и эфиры, асфальтит, некоторые сорта сажи, смесь петралатума, смолы и парафин способны обеспечивать водоустойчивость АС только в течение нескольких часов при

атмосферном давлении. Но они малоэффективны для снижения увлажняемости [21].

Благодаря кривым сушки или десорбции можно определить вид влажного материала относительно коллоидно-физических свойств, форму связи влаги с материалом. В работе [23] были построены кривые скорости сушки в изотермических условиях при температурах 25, 35, 45, 55⁰С гранулированной АС с влажностью 0,5 и 1 % (по Фишеру), представленные на рис.8.

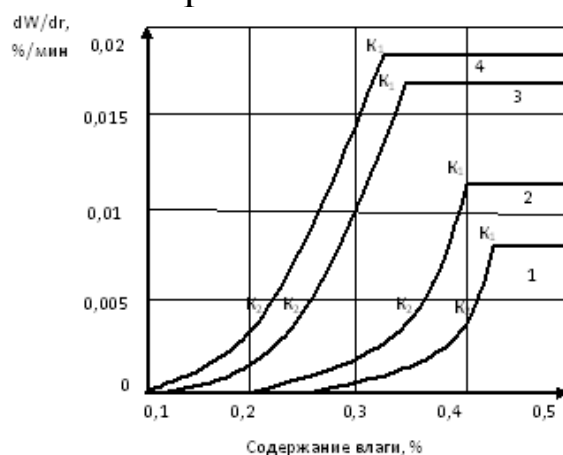


Рис. 8. Кривые скорости сушки АС с 0,5% влаги при температурах 25, 35, 45, 55⁰С (соответственно 1, 2, 3, 4)

Особенностью сушки АС является то, что влага в порах растворяет ее и по мере испарения воды и пара меняется структура пор. Наличие пленки насыщенного раствора на поверхности влажной соли во время сушки приводит к снижению потока пара и влаги от поверхности высушиваемого материала к теплоносителю [6], что несколько замедляет процесс сушки, т.к. согласно закону Рауля давление пара над насыщенным раствором всегда меньше, чем давление насыщенного пара над чистой водой при одинаковой температуре. Эти факторы определяют механизм сушки АС. С увеличением температуры скорость сушки увеличивается, значения критического влагосодержания K_1 и K_2 понижаются и значение равновесной влажности падает. Из рис. 8 следует, что кривая скорости сушки разделена на 3 участка. I участок сушки определяется разностью давлений паров воды над насыщенным раствором поверхности АС и агентом сушки. Критическая точка K_1 является влагосодержанием, при котором происходит переход из первого участка во второй и испарение связанной влаги из пор. Участок $K_1 - K_2$ соответствует испарению влаги из макропор, а участок от K_2 до

равновесной влажности – соответствует испарению влаги и пара из переходных пор. С точки зрения коллоидно-физических свойств гранулы аммиачной селитры различных марок, полученные кристаллизацией безводного расплава, являются капиллярно-пористым телом [22]. Связь влаги с таким материалом является физико-механической. Основная масса влаги свободная и имеет такие же свойства, что и вода. Хотя в случае с АС на ее поверхности при взаимодействии воды и соли образуется водный раствор и его свойства несколько отличны от воды. Слой влаги у стенок тела является адсорбционным. Свойства связанной влаги отличаются от свойств свободной. Связанная влага обладает повышенной плотностью, свойствами упругого твердого тела, неспособностью к растворению электролитов и других растворимых веществ, не замерзает даже при температуре $T = -78^{\circ}\text{C}$ и т.д. Наиболее прочно связан с материалом мономолекулярный слой связанной влаги. Последующие полимолекулярные слои соединены менее прочно и их свойства все больше приближаются к свойствам обычной воды [4].

Интересно рассмотрение влияния полиморфизма АС на испарение влаги в процессе сушки. С этой целью в работе проводились исследования сушки АС с влажностью 0,9 % при неизотермических условиях методом термогравиметрии. На дериватограмме, изображенной на рис. 9, строятся интегральная кривая (ТГ), дифференциальная кривая (ДТГ), характеризующая скорость испарения, и кривая ДТА.

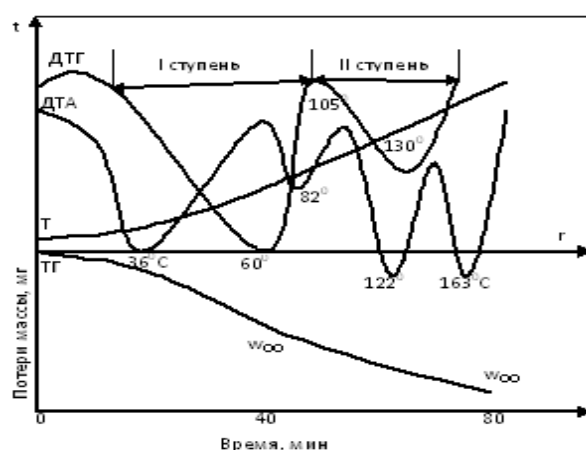


Рис. 9. Дериватограмма гранулированного нитрата аммония с 0,9 % влажностью

Совмещение кривых ДТА и ДТГ показало, что увеличение скорости испарения совпадает с полиморфными переходами IV→III и II→I, которые протекают с увеличением удельного объема (рис. 10), в силу это увеличивается поверхность испарения. Падение скорости испарения на кривой ДТГ совпадает с переходом III → II на кривой ДТА, в результате которого удельный объем уменьшается и снижается поверхность испарения. Разделение кривой ДТГ на ступени указывает на то, что на первой ступени удаляется свободная влага, а на второй ступени – связанная.

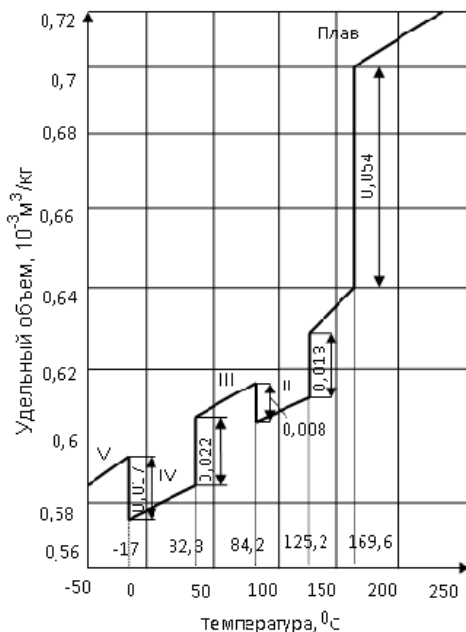


Рис. 10. Изменение удельного объема АС от температуры

Действие неорганических добавок на распределение влаги в гранулах АС представлено в табл. 2.

Таблица 2

Изменение степени распределения влаги в порах АС с вводом неорганических добавок

Добавки	Влагосодержание (по ТГ), %	I ступень, % от общей влаги	II ступень, % от общей влаги
Без добавки	0,68	68	32
(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,3%)	0,68	41	59
Mg(NO ₃) ₂ (0,35% MgO)	0,62	40	60
Фосфатно-сульфатная (0,18% (NH ₄) ₂ SO ₄ +0,3% P ₂ O ₅)	0,7	53	47

Неорганические добавки способствуют снижению количества макропор в отличие от чистой АС. В гранулах АС с добавками снижается содержание свободной влаги, что способствует меньшей слеживаемости в процессе хранения, и увеличивается количество связанной влаги.

1.6.2. Тепловые характеристики аммиачной селитры

К тепловым характеристикам материала относятся его теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость.

Способность АС проводить тепло от более нагретых участков к менее нагретым очень низкая и в среднем теплопроводность для кристаллической АС равна 0,4Вт/(м•К). А при насыпной плотности 680–760кг/м³ в диапазоне температур от 0 до 100⁰С коэффициент теплопроводности АС составляет всего 0,238 Вт/(м•К) [18]. Для сравнения у меди коэффициент теплопроводности равен 401 Вт/(м•К). Теплопроводность материала зависит от плотности, влажности, температуры и вида структуры. С увеличением плотности и влажности коэффициент теплопроводности увеличивается, но в целом он остается невысоким. С ростом температуры коэффициент теплопроводности кристаллической АС снижается и данные исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость изменения теплопроводности кристаллической АС от температуры

Температура, °С	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м*К)	Температура, °С	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м*К)	Температура, °С	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м*К)	Температура, °С	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м*К)
0	0,4220	45	0,4160	90	0,4070	135	0,3930
5	0,4215	50	0,4150	95	0,4055	140	0,3915
1	0,4205	55	0,4140	100	0,4040	145	0,3895
15	0,4200	60	0,4135	105	0,4025	150	0,3875
20	0,4195	65	0,4125	110	0,4015	155	0,3860
25	0,4190	70	0,4115	115	0,4000	160	0,3840
30	0,4180	75	0,4105	120	0,3980	165	0,3825

35	0,4170	80	0,4095	125	0,3965	170,5	0,2640
40	0,4165	85	0,4085	130	0,3950		

Слой АС можно рассматривать как сложную многофазную систему, состоящую из твердой фазы- кристаллы или гранулы АС, жидкой фазы-воды с $\lambda=0,6 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{С)}$ при 20°С и газообразной фазы – воздух и паровоздушная смесь с $\lambda=0,026 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{С)}$ при $T=20^\circ\text{С}$. Коэффициент теплопроводности таких материалов представляет собой некоторую условную величину, тепло в которых передается всеми тремя способами – теплопроводностью, конвекцией и излучением. В этом случае, наибольшее действие на увеличение теплопроводности системы оказывает наличие влаги, особенно это значимо для пористой структуры, и чем больше пористость, тем ниже теплопроводность материала.

Температуропроводность АС характеризуется скоростью изменения температуры (нагрева или охлаждения) вещества. Коэффициент температуропроводности АС мал и составляет в среднем $a(\text{АС})=1,22 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Он в тысячи раз ниже, чем для материалов хорошо проводящих тепло, например, для меди $a(\text{Cu})=1,11 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$. Это означает, что АС обладает большой тепловой инерцией и, следовательно, нагретая или охлажденная масса АС может сохранять некоторое время тепло или холод. Из-за низких тепло- и температуропроводности АС в процессе сушки или хранения медленно нагревается и медленно остывает.

Теплоемкость АС зависит от влажности и температуры. Теплоемкость воды равна $c(\text{H}_2\text{O})=4,16 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{С)}$, а коэффициент теплоемкости АС при комнатной температуре равен $c(\text{АС})=1,67 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{С)}$. Поэтому чем выше влажность АС, тем больше энергии необходимо затратить, чтобы нагреть такой материал.

Для сравнения теплоемкость меди равна $c(\text{Cu})=0,385 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$. Это означает, что температура металла поднимается или понижается легко, в отличии от АС. Материалы с более высокой теплоемкостью нагреваются и охлаждаются медленнее.

Полиморфизм кристаллической АС оказывает влияние на изменение теплоемкости. И в области существования каждой фазы она растет с увеличением температуры (рис. 11).

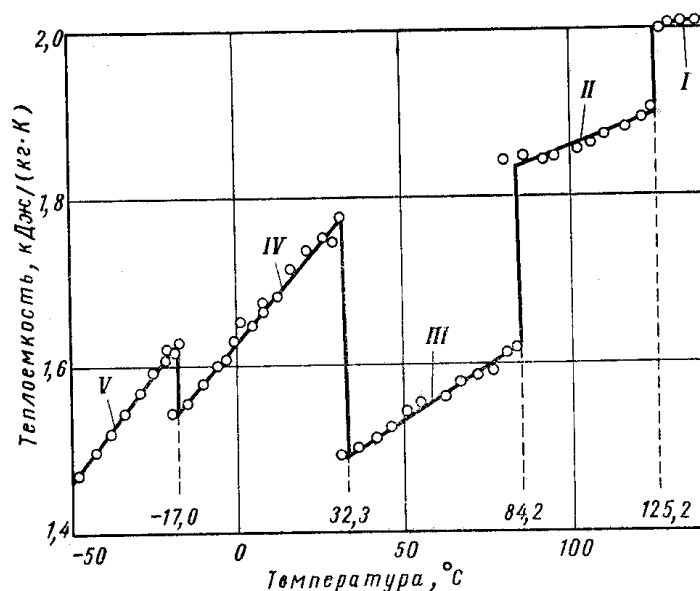


Рис. 11. Зависимость изменения теплоемкости АС от ее полиморфизма

В табл. 4 приведен расчет теплоемкости АС для каждого полиморфного перехода в зависимости от температуры.

Таблица 4

Зависимость теплоемкости АС от температуры

Фаза АС	Область существования, °C	Расчет c_p , кДж/(кг·°C)
V	(-50) – (-17)	$c_p = 1,722 + 5,453 \cdot 10^{-3}t$
IV	(-17) – 32,3	$c_p = 1,625 + 4,714 \cdot 10^{-3}t$
III	32,3 – 84,2	$c_p = 1,414 + 2,424 \cdot 10^{-3}t$
II	84,2 – 125,2	$c_p = 1,724 + 1,290 \cdot 10^{-3}t$
I	125,2 – 140,0	$c_p = 1,803 + 1,523 \cdot 10^{-3}t$

1.6.3 Влияние влаги и неорганических добавок на полиморфизм аммиачной селитры

АС имеет пять полиморфных модификаций, которые появляются при переходе через определенные термодинамические устойчивые равновесные температуры, представленные в табл. 5.

Таблица 5

Структурные характеристики полиморфных модификаций АС

Модификация	Температурная область существования модификации, °С	Вид симметрии	Параметры кристаллической решетки, 10^{-10} м (Å)			Объем кристаллической решетки, $(10^{-10} \text{ м})^3$ или $(\text{Å})^3$
			a	b	c	
I	169,6–125,2	Кубическая	4,40	4,40	4,40	85,2
II	125,2–84,2	Тетрагональная	5,75	5,75	4,95	163,7
III	84,2–32,3	Ромбическая моноклинная	7,06	7,66	5,80	313,7
IV	32,3 – (–17)	Ромбическая, бипирамидальная	5,75	5,45	4,96	155,4
V	(–17) – (–50)	Гексагональная	8,03	8,03	9,83	633,8

Переход из одной модификации в другую сопровождается структурным изменением параметров кристаллической решетки и изменением свойств: тепловыми эффектами (выделением или поглощением тепла), изменением теплоемкости, удельного объема и т.д. Повлиять на температуру полиморфного перехода можно введением добавок, которые изменяют кристаллическую решетку АС с образованием новых твердых растворов или химических соединений. Согласно авторам [23] влага не меняет кристаллическую решетку полиморфных модификаций АС, так как площади тепловых эффектов на кривой ДТА образцов АС с влажностью 0,03 и 0,5% практически совпадают. Однако влага способна влиять на кинетику полиморфных превращений (табл. 6).

Таблица 6

**Влияние воды на температуру полиморфных превращений АС
при нагреве и охлаждении**

Содержание влаги, %		Температура полиморфных переходов, °С				
Начальное	Конечное	Нагрев от 25 до 100 °С		Охлаждение от 100 до 25°С		
		IV→III	III→II	II→III	II→IV	III→IV
1	2	3	4	5	6	7
0,05	0,03	48	89	-	50	-
0,07	0,04	47	88	-	49–50	-
0,12	0,06	43	85	49	-	21
0,32	0,16	44	84	48	-	28
0,39	0,2	42	85	73	-	28–30
0,8	0,4	41	85	79	-	29–30
0,98	0,5	39	87	78	-	31
1,24	0,6	39	85	81	-	31
1,9	0,92	37	86	75	-	31
2,1	1,1	38	85	81	-	30
3,4	1,7	37	84	81	-	29

Чем меньше содержание влаги в нагретых образцах, тем выше температура полиморфного перехода. С увеличением содержания влаги она снижается и постепенно приближается к термодинамической, равновесной температуре. При охлаждении для образцов с минимальной влажностью наблюдается метастабильный переход II→IV при $T = 49–50$ °С, а с увеличением влажности АС от 0,12 % и выше он разделяется на 2 перехода II→III и III→IV.

Выпускаемая азотной промышленностью АС различных марок (А, Б, П) имеет в своем составе добавки против слеживания: 0,2–0,5 % доломитовую или магнезиальную, 0,3–0,7 % сульфатную и 0,5–1,2 % фосфатную (кроме П). Сульфатная добавка стабилизирует I фазу, увеличивает температуру плавления, повышает количество влаги до 0,15 %, при которой возможен метастабильный переход II→IV, позволяет увеличить дисперсность кристаллической структуры АС, снижает скорость превращения IV→III селитры с сульфатной добавкой (0,27 %) почти в 10 раз по сравнению с чистой АС. Сульфат аммония позволяет повысить число попеременных циклов нагрев↔охлаждение ($20↔60$ °С), но не значительно и только до 7–8 в

отличии от чистой АС, у которой разрушение гранул начинается после 4-х циклов. Такое количество циклов недостаточно для длительного хранения нитрата аммония. Поэтому часто в АС марок А и Б вводят фосфатно-сульфатную добавку. Основными положительными сторонами данной добавки является стабилизация метастабильного полиморфного превращения $II \rightarrow IV$, замедление перехода $IV \rightarrow III$ особенно при низком содержании влаги и сохранение высокой прочности гранул даже после 150 циклов попеременного нагрева и охлаждения ($20 \leftrightarrow 60$ °С). Однако увеличение влажности АС снижает прочность гранул (табл. 7).

Таблица 7

Изменение характеристик аммиачной селитры с фосфатно-сульфатной добавкой (0,3 % P_2O_5 + 0,1% $(NH_4)_2SO_4$) в зависимости от влажности

Содержание воды, %	рН соли	Прочность гранул, МПа		Слеживаемость, МПа		Количество циклов ($20 \leftrightarrow 60$ °С) до начала разрушения гранул		Поглощение влаги за 24 ч при $\phi = 100\%$ и $t = 20$ °С, %	
		чистая	с добавкой	чистая	с добавкой	чистая	с добавкой	чистая	с добавкой
0,11	4,6	4,8–5,1	3,72	1,11	0,22	4–5	112	–	–
0,19	4,9	0,47–0,5	3,25	1,14	0,04	4–5	135	10,3	9,7
0,31	4,6	«	1,97	0,98	0,36	4–5	–	10,0	9,2
0,16	5,9	5,7–6,4	3,59	1,11	0,1	4–5	145	10,4	10,4
0,24	5,8	0,56–0,63	3,12	1,19	0,08	4–5	154	10,1	10,5
0,29	5,9	«	2,78	0,81	0,05	4–5	148	–	–
0,14	6,3	«	3,32	1,11	0,05	4–5	131	–	–
0,23	6,4	«	2,63	1,08	0,31	4–5	–	10,1	9,9
0,25	6,5	«	0,23	1,08	0,15	4–5	127	10,3	10,7

Помимо фосфатно-сульфатной добавки в АС вводят добавки, связывающие воду, такие как нитраты кальция и магния в пересчете на СаО 0,2–0,5 %. Магнезиальная или доломитовая добавка в АС способна образовывать кристаллогидраты и присоединять до 6 молекул воды $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, стабилизирует IV фазу, однако с увеличением влажности от 0,4 до 0,8 % температура превращения $IV \rightarrow III$ снижается с 52–53 °С до 40–42 °С. При хранении на складах АС с магнезиальной или доломитовой добавкой в интервале температур от +50 до –28°С резких объемных изменений не будет.

Гигроскопичность АС с магнезиальной или доломитовой добавкой повышается по сравнению с чистой солью.

Необходимо отметить, что III фаза при малом содержании влаги в процессе охлаждения АС от плава до комнатной температуры отдельно с сульфатной добавкой, фосфатно-сульфатной и отдельно с магнезиальной не образуется, и независимо от режима охлаждения наблюдается полиморфное превращение II→IV. Это позволяет получать в промышленном масштабе при охлаждении плавов прочные гранулы АС с минимальными объемными и структурными изменениями. При более высоком влагосодержании происходят последовательные переходы II→III и III→IV. Результаты исследований, приведенные в работе [23] и представленные в табл. 8, показывают, что введение добавок способствует увеличению предельного содержания влаги, при которой сохраняется полиморфный переход II→IV в процессе охлаждения по режиму, имитирующему охлаждение в кипящем слое, в отличие от чистой АС.

Таблица 8

Влияние влаги на стабилизацию перехода II→IV при охлаждении АС по режиму, имитирующему охлаждение в кипящем слое

Добавка	Концентрация добавки, %	Содержание влаги, %	
		пределы	Предельное влагосодержание для перехода II→IV
Без добавки	—	0,06–0,8	0,06–0,08
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,17–0,31	0,1–1	<0,15
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,38–0,83	0,1–1	0,15
(NH ₄) ₂ SO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄	0,18+0,3(P ₂ O ₅)	0,11–0,95	0,35
(NH ₄) ₂ SO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +H ₂ BO ₃	0,2+0,2(P ₂ O ₅)+0,1	0,1–0,8	0,35
Полифосфат аммония	2	0,1–0,8	0,4
Mg(NO ₃) ₂	2,4(0,65MgO)	0,77–1,7	1,7
Бентонит	2	0,1–1,7	0,4
Вермикулит	2	0,1–0,7	0,4

Наибольшее предельное влагосодержание $W = 1,7 \%$, при котором сохраняется полиморфный переход $II \rightarrow IV$, наблюдается у АС с магниальной добавкой, однако она повышает скорость поглощения влаги из воздуха.

Еще одним интересным вопросом является рассмотрение кинетики модификационных превращений в зависимости от влажности и наличия добавок. И в частности очень важна предыстория исследуемого образца. Так, из работ следует, что скорость первичного превращения в 10–20 раз ниже, чем скорость последующих. И длительная выдержка в пределах температуры полиморфного превращения позволяет исключить образования других фаз, поэтому скорость полиморфного превращения снижается.

Результаты исследований, направленных на изучение влияния неорганических добавок обычно вводимых в промышленные сорта АС, а именно: сульфатной (0,27 % $(NH_4)_2SO_4$), фосфатно-сульфатной (0,18 % $(NH_4)_2SO_4 + 0,3 \%$ P_2O_5) и магниальной добавки (0,35 % MgO), показали, что добавки замедляют переход $IV \leftrightarrow III$ по сравнению с чистой солью (табл. 9).

Таблица 9

Влияние неорганических добавок и влажности на константу скорости полиморфных превращений АС

Влажность, %	Температура, °С	Превращение	Добавка	Константа скорости, мин ⁻¹
0,2	34	$IV \rightarrow III$	сульфатная	0,006
0,2	34	$IV \rightarrow III$	чистая	0,05
0,05	36	$IV \rightarrow III$	чистая	0,0005
0,7	40	$IV \rightarrow III$	магниальная	0,02
0,2	26,5	$III \rightarrow IV$	чистая	1,4
0,2	26,5	$III \rightarrow IV$	сульфатная	0,8
0,2	26,5	$III \rightarrow IV$	фосфатно-сульфатная	0,4
0,7	26,5	$III \rightarrow IV$	магниальная	0,05

Переходы $III \leftrightarrow IV$, которые сопровождаются наибольшими объемными изменениями, протекают только в присутствии влаги, а снижение влажности и ввод неорганических добавок помогают сохранить исходные физико-механические свойства нитрата аммония. Такое замедляющее действие добавок связано с образованием твердых

растворов, которые приводят к снижению подвижности элементов кристаллической решетки АС.

Лабораторная работа 1

Конвективная и термо-вакуум-импульсная сушка аммиачной селитры

Цель работы: сравнить конвективную и ТВИ-сушку аммиачной селитры.

Приборы, приспособления и материалы: Сушильный шкаф ШС-3, ТВИ-установка, тара для сушки, весы. Гранулированная аммиачная селитра марок А, Б, П с фракцией $x > 1\text{мм}$, порошкообразная аммиачная селитра марок А, Б, Ч с фракцией $0,315 < x < 1\text{мм}$.

Методика конвективной сушки аммиачной селитры различных марок

Образцы АС различных марок с тарой предварительно до конвективной сушки (КС) взвешиваются на весах ВМ 313 (с пределом взвешивания 0,02–310 г с ценой деления 1мг и допускаемой погрешностью $\pm 10\text{мг}$). Затем они помещаются в термошкаф ШС-3. Температура в нем фиксированная 50, 80, 110 °С. Через каждые 20–60мин образцы взвешиваются до тех пор, пока они не достигнут постоянной массы.

Влажность АС вычисляется по формуле (7) [24]:

$$W = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_t) \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где m_1 – масса тары с АС до сушки, m_2 – масса тары с АС после сушки, m_t – масса тары.

Методика проведения ТВИ-сушки аммиачной селитры различных марок

Сначала определяется масса образцов АС различных марок до сушки. Затем они загружаются в ТВИ-установку и проводится сушка различными режимами:

ТВИП – сушка осуществляется ТВИ-прососом горячего теплоносителя вакуумом через слой материала в течение 5 минут. Количество импульсов зависит от влажности материала.

ТВИП+ТВИС(5+5) или ТВИП+ТВИС(5+1) – прогрев образца осуществляется ТВИ – прососом (ТВИП) горячего теплоносителя

вакуумом через слой материала в течение 5 минут. Затем закрывается подача горячего теплоносителя с расходом 475 л/мин и набирается в ресивере вакуум до 3,2–13 кПа. После достижения требуемого значения вакуума осуществляется импульсное вакуумирование в течение 5 минут (или 1 минуты) в режиме ТВИС. Количество циклов (прогрев – вакуумирование) ограничивается условием достижения постоянной массы материала.

КС+ТВИС – это циклическое чередование нагрев-вакуумирование. Конвективный нагрев осуществляется с помощью промышленного фена марки BOSCH GHG 660 LCD Professional с расходом воздуха 475 л/мин (375, 275 л/мин) в течение 5 минут. Точность измерения температуры на выходе сопла и индикаторе $\pm 5\%$. В это время набирается вакуум до 3,2–13 кПа. Затем подача воздуха отключается и проводится импульсное вакуумирование материала в течение 5 минут. Количество циклов устанавливается индивидуально, в зависимости от содержания влаги. Сушка ведется до постоянного веса.

Ф+КС+ТВИС 70⁰С (или 50 °С) – режим термо-вакуум-импульсной сушки, состоящий из конвективного нагрева при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (или 50 °С) со скоростью подачи теплоносителя 475 л/мин и вакуумирования, в обогреваемой форме $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (или 50 °С),

КС+ТВИС70-Ф – режим термо-вакуум-импульсной сушки, состоящий из конвективного нагрева при 70⁰С и вакуумирования, без обогрева формы

Высушенные до постоянной массы образцы АС различных марок после сушки взвешиваются и определяется их влажность по формуле (7).

Устройство ТВИ-установки

Экспериментальный стенд (рис. 12) состоит из двух линий: нагревательной и вакуумной, которые включают в себя экспериментальный реактор, фен промышленный марки BOSCH GHG 660 LCD Professional, вакуумный насос марки 2НВР-5Д, ресивер, запорно-регулирующие и отсежные клапаны, теплообменники-конденсаторы, сетчатый контейнер для изучаемого материала.

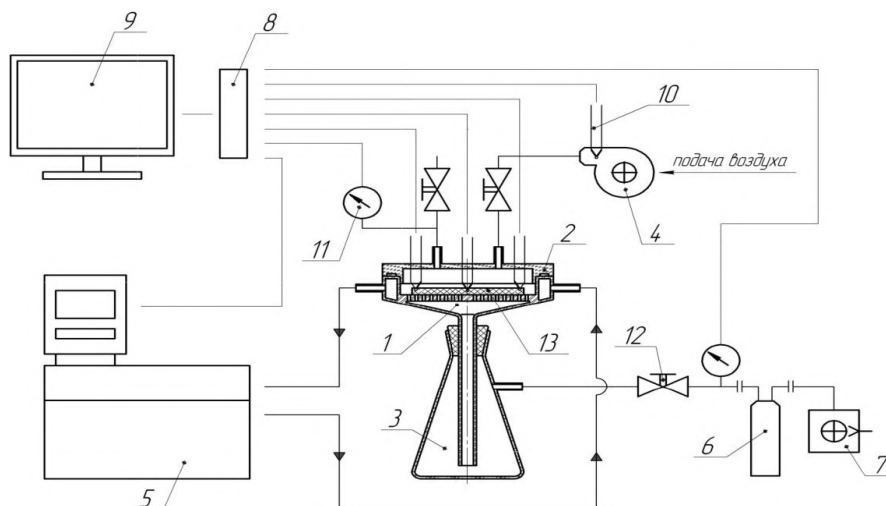


Рис. 12. Экспериментальный стенд для отработки термо- вакуум-импульсных технологий:

1 – воронка Бюхнера с рубашкой, 2 – крышка, 3 – колба Бунзена, 4 – воздухонагреватель, 5 – термостат, 6 – ресивер, 7 – вакуумный насос, 8 – восьмиканальный измеритель-регулятор, 9 – компьютер, 10 – термопары, 11 – датчик давления, 12 – электромагнитный клапан, 13 – исследуемый образец

Система управления построена на базе двух программируемых восьмиканальных микропроцессоров ОВЕН ТРМ 138. Установка оснащена датчиками температур (хромель-копелевые термопары ДТПЛ011-0.5/1.5), датчиков давления, манометром. В процессе эксперимента измеряются следующие показания: температуры исследуемого объекта в трех места, среды в камере, теплоносителя на входе и на выходе из камеры, охлаждающей воды на входе и на выходе из теплообменника-конденсатора, измерение избыточного давления в камере во время конвективного нагрева, глубина вакуума в ресивере и в камере во время вакуумирования.

Для осуществления связи ПК с ТРМ 138, подключенные через преобразователь интерфейса ОВЕН АС4, используется программное обеспечение SCADA-система OWEN PROCESS MANAGER.

Экспериментальный стенд позволяет имитировать широкий круг реальных процессов сушки и пропитки кристаллических и капиллярно-пористых материалов, исследовать кинетику сушки и пропитки при различных технологических условиях (температурах, соотношениях объемов камеры и ресивера, глубины вакуума, длительности воздействия нагрева и вакуумирования и т.д.). Модульная конструкция экспериментального стенда позволяет

осуществлять быструю смену камер, запорного оборудования и контрольно-измерительных приборов. Изучение технологических ТВИ-процессов на экспериментальном стенде дает возможность получить закономерности позволяющие корректировать производственно-технологические режимы сушки и пропитки материалов в реальных установках промышленного производства.

Задание 1. Построить кривые сушки, кривые скорости сушки и температурные кривые АС различных марок для каждого из способов сушки при температуре 50, 80, 100–110 °С. Объяснить интенсификацию ТВИ-сушки по сравнению с конвективной.

Задание 2. Оценить полученную равновесную влажность в зависимости от температуры, способа сушки, дисперсности АС, марки и плотности АС.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: наименование и цель работы, теоретические сведения по теме лабораторной работы, эскиз ТВИ-установки, кривые сушки, кривые скорости сушки и температурные кривые АС различных марок для каждого из способов сушки при температуре 50, 80, 100–110°С. Результаты испытаний и обработка экспериментальных данных, их расчет и анализ, выводы по работе.

Лабораторная работа 2

Классификация аммиачной селитры в результате сушки

Цель работы: изучение влияния способов сушки на дисперсность аммиачной селитры.

Приборы, приспособления и материалы: тара, весы, набор сит (1 – 0,5 – 0,315 мм – поддон). Гранулированная аммиачная селитра марок А, Б, П с фракцией $x > 1$ мм, порошкообразная аммиачная селитра марок А, Б, Ч с фракцией $0,315 < x < 1$ мм.

Методика определения дисперсности АС после сушки

Определение дисперсности проводится классификацией АС с помощью набора сит (1мм – 0,5мм – 0,315мм – поддон) после конвективной сушки КС и ТВИ- сушки в режимах ТВИП, ТВИП+ТВИС (5+5), ТВИП+ТВИС (5+1), КС(5)+ТВИС(5), КС(10)+ТВИС(5) с температурами теплоносителя 50, 80 и 110 °С. Фракционный состав определяется по формуле (8):

$$C = (m_1 - m_2) / m_3 \cdot 100\%, \quad (8)$$

где C – остаток вещества на определенном сите, %, m_1 – масса сита с веществом, г, m_2 – масса сита, г, m_3 – общая масса АС, поступившей на классификацию, г

Задание. Провести классификацию высушенной АС с помощью набора сит и вычислить по формуле (2) фракционный состав. Оценить степень разрушения АС после каждого способа сушки.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: наименование и цель работы, теоретические сведения по теме лабораторной работы, эскиз ТВИ-установки, Результаты испытаний и обработка экспериментальных данных, их расчет и анализ, выводы по работе.

Контрольные вопросы к лабораторным работам 1 и 2:

1. Какие марки АС бывают? Чем они отличаются? Какие марки наиболее применимы для производства ПВВ?
2. Основные достоинства и недостатки АС
3. Статика сушки. Условие протекания процесса сушки. При каких условиях сушка невозможна?
4. Каковы основные движущие силы процесса сушки?
5. По каким принципам происходит ТВИ-сушка, конвективная, кондуктивная и радиационная сушки? Отметьте достоинства и недостатки каждого из способов.
6. За счет чего происходит интенсификация ТВИ-сушки в отличии от других видов сушки.
7. Особенности сушки аммиачной селитры.
8. За счет чего возможно изменение дисперсного состава АС после сушки? Объясните механизм протекания этого процесса.
9. Каково влияние марки и начальной дисперсности АС на изменение дисперсности после сушки?
10. Каково влияние импульсного воздействия при ТВИ-сушке на степень разрушения после сушки?
11. Каково влияние температуры и режима сушки на изменение дисперсности после сушки?

2. ПРОСТЕЙШИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

2.1 Капиллярная пропитка твердого тела жидкостью. Условие самопроизвольной пропитки

Самопроизвольная пропитка осуществляется под действием капиллярного давления P_k , обусловленного разностью между давлением плоского поверхностного слоя P_o и давлением искривленного поверхностного слоя жидкости P_p . Капиллярное давление возникает из-за искривления поверхности жидкости и зависит от ее формы, и вычисляется по формуле (9).

$$P_k = P_p - P_o = 2\sigma_{ж-г} / r, \quad (9)$$

где, $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости, r – радиус кривизны поверхности жидкости.

Капиллярное давление $P_k < 0$ для вогнутых поверхностей жидкости, $P_k > 0$ – для выпуклых поверхностей жидкости, а для плоских поверхностей $P_k = 0$.

С помощью капиллярного давления смачивающая жидкость поднимается, а несмачивающая жидкость опускается в цилиндрическом капилляре радиусом r и сферическим мениском на высоту l по формуле (10).

$$l = 2\sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta / r \cdot g \cdot \gamma, \quad (10)$$

где γ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, θ – краевой угол смачивания.

Смачивание характеризуется краевым углом смачивания θ . Если $\theta \approx 0^\circ$, – полное смачивание поверхности жидкостью, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ – ограниченное смачивание, $\theta > 90^\circ$ – нет смачивания. Смачивающая жидкость под действием капиллярных сил всегда перемещается из широких капилляров в узкие, а несмачивающая жидкость, наоборот.

Условие самопроизвольной пропитки можно представить в виде зависимости (11):

$$\sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta > 0 \quad (11)$$

Это означает, что самопроизвольная пропитка возможна, если жидкость смачивает твердое тело, т.е. если $\theta < 90^\circ$. Чем меньше угол смачивания θ , тем легче должна осуществляться пропитка. Если $\theta \approx 90^\circ$, то для активной пропитки необходимо будет приложить внешнее давление.

При анализе пропитки необходимо исходить не из равновесных углов θ , а из краевых углов натекания $\theta_{нт}$. Как правило, $\theta_{нт} > \theta$, причем чем больше скорость натекания, тем больше различие между $\theta_{нт}$ и θ . Если не учитывать этого, то сделанный на основании условия (11) прогноз может не соответствовать практическим данным, проводимым в течение малого промежутка времени. Несоответствие исчезает при длительном взаимодействии твердого тела и жидкости, достаточном для достижения равновесия. Условие (11) дает представление о возможности или невозможности самопроизвольной пропитки. Если оно отрицательно, то самопроизвольная пропитка невозможна при любой длительности взаимодействия и любых технологических схемах.

Достоинствами самопроизвольной пропитки являются простота метода, отсутствие дополнительного оборудования. К недостаткам можно отнести наличие пор и пустот за счет усадки и недостаточного заполнения пор в полученном пропитанном материале. Этих недостатков можно избежать с применением вакуумной пропитки. Она удаляет имеющийся в порах воздух, чтобы он не мешал их заполнению, что способствует получению более качественных пропитанных материалов. Вакуумная пропитка позволяет, как правило, улучшить смачивание, снизить время контакта твердого тела с жидкостью. Основной движущей силой вакуумной пропитки является атмосферное давление, с помощью которого при вакуумном всасывании с большой скоростью жидкость заполняет пустоты в пропитываемом каркасе [25].

2.2 Кинетика капиллярной пропитки пористых материалов жидкостью

Теоретическая кинетика пропитки основана на классической гидродинамике вязкой жидкости. Реальное пористое тело может быть представлено некоторой упрощенной эквивалентной моделью порового пространства материала, в качестве которой может выступать система несвязанных друг с другом капилляров с эффективным диаметром D . На этой модели поровой структуры основывается кинетическая модель пропитки, которая количественно согласуется и истинными экспериментальными данными. Кинетика пропитки пористого материала сводится к кинетике заполнения жидкостью одного такого изолированного капилляра. Эта модель

кинетики самопроизвольной пропитки пористых материалов представлена Уошборном.

Рассматриваемая модель предполагает, с одной стороны, что пропитка осуществляется по закону Пуазейля за счет перепада между гидростатическим давлением жидкости у входа в капилляр и давлением у открытого конца капилляра. С другой стороны, принимается, что перепад давления, приводящий к течению жидкости в капилляре, объясняется капиллярным понижением давления в жидкости вблизи мениска.

Подставив в уравнение Пуазейля преобразованный перепад давления, можно найти среднюю скорость передвижения жидкости по капилляру по формуле (12):

$$dl/dt = R_k^2 / 8\eta \cdot l (2\sigma \cdot \cos\theta / R_k + P_{ex} - P_l), \quad (12)$$

где R_k – радиус капилляра, η – вязкость жидкости, l – длина части капилляра, заполненного жидкостью, σ – поверхностное натяжение жидкости, θ – краевой угол смачивания, P_{ex} – внешнее давление, приложенное к образцу, P_l – гидростатическое давление.

Уравнение (12) называется уравнением пропитки.

Учитывая, что величины P_{ex} и P_l малы по сравнению с капиллярным понижением давления ($2\sigma \cdot \cos\theta / R_k \gg P_{ex}, P_l$), после преобразования и интегрирования, уравнение примет вид формулы 13:

$$l^2 = R_k \cdot \sigma \cdot \cos\theta \cdot t / (2\eta), \quad (13)$$

где t – время пропитки.

Если обозначить через $K = (R_k \cdot \sigma \cdot \cos\theta / 2\eta)^{1/2}$, то уравнение преобразуется в выражение (14):

$$l = K \cdot \sqrt{t}, \quad (14)$$

где K – константа скорости пропитки.

Таким образом, за определенный промежуток времени t пропитывающая жидкость проникнет вглубь капилляра на величину l . Учитывая, что все поры рассмотренной модели имеют приблизительно одинаковые геометрические размеры, величина l является средней глубиной пропитки пористого материала.

Если одна жидкость Ж1 лучше смачивает стенки капилляра твердого тела, чем другая жидкость Ж2, то происходит самопроизвольное вытеснение второй жидкости Ж2 первой. В условиях получения игданита в качестве двух вытесняющих друг друга жидкостей могут выступать дизельное топливо (или индустриальное масло) и вода. Скорость \dot{U} перемещения мениска двух жидкостей вычисляется по формуле (15).

$$\dot{U} = R_k \cdot \sigma_{12} \cdot \cos \theta_{12} / (4(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)), \quad (15)$$

где R_k – радиус капилляра, σ_{12} – поверхностное натяжение на границе раздела между жидкостями Ж1 и Ж2, θ_{12} – краевой угол на периметре смачивания, l_1 и l_2 – длина пути жидкостей Ж1 и Ж2 соответственно в капилляре.

Для экспериментальных исследований по определению скорости самопроизвольной пропитки твердого тела жидкостью обычно применяется метод измерения масс. Твердое тело предварительно взвешивается и устанавливается так, чтобы его торец соприкасался с пропиточной жидкостью. Скорость пропитки определяется по увеличению массы образца за фиксированное время.

Таким образом, скорость пропитки обуславливается разностью давлений, пористостью пропитываемого материала и вязкостью пропитывающей жидкостью, которая в свою очередь зависит от температуры. Скорость пропитки увеличивается с увеличением среднего размера пор, при малой вязкости жидкости, которая снижается с ростом температуры.

2.3. Механическая смесь типа АС-ДТ

Игданиты – это смеси аммиачной селитры любой марки (гранулированной или чешуйчатой, и как правило, непористой) с дизельным топливом. Это промышленное взрывчатое вещество (ПВВ) отличается дешевизной; лёгкостью изготовления; большой сырьевой базой. Игданиты готовят непосредственно перед взрывом. Пористая и водоустойчивая селитры (марки П и ЖВГ) впитывают и стабильно удерживают оптимальное количество дизельного топлива 5,5–6 % (ДТ), отвечающее нулевому кислородному балансу смеси и максимальной теплоте взрыва. Непористая селитра (марки А и Б) обладает более низкой впитывающей и удерживающей способностью, при длительном зарядании ДТ стекает в нижние слои заряда и флегматизирует ПВВ. Поэтому инструкция требует использовать его в течение одной смены. Для повышения физической стабильности механических смесей типа АС-ДТ можно применять более вязкие по сравнению с дизельным топливом жидкие горючие минеральные масла, например индустриальное или соляровое масло.

Гранулит – это механическая смесь гранулированной АС с невзрывчатым горючим, например минеральным маслом (соляровым или индустриальным и др.). Гранулиты на основе марок А, Б и П

являются неводоустойчивыми и применяются на открытых и подземных работах, кроме шахт опасных по газу или пыли, для пород средней крепости и крепких в сухих, осушенных и влажных забоях. Рецептура гранулитов показана в табл. 10 [19].

Таблица 10

Рецептурный состав гранулитов

Состав и показатели	Гранулиты			
	АС-8	АС-4	С-2	М
Состав, %				
Селитра аммиачная гранулированная	89±1,5	91,8±1,5	92,8±1,5	94,5±1,0 (пористая АС марки П)
Металлический порошок	8±0,8	4,0±0,5	—	—
Мука древесная	—	—	3,0±5	—
Масло минеральное	3±0,5	4,2±0,5	4,2±0,5	5,5±0,5

2.4. Влияние влаги на игданит

Чувствительность и детонационная способность игданита сильно зависит от размеров пор, влажности гранул и плотности заряжения.

Впитывающая и удерживающая способность гранулированной АС зависит от ее влажности и пористости. Впитывающая способность гранул АС марки Б с влажностью 0,9 % в среднем равна 6,3–8,8 %. При влажности 0,19 % непористая гранулированная аммиачная селитра может впитывать до 13,3 % дизельного топлива, а при влажности 0,26 % и выше из-за уменьшения количества внутримолекулярных связей впитывается только около 1,5–2,0 % дизельного топлива. Чем меньше влажность АС, тем больше жидкого горючего она впитывает. Горючее независимо от его природы, физических и химических свойств сверх 2 % не удерживается увлажненными гранулами аммиачной селитры. При длительном нахождении в скважине дизельное топливо, мигрируя по заряду, скапливается в нижней части скважины. Расслоение ВВ ухудшает его взрывчатость. Гранулированная аммиачная селитра, содержащая 2 %

дизельного топлива, обладает большей эффективностью взрыва (бризантность в кольцах 20–22 мм), чем игданит, содержащий 5,5 % дизельного топлива, (бризантность в кольцах 15–18 мм) из-за меньшей расслаиваемости заряда. Снижение содержания дизельного топлива до 2 % уменьшает стекание его с гранул аммиачной селитры, но полностью не устраняет экссудацию.

Таким образом, чем меньше влажность АС, тем большее количество горючей жидкости она впитывает и для получения ПВВ на основе аммиачной селитры и дизельного топлива класса АС-ДТ – игданита с хорошими детонационными показателями – необходимо уменьшить содержание влаги в АС с помощью различных сушилок.

Лабораторная работа 3

Изготовление промышленных взрывчатых веществ типа АС-ДТ методом пропитки

Цель работы: сравнение впитывающей способности аммиачной селитры в зависимости от метода пропитки.

Приборы, приспособления и материалы: сушильный шкаф ШС-3, делительные воронки, стеклянные стаканчики, фильтровальная бумага, ТВИ-установка сушки и пропитки, тара для сушки, весы. Гранулированная аммиачная селитра марок А, Б, П с фракцией $x > 1$ мм, порошкообразная аммиачная селитра марок А, Б, Ч с фракцией $0,315 < x < 1$ мм. Дизельное топливо и индустриальное масло марки И-40А.

Методика заводской пропитки аммиачной селитры жидкими горючими методом стекания

Метод определения впитывающей способности аммиачной селитрой дизельного топлива при комнатной температуре описан в справочнике [19]. На рис. 13 представлена установка для пропитки аммиачной селитры дизельным топливом.

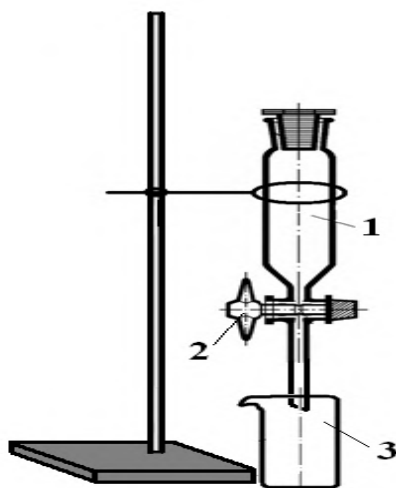


Рис. 13. Лабораторная установка для заводской пропитки аммиачной селитры жидким горючим

Для исключения влияния фактора мелкодисперсности на впитывающие свойства все марки АС после сушки классифицируются и мелкие частички удаляются. Навеска 50 г гранул ($x > 1$ мм) или порошка (с фракции $0,5 < x < 1$ мм) аммиачной селитры различных марок засыпается в стеклянную сухую делительную воронку 1 с краном 2, закрепленную на штативе вертикально. Объем делительной воронки – 250 см³ или 500 см³. Затем 6–8 % или 50 % дизельного топлива Евро сорт С Вид II (летнее) или 16 % индустриального масла заливаются в стеклянный стаканчик 3.

Горючее из стаканчика выливается в делительную воронку 1 с селитрой и для равномерности распределения перемешивается палочкой. Стаканчик 3 с небольшими остатками топлива помещается под кран 2 делительной воронки 1. Пропитка аммиачной селитры горючим осуществляется при закрытом кране 2 в течение 20 мин, после чего он открывается и на протяжении 1,5 ч излишки дизельного топлива стекают в стаканчик 3. Время пропитки равно продолжительности механического смешения компонентов при заводском производстве ПВВ.

По окончании стекания кран 2 делительной воронки 1 закрывается и повторно взвешивается стаканчик 3. Впитывающая способность аммиачной селитры определяется по формуле (16):

$$B = (m_1 - m_2) / m_3 \cdot 100\%, \quad (16)$$

где m_1 – масса горючего и стакана до пропитки, m_2 – масса горючего и стакана после пропитки, m_3 – масса навески АС.

Производится два параллельных опыта и вычисляется среднее арифметическое значение впитывающей способности АС различных марок. За 1,5 ч выдержки обычно не успевает стечь все горючее, которое не способна удержать аммиачная селитра при длительном хранении ПВВ. Поэтому выдержка продолжается несколько суток и по оставшемуся в кристаллах или гранулах АС количеству топлива фиксируется удерживающая их способность.

Методика ТВИ-пропитки аммиачной селитры жидким горючим

На рис. 14 представлена ТВИ-установка для ТВИ-пропитки аммиачной селитры горючим.

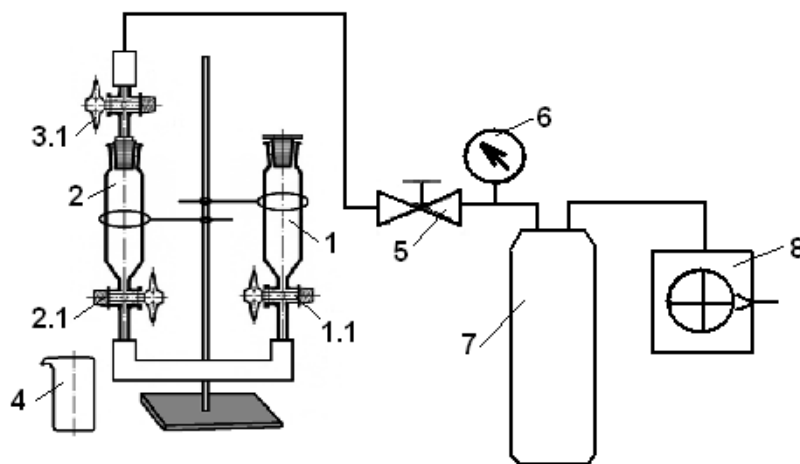


Рис. 14. Лабораторная ТВИ-установка для ТВИ-пропитки аммиачной селитры жидкими горючими

Для исключения влияния фактора мелкодисперсности на впитывающие свойства все марки АС после сушки были классифицированы и мелкие частички удалены. Навеска 50 г гранул ($x > 1$ мм) или порошка (с фракции $0,5 < x < 1$ мм) АС засыпается в делительную воронку 2, при этом кран 2.1 закрыт, а кран 3.1 открыт. В делительную воронку 1 заливается горючее 8 (или 50 % ДТ, или 16 % индустриального масла) и кран 1.1 закрыт. Для осуществления импульсного вакуумирования нитрата аммония набирается вакуум до 3,2–13 кПа в вакуумной линии, состоящей из манометра 6, вакуумного насоса 8, ресивера 7 и электромагнитного клапана 5. Затем проводится вакуумирование АС и выдержка в течение некоторого времени. После краны 1.1 и 2.1 открываются, и аммиачная селитра пропитывается жидким горючим. Затем вакуумный насос отключается, кран 2.1 закрывается и АС, пропитанная дизтопливом, выдерживается в течение 20 минут. По истечении данного срока кран 2.1 открывается,

резиновая трубка, соединяющая две воронки 1 и 2, убирается и дизельное топливо свободно 1,5 часа стекает в стаканчик 4.

По окончании стекания ДТ кран 2.1 делительной воронки 2 закрывается и взвешивается стаканчик 4. Впитывающая способность кристаллов и гранул АС находится по формуле (16).

Метод определения способности удерживать масло (ГОСТ 29288-92) с помощью фильтровальной бумаги

В химический стакан взвешивалось $50 \pm 0,01$ г высушенной и просеянной ($x > 1$ мм) гранулированной АС для испытания. После пропитки АС (ТВИ- или заводским способом) индустриальным маслом или дизельным топливом осуществлялась выдержка при закрытом кране делительной воронки в течение 1 часа. Далее производилось удаление избытка жидкости при открытом кране делительной воронки с пропитанными гранулами в течение 1 часа. Все количество пропитанного образца помещалось на двойной слой фильтровальной бумаги и прикрывалось двойным листом фильтровальной бумаги. Весь избыток жидкости удаляется с поверхности АС путем осторожного прокатывания испытываемой порции между листами фильтровальной бумаги. Операция повторяется, используя свежие листы фильтровальной бумаги, до тех пор, пока на образцах не останется никаких видимых следов жидкости. Впитывающая способность гранул АС определяется по формуле (17):

$$B = (m_2 - m_1) / m_1 \cdot 100 \%, \quad (17)$$

где m_1 – масса сухой АС; m_2 – масса пропитанной АС.

Задание: определить впитывающую способность ПВВ на основе влажной или высушенной АС различных марок, полученного заводской и ТВИ- пропиткой дизтопливом или маслом. Оценить наиболее точный метод определения впитывающей способности АС.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: наименование и цель работы, теоретические сведения по теме лабораторной работы, эскиз заводской и ТВИ-установки пропитки, результаты испытаний и обработку экспериментальных данных, их расчет и анализ, выводы по работе.

Контрольные вопросы к лабораторной работе 3

1. Условие самопроизвольной пропитки.
2. Кинетика капиллярной пропитки пористых материалов жидкостью. Какие факторы влияют на скорость пропитки?

3. Достоинства и недостатки простейших ПВВ (игданитов и гранулитов).
4. Каково влияние влаги на механические смеси типа АС-ДТ?
5. Основные методы определения впитывающей способности АС.
6. В чем отличие между заводской и ТВИ-пропиткой аммиачной селитры?

3. ДЕФОРМАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА АС-ДТ

3.1. Деформация твердого тела

Закон Гука выполняется при небольших деформациях, а следовательно, при напряжениях, не превосходящих некоторого предела. Максимальное напряжение σ_p (рис. 15), при котором еще выполняется закон Гука, называют пределом пропорциональности.

Если увеличивать нагрузку, то деформация становится нелинейной, напряжение перестанет быть прямо пропорциональным относительному удлинению. Тем не менее при небольших нелинейных деформациях после снятия нагрузки форма и размеры тела практически восстанавливаются. Максимальное напряжение, при котором еще не возникают заметные остаточные деформации (относительная остаточная деформация не превышает 0,1 %), называют пределом упругости $\sigma_{уп}$. Предел упругости превышает предел пропорциональности лишь на сотые доли процента.

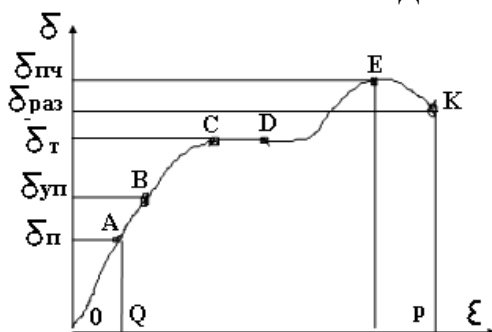


Рис. 15. Зависимость изменения деформации образца от приложенной нагрузки

Если внешняя нагрузка такова, что напряжение в материале превышает предел упругости, то после снятия нагрузки образец, хотя

немного и укорачивается, но не принимает прежних размеров, а остается деформированным.

По мере увеличения нагрузки деформация нарастает всё быстрее и быстрее. При некотором значении напряжения, соответствующем на диаграмме точке С, удлинение нарастает практически без увеличения нагрузки. Это явление называется текучестью материала (участок CD), а напряжение, при котором оно происходит, носит название предела текучести σ_T . Кривая на диаграмме идёт при этом почти горизонтально. Далее с увеличением деформации кривая напряжений начинает немного возрастать, и достигает максимума в точке Е. Затем образец разрушается (точка К) и напряжение резко спадет до предела разрушения $\sigma_{раз}$. Таким образом, разрыв происходит после того, как напряжение достигает максимального значения $\sigma_{пч}$, называемого пределом прочности (образец растягивается без увеличения внешней нагрузки вплоть до разрушения). Эта величина зависит от материала образца и качества его обработки.

Сооружения или конструкции надежны, если возникающие в них при эксплуатации напряжения в несколько раз меньше предела прочности.

Диаграмма растяжения, полученная экспериментально, дает достаточно полную информацию о механических свойствах материала и позволяет оценить его прочность.

3.2. Структурно-механические свойства гранулированной аммиачной селитры

Физико-механические свойства, такие как статическая, динамическая прочность и истираемость, могут характеризовать тип структуры дисперсных систем. Статическая прочность R_c определяется разрушающим напряжением гранул, расположенными между двумя параллельными пластинами, при одноосном сжатии. Динамическая прочность R_d характеризует хрупкость гранул и определяется числом разрушенных гранул при ударе о поверхность с некоторой силой. Статическая и динамическая прочность определяет внутреннюю структуру, а для оценки поверхностных слоев применяется истираемость R_i . Истираемость равна количеству мелкой

фракции, полученной при интенсивном трении гранул. Она может быть не связана со статической или динамической прочностями.

В табл. 11 приведены прочностные характеристики гранул АС в зависимости от влажности.

Таблица 11

Прочностные характеристики влажных гранул АС

Структура гранул АС	Влажность W, %	Статическая прочность P_c , МПа	Динамическая прочность P_d , %	Истираемость P_i , %
Приллы	0,15	1,9	24,7	22,0
	0,55	0,6	49,5	25,0

С увеличением влажности значение статической прочности падает, а доля разрушенных гранул при динамической нагрузке и истирании растет. Это, вероятно, связано с растворением прочных фазовых контактов и заменой их на менее прочные жидкофазные.

В табл. 12 представлены структурно-механические свойства гранул сухой АС ($W = 0\%$).

Таблица 12

Структурно-механические свойства гранул сухой АС

Структура гранул АС	Влажность W, %	Пористость П, %	Удельная поверхность S, м ² /кг	Преимущественный радиус пор $r_{экв}$, мкм	Модуль нормальной пластичности E_p , МПа/мм	Отношение упругой деформации к общей $\xi_{упр}/\xi_{общ}$, %	Статическая прочность P_c , МПа
Приллы	0	≈10	≈400	≈0,6	≈2,5	7–10	0,6–2,5

Пористость и эквивалентный радиус пор влияют на сорбцию влаги и диффузию ее вглубь зерна. Чем больше удельная поверхность, тем быстрее увлажняется и слеживается материал. Большая удельная поверхность снижает площадь фазовых контактов, что снижает их прочность.

Модуль нормальной пластичности снижается с ростом удельной поверхности гранул.

Чем больше адгезионных контактов в процессе высушивания превратятся в фазовые, т.е. чем больше отношение $\xi_{\text{упр}}/\xi_{\text{общ}}$, тем больше прочность гранул АС. Большая деформируемость должна приводить к большей слеживаемости соли. Отсюда следует, что гигроскопичность и слеживаемость определяются не только химическим составом вещества, но и структурно-механическими свойствами, которые в свою очередь зависят от режимов технологического процесса. Для упрочнения гранул продукта применяется более глубокое высушивание, введение сульфатной, фосфатной и магнезиальной добавок. В работе Казаковой Е.А. рассматривалось влияние двукратной сушки гранул АС на пористость и прочность.

Данные показаны в табл. 13.

Таблица 13

Высокотемпературная сушка ($T=106^{\circ}\text{C}$) гранул АС

Показатели	Марки гранул АС		
Добавки	0,5 РАП	0,15 % SO_4^{2-} +0,33 % P_2O_4	«Нукло» США
Диаметр гранул $d_{\text{гр}}$, мм	2,8–3,0	2,5	2,6–2,8
Содержание влаги, %			
До сушки	0,40	0,18	0,18
После 1 сушки, 5 ч	0,22	0,104	0,13
После 2 сушки, 10 ч	0,08	0,098	0,13
Время сушки при $T = 106^{\circ}\text{C}$, ч			
После 1 сушки, 5 ч	5	5	5
После 2 сушки, 10 ч	10	10	10
Объемная пористость, % (от объема гранул)			
До сушки	7,15	4,68	7,4
После 1 сушки, 5 ч	8,64	5,90	–
После 2 сушки, 10 ч	11,54	5,4	–
Пористость оболочки, %			
До сушки	2,72	1,97	0,51
После 1 сушки, 5 ч	4,21	3,20	–

После 2 сушки, 10 ч	7,11	2,70	-
Прочность гранул, Н (гс) на гранулу			
До сушки	24,6 (2460)	19,7 (1970)	23,0 (2300)
После 1 сушки, 5 ч	20,4 (2040)	18,0 (1800)	15,0 (1500)
После 2 сушки, 10 ч	14,6 (1460)	15,0 (1500)	9,8 (980)

Из табл. 13 видно, что в процессе длительной сушки прочность гранул АС снижается, и чем дольше они сушатся, тем их прочность ниже. Значит, для увеличения или сохранения необходимой прочности сушка АС должна протекать относительно быстро. Она увеличивает как объемную так и поверхностную пористость гранул АС. В виду того, что испарилось малое количество влаги по сравнению с увеличением пористости после сушки, значительное количество пор образовалось, скорее всего, из-за объемных деформаций полиморфных переходов (по содержанию влаги) $II \leftrightarrow III \leftrightarrow IV$ в течение первых 5 ч сушки и $IV \leftrightarrow II$ после последующих 5 часов сушки. Известно, что переход АС в III фазу способствует самому большому изменению объема кристаллической решетки почти в 2 раза в отличие от IV и II модификаций. Неоднократные попеременные циклы нагрева и охлаждения перехода через III фазу неизбежно могут привести к снижению прочности, разрушению кристаллов и образованию мелкокристаллического порошка, который из-за высокой удельной поверхности быстрее поглощает воду из воздуха. И чем мельче кристаллы, тем больше в них поверхностной влаги и меньше внутрикристаллической [3], что может повлечь за собой образование трудно разрушаемого монолита АС. Но при определенных условиях при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влагосодержании менее 0,1 % возможно существование метастабильного перехода $II \leftrightarrow IV$, без выделения III фазы, которая образуется только в присутствии влаги. Он сопровождается меньшим изменением объема кристаллической решетки, а значит и меньшим разрушающим эффектом.

Лабораторная работа 4

Прочность гранул промышленных взрывчатых веществ

Цель работы: определение прочности гранул ПВВ в зависимости от режимов сушки и способов пропитки.

Приборы, приспособления и материалы: гранулы АС марок А, Б, П, дизельное топливо или индустриальное масло, разрывная машина Galdabini Quasar 100.

Методика проведения испытаний на прочность ПВВ

Гранулы влажной, высушенной различными способами и пропитанной горючим селитры марок А, Б, П предварительно просеиваются на ситах с фракцией $x > 0,5$ мм или $x \geq 1$ мм для удаления мелких частиц. Прочность гранул определяется, как правило, нагрузкой, вызывающей их разрушение. Выбираются 25 гранул примерно одинакового размера. Прочность вычисляется как средняя нагрузка при раздавливании. Испытания проводятся на универсальной разрывной машине Galdabini Quasar 100. Класс точности 0,5. Применяется датчик на 25000 Н, величина дискретности измерения 0,125 Н. Схема испытание на сжатие ПВВ приведена на рис. 16.

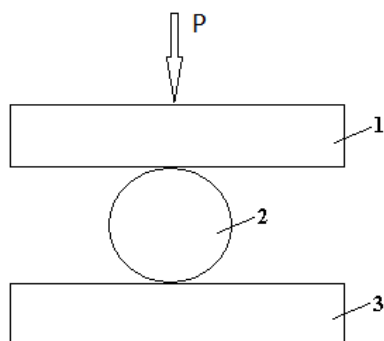


Рис. 16. Схема одноосного сжатия гранул ПВВ для определения статической прочности:

1 – нагружающая плита, 2 – гранула ПВВ, 3 – неподвижная плита

Предел прочности гранулы определяется по зависимости 18:

$$\sigma_{сж} = F / A_0, \text{ МПа}, \quad (18)$$

где F – максимальная нагрузка при испытании на сжатие, Н, A_0 – площадь начального поперечного сечения гранулы, мм^2 (за поперечное сечение гранулы берется максимальная площадь сечения).

Предел прочности гранулы может быть указан дополнительно как Н/гранулу (при одинаковом поперечном сечении гранул).

Задание: определить среднюю прочность гранул ПВВ в зависимости от влажности, пористости, марки АС, способа и режима сушки и пропитки, природы горючей жидкости. Оценить степень импульсного воздействия ТВИ-сушки и ТВИ-пропитки на прочность гранул ПВВ.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: наименование и цель работы, теоретические сведения по теме лабораторной работы. Результаты испытаний и обработка экспериментальных данных, их расчет и анализ, выводы по работе.

Контрольные вопросы к лабораторной работе 4

1. Дайте определение статической, динамической прочности и истираемости.
2. Какие факторы влияют на прочность гранул АС или ПВВ типа АС-ДТ?
3. Какие способы повышения прочности гранул существуют?
4. Каково влияние сушки на прочность и пористость гранул АС?
5. Каково влияние пропитки на прочность гранул АС?

4. ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

По характеру и скорости своего распространения все взрывные процессы делятся на следующие виды: горение, взрыв и детонацию.

Процессы *горения* протекают сравнительно медленно и с переменной скоростью – обычно от долей сантиметров до нескольких метров в секунду. Скорость горения существенно зависит от внешнего давления, заметно возрастая с его повышением. На открытом воздухе этот процесс протекает сравнительно вяло и не сопровождается сколько-нибудь значительным звуковым эффектом.

В ограниченном объеме процесс протекает значительно энергичнее, характеризуется более или менее быстрым нарастанием давления и способностью газообразных продуктов горения производить работу метания подобно тому, как это имеет место при выстреле. Горение является характерным видом взрывчатого превращения порохов.

Отличительными чертами *взрыва* являются: резкий скачок давления в месте взрыва, переменная скорость распространения процесса, измеряемая тысячами метров в секунду и сравнительно мало зависящая от внешних условий. Характером действия взрыва является резкий удар газов по окружающей среде, вызывающий дробление и сильные деформации предметов на относительно небольших расстояниях от места взрыва.

Детонация представляет собой взрыв, распространяющийся с постоянной и максимально возможной для данного ВВ и данных условий скоростью, превышающей скорость звука в данном веществе. Детонация не отличается по характеру и сущности явления от взрыва, но представляет собою его стационарную форму. Скорость детонации является при заданных условиях для каждого ВВ вполне определенной константой и одной из важнейших его характеристик. В условиях детонации достигается наиболее максимальное разрушительное действие взрыва.

Процессы взрыва и детонации существенно отличаются от процессов горения по характеру своего распространения:

- горение передается по массе ВВ путем теплопроводности, диффузии и излучения;
- взрыв и детонация – путем сжатия вещества ударной волной.

4.1. Чувствительность взрывчатых веществ

ВВ в зависимости от состава обладают различной способностью противостоять внешним воздействиям, не подвергаясь взрывчатому превращению. Чем меньше воздействие необходимо для возбуждения в веществе его взрывчатого превращения, тем больше его чувствительность. В соответствии с этим чувствительность ВВ к внешним воздействиям характеризуется величиной того *начального или инициирующего импульса*, который при определенных условиях требуется для возбуждения в них взрыва. Таким образом, *чувствительность* есть способность ВВ реагировать на внешние воздействия возникновением горения или взрыва.

В качестве начального импульса могут использоваться различные формы энергии: механическая, тепловая, электрическая, лучистая, а также энергия другого ИВВ. Количество энергии, необходимое для возбуждения взрыва, даже для одного и того же ВВ

при заданном его состоянии, не является величиной строго постоянной, а может заметно колебаться в зависимости от формы начального импульса и характера передачи воздействия ВВ.

Чувствительность ВВ к механическим и тепловым воздействиям является одной из основных характеристик, определяющих возможность его технического использования. Если у ВВ очень высокая чувствительность, несмотря на его хорошие взрывчатые свойства, его невозможно использовать в технике, так как в процессе производства, транспортировки и применения ВВ неизбежно подвергаются толчкам и ударам. Например, заряд в снаряде при выстреле испытывает сильный толчок, вследствие своей инерции, это может привести к преждевременному взрыву. Или удар любого снаряда, бомбы о преграду, также может спровоцировать преждевременный взрыв. Поэтому для снаряжения боеприпасов не применяют нитроглицерин из-за его высокой чувствительности, и даже с одной в другую мастерскую его нельзя переносить или перевозить, а можно только перемещать самотеком по свинцовым трубам.

Чувствительность к тепловым воздействиям не менее важна, она также не должна быть очень высокой. Очень часто в производстве ВВ нагревают, и может произойти его воспламенение, переходящее во взрыв.

Малая чувствительность ВВ не является препятствием для их использования. Для возбуждения взрыва используют капсули-детонаторы (КД) и электродетонаторы (ЭД), что устраняет опасность случайного взрыва. Но как слишком высокая чувствительность опасна, так и она не должна быть слишком низкой. Должен быть запас чувствительности, чтобы ВВ взорвалось.

Возбуждать взрыв может: тепловое, механическое, электрическое, химическое, взрывное и другие виды воздействий. Каждое ВВ реагирует по своему на возмущающие действия. Чувствительность ВВ носит избирательный характер.

4.1.1. Зависимость чувствительности взрывчатых веществ от различных факторов

Основными факторами, оказывающими влияние на чувствительность ВВ к внешним воздействиям, являются: температура; теплоемкость и теплопроводность; летучесть; агрегатное состояние; структура; плотность вещества; величина кристаллов.

Влияние температуры на чувствительность ВВ. С увеличением температуры чувствительность ВВ быстро растет, а при температуре приближающейся к температуре вспышки, они взрываются от самого слабого импульса.

Влияние теплоемкости и теплопроводности на чувствительность ВВ. Эти физические показатели сказываются на чувствительности ВВ к тепловому импульсу. При увеличении теплоемкости необходимо затратить большое количество тепла для нагревания вещества до температур, при которых достигается его воспламенение. Аналогичное влияние оказывает и теплопроводность: чем она меньше, тем более высокие локальные температуры могут быть достигнуты при нагревании вещества; из-за большой теплопроводности происходит быстрое рассеивание тепла по массе вещества, что препятствует образованию или развитию очагов воспламенения.

Влияние летучести. Большое влияние на условия и развитие процессов теплового инициирования ВВ оказывает их летучесть. Условия воспламенения летучих веществ определяются соотношением между скоростью химической реакции и скоростью их испарения. По теории Беляева: если температура вспышки ВВ выше температуры его кипения, то воспламенение вещества может произойти только в парах. Если температура вспышки меньше температуры кипения ВВ (например, для гексогена $T_{\text{кип}} - 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{всп}} - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$), то определяющую роль в процессе самовоспламенения будут играть реакции, протекающие в конденсированной фазе и в промежуточных продуктах разложения. Однако Андреев доказал ошибочность этого критерия. Для некоторых ВВ (ТНТ, пикриновая кислота, ксилит) при быстром нагревании вспышки не происходит, но наблюдается беспламенное разложение, если температура нагрева больше некоторой предельной. Это объясняется тем, что при быстром прогреве вещества к моменту достижения температуры кипения концентрация продуктов распада конденсированной фазы мала. Пары ВВ, имеющие более высокую температуру самовоспламенения, чем температура кипения, разлагаются без вспышки; однако если температура превышает температуру самовоспламенения паров, то вспышка наблюдается.

Летучесть не может влиять на чувствительность ВВ к удару.

Зависимость чувствительности ВВ от агрегатного состояния носит общий характер. При переходе вещества из твердого состояния

в жидкое чувствительность его увеличивается, это объясняется более высокой температурой и большим содержанием внутренней энергии у вещества в жидком состоянии, избыток которой соответствует скрытой теплоте его плавления. В условиях теплового инициирования на чувствительность ВВ влияет то, что в жидком виде вещества обладают большей упругостью паров и поэтому легче воспламеняются. Например, нитроглицерин в жидком состоянии более чувствителен, чем в твердом. Но чувствительность может увеличиться из-за перекристаллизации вещества и изменения модификации.

Влияние структуры, плотности и величины кристаллов оказывает влияние на восприимчивость ВВ к детонации и меньше влияет на чувствительность их к удару. Это объясняется тем, что предельный инициирующий заряд, который является мерой восприимчивости ВВ к детонации, должен как инициатор взрыва не только обеспечить возбуждение детонационного процесса, но и его последующее распространение по заряду. Это означает, что в предельном заряде должна быть нормальная детонация.

Легкость возбуждения взрывной реакции зависит от строения вещества, в то время как условия перехода возбужденного процесса в нормальную детонацию и ее последующее устойчивое распространение по заряду зависит от физических свойств заряда, по которому распространяется этот процесс.

Примеры влияния физической структуры.

1. Одно и то же ВВ в желатинированном состоянии хуже восприимчиво к детонации, чем в нежелатинированном. Например, пироксилин и пироксилиновые пороха (ПП). ПП более чувствительны к удару (80 %), но не детонируют от КД, а чистый пироксилин легко детонирует.

2. В прессованном виде ВВ более восприимчивы к детонации, чем в литом, даже при одинаковой плотности (ТНТ, пикриновая кислота и т.п.).

3. Сплавы некоторых нитросоединений лучше восприимчивы к детонации, чем каждое из ВВ в отдельности.

Влияние величины кристаллов на чувствительность ВВ. Это свойство важно для инициирующих ВВ. Например, крупные кристаллы некоторых азидов взрываются при легком прикосновении. Это явление можно объяснить искажением кристаллической структуры.

Влияние плотности. С увеличением плотности чувствительность ВВ понижается. Этот фактор оказывает влияние на восприимчивость ВВ к детонации. Но меньше влияет на чувствительность к удару. Некоторые ИВВ (гремучая ртуть и др.) при увеличении плотности выше некоторого предела (при применении КД) теряют способность детонировать под влиянием теплового импульса, разложение этих веществ при перепрессовке приобретает характер горения.

Влияние примесей. Чувствительность может резко измениться при введении в заряд *инертных примесей*. В основном это оказывает влияние на чувствительность к удару. Чувствительность может как повышаться, так и понижаться. Примеси увеличивающие чувствительность ВВ называют *сенсibilизаторами*, а примеси снижающие чувствительность ВВ – *флегматизаторами*.

Хорошими сенсibilизаторами являются вещества, которые обладают большой твердостью, острыми гранями и высокой температурой плавления, например мелкое стекло, песок, частицы некоторых металлов и т.д. Они способствуют концентрации энергии удара на острых краях, являясь очагами интенсивного трения, приводят к образованию в заряде многочисленных очагов локальных разогревов, способствующих возникновению в нем взрыва. Экспериментально установлено:

1. Сенсibilизирующими свойствами обладают лишь примеси (независимо от их твердости), температура плавления которых выше критической температуры, необходимой для возбуждения взрыва ВВ.

2. Твердые частицы больше увеличивают чувствительность ВВ, чем мягкие, если температура плавления их больше критического значения для данного ВВ.

Хорошими флегматизаторами являются: парафин, воск, вазелин, камфора и т. д. Обволакивая поверхности кристаллов мягкой, эластичной пленкой, они способствуют более равномерному распределению напряжений в заряде и уменьшению трения между отдельными частицами, что приводит к существенному ограничению поверхностных реакций и вероятности возникновения «горячих точек».

4.2. Скорость детонации промышленных взрывчатых веществ

Скорость детонации является одним из важнейших параметров взрывчатого превращения. Изучение ее зависимости от условий взрыва и свойств ВВ раскрывает механизм детонации. Скорость детонации полученная опытным путем служит для расчета других параметров детонации.

Детонация различных ВВ протекает со скоростями от 1 до 9 км/с.

С повышением плотности скорость детонации индивидуальных мощных ВВ возрастает, достигая максимального значения при плотности ВВ равной плотности монокристалла. У смесевых ВВ характер изменения скорости детонации от плотности иной. Увеличение плотности от насыпной до некоторой предельной приводит к повышению скорости детонации, но при дальнейшем увеличении плотности она начинает уменьшаться, и детонация может прекратиться.

Большой скоростью детонации при малой плотности заряда могут обладать некоторые крупнозернистые ВВ в том случае, если размеры их зерен близки к критическим для данного ВВ величинам. В этом случае скорость детонации будет соответствовать не плотности заряда, а плотности самих гранул, по которым она распространяется.

Простейшие ПВВ типа АС-ДТ представляют собой гетерогенную систему, состоящую из окислителя и горючего. Особенности химических превращений при детонации таких систем представлены ниже:

1. Скорости химических реакций в зоне детонации зависят от скорости диффузионного перемешивания продуктов первичного распада. Поэтому те факторы, которые затрудняют диффузионные процессы (повышение плотности заряда, применение грубодисперсных компонентов смеси и т.д.), замедляют разложение и давление в химическом пике, снижая тем самым скорость детонации смесового ПВВ. Чем меньше скорость тепловыделения в зоне детонации, тем больше ширина зоны химической реакции, тем больше значение критического диаметра.

2. Под действием давления и температуры во фронте детонационной волны разнородные молекулы горючего и окислителя распадаются и газифицируются не одновременно. Поэтому возникает период задержки развития диффузионных процессов, ответственных

за скорость химических реакций и за скорость выделения энергии взрыва. Этим объясняются более низкие экспериментальные скорости детонации некоторых ПВВ по сравнению с расчетными.

3. Известно, что с повышением плотности в единице объема ВВ выделяется больше тепла как для индивидуальных ВВ, так для смесевых простейших ПВВ с увеличением плотности заряда увеличивается скорость детонации. Но с повышением плотности заряда для гетерогенных смесевых ПВВ ухудшается диффузия перемешивания продуктов первичного распада. Поэтому при повышенной плотности заряда ПВВ, например в условиях слеживания, скорость детонации сначала снижается, а затем полностью прекращается [26].

Гранулиты и игданит относятся ко второму классу, т.е. это неводоустойчивые ПВВ, предназначенные для открытых и подземных работ, кроме шахт опасных по газу или пыли, для пород средней крепости и крепких в сухих и влажных забоях.

4.3. Взрывчатые характеристики игданита

Игданиты на непористой селитре менее чувствительны и детонируют с относительно невысокой скоростью. Для игданита на пористой селитре эти показатели на 15–20 % выше. Физические характеристики окислителя, в качестве которого выступает АС, а именно пористость и удельная поверхность, при одинаковом химическом составе игданита будут способствовать изменению критического диаметра детонации. Данные представлены на рис. 17.

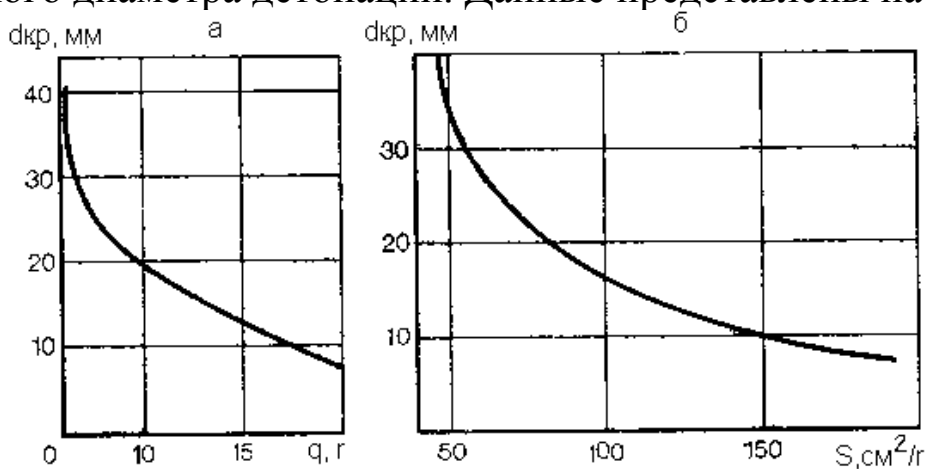


Рис. 17. Зависимость критического диаметра детонации $d_{кр}$ игданита от удерживающей способности АС q (а) и от удельной поверхности селитры S (б)

Так, патрон игданита в бумажной оболочке на непористой АС имеет $d_{кр}=120-160$ мм, а на пористой АС лишь – 70–100 мм [22].

Игданиты могут содержать в своем составе дисперсное горючее (например, металлические порошки), которое повышает стабильность и энергетические характеристики. Простейшие смеси на основе АС-ДТ недостаточно чувствительны к первичным средствами инициирования и низкочувствительны к механическим воздействиям. Поэтому зачастую применяется промежуточный детонатор, в качестве которого могут выступать патроны аммонита. Игданит как среднемошное ВВ предназначен для взрывания пород слабых и средней крепости на открытых работах и в шахтах, не опасных по газу и пыли. Ниже приведены некоторые характеристики игданита [19].

Расчетные:

Кислородный баланс, %	0,12
-----------------------	------

Теплота взрыва, ккал/кг	920
-------------------------	-----

Объем газов, л/кг	980
-------------------	-----

Полная идеальная работа взрыва, ккал/кг	755
---	-----

Экспериментальные:

Влажность при изготовлении, %	0,3–1
-------------------------------	-------

Насыпная плотность, г/см ³	0,8–0,9
---------------------------------------	---------

Работоспособность (фугасность), см ³	320–330
---	---------

Бризантность заряда в стальном кольце от 5 г шашки тротила, мм	15–20
--	-------

Скорость детонации, км/с	2,2–2,8
--------------------------	---------

Критический диаметр в бумажной оболочке, мм	120–150
---	---------

Критический диаметр в стальной оболочке, мм	25–30
---	-------

Чувствительность к удару, %	0
-----------------------------	---

Чувствительность к трению с примесью к ВВ 5 % песка, кгс/см ²	>3000
--	-------

Чувствительность к возбуждению детонации ударной волной от шашки тротила массой 200 г с расстояния, см	0–2
--	-----

Минимальный инициальный импульс для открытого заряда, г ТНТ	20–30
---	-------

Нижний предел чувствительности к удару на копре Каста, мм	—
Нижний предел чувствительности к удару на большом копре, мм	—
Оптимальная плотность заряжания, г/см ³	1,0–1,2

Технические показатели игданита не нормированы. При достижении больших плотностей заряжания 1,1–1,25 г/см³ сухих шпуров и скважин игданит способен взрывать породу более высокой крепости, а дополнительное измельчение АС и уплотнение может увеличить скорость детонации до 3,3–3,8 км/с.

Игданит изготавливают на месте взрывных работ на стационарных смесительных установках или с помощью смесительно-зарядных машин непосредственно в процессе заряжания скважины, и расходуют его в день изготовления. Обладая хорошей сыпучестью и пониженной чувствительностью к внешним воздействиям, игданит безопасен в обращении и пригоден для механизированного заряжания. Скважинные и другие крупные зарядные полости заряжают засыпкой или пневматической подачей из смесительно-зарядной машины. В подземных выработках игданиты заряжают в шпуры и восходящие скважины пневмозарядниками.

4.4. Взрывчатые характеристики гранулитов

Они все обладают малой чувствительностью к средствам взрывания капсулю детонатору (КД) и детонирующему шнуру (ДШ), поэтому требуют использования промежуточных детонаторов, в качестве которых могут выступать тротилловые шашки на открытых работах и патроны аммонита на подземных работах. Рассматриваемые гранулиты допущены к постоянному применению на открытых и подземных работах с ручным и механизированным заряжением. Рецептúra гранулитов и технические характеристики показаны в табл. 14 [19].

Таблица 14

**Рецептурный состав и нормируемые технические показатели
гранулитов**

Состав и показатели	Гранулиты			
	АС-8	АС-4	С-2	М
Состав, %				
Селитра аммиачная гранулированная	89±1,5	91,8±1,5	92,8 ±1,5	94,5±1,0 (пористая АС марки П)
Металлический порошок	8±0,8	4,0±0,5	-	-
Мука древесная	-	-	3,0±5	-
Масло минеральное	3±0,5	4,2±0,5	4,2±0,5	5,5±0,5
Технические показатели				
Влажность, %, не более	0,6	0,6	0,7	0,6
Нерастворимые примеси, %, (не более)	-	-	-	0,5
Должен детонировать от промежуточного детонатора в открытом заряде диаметром, мм	120	150	150	120
Гранулометрический состав – остаток на сите с ячейками размером 4,0 мм, %, не более	5	5	5	5
Гранулометрический состав – остаток на сите с ячейками размером 0,9 мм, %, не более	85	85	85	85
Гарантийный срок хранения в бумажных мешках, покрытых полиэтиленом, месс.	6	6	6	6
Гарантийный срок хранения в полиэтиленовых мешках, месс.	12	12	12	12

Технические характеристики гранулитов представлены в табл. 15.

Таблица 15

Расчетные и экспериментальные характеристики гранулитов

Характеристики	Гранулиты			
	АС-8	АС-4	С-2	М
Расчетные:				
Кислородный баланс, %	0,34	0,41	0,06	0,12
Теплота взрыва, ккал/кг	1248	1080	917	920
Объем газов, л/кг	847	907	935	980
Полная идеальная работа взрыва, ккал/кг	955	870	755	755
Экспериментальные:				
Влажность при изготовлении, %	0,3–0,5	0,3–0,5	0,4–0,7	0,3–0,6
Насыпная плотность, г/см ³	0,85–0,9	0,85–0,9	0,8–0,85	0,8–0,82
Работоспособность (фугасность), см ³	410–430	390–410	320–330	320–330
Бризантность заряда в стальном кольце от 5г шашки тротила, мм	22–28	22–26	15–22	18–22
Скорость детонации, км/с	3,0–3,6	2,6–3,5	2,4–3,0	2,5–3,6
Критический диаметр в бумажной оболочке, мм	70–100	60–100	120–140	80–100
Критический диаметр в стальной оболочке, мм	18–25	20–25	25–30	15–20
Чувствительность к удару, %	8–12	4–12	0–4	0
Чувствительность к трению с примесью к ВВ 5 % песка, кгс/см ²	Больше 3000	Больше 3000	Больше 3000	Больше 3000
Чувствительность к возбуждению детонации ударной волной от шашки тротила массой 200г с расстояния, см	5–10	2–4	0–2	2–4
Минимальный инициальный импульс для открытого заряда, г ТНТ	5–10	5–10	20–30	10–15
Нижний предел чувствительности к удару на копре Каста, мм	420	450	500	500
Нижний предел чувствительности к удару на большом копре, мм	2000	2000	2000	2000
Оптимальная плотность заряжания, г/см ³	1,1–1,25	1,05–1,2	0,9–1,1	0,95–1,15

Гранулит АС-8 представляет собой мощное ВВ из-за большого содержания алюминиевой пудры, обладает большой теплотой взрыва и по энергетическим характеристикам не уступает мощным патронированным ВВ. АС-4, С-2 и гранулит М являются ПВВ средней мощности. Все рассматриваемые гранулиты сыпучи, не слеживаются, пневмотранспортабельны, кроме С-2 из-за возможности отслаивания древесной муки. Гранулит М физически стабилен, допускается его длительное хранение, обладает повышенной скоростью детонации за счет применения пористой АС марки П, которая имеет хорошую впитывающую и удерживающую способность масла.

В технических условиях может изменяться рецептура гранулита в различных комбинациях. Так, например, в ТУ 84-1076-85 на гранулит С-6М состав представлен в табл. 16.

Таблица 16

Состав гранулита С-6М по ТУ 84-1076-85

Наименование компонента	Норма, %	Суммарная норма, %
Селитра аммиачная гранулированная или селитра аммиачная пористая	84,5 - 64,5	94,5 ± 1,0
Селитра аммиачная порошкообразная	10,0 - 30,0	
Масло	5,5 ± 1,0	-
Технические показатели		
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,6	-
Гранулометрический состав: остаток после просеивания на сите №4 по ГОСТ 3826-82, %, не более	5	-
Гранулометрический состав: остаток после просеивания на сите №9 по ГОСТ 3826-82, %, не менее	55	-
Гарантийный срок хранения, мес.	12	-

Введение порошкообразной АС обусловлено удержанием требуемого количества горючего масла непористой гранулированной АС по ГОСТ 2-85.

Лабораторная работа 5

Определение скорости детонации промышленных взрывчатых веществ типа АС-ДТ методом ионизационных датчиков

Цель работы: сравнение скорости детонации ПВВ, полученных различными методами.

Приборы, приспособления и материалы: гранулы АС марок А, Б, П, дизельное топливо или индустриальное масло, осциллограф Tektronix DPO 3054 Digital Phosphor Oscilloscope 500MHz, 2,5GS/s, ионизационные датчики, допдетонатор, электродетонатор, пенопласт, ножницы, скотч.

Методика определения скорости детонации ПВВ с помощью осциллографа

Осциллографический метод измерения скорости детонации основан на фиксировании скачкообразного изменения напряжения на каждом ионизационном датчике с помощью осциллографа Tektronix DPO 3054 Digital Phosphor Oscilloscope 500MHz, 2,5GS/s. Осциллограмма позволяет определить промежуток времени между замыканием датчиков.

На рис. 18 показан пример электрической схемы измерения скорости детонации осциллографическим способом [27].

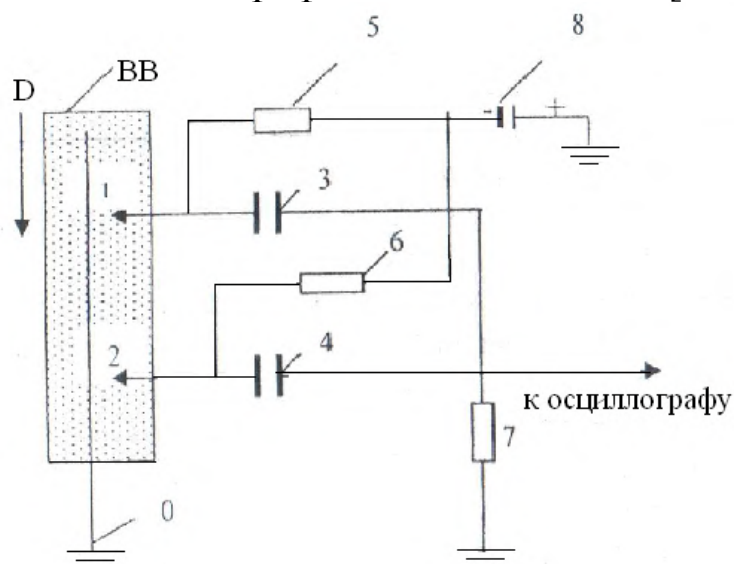


Рис. 18. Электрическая схема измерения скорости детонации D заряда ПВВ

Конденсаторы 3 и 4 через зарядные сопротивления 5 и 6 заряжаются от источника питания 8. При прохождении детонационной

волны замыкается ионизационный датчик 1 и конденсатор 3 начинает разряжаться через разрядно сопротивления 7. В этот момент наблюдается первый скачок напряжения. При дальнейшем прохождении детонационной волны замыкается другой ионизационный датчик 2 и разряжается конденсатор 4. В цепи возникает второй скачок напряжения.

Время τ между двумя скачками напряжения ab на осциллограмме (рис. 19) соответствует времени прохождения детонационной волны между двумя ионизационными датчиками в заряде ПВВ, расположенными друг от друга на расстоянии l , т.е. фиксированной базы измерения.

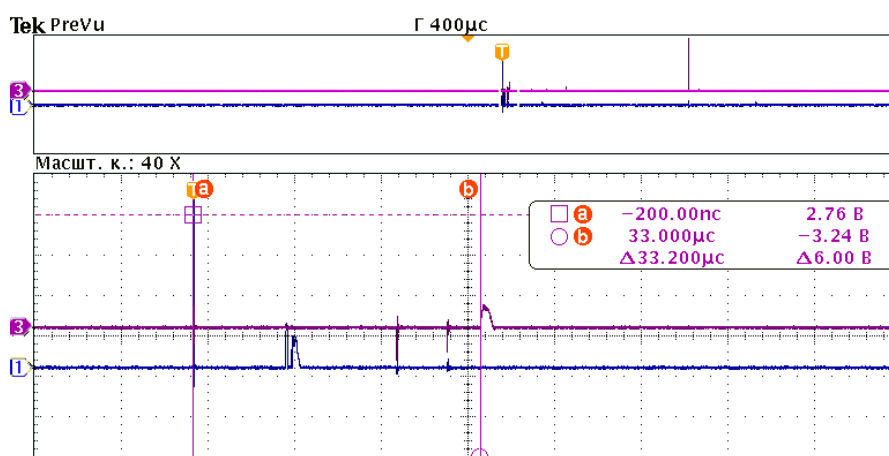


Рис. 19. Осциллограмма для определения скорости детонации

Скорость детонации заряда ПВВ рассчитывается по формуле 19:

$$D = l / \tau, \quad (19)$$

Заряд ПВВ представлен на рис. 20. Масса около 300 г заряда на основе АС, пропитанной жидким горючим, засыпается в металлическую бесшовную трубу диаметром 53 мм и толщиной стенки 3,5 мм, дно которой фиксируется деревянной пробкой. На верхний слой ПВВ устанавливается допдетонатор в виде прессованной тротиловой шашки (давление прессования 1500 кгс/см²) массой 35 г и диаметром 30мм с электродетонатором ЭД-8. Ионизационные датчики в заряде ПВВ расположены друг от друга на определенном расстоянии, называемом базой измерения l .

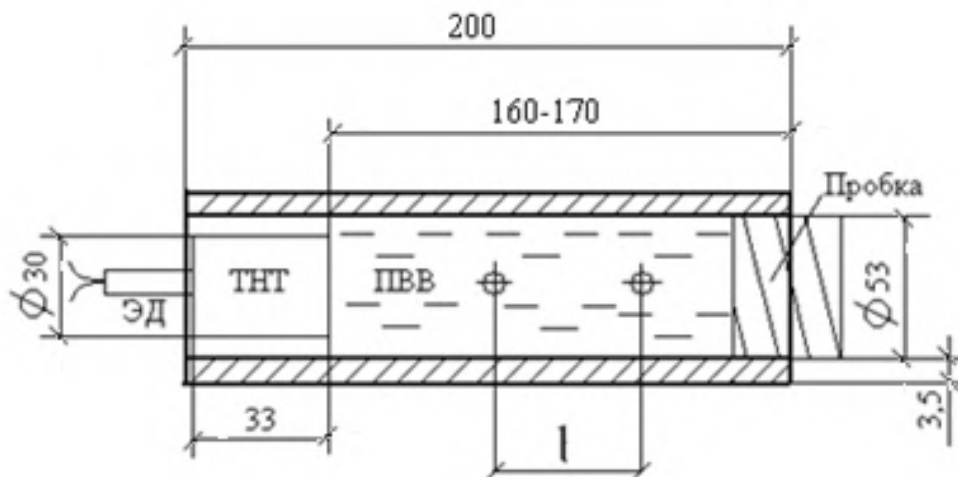


Рис. 20. Схема заряда ПВВ для определения скорости детонации осциллографическим методом

Задание: определить влияние на скорость детонации заряда ПВВ впитывающей способности и марки АС, способа и режима сушки и пропитки, плотности заряда.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: наименование и цель работы, теоретические сведения по теме лабораторной работы. Результаты испытаний и обработка экспериментальных данных, их расчет и анализ, выводы по работе.

Контрольные вопросы к лабораторной работе 5

1. Дайте определение взрыва, детонации и горения. Основные условия и механизмы их осуществления.
2. Определение чувствительности. От каких факторов она зависит?
3. От каких факторов зависит детонация и взрыв простейших ПВВ? Как можно увеличить скорость детонации?
4. Особенности взрыва ПВВ на основе смеси окислителя и горючего в отличие от индивидуальных ВВ.
5. Применение простейших ПВВ таких как игданит и гранулиты.

Список литературы:

1. Ребиндер, П. А. Физико-химические основы пищевых производств / П. А. Ребиндер. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 528 с.
2. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической технологии / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955. – 580 с.
3. Основы технологии подготовки дисперсных материалов при переработке энергетических конденсированных систем / Н. А. Симбирцев [и др.]. – М.: Архитектура – С, 2006. – 190 с.
4. Лыков, А. В. Теория сушки / А. В. Лыков. – М.: Энергия, 1968. – 471 с.
5. Муштаев, В. И. Сушка дисперсных материалов / В. И. Муштаев, В. М. Ульянов. – М.: Химия, 1988. – 351 с.
6. Сажин, Б. С. Основы техники сушки / Б. С. Сажин. – М.: Химия, 1984. – 319 с.
7. Малин, Н. И. Энергосберегающая сушка зерна / Н. И. Малин. – М.: КолосС, 2004. – 240 с.
8. Генералов, М. Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ / М. Б. Генералов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 397 с.
9. Першаков, Н. А. Комбинированная сушка древесины ЦНИИМОД, 1952.
10. Фоломин, А. И. Движение влаги в древесине и высокотемпературная ее сушка в неводных жидкостях / А. И. Фоломин // Сушка древесины: сб. науч. тр. – Архангельск, 1958.
11. Брицын Н. Л. Нагрев в электрическом поле высокой частоты / Н. Л. Брицын. – М.: Машгиз, 1954. – 52 с.
12. Болдырев П. В. Сушка древесины / П. В. Болдырев. – Санкт-Петербург: ПРОФИКС, 2002. – 156 с.
13. Лебедев, П. Д. Сушка инфракрасными лучами / П. Д. Лебедев. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1955. – 232 с.
14. Любовицкий, П. В. Сушка древесины с цикловым прогревом. Опыт работы предприятия / П. В. Любовицкий – М.: Лесная промышленность, 1986. – 56 с.
15. Лыков, М. В. Сушка в химической промышленности / М. В. Лыков. – М.: Химия, 1970. – 429 с.

16. Кришер, О. Научные основы техники сушки: пер. с англ. / О. Кришер. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 539 с.
17. Кувшинников, И. М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения / И. М. Кувшинников. – М. Химия, 1987. – 256 с.
18. Мадякин, Ф. П. Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Основные понятия о пиротехнических составах и компонентах. Низкомолекулярные вещества: учеб. пособие: Т.1. / Ф. П. Мадякин. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006. – 500 с.
19. Поздняков, З. Г. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания / З. Г. Поздняков, Б. Д. Росси. – М.: Недра, 1976. -252 с.
20. Михайлов, Ю.М. Безопасность аммиачной селитры и ее применение в промышленных взрывчатых веществах / Ю. М. Михайлов, Е. В. Колганов, В. А. Соснин. – Дзержинск. ООО «Партнер-плюс», 2008. – 298 с.
21. Кук, М. А. Наука о промышленных взрывчатых веществах: пер. с англ. / М. А. Кук. – М.: Недра, 1980. – 453с.
22. Дубнов, Л. В. Промышленные взрывчатые вещества / Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревиц, А. И. Романов. – М.: Недра, 1988. – 358 с.
23. Технология аммиачной селитры /под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1978. -305 с.
24. Кельдышева Л. И. Методы исследования влагопоглощения материалами: учеб. пособие / Л. И. Кельдышева [и др.]. – Казань, 2006. – 232 с.
25. Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л. И. Тучинский. – М: Металлургия, 1986. – 208с.
26. Илюшин М. А. Промышленные взрывчатые вещества / М. А. Илюшин, Г. Г. Савенков, А. С. Мазур. - СПб – Москва – Краснодар: Лань, 2017. – 198 с.
27. Экспериментальные методы определения скорости детонации ВВ: метод. указания / сост.: И. М. Тухватуллин, А. Ф. Махоткин. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 44 с.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СУШКИ	4
1.1. Статика процесса сушки	5
1.2. Кривая сушки	6
1.3. Кривая скорости сушки	7
1.4. Движущие силы процесса сушки	9
1.5. Обзор существующих способов сушки материалов	11
1.6. Аммиачная селитра как объект сушки	17
1.6.1. Структурно-сорбционные характеристики аммиачной селитры	18
1.6.2. Тепловые характеристики аммиачной селитры	27
1.6.3. Влияние влаги и неорганических добавок на полиморфизм аммиачной селитры	29
<i>Лабораторная работа 1. Конвективная и термо-вакуум- импульсная сушка аммиачной селитры</i>	35
<i>Лабораторная работа 2. Классификация аммиачной селитры в результате сушки</i>	38
Контрольные вопросы к лабораторным работам 1 и 2	39
2. ПРОСТЕЙШИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА	40
2.1. Капиллярная пропитка твердого тела жидкостью. Условие самопроизвольной пропитки	40
2.2. Кинетика капиллярной пропитки пористых материалов жидкостью	41
2.3. Механическая смесь типа АС-ДТ	43
2.4. Влияние влаги на игданит	44
<i>Лабораторная работа 3. Изготовление промышленных взрывчатых веществ типа АС-ДТ методом пропитки</i>	45
Контрольные вопросы к лабораторной работе	48
3 ДЕФОРМАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА АС-ДТ	49
3.1. Деформация твердого тела	49

3.2. Структурно-механические свойства гранулированной аммиачной селитры	50
<i>Лабораторная работа 4. Прочность гранул промышленных взрывчатых веществ</i>	54
Контрольные вопросы к лабораторной работе	55
4. ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	55
4.1. Чувствительность взрывчатых веществ	56
4.1.1. Зависимость чувствительности взрывчатых веществ от различных факторов	57
4.2. Скорость детонации промышленных взрывчатых веществ ...	61
4.3. Взрывчатые характеристики игданита	62
4.4. Взрывчатые характеристики гранулитов	64
<i>Лабораторная работа 5. Определение скорости детонации промышленных взрывчатых веществ типа АС-ДТ методом ионизационных датчиков</i>	68
Контрольные вопросы к лабораторной работе	70
Список литературы	71

ТЕРМО-ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОСТЕЙШИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Составители:

Владимир Федорович Мадякин

Светлана Юрьевна Игнатьева

Татьяна Николаевна Праздникова

Ответственный за выпуск В. Я. Базотов

Подписано в печать 22.11.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная Печать ризографическая

4,42 усл. печ. л.

4,75 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 202/18

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68