УДК 355.014: 623.522 doi: 10.20998/2078-5364.2024.2.04

О. Б. Аніпко[1], д. техн. н., професор, Д. С. Баулін[2], к. техн. н., с. н. с.

МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНОСУ, ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ОСНОВНІ ПАРАМЕТРИ АПАРАТУ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ НІТРОЦЕЛЮЛОЗНИХ ПОРОХІВ

[1]Харківський Національний університет Повітряних Сил ім. І. Кожедуба
[2]Національна академія Національної гвардії України, Харків

Ключові слова: нітроцелюлоза, перекис водню, модель масоперенесення, модель молекулярної дифузії, коефіцієнт використання реагенту, автокаталітична реакція, пороховий елемент, апарат регенерації.

Постановка проблеми та аналіз публікацій.

Відомо, що нітроцелюлоза є нестійкою хімічною сполукою [1]. Зміна вмісту компонентів нітроцелюлози супроводжується суттєвою зміною її властивостей. За зміни вмісту летких речовин на 1 % швидкість горіння змінюється на 10–12 %. Цим обумовлено, що стабільність її обмежена через автокаталітичну реакцію, швидкість якої може суттєво змінюватися під впливом вологості та температури. Стабільність відіграє вирішальну роль при встановленні терміну експлуатації похідних нітроцелюлози [2, 3].

Відразу після вичинки починаються фізико-хімічні процеси взаємодії азоту та його сполук з хімічними елементами та сполуками, що знаходяться у навколишньому середовищі. В результаті одержують азотну та азотисту кислоти та інші сполуки, які негативно впливають на саму нітроцелюлозу. Ці реакції йдуть автокаталітичним процесом. Цим обумовлено виснаження нітроцелюлози азотом, і оскільки азот є горючим компонентом нітроцелюлози, то енергетична цінність її падає.

Велика кількість публікацій, особливо останні 20 років, присвячена саме цьому процесу [4–7]. Однак, практичний інтерес викликає не лише відслідковувати стан нітроцелюлози, а й, оскільки вона вже вироблена, знайти метод її регенерації.

У [8–10] показана можливість відновлення властивостей порохових зарядів шляхом обробки перекисом водню. Однак не показано процес проведення регенерації порохових зарядів для отримання найкращого ефекту.

Існує суперечність між кількістю вироблених порохових зарядів на основі нітроцелюлози з тим, що вони безперервно змінюють свої властивості та на певному етапі зберігання досягають стану, непридатного для практичного застосування. Звідси виникає наукова та прикладна проблема щодо пошуку методу регенерації та визначення доцільних термінів її проведення.

У зв’язку з цим **метою статті** є визначення розрахункового коефіцієнта масоперенесення, отриманого на основі моделі молекулярної дифузії масоперенесення водню з перекису в нітроцелюлозу для визначення основних параметрів реактора (апарату) з урахуванням особливостей технологічного процесу.

Виклад основного матеріалу.

Оскільки хімічна реакція, що протікає при обробці нітроцелюлози не може бути з достатнім ступенем точності для практичних застосувань через відсутність задовільної

хімічної формули, для кількісного опису процесу скористаємося рівнянням матеріального балансу і моделлю масоперенесення молекулярної дифузії.

1. Матеріальний баланс.

Початкова концентрація перекису водню – $\rho_{п}^{н} = 57$ %.

Кінцева концентрація перекису водню – $\rho_{п}^{к} = 28$ %.

Початкова маса НЦП – $m_{н}$.

Маса НЦП після регенерації – $m_{пр}$.

Зміна маси НЦП – $\Delta m_{НЦ} = m_{пр} - m_{н}$.

Вважаємо, що Δm – це кількість водню, приєднаного в процесі обробки.

Кількість речовини, перенесеної з перекису водню

$$\Delta m_{пер} = \left(\rho_{п}^{н} - \rho_{п}^{к}\right) \cdot V_{п},$$

де $V_{п}$ – обсяг перекису, що бере участь у реакції.

Оскільки в процесі реакції не вся кількість речовини з перекису водню ($\Delta m_{пер}$) приєдналася до нітроцелюлози, то $\Delta m_{пер} \neq \Delta m_{НЦ}$; $\Delta m_{пер} > \Delta m_{НЦ}$.

Це пов'язано з тим, що частина водню та кисню, а також можливо, і їх сполук, що утворилися в процесі реакції, приєдналися до нітроцелюлози. Для оцінки ступеня сорбції водню нітроцелюлозою введемо показник – коефіцієнт використання реагенту

$$\eta_{с} = \frac{\Delta m_{НЦ}}{\Delta m_{пер}}.$$

Він показує, яка частка речовини з перекису для цієї концентрації приєдналася до нітроцелюлози.

2. Модель масоперенесення.

Фізико-хімічна стабільність порохових зарядів визначається низкою факторів, найважливішими з яких є термін зберігання, температура і умови зберігання боєприпасів.

В процесі тривалого зберігання змінюється щільність пороху і, відповідно, його міцність, а при великих термінах зберігання відбувається розкладання пороху з повною втратою балістичних властивостей.

Таким чином, враховуючи якомога більше факторів (рис. 1), що впливають на енергетичні характеристики нітроцелюлози, можна отримати більш точні методи оцінки і прогнозування стану боєприпасів при тривалих термінах експлуатації [11–13].

Будь-які зразки високоенергетичних матеріалів на основі нітроцелюлози проходять низку етапів життєвого циклу. Але найбільш тривалий етап – зберігання, протягом якого незалежно від умов зберігання, нітроцелюлоза змінюють свої властивості. Відбувається це в результаті випаровування спирто-ефірного розчинника і розкладання під впливом азотної і азотистої кислот, що утворюються в результаті автокаталітичної реакції при масоперенесенні азоту з пороху в навколишнє середовище. Тому основними факторами, що визначають здатність порохів до тривалого зберігання, є: їх склад, якість вихідних матеріалів, спосіб виробництва, домішки в пороху, умови зберігання [14, 15].

Всі змінення, що відбуваються з нітроцелюлозою, є наслідком її термічного розкладання або гідролітичного розпаду.

Дослідженнями ряду вчених (Горст А.Г., Зеленський В.П., Шагов Ю.В., Бертолле К.Л., Вюрц Ш.А.) [16-18] показано, що термічний розпад основних компонентів порохів (нітроефірів) протікає за ланцюговим радикальним механізмом. Як і всякий ланцюговий процес, розкладання пороху починається з утворення в системі вільних радикалів. Процес утворення вільних радикалів йде вже в період виготовлення НЦП. Вільні радикали можуть утворюватися при технологічному отриманні нітратів целюлози. Крім того, нітрати целюлози на стадії стабілізації піддаються інтенсивному механічному впливу (подрібнення в дискових млинах), що також може призводити до утворення різних радикалів за рахунок механічного руйнування макромолекул.

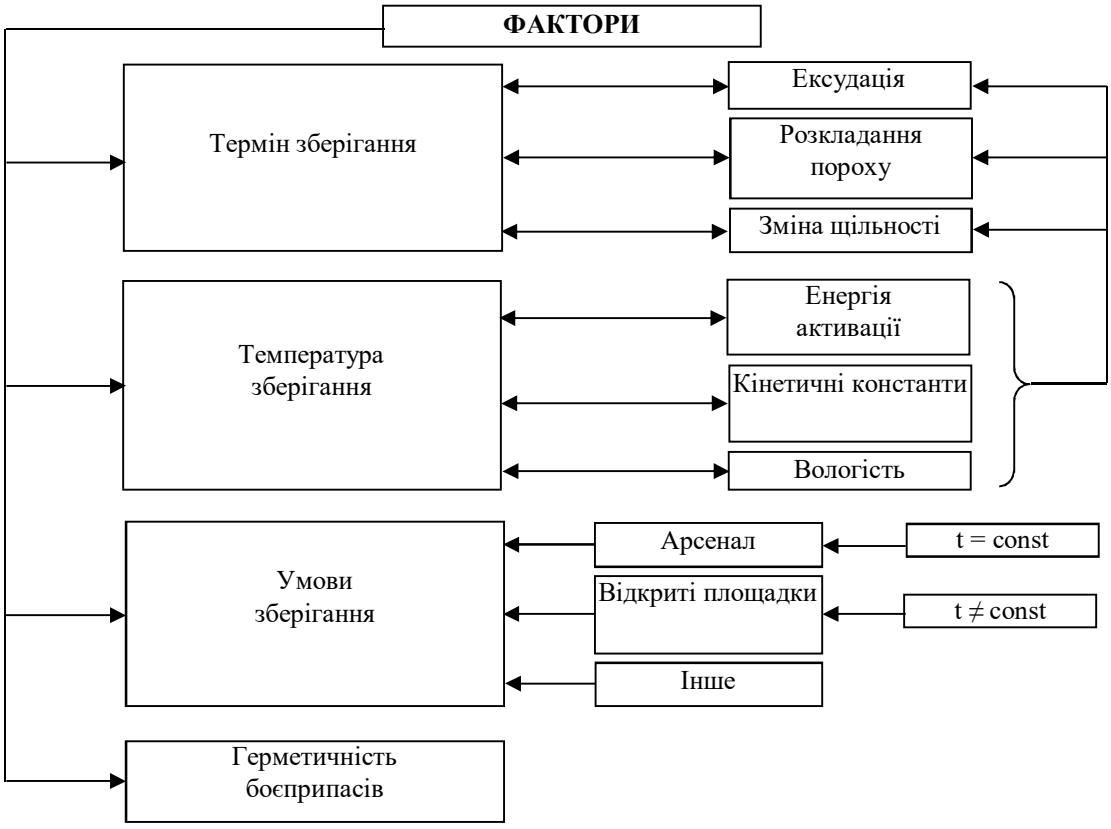

Рисунок 1 – Фактори, що впливають на енергетичні характеристики нітроцелюлози

Нітроцелюлоза відноситься до крихких матеріалів, тому ефект впливу на неї температури і вологи буде визначатися температурою і вологістю навколишнього середовища. Усередині будуть виникати механічні (температурні) напруження внаслідок нерівномірного розподілу температури через постійні теплозміни (цикли підвищення і зниження температури).

Таким чином, для збереження фізико-хімічних, а відтак і енергетичних характеристик-нітроцелюлози, необхідно підтримувати її постійний склад.

У нітроцелюлозі відбуваються змінення відносного опору руйнуванню під впливом різних чинників (удари, тертя, дія високого тиску) в умовах їх зберігання та застосування [16-18]. Утворюються тріщини, злами, відколи, змінюється внутрішня структура укладання

порохових елементів, порушується щільність заводського пресування всього порохового заряду. У нітроцелюлозі відбуваються змінення її складу або у всій масі, або перерозподілом деяких компонентів у шарах порохових елементів, так:

– щільність (нормативна – від 1,54 до 1,62 г/см) знижується, бо при постійному його об'ємі відбувається випаровування розчинника, ексудація, викристалізовування деяких компонентів на поверхню порохових елементів і змінюється вологовміст;

– швидкість горіння при цьому через збільшення поверхневих площ суттєво зростає, що веде до небажаного збільшення p_{max} [3, 12]

– змінюється закон швидкості горіння, згідно з яким величина тиску порохових газів в каналі ствола при пострілі прямо пропорційна швидкості його горіння і виражається формулою:

$$u = u_1 \cdot p,$$

де u – швидкість горіння пороху; u_1 – коефіцієнт швидкості горіння пороху; p – тиск.

Це відбувається тому, що коефіцієнт швидкості його горіння (швидкість горіння пороху при p = 1 кгс/см²) залежить від вмісту азоту в піроксиліні, вмісту летючих та інших речовин.

У нітроцелюлозі є малостійкі хімічні речовини, які і сприяють її хімічному розкладанню. Після того, як весь стабілізатор хімічної стійкості переходить в зв'язаний стан, починається прогресивне прискорення цього процесу:

– азот, якій міститься в поросі (не більше 14,14 %), реагуючи з воднем повітря, утворює азотну і азотисту кислоти;

– розкладання нітратів целюлози і багатоатомних спиртів пороху фактично визначає сам процес його термічного розкладання, а кислоти, луги, які знаходяться в пороху, не тільки їх гідролізують, а й прискорюють процес розкладання. Так, наприклад, міцна азотна кислота при нагріванні повністю руйнує порох і перетворює всі органічні речовини в CO_2. Таким чином, продукти розкладання прискорюють самий процес розкладання (явище автокаталізу);

– в результаті випаровування розчинника (1–2 %), знижується щільність пороху, під впливом азотної і азотистої кислот на поверхні порохових елементів з'являються раковини, відколи, тріщини, в порожнечі, що утворилися, просідають пухкі частинки порохових елементів;

– підвищення температури навколишнього середовища при зберіганні порохів також прискорює його термічний розклад і гідролітичні розпад, наприклад, при підвищенні температури на 5 °С швидкість процесу розкладання збільшується в 1,5–2 рази;

– при постійно мінливій відносній вологості повітря спостерігається прискорення розкладання пороху, а тривалість його "життя" знижується в 1,5–2 рази;

– шляхом молекулярної дифузії здійснюється масоперенесення азоту з глибинних шарів порохового елемента до його поверхні, а в подальшому – в навколишній простір (повітря).

Процес утворення кислот та їх взаємодія з порохом йде у відносно тонкому шарі біля поверхні порохових елементів. При цьому вміст азоту в шарі біля поверхні порохового елемента знижується, що відповідно призводить до зниження його локальної концентрації. Виникає, таким чином, градієнт концентрацій, який призводить до масоперенесення азоту з глибинних шарів елемента до його поверхні шляхом молекулярної дифузії (рис. 2) [14].

Розглянемо заряд, що складається з пороху, який включає H% летючих компонентів і N% азоту. У процесі зберігання за рахунок хімічних реакцій, які протікають на поверхні порохового елемента, створюється градієнт концентрації компонентів водню і азоту, що призводить до виникнення потоку речовини з глибинних шарів матеріалу до його поверхні.

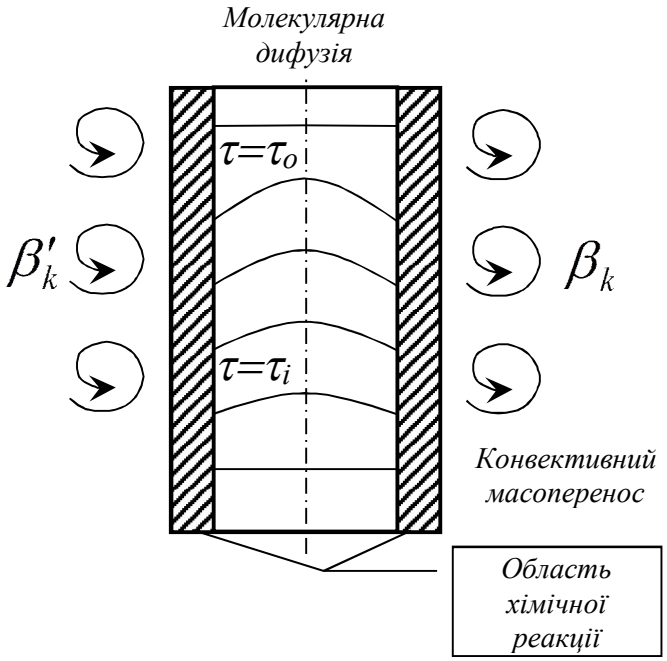

Рисунок 2 – Схема масоперенесення у пороховому елементі

Розглянемо одновимірне завдання масоперенесення в половині товщини палаючого зводу порохового елемента, враховуючи симетрію та протікання реакцій на внутрішніх (H1) і зовнішніх (H2) поверхнях порохового елементу (рис. 3) [14].

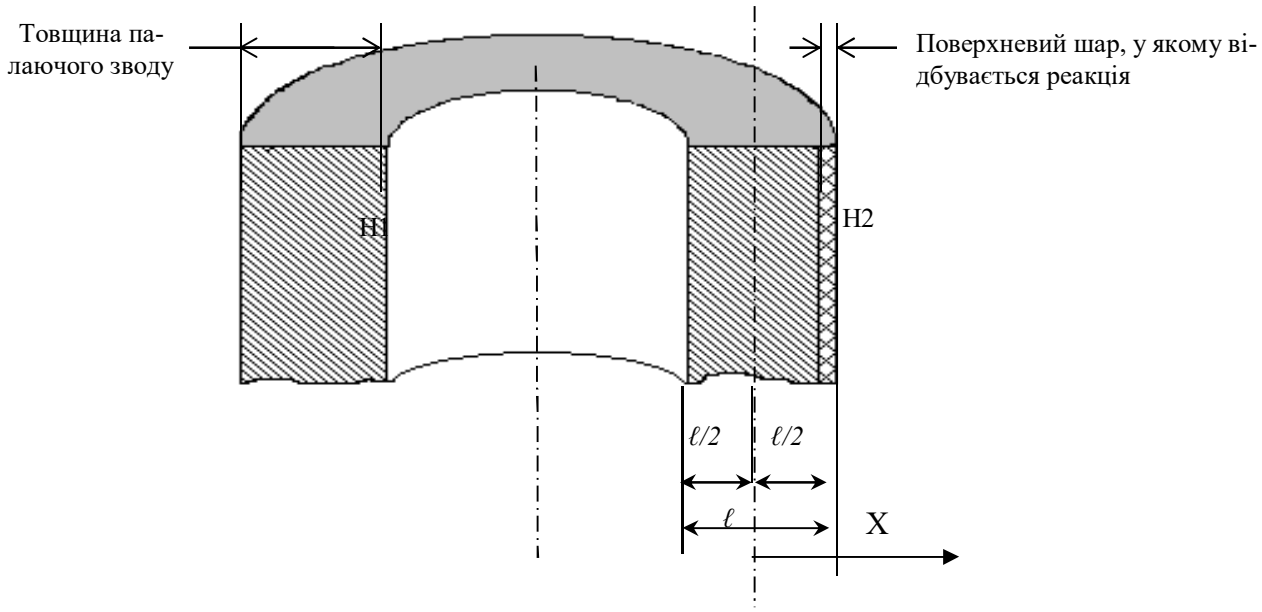

Рисунок 3 – Протікання реакцій на поверхнях порохового елементу

В цілому, розглядаючи процеси автокаталітичної реакції компонентів пороху, молекулярної дифузії в ньому і конвективного масоперенесення в навколишнє середовище, можна зробити висновок, що процесами, які визначають швидкість розкладання пороху є два перших з зазначених. Причому величини швидкості цих процесів взаємопов'язані, оскільки виснаження азоту в поверхневому шарі створює градієнт його концентрації – рушійну силу дифузійного масоперенесення.

На різних етапах зберігання порохового заряду співвідношення між величинами швидкості цих процесів різні. Нітроклітковина, що представляє собою основу піроксилінових порохів, характеризується неплавкістю, внаслідок чого вона розкладається при всіх температурах у твердому стані. Крім цього, нітроклітковина має фізично складну структуру з розвиненою поверхнею і хімічно неоднорідна. Швидкість газоутворення і її зміна суттєво залежать від того, чи видаляються продукти розпаду або залишаються над клітковиною. Це відповідає абсолютної зміні константи швидкості на величину до 75 %, значення якої визначають за виразом

$$k = 1018{,}0 \exp(-43000/RT).$$

Таким чином, для оцінки тривалості експлуатації зарядів необхідно розв'язати низку конкретних задач щодо молекулярної дифузії азоту і летючих компонентів з глибинних шарів пороху до його поверхні з урахуванням впливу коливань температури навколишнього середовища на коефіцієнт перенесення.

Разом з цим необхідно вирішувати завдання хімічної кінетики з метою оцінки кількості реагуючої речовини на поверхні порохового елемента, що дозволить визначати градієнт концентрації на кожному етапі часу. Але це завдання уявляється достатньо складним, оскільки хімічна формула нітроцелюлози носить умовний характер [4, 5, 9]. Тому таке завдання можна вирішити емпіричним шляхом, та воно виходить за межи цього дослідження.

Доки потік речовини, що переноситься молекулярною дифузією (M_D), буде більшим, ніж кількість реагуючої речовини в одиницю часу (M_k), швидкість розкладання визначатиметься кінетичною константою, а при $M_D \leq M_k$ – коефіцієнтом молекулярної дифузії D. Тому хімічні зміни порохових зарядів, що зазнають термічного розкладання, неминуче призводять до зміни їх фізичних властивостей, та, як наслідок, енергетичної цінності.

У цілому розкладання порохових зарядів у процесі їх експлуатації є комплексною проблемою, яка крім завдання оцінки термінів експлуатації, включає завдання визначення балістичних характеристик наявних метальних зарядів та зміни властивостей порохів.

Тому виникло завдання математичного моделювання масопереносу в порохових елементах для визначення вмісту азоту в залежності від часу та з урахуванням впливу температури зберігання.

В даний час є дійсним інтересом проведення такого дослідження (моделі), за допомогою якого можна прогнозувати, як змінюється щільність пороху з урахуванням впливу зміни температури навколишнього середовища. Слід підкреслити, що у ряді фундаментальних робот з внутрішньої балістики зазначається, що щільність пороху є його основною характеристикою, отже, зміна її значення свідчить про зміну інших фізико-хімічних властивостей. Наприклад, таких як теплота горіння, швидкість горіння, які визначають балістичні властивості пострілу.

Розглянемо пороховий елемент товщиною *l* (рис. 4), в якому його межі Н1 та Н2

контактують з навколишнім середовищем, при цьому вважаємо, що умови процесу перенесення на межах Н1 та Н2 однакові [14].

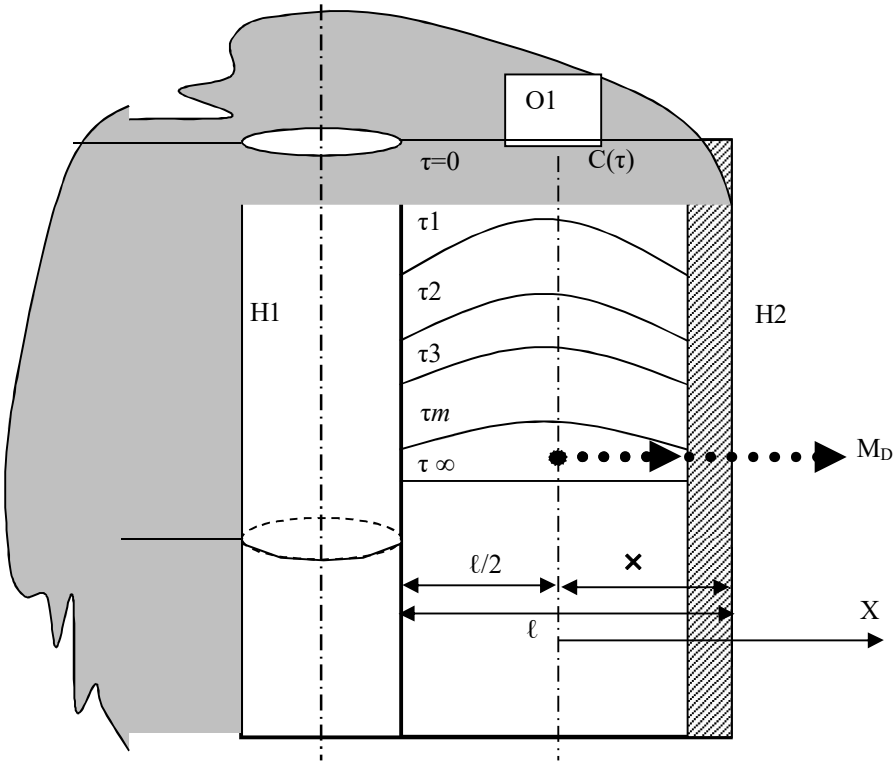

Рисунок 4 – Пороховий елемент НЦП

Тому надалі розглядаємо математичну модель дифузійного масоперенесення половини елемента від осі симетрії О1 до зовнішньої поверхні Н2.

Зміна розподілу вмісту дифузних компонентів у часі описуватиметься диференційованим рівнянням молекулярної дифузії

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[D(\grave{o})\frac{\partial c}{\partial x}\right] = \frac{\partial c}{\partial \tau}\cdot \rho_c . \qquad (1)$$

Крайові умови, що включають:

– початкові умови:

$$\tau = 0; \quad c\,(x;o) = \text{const},$$

тобто азот рівномірно розподілений у всьому пороховому елементі та відповідає початковій концентрації 15%;

– граничні умови для межі Г1 – умова симетрії

$$\text{О1:}\ \left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{\Gamma 1} = 0\ ,$$

а для межі Н2 – потік речовини – граничні умови ІІ роду

$$D(T)\frac{\partial c}{\partial x} = m(T), \quad (2)$$

де

$$T = f(\tau), \quad (3)$$

функція, що описує зміну температури у часі.

Система рівнянь (1) – (3) вирішується для умови повного видалення азоту, що визначаються на основі поправочних формул внутрішньої балістики, приймаючи наперед мінімально допустиме зниження початкової швидкості V_0 або інших балістичних характеристик.

Таке завдання дозволяє оцінити допустимий експлуатаційний термін зарядів з урахуванням впливу зміни температури, а також провести дослідження щодо оцінки цього впливу протягом доби, сезону та року, задаючи відповідні функції $T = f(\tau)$ використовуючи гідрометеорологічні дані. Крім цього, взявши ці дані для різних кліматичних поясів, можна оцінити зміну термінів зберігання від умов навколишнього середовища.

Таким чином, у зв'язку з тим, що температура навколишнього середовища визначає температуру порохового елемента, то для вирішення другого модельного завдання – оцінки впливу температури навколишнього середовища на інтенсивність масопереносу – необхідно розробити модель зміни температури навколишнього середовища для територіальних умов України.

Критично оцінюючи отриманий результат часу дифузії азоту слід підкреслити, що у реальних процесах повне видалення азоту немає, причини чого лежать у сфері виду зв'язку молекул у поєднанні й у науковому аспекті виходять за рамки цього дослідження. У той же час, приймаючи гарантійний термін зберігання в 10 років і отримавши згадане рішення задачі, можна оцінити максимальний термін зберігання порохових зарядів на основі нітроцелюлози в 27 років, що загалом збігається з даними практичних спостережень.

У представленій моделі показаний процес виснаження азоту з нітроцелюлози. Однак, практичний інтерес представляє модель перенесення маси в процесі обробки нітроцелюлози перекисом водню для створення промислового апарату та визначення його основних конструктивних розмірів та продуктивності [19-21].

Як було анонсовано вище, для цього використано модель молекулярної дифузії [14].

З огляду на ізотропність нітроцелюлози завдання вирішується в одновимірній постановці.

Є нітроцелюлоза у вигляді елемента циліндричної форми з довжиною *l* і діаметром *d* (рис. 6).

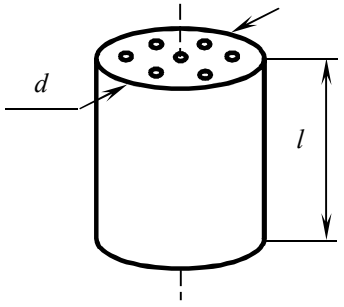

Рисунок 6 – Елемент семиканального нітроцелюлозного пороха

Площу поверхні масоперенесення одного елемента при цьому вважаємо

$$S_e = \pi d \cdot l + \frac{\pi d^2}{2} = \frac{\pi d(2l + d)}{2},$$

де d – діаметр порохового зерна; l – довжина порохового зерна.

Причому поверхню каналів не включаємо в цю величину, оскільки експериментально, шляхом продування стисненим повітрям каналів після занурення їх у перекис водню було встановлено, що вони залишаються порожніми. Очевидно, це пов'язано із співвідношенням діаметрів каналів і поверхневим натягом перекису водню.

Тоді кількість речовини, перенесеної в процесі обробки нітроцелюлози перекисом водню, становитиме

$$\frac{dm}{d\tau} = \beta \frac{d^2 m}{dx^2} \cdot S_{НЦ}$$

або

$$dm = \beta \frac{d^2 m}{dx^2} \cdot S_{НЦ} \cdot d\tau,$$

де β – коефіцієнт масоперенесення у цьому процесі.

$$[\beta_i] = \frac{\Delta m_i}{S_i \cdot \tau}$$

Чисельне значення β визначали за експериментальними даними (табл. 1).

Час витримки нітроцелюлози в перекисі водню для всіх елементів становить τ = 7200 сек.

Таблиця 1 – Експериментальні дані та коефіцієнт масоперенесення

№ з/п	Площа порохового елементу ($S_{НЦ}$), м^2	Зміна маси порохового елементу (Δm), кг	Коефіцієнт масоперенесення (β), $\frac{кг}{м^2 \cdot с}$
1	0,00043	+ 0,003	0,000993
2	0,00043	+ 0,004	0,001217
3	0,00043	+ 0,003	0,000929
4	0,00043	+ 0,003	0,000961
5	0,00043	+ 0,003	0,000897
6	0,00043	+ 0,004	0,001121
7	0,00043	+ 0,002	0,000865
8	0,00043	+ 0,003	0,000993
9	0,00043	+ 0,002	0,000897
10	0,00043	+ 0,003	0,000961

В результаті отримали середнє значення коефіцієнта масоперенесення $\beta = 9{,}83 \cdot 10^{-4} \frac{кг}{м^2 \cdot с}$, при $t_{НЦ} = 65\ ^0C$. Зауважено, що зниження температури елементів будуть зменшувати коефіцієнт масоперенесення зворотньо пропорційно енергії активації Арреніуса $\left(\approx \frac{1}{E_A} \right)$.

У наведеному дослідженні розглядається процес після вилучення нітроцелюлозного пороху з картуза або гільзи. Сам процес розпатронювання зарядів не розглядається.

Особливістю є те, що кількість речовини (НЦП), яка подається у процес, кратна масі заряду ($m_з$).

Для визначення площі поверхні взаємодії в процесі регенерації, кількість елементів (n_e^1) в одному заряді визначається як

$$n_e^1 = \frac{m_з}{\rho_п V_e} = \frac{4m_з}{\rho_п \cdot \pi \cdot d_e^2 \cdot l_e},$$

де $\rho_п$ – щільність нітроцелюлозного пороху; V_e – об'єм елемента, який визначається як $\frac{\pi d_e^2}{4} \cdot l_e$.

Площа поверхні, що бере участь у процесі

$$S = n_e^1 \cdot S_e = \frac{4m_з}{\rho_п \cdot \pi \cdot d_e^2 \cdot l_e} \cdot \frac{\pi d_e (2l_e + d_e)}{2} = \frac{2m_з (2l_e + d_e)}{\rho_п \cdot d_e \cdot l_e}.$$

Основними операціями технологічного процесу є нагрівання елементів до 65^0C і занурення нагрітих елементів у перекис водню. Для здійснення обох процесів доцільно розмістити елементи в багатошарових альтанках-контейнерах з решітчастими поверхнями, на яких порохові елементи розміщуються у один шар (рис. 7).

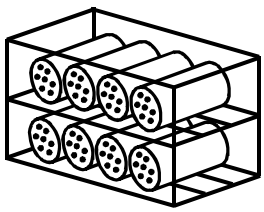

Рисунок 7 – Схема розміщення порохових елементів в багатошарових контейнерах

Для автоматизації процесу, нагрівання та обробку перекисом водню доцільно здійснювати в русі, з витримкою відповідної швидкості для досягнення часу технологічного процесу (рис. 8).

На початку процесу відбирається контрольна партія з 30 елементів і визначається маса кожного до регенерації. Після обробки вимірюється маса кожного контрольного елемента для технологічного контролю якості обробки. У нормі приріст маси 90 % елементів має становити щонайменше 3 %.

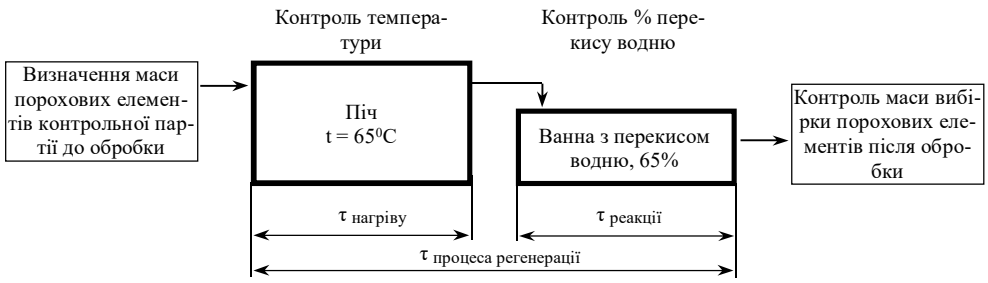

Рисунок 8 – Схема процесу регенерації нітроцелюлозних порохових зарядів

Слід особливо наголосити, що нітроцелюлозні порохи не гігроскопічні і в процесі не змочуються перекисом водню, тому їх сушіння або видалення вологи з поверхні в процесі (після ванни) не передбачається.

Організація взаємного руху інтенсифікує цей процес, проте на скільки, незрозуміло, тому що організація руху вимагатиме нових енерговитрат і чи буде це виправдано. Остаточна відповідь на це питання не може дати теорія масоперенесення, а лише повне техніко-економічне обґрунтування запропонованого процесу.

Об’єм апарата доцільно виражати кількістю об’ємів одного заряду.

Тоді обсяг апарату

$$V_a = n_з \cdot V_з \cdot 1{,}1 ... 1{,}15 ,$$

де 1,1 ... 1,15 – запас об’єму апарату на допуск та зазори (конструктивний запас).

Продуктивність апарату визначається часом процесу ($\tau_{пр}$)

$$Q_a = \frac{V_з}{\tau_{пр}} \cdot \rho_п .$$

Апарат може бути періодичної або безперервної дії.

Для апарату періодичної дії циркуляція перекису водню навколо поверхні елементів може скоротити час перебігу процесу. Однак при цьому необхідно створити деякий надлишковий тиск над поверхнею рідини, оскільки перемішування сприятиме і підвищенню швидкості насичення пари і таким чином концентрація перекису водню знижуватиметься непродуктивно.

Висновки

1. Визначено коефіцієнт масоперенесення β для моделі масоперенесення водню при обробці нітроцелюлози перекисом водню.

2. Розроблено основні співвідношення, що визначають конструктивний об’єм та пристрій реактора.

У перспективі практичний інтерес представляє кількісна оцінка впливу взаємного руху фаз із повним техніко-економічним аналізом з метою оцінки доцільності. Необхідно практично визначити час процесу для різних температур.

Література

1. Роговин З.А. Химия нитроцеллюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.

2. Аніпко О.Б., Баулін Д.С., Горєлишев С.А. Геронтологічні властивості порохових зарядів боєприпасів та їх вплив на показники живучості стрілецької зброї: Монографія. Х.: НА НГУ, 2019. 119 с.

3. Анипко О.Б., Бусяк Ю.М. Внутренняя баллистика ствольных систем при применении боеприпасов длительных сроков хранения. Монография. Х.: АВВ МВД Украины, 2010. 128 с.

4. Oleg Anipko, Dmitro Baulin, Stanislav Horielyshev, Igor Boikov, Yurii Babkov, Oleksandr Oleksenko, Halyna Misiuk, Volodymyr Kutsenko, Mykhailo Ivanets, Valerii Voinov Study Of The Nitrocellulose Gunpowder Regeneration Process Using Hydrogen Peroxide. EUREKA: Physics and Engineering, 2023, № 5(43), С. 3–13.

5. Баулін Д.С. Нитроцелюлозні порохові заряди тривалих термінів експлуатації: проблемні задачі та їх можливі рішення // Інтегровані технології та енергозбереження. 2021. №4. С. 33–45.

6. Вертелецкий В.Ф. Прогнозирование изменения физико-химических свойств порохового заряда и начальной скорости 30 мм артиллерийских боеприпасов морской номенклатуры // Інтегровані технології та енергозбереження. 2012. №2. С. 24–31.

7. Анипко О.Б., Хайков В.Л. Анализ методов оценки состояния пороховых зарядов как элемент системы мониторинга артиллерийских боеприпасов // Інтегровані технології та енергозбереження. 2012. №3. С. 60–71.

8. Аніпко О.Б., Баулін Д.С. Аналітична гіпотеза для обґрунтування принципової можливості регенерації нітроцелюлозних порохів після тривалого зберігання перекисом водню // Інтегровані технології та енергозбереження. 2022. №4. С. 65–72.

9. Анипко О.Б. Результаты экспериментального исследования воздействия перекиси водорода на нитроцеллюлозные высокомолекулярные соединения // Інтегровані технології та енергозбереження. 2014. № 2. С. 50–55.

10. Баулін Д.С. Методика проведення експериментального дослідження щодо відновлення характеристик піроксилінових порохів // Інтегровані технології та енергозбереження. 2022. №3. С. 30–41.

11. Анипко О.Б., Хайков В.Л. Цветометрия пороховых элементов метательных зарядов артиллерийских боеприпасов // Артиллерийское и стрелковое вооружение. 2011. №1. С. 28–35.

12. Аніпко О.Б., Баулін Д.С., Бірюков І.Ю., Гунько О.О. Прогнозування змін балістичних характеристик пострілів роздільно-гільзового заряджання із зарядами тривалих термінів експлуатації // Інтегровані технології та енергозбереження. 2022. №1. С. 52–62.

13. Гончаренко П.Д. Интегральная поправка в начальную скорость на износ ствола и геронтологические изменения порохового заряда // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил ім. П.С. Нахімова. 2011. №1 (5). С. 11–14.

14. Анипко О.Б., Бирюков И.Ю., Баулин Д.С. Модель массопереноса при хранении пороховых зарядов с учетом изменения температуры окружающей среды // Збірник наукових праць ХУПС ім. І Кожедуба. 2006. №2 (8). С. 50–54.

15. Анипко О.Б., Хайков В.Л. Экспресс-метод оценки состояния пороховых метательных зарядов для аналитического модуля системы мониторинга боеприпасов // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил ім. П.С. Нахімова. 2012. №2 (10). С. 6–18.

16. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение. 1972. 208 с.

17. Зеленский В.П. Эксплуатационные свойства порохов и зарядов. Пенза: ПВАИУ. 1975. 358 с.

18. Шагов Ю.В. Взрывчатые вещества и пороха. М.: Воениздат. 1976. 120 с.

19. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. 10-е изд., стереотипное, доработанное. М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. 753 с.

20. Основи енерготехнології промисловості : підручник / Л.Л. Товажнянський, О.Б. Аніпко, В.А. Маляренко і др. Х.: Видавничий центр НТУ "ХПІ", 2002. 436 с.

21. Анипко О.Б., Борисюк М.Д., Климов В.Ф. Техническая термодинамика и теплопередача в компактных теплообменниках транспортных машин : Монографія. Х.: НТУ "ХПИ", 2006. 243 с.

Bibliography (transliterated)

1. Rohovyn Z.A. Khymyya nytrotsellyulozy. M.: Khymyya, 1972. 520 p.

2. Anipko O.B., Baulin D.S., Horyelyshev S.A. Herontolohichni vlastyvosti porokhovykh zaryadiv boyeprypasiv ta yikh vplyv na pokaznyky zhyvuchosti strilets′koyi zbroyi: Monohrafiya. Kharkiv: NA NHU, 2019. 119 p.

3. Anypko O.B., Busyak Yu.M. Vnutrennyaya ballystyka stvol′nykh system pry prymenenyy boeprypasov dlytel′nykh srokov khranenyya. Monohrafyya. KH.: AVV MVD Ukrayny, 2010. 128 p.

4. Oleg Anipko, Dmitro Baulin, Stanislav Horielyshev, Igor Boikov, Yurii Babkov, Oleksandr Oleksenko, Halyna Misiuk, Volodymyr Kutsenko, Mykhailo Ivanets, Valerii Voinov Study Of The Nitrocellulose Gunpowder Regeneration Process Using Hydrogen Peroxide. EUREKA: Physics and Engineering, 2023, № 5(43), P. 3–13.

5. Baulin D.S. Nytrotselyulozni porokhovi zaryady tryvalykh terminiv ekspluatatsiyi: problemni zadachi ta yikh mozhlyvi rishennya // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2021. №4. P. 33–45.

6. Verteletskyy V.F. Prohnozyrovanye yzmenenyya fyzyko-khymycheskykh svoystv porokhovoho zaryada y nachal′noy skorosty 30 mm artylleryyskykh boeprypasov morskoy nomenklatury // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2012. №2. P. 24–31.

7. Anypko O.B., Khaykov V.L. Analyz metodov otsenky sostoyanyya porokhovykh zaryadov kak élement systemy monytorynha artylleryyskykh boeprypasov // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2012. №3. P. 60–71.

8. Anipko O.B., Baulin D.S. Analitychna hipoteza dlya obgruntuvannya pryntsypovoyi mozhlyvosti reheneratsiyi nitrotselyuloznykh porokhiv pislya tryvaloho zberihannya perekysom vodnyu // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2022. №4. P. 65–72.

9. Anypko O.B. Rezul′taty éksperymental′noho yssledovanyya vozdeystvyya perekysy vodoroda na nytrotsellyuloznye vysokomolekulyarnye soedynenyya // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2014. № 2. P. 50–55.

10. Baulin D.S. Metodyka provedennya eksperymental′noho doslidzhennya shchodo vidnovlennya kharakterystyk piroksylinovykh porokhiv // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2022. №3. P. 30–41.

11. Anypko O.B., Khaykov V.L. Tsvetometryya porokhovykh élementov metatel′nykh zaryadov artylleryyskykh boeprypasov // Artylleryyskoe y strelkovoe vooruzhenye. 2011. №1. P. 28–35.

12. Anipko O.B., Baulin D.S., Biryukov I.YU., Hun′ko O.O. Prohnozuvannya zmin balistychnykh kharakterystyk postriliv rozdil′no-hil′zovoho zaryadzhannya iz zaryadamy

tryvalykh terminiv ekspluatatsiyi // Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya. 2022. №1. P. 52–62.

13. Honcharenko P.D. Yntehral′naya popravka v nachal′nuyu skorost′ na yznos stvola y herontolohycheskye yzmenenyya porokhovoho zaryada // Zbirnyk naukovykh prats′ Akademiyi viys′kovo-mors′kykh syl im. P.S. Nakhimova. 2011. №1 (5). P. 11–14.

14. Anypko O.B., Byryukov Y.YU., Baulyn D.S. Model′ massoperenosa pry khranenyy porokhovykh zaryadov s uchetom yzmenenyya temperatury okruzhayushchey sredy // Zbirnyk naukovykh prats′ KHUPS im. I Kozheduba. 2006. №2 (8). P. 50–54.

15. Anypko O.B., Khaykov V.L. Ékspress-metod otsenky sostoyanyya porokhovykh metatel′nykh zaryadov dlya analytycheskoho modulya systemy monytorynha boeprypasov // Zbirnyk naukovykh prats′ Akademiyi viys′kovo-mors′kykh syl im. P.S. Nakhimova. 2012. №2 (10). P. 6–18.

16. Horst A.H. Porokha y vzryvchatye veshchestva. M.: Mashynostroenye. 1972. 208 p.

17. Zelenskyy V.P. Ékspluatatsyonnye svoystva porokhov y zaryadov. Penza: PVAYU. 1975. 358 p.

18. Shahov YU.V. Vzryvchatye veshchestva y porokha. M.: Voenyzdat. 1976. 120 p.

19. Kasatkyn A.H. Osnovnye protsessy y apparaty khymycheskoy tekhnolohy. Uchebnyk dlya vuzov. 10-e yzd., stereotypnoe, dorabotannoe. M.: OOO TYD “Al′yans”, 2004. 753 p.

20. Osnovy enerhotekhnolohiyi promyslovosti : pidruchnyk / L.L. Tovazhnyans′kyy, O.B. Anipko, V.A. Malyarenko i dr. KH.: Vydavnychyy tsentr NTU “KHPI”, 2002. 436 p.

21. Anypko O.B., Boryyusk M.D., Klymov V.F. Tekhnycheskaya termodynamyka y teploperedacha v kompaktnykh teploobmennykakh transportnykh mashyn : Monohrafiya. KH.: NTU “KHPY”, 2006. 243 p.

УДК 355.014: 623.522

О. Б. Аніпко, д. техн. н., професор, Д. С. Баулін, к. техн. н., с. н. с.

МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНОСУ, ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОСНОВНІ ПАРАМЕТРИ АПАРАТУ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ НІТРОЦЕЛЮЛОЗНИХ ПОРОХІВ

Стабільність нітроцелюлози відіграє вирішальну роль при встановленні терміну її експлуатації. В результаті фізико-хімічних процесів взаємодії азоту та його сполук з хімічними елементами та сполуками, що знаходяться у навколишньому середовищі, азотна та азотиста кислоти негативно впливають на нітроцелюлозу. Цим обумовлено падіння її енергетичної цінності.

Аналіз досліджень показав можливість відновлення властивостей порохових зарядів на основі нітроцелюлози шляхом обробки перекисом водню. Однак не наведено процес проведення регенерації порохових зарядів у промисловому масштабі для отримання найкращого ефекту.

Приведено рівняння матеріального балансу і модель масоперенесення молекулярної дифузії. Для оцінки ступеня сорбції водню нітроцелюлозою введений показник – коефіцієнт використання реагенту. Він показує, яка частка речовини з перекису для цієї концентрації приєдналася до нітроцелюлози.

Представлені фактори, що впливають на енергетичні характеристики нітроцелюлози. Визначено, що на найбільш тривалому етапі життєвого циклу нітроцелюлозних порохів – етапі зберігання, основними факторами, які визначають стійкість порохів, є: їх склад, якість вихідних матеріалів, спосіб виробництва, домішки в пороху, умови зберігання. Вказано, які зміни і процеси відбуваються у шарах нітроцелюлозних порохових елементів.

Розглянуто процес масоперенесення азоту з глибинних шарів порохового елемента до його поверхні шляхом молекулярної дифузії.

У складі комплексної проблеми експлуатації порохових зарядів розглядається математична модель дифузійного масоперенесення для визначення вмісту азоту в залежності від часу та з урахуванням впливу температури зберігання. Ця модель представляє практичний інтерес для створення промислового апарату та визначення його основних конструктивних розмірів та продуктивності.

За результатами експериментального дослідження визначений коефіцієнт масоперенесення та площа поверхні, що бере участь у процесі регенерації.

Представлена схема технологічного процесу регенерації нітроцелюлозних порохових зарядів та елементи конструкції апарату.

Ключові слова: нітроцелюлоза, перекис водню, модель масоперенесення, модель молекулярної дифузії, коефіцієнт використання реагенту, автокаталітична реакціїя, пороховий елемент, апарат регенерації

О. Б. Анипко, д. техн. н., професор, Д. С. Баулин, к. техн. н., с. н. с.

МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА, НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ АППАРАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОХОВ

Стабильность нитроцеллюлозы играет решающую роль в установлении срока ее эксплуатации. В результате физико-химических процессов взаимодействия азота и его соединений с химическими элементами и соединениями, находящимися в окружающей среде, азотная и азотистая кислоты оказывают негативное влияние на нитроцеллюлозу. Этим обусловлено падение ее энергетической ценности.

Анализ исследований показал возможность восстановления свойств пороховых зарядов на основе нитроцеллюлозы путем обработки перекисью водорода. Однако не приведен процесс регенерации пороховых зарядов в промышленном масштабе для получения наилучшего эффекта.

Приведены уравнения материального баланса и модель массопереноса молекулярной диффузии. Для оценки степени сорбции водорода нитроцеллюлозой введен показатель – коэффициент использования реагента. Он показывает, какая часть перекиси вещества для этой концентрации присоединилась к нитроцеллюлозе.

Представлены факторы, влияющие на энергетические характеристики нитроцеллюлозы. Определено, что на наиболее продолжительном этапе жизненного цикла нитроцеллюлозных порохов – этапе хранения, основными факторами, определяющими стойкость порохов, являются: их состав, качество исходных материалов, способ производства, примеси в порохе, условия хранения. Указано, какие изменения и процессы происходят в нитроцеллюлозных слоях пороховых элементов.

Рассмотрен процесс массопереноса азота из глубинных слоев порохового элемента к его поверхности путем молекулярной диффузии.

В составе комплексной проблемы эксплуатации пороховых зарядов рассматривается математическая модель диффузионного массопереноса для определения содержания азота в зависимости от времени и с учетом воздействия температуры хранения. Эта модель представляет практический интерес для создания промышленного аппарата и определения его основных конструктивных размеров и производительности.

По результатам экспериментального исследования определен коэффициент массопереноса и площадь поверхности, участвующей в процессе регенерации.

Представлена схема технологического процесса регенерации нитроцеллюлозных пороховых зарядов и элементы конструкции аппарата.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, перекись водорода, модель массопереноса, модель молекулярной диффузии, коэффициент использования реагента, автокаталитическая реакция, пороховой элемент, аппарат регенерации

O. B. Anipko, D. S. Baulin

MASS TRANSFER MODEL, SOME FEATURES OF THE TECHNOLOGY AND THE MAIN PARAMETERS OF THE APPARATUS FOR THE REGENERATION OF NITROCELLULOSE POWDERS

The stability of nitrocellulose plays a decisive role in determining its service life. As a result of physicochemical processes of interaction of nitrogen and its compounds with chemical elements and compounds found in the environment, nitric and nitrous acids have a negative effect on nitrocellulose. This is due to the drop in its energy value.

An analysis of the studies showed the possibility of restoring the properties of nitrocellulose-based powder charges by treating them with hydrogen peroxide. However, the process of regenerating powder charges on an industrial scale to obtain the best effect is not given.

Material balance equations and a molecular diffusion mass transfer model are presented. To assess the degree of hydrogen sorption by nitrocellulose, an indicator has been introduced - the reagent utilization factor. It shows what part of the peroxide of the substance for this concentration has joined the nitrocellulose.

Factors influencing the energy characteristics of nitrocellulose are presented. It has been determined that at the longest stage of the life cycle of nitrocellulose powders - the storage stage, the main factors determining the resistance of gunpowders are: their composition, the quality of the starting materials, the production method, impurities in the gunpowder, storage conditions. It is indicated what changes and processes occur in the nitrocellulose layers of powder elements.

The process of nitrogen mass transfer from the deep layers of the powder element to its surface by molecular diffusion is considered.

As part of the complex problem of operating powder charges, a mathematical model of diffusion mass transfer is considered to determine the nitrogen content depending on time and taking into account the influence of storage temperature. This model is of practical interest for creating an industrial apparatus and determining its main design dimensions and performance.

Based on the results of the experimental study, the mass transfer coefficient and the surface area involved in the regeneration process were determined.

A diagram of the technological process for regenerating nitrocellulose powder charges and the design elements of the apparatus are presented.

Keywords: nitrocellulose, hydrogen peroxide, mass transfer model, molecular diffusion model, reagent utilization coefficient, autocatalytic reaction, powder element, regeneration apparatus.