



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Stabilios amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybių tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Vilius Čiočys

Projekto autorius

Lekt. dr. Andrius Jaskūnas

Vadovas

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Stabilios amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybių tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Vilius Čiočys

Projekto autorius

Lekt. dr. Andrius Jaskūnas

Vadovas

Doc. dr. Rasa Paleckienė

Recenzentė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Vilius Čiočys

Stabilios amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybių tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Vilius Čiočys

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022–05–16

2022 m. kovo mėn. 04 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Stabilios amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybių tyrimai
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Darbo tikslas – pagaminti amonio nitrato emulsijas, iširti jų savybes ir nustatyti veiksnius turinčius įtakos jų stabilumui.</p> <p>Darbo uždaviniai: atlikti amonio nitrato emulsijos gamybos būdų analizę ir identifikuoti veiksnius turinčius įtakos galutinio produkto stabilumui; parinkti ir suderinti priedus amonio nitrato emulsijai gaminti ir nustatyti įvairių receptūrų įtaką galutiniam produktui; pagaminti ir iširti amonio nitrato emulsijas gaunant galutinį sprogu produktą; pateikti amonio nitrato emulsijos gamybos technologines rekomendacijas, nubraižyti technologinę schemą ir ją sumodeliuoti programiniu paketu Aspen Plus; įvertinti darbo su amonio nitrato emulsija asmeninės saugos veiksnius.</p>
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.
Vadovas	lekt. dr. Andrius Jaskūnas (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)
	2022–03–03 (data)
Užduotį gavau:	<u>Vilius Čiočys</u> (studento vardas, pavardė)
	<u>2022–03–03</u> (parašas, data)

Čiočys Vilius. Stabilios amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybių tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: amonio nitrato emulsija, dispersinė fazė, dispersinė terpė.

Kaunas, 2022. 65 p.

Santrauka

Šiame baigiamajame magistriniame projekte yra nagrinėjamas svarbus procesas kalnakasybos pramonėje – uolienos skaldymas naudojant civilinės paskirties sprogmenis – cheminės reakcijos paveikta amonio nitrato emulsija.

Literatūrinėje apžvalgoje aptariamos emulsinės sistemos, jų struktūros ir stabilumas. Nagrinėjamos emulsinių sistemų reologinės savybės – dinaminė klampa ir pakibusių lašelių dydis. Taip pat aprašytos amonio nitrato emulsijos fizikinės savybės ir cheminės reakcijos vykdymas, kurios metu yra pagaminamas sprogios kilmės produktas. Apibendrinami emulsijos gamybos proceso ypatumai ir jos panaudojimas. Įvardintos pagrindinės žaliavos, amonio nitrato, savybės.

Tiriamojame dalyje aprašoma dispersinės fazės, terpės ir amonio nitrato emulsijos gamyba laboratorinėmis sąlygomis. Nustatyta dispersinės fazės priedų: kalcio nitrato, vyno rūgšties ir tiokarbamido, įtaka galutiniam produktui. Analizuotos dispersinių terpių klamos, keičiant komponentus, jų santykius, ir nustatyta įtaka amonio nitrato emulsijai. Ištirta amonio nitrato emulsijos dinaminė klampa, tankis ir reologinės savybės. Buvo atliekama amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakcija iki sprogios kilmės produkto. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, sukurta amonio nitrato emulsijos gamybos receptūra.

Inžinerinėje dalyje detalai aprašoma amonio nitrato emulsijos gamyba, kuri susideda iš: dispersinės fazės ir terpės periodinių gamybų bei nuolatinio jų maišymo iki galutinio produkto. Pagal pasirinktus įrenginių parametrus atlikti skaičiavimai, kurie užtikrintų sklandų proceso vykdymą. Nubraižyta detali technologinė schema, nurodanti amonio nitrato emulsijos gamybos seką.

Darbuotojų saugos ir sveikatos dalyje aptartos asmeninės apsaugos priemonės dirbant su pavojingomis cheminėmis medžiagomis, įvardinti asmenų veiksmai avarinių situacijų metu, pirmosios pagalbos priemonės, priešgaisrinės priemonės ir amonio nitrato emulsijos saugus sandėliavimas.

Paskutinėje dalyje pateikiami darbo rezultatai ir išvados.

Ciocys Vilius. Production and Properties of Stable Ammonium Nitrate Emulsion. Master's Final Degree Project/ supervisor lect. dr. Andrius Jaskunas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: ammonium nitrate emulsion, dispersed phase, continuous phase.

Kaunas, 2022. 65 p.

Summary

This final master's project examines a very important part of the mining industry – rock blasting by civil use explosives. In this case we examined ammonium nitrate emulsion affected by a chemical reaction.

The literary review discusses emulsion systems, their structures and stability. The rheological characteristics of emulsion systems are considered such as the dynamic viscosity and the size of suspended droplets. The physical properties and the chemical reaction of ammonium nitrate emulsion are also described to produce an explosive and summarize the peculiarities and uses of the production process. Also, the main raw material – ammonium nitrate as well as its properties are described.

The experimental part describes the production of the dispersed phase, the continuous phase and ammonium nitrate emulsion under laboratory conditions. The effect of the dispersed phase additives: calcium nitrate, tartaric acid and thiourea in the final product has been identified. The viscosity of the continuous phase by changing the components, their relationships and the influence on ammonium nitrate emulsion was determined. The dynamic viscosity, density and rheological properties of ammonium nitrate emulsion have been studied. A chemical reaction of ammonium nitrate emulsion was carried out to produce a product of explosive nature. Based on the results a recipe for the production of ammonium nitrate emulsion has been developed.

The engineering part describes in detail the production of ammonium nitrate emulsion, which consists of periodic productions of the dispersed phase and the continuous phase and their constant mixing to make the final product. Calculations were made, according to the selected parameters of the devices, for the smooth execution of the process. A detailed technological scheme for the production of ammonium nitrate emulsion has been drawn up.

In the safety and health section we investigate personal protective equipment when working with hazardous chemicals was discussed. Also, the proper actions of people in emergency situations, first aid measures, fire-fighting measures and safe storage of ammonium nitrate emulsion were identified.

The last part presents the results and conclusions of the work.

Turinys

Turinys	7
Lentelių sąrašas.....	9
Paveikslų sąrašas.....	10
Įvadas	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Emulsinė sistema.....	12
1.1.1. Emulsijos stabilumas	13
1.1.2. Emulsijos struktūros suardymas.....	14
1.2. Emulsijų reologija.....	15
1.2.1. Klampumas	15
1.2.2. Emulsijoje pasiskirsčiusių lašelių dydis	21
1.3. Amonio nitrato savybės ir pritaikymas	22
1.4. Amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybės.....	23
1.4.1. Amonio nitrato emulsijos panaudojimas	24
1.4.2. Amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakcija	24
2. Tiriamoji dalis.....	26
2.1. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika.....	26
2.1.1. Laboratorinė dispersinės fazės gamybos metodika.....	27
2.1.2. Dispersinės fazės kristalizacijos temperatūros nustatymo metodika	28
2.1.3. Dispersinės fazės pH nustatymo metodika	28
2.1.4. Brinkinimo reakcijos tyrimo metodika.....	29
2.1.5. Laboratorinė dispersinės terpės gamybos metodika.....	30
2.1.6. Dinaminės klamos nustatymo metodika.....	31
2.1.7. Laboratorinė amonio nitrato emulsijos gamybos metodika.....	31
2.1.8. Amonio nitrato emulsijos tankio nustatymo metodika.....	31
2.1.9. Amonio nitrato emulsijos stabilumo nustatymo metodika	32
2.2. Rezultatai ir jų aptarimas.....	32
2.2.1. Dispersinės fazės kristalizacijos temperatūra	32
2.2.2. Dispersinės fazės priedai turintys įtakos brinkimo reakcijai	33
2.2.3. Dispersinės terpės dinaminė klampa esant skirtingiems komponentams ir jų santykiams bei jų reikšmė amonio nitrato emulsijoje.....	35
2.2.4. Emulsijos maišymo būdo parinkimas.....	37
2.2.5. Amonio nitrato emulsijos dinaminės klamos nustatymas ir rezultatai.....	38
2.2.6. Amonio nitrato emulsijos tankio nustatymas.....	41
2.2.7. Amonio nitrato emulsijos stabilumo tyrimai	43
2.2.8. Amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakcija	46
2.3. Rezultatų apibendrinimas	53
3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis).....	54
3.1. Amonio nitrato emulsijos gamyba	54
3.1.1. Periodinė dispersinės fazės gamyba	54
3.1.2. Periodinė dispersinės terpės gamyba.....	55
3.1.3. Nuolatinė amonio nitrato emulsijos gamyba	55
3.2. Dispersinės fazės komponentų kiekių ir temperatūros skaičiavimai	56
3.3. Nuolatinės amonio nitrato emulsijos gamybos Aspen Plus modelis	58

4. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	59
4.1. Apsauginės priemonės.....	59
4.2. Avarinės situacijos metu.....	59
4.3. Pirmosios pagalbos priemonės.....	60
4.4. Amonio nitrato emulsijos priešgaisrinės priemonės	61
4.5. Amonio nitrato emulsijos saugus sandėliavimas	61
Išvados	62
Literatūros sąrašas.....	63
Priedai	66
1 priedas. Technologinė schema.....	66

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Maistinių emulsijų lašelių dydžiai.....	13
2 lentelė. Skirtingų medžiagų dinaminės klamos [15]	21
3 lentelė. Cheminės medžiagos, įeinančios į dispersinės fazės sudėtį	26
4 lentelė. Cheminės medžiagos, įeinančios į dispersinės terpės sudėtį	26
5 lentelė. Cheminės medžiagos, įeinančios į brinkinimo agentų sudėtį	26
6 lentelė. Pagrindinės aparatūros charakteristikos	27
7 lentelė. Dispersinės fazės kristalizacijos temperatūra esant skirtingiems amonio nitrato ir kalcio nitrato kiekiams sudėtyje.....	32
8 lentelė. 10 % koncentracijos dispersinių fazių tirpalų pH priklausomai nuo vyno rūgšties koncentracijos	33
9 lentelė. Dispersinių fazių receptūros esant skirtingiems tiokarbamido kiekiams	33
10 lentelė. I–X receptūros ir jų nustatyta dinaminė klampa bei tankis	34
11 lentelė. Brinkinimo reakcijos rezultatai receptūroms I–X	34
12 lentelė. Dispersinių terpių receptūros ir jų dinaminės klamos	35
13 lentelė. Iš dispersinių terpių II, III, V ir VI pagamintos amonio nitrato emulsijos ir jų dinaminės klamos	36
14 lentelė. Nustatytos amonio nitrato emulsijos dinaminės klamos esant skirtingiems dispersinių fazių ir terpių santykiams	36
15 lentelė. Pasirinkta amonio nitrato emulsijos receptūra	37
16 lentelė. Amonio nitrato emulsijos parametrai naudojant skirtingus maišymo antgalius	37
17 lentelė. Amonio nitrato emulsijos dinaminės klamos matavimo metu nustatyti parametrai priklausomai nuo šlyties greičio	39
18 lentelė. Amonio nitrato emulsijos žaliavų tankiai ir jų masės dalis produkte.....	41
19 lentelė. Amonio nitrato emulsijos sudėtys keičiant kalcio nitrato kiekį	43
20 lentelė. Brinkinimo reakcijos metu nustatyti amonio nitrato emulsijos masės ir tankiai, emulsijos temperatūrai esant 50 °C	47
21 lentelė. Apskaičiuotos NaNO ₂ koncentracijos temperatūroms esant 10–50 °C.....	48
22 lentelė. Brinkinimo reakcijos parametrai emulsijos temperatūrai esant 50 °C.....	50
23 lentelė. Brinkinimo reakcijos kinetiniai parametrai	51
24 lentelė. Arenijaus lygties duomenys	52

Paveikslų sąrašas

1 pav. Emulsiklio ir jo veikimo iliustracija.....	14
2 pav. Emulsijos išsisluoksniavimo iliustracija	15
3 pav. Paviršių veikiančių įtempių iliustracija	16
4 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo deformacijos greičio grafikas, skirtingiems fluidams ..	16
5 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo deformacijos greičio grafikas, niutoniniams ir neniutoniniams fluidams	17
6 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo deformacijos greičio grafikas, skirtingomis klamos savybėmis pasižyminčiais fluidais.....	18
7 pav. Klamos priklausomybės nuo šlyties įtempio grafikas, skirtingomis klamos savybėmis pasižyminčiais fluidais	19
8 pav. Klamos priklausomybės nuo laiko grafikas, skirtingomis klamos savybėmis pasižyminčiais fluidais.....	19
9 pav. Klamos priklausomybės nuo laiko grafikas, klampiai tampriomis savybėmis pasižyminčiais skysčiams	20
10 pav. Klamos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, skysčiams ir dujoms	21
11 pav. Amonio nitrato kristalizacijos temperatūros priklausomybės nuo koncentracijos grafikas .	23
12 pav. Idealaus gręžinio iliustracija	25
13 pav. Dispersinės fazės gamybos laboratorijoje schema	27
14 pav. Brinkinimo reakcijos testo iliustracija.....	30
15 pav. Dispersinės terpės gamybos laboratorijoje schema	30
16 pav. Amonio nitrato emulsijos gamybos laboratorijoje schema	31
17 pav. Plokščias maišytuvo antgalis – a ir elipsinis vielinis maišytuvo antgalis – b.....	37
18 pav. Amonio nitrato emulsija, kurioje matosi susidarę oro burbuliukai.....	38
19 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo šlyties greičio grafikas.....	39
20 pav. Dinaminės klamos priklausomybės nuo šlyties įtempio grafikas	40
21 pav. Dinaminės klamos priklausomybės nuo matavimo laiko grafikas.....	40
22 pav. Dinaminės klamos priklausomybės nuo temperatūros grafikas	41
23 pav. Tankio priklausomybės nuo temperatūros grafikas	42
24 pav. I receptūros nuotrauka prieš sandėliuojant -15 °C temperatūroje.....	43
25 pav. I receptūros nuotrauka po sandėliavimo -15 °C temperatūroje	44
26 pav. II receptūros nuotrauka prieš sandėliuojant -15 °C temperatūroje	44
27 pav. II receptūros nuotrauka po sandėliavimo -15 °C temperatūroje.....	45
28 pav. III receptūros nuotrauka vaizdui esant padidintam 4 kartus.....	45
29 pav. Tankio pokyčio per laiką vykstant brinkinimo reakcijai grafikas esant skirtingoms emulsijos temperatūroms	46
30 pav. Grafinė priklausomybė $C_{\text{NaNO}_2} = f(t)$ gauti kinetinėms lygtims, 10–50 °C temperatūrų intervale.....	49
31 pav. Brinkinimo reakcijos metu vykstančios nitrozacijos reakcijos.....	49
32 pav. Kinetinės kreivės logaritminėse koordinatėse 10–50 °C temperatūrų intervale.....	51
33 pav. Brinkimo reakcijos kinetiniai duomenys Arenijaus lygties koordinatėse	52
34 pav. Amonio nitrato emulsijos gamybos technologinė schema	54
35 pav. Nuolatinės amonio nitrato emulsijos gamybos Aspen Plus programos modelis.....	58

Įvadas

Šiaurės Lietuvoje yra dideli klodai mineralų kaip dolomitas ir klintis, tačiau jų kasimas, naudojantis vandeniui atsparių emulsinių sprogmenų pagalba, nėra išvystytas. Kitose pasaulio šalyse plačiai naudojamos emulsinės prigimties civiliniai sprogmenys, tačiau informacija apie jų gamybą ir parametrus yra sunkiai prieinama. Šis projektas parašytas tam, kad apibendrinti amonio nitrato emulsijos gamybos procesą, nustatyti parametrus ir tikslingai sukurti amonio nitrato emulsijos receptūrą.

Amonio nitrato emulsija (ANE) – mišinys tarp amonio nitrato tirpalo, emulsiklio ir organinės kilmės produktų, tokių kaip augaliniai aliejai ar naftos produktai. Amonio nitrato emulsija paprastai sudaryta iš 90 % NH_4NO_3 ir 10 % degalų kartu su emulsikliu. Gaminant šią emulsiją, pagrindinis iššūkis yra gauti stabilią sistemą, kurioje būtų minimalus kiekis emulsiklio. Kuo daugiau emulsiklio yra naudojama, tuo aukštesnė medžiagos klampa, o tai slopina jos sužadinimo reakciją, mažina medžiagos tankį ir didina kainą. Esant per mažam kiekiui emulsiklio, emulsija tampa nestabili ir po tam tikro laikotarpio pradeda išsisluoksniuoti. Dėl šios priežasties amonio nitrato kristalai pradeda augti sudarant kietą medžiagą.

Amonio nitrato emulsija tampa sprogi vykstant brinkimo (angl. *gassing*) reakcijai (1):



Ši reakcija vyksta rūgščioje terpėje kuomet į amonio nitrato emulsiją įterpiamas nitrito druskos tirpalas. Reakcijos greitis stipriai priklauso nuo medžiagos temperatūros, nitrito tirpalo koncentracijos, pridėtinės rūgšties koncentracijos, sumaišymo kokybės. Sąveikos metu, skiriantis dujoms, mažėja medžiagos tankis ir medžiaga plečiasi. Taigi, kuo efektyviau vyks ši reakcija, tuo mažiau medžiagos reikės naudoti, norint susprogdinti tokį patį kiekį uolienos.

Amonio nitrato emulsija gaminama iš dispersinės fazės, kurios pagrindinė žaliava yra aukštos koncentracijos amonio nitrato tirpalas, ir dispersinės terpės, kuri susideda iš skystų organinės kilmės produktų ir emulsiklio. Šių fazių ir terpių sudėtys turi didelę įvairovę, tad šiame projekte nagrinėjama populiariausių komponentų įtaka dispersinėje fazėje – kalcio nitratas, vyno rūgštis, tiokarbamidas, o dispersinėje terpėje – augalinis aliejus ir industrinė alyva, bei šių komponentų santykiai.

Dirbant tokio tipo gamyklose, būtina nustatyti griežtas taisykles, susijusias su asmens apsauga, žinoti, kaip elgtis esant avarinėms ar kitoms pavojingomis situacijomis, mokėti atsakingai elgtis su pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei turėti deramą įrangą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Emulsinė sistema

Emulsinė sistema – tai koloidinė per membraną neišsisklaidanti sistema, kuriai priklauso tokios medžiagos kaip krakmolas ar želatina. 1861 m. Thomas Graham'as atskyrė koloidus nuo įprastinių tirpalų. Po šio tyrimo buvo pripažinta, kad koloidai yra sudaryti iš dalelių, kurios yra per mažos, jog būtų stebimos normaliu mikroskopu, tačiau yra didesnės nei įprastos molekulės. Koloidai dabar laikomi sistemomis, sudarytomis iš dispersinės fazės (angl. *dispersed phase*), pasiskirsčiusios dispersinėje terpėje (angl. *continous phase*). Bent viena iš fazių sudaryta iš mažų dalelių (10^{-9} – 10^{-6} m ribose) [1]. Koloidai gali būti klasifikuojami į liozolius, gelius, aerzolius ir emulsijas.

- Liozoliai – tai mažų kietųjų dalelių dispersija skystyje. Kietosios dalelės gali būti makromolekulės arba mažų molekulių grupės. Liofobiniai liozoliai – tai tokie koloidai, kuriuose nėra jokios traukos (angl. *affinity*) tarp kietųjų dalelių ir skysčio, pavyzdžiui, sidabro chloridas išsklaidytas vandenyje. Šios koloidinės sistemos pasižymi didele tarpfazine paviršiaus įtemptimi (angl. *surface charge*), dėl kurios yra stabdomas kietųjų dalelių suartėjimas. Jos yra termodinamiškai nepatvarios ir gali egzistuoti tik esant stabilizatoriui. Tačiau laikui bėgant dalelės jungiasi ir sudaro nuosėdas. Dispersinė fazė negimininga dispersinei terpei. Jei tirpiklis vanduo – tokia sistema vadinama hidrofobine, jei organinė medžiaga – oleofobine. Liofiliniai liozoliai panašesni į įprastinius tirpalus, kuriuose kietosios molekulės yra didelės ir sudaro trauką tarp tirpiklio. Tokioms sistemoms stabilizatorius nebūtinas. Šios sistemos pavyzdys – krakmolas vandenyje. Termodinamiškai patvarios liofilinės sistemos gaunamos spontaniškai. Jose dispersinė terpė gimininga dispersinei fazei. Jei tirpiklis vanduo – tokia sistema vadinama hidrofile, jei organinė medžiaga – oleofile.
- Geliai arba drebučiai – dėl tarpmolekulinės traukos ar išorinių faktorių poveikio zoliuose, suspensijose, stambiamolekulinių junginių tirpaluose dalelės gali „sukibti“ sudarydamos tam tikrą netakios ar net kietos sistemos struktūras. Zoliui bei stambiamolekulinio junginio tirpalui pavirsti geliu bei drebučiais reikia tam tikro laiko, per kurį koloidinės dalelės bei makromolekulės atitinkamai persigrupuoja ir sudaro erdvines struktūras. Priklausomai nuo medžiagų prigimties geliai skirstomi į trapius ir elastinius gelius arba drebučius. Trapūs geliai susidaro iš daugelio neorganinių koloidų. Džiūdami ir drėkdami jie beveik nekeičia formos ir tūrio, nes jų struktūriniai karkasai yra kieti. Jie dar vadinami nebrinkstančiais. Elastiniai geliai arba drebučiai susidaro iš polimerų linijinių molekulių. Sugerdami ir atiduodami tirpiklį, jie lengvai keičia tūrį. Išdžiovinti nepraranda elastingumo, o veikiami tirpiklių, vėl sudaro drebučius.
- Aerzoliai – skystųjų ar kietųjų dalelių dispersijos dujose kaip rūke ar dūmuose ir putas – dujų dispersijos skysčiuose ar kietosiose medžiagose.
- Emulsijos – tai koloidinės sistemos, kurios sudarytos iš dviejų skystų fazių. Tokioms sistemoms reikia emulsiklio, kuris stabilizuotų išsklaidytas daleles.

Emulsija – tai dvifazė dispersinė sistema, sudaryta bent iš dviejų kartu nesimaišančių (angl. *immiscible*) skysčių. Šioje sistemoje vienas skystis yra pasiskirstęs kitame skystyje smulkių lašelių pavidalu. Šie lašeliai vadinami dispersine faze, o skystis, pasidengęs aplinkui juos, yra vadinamas dispersine terpe. Priklausomai nuo to, kokie skysčiai sudaro dispersinę fazę ir terpę, tradicinės emulsijos yra klasifikuojamos į „aliejus vandenyje“ (angl. *oil-in-water*) arba „vanduo aliejuje“ (angl. *water-in-oil*) [2]. „Aliejus“ yra bendrinis terminas dažnai vartojamas organiniams skysčiams,

paprastai angliavandeniliams, o „vanduo“ tai terminas, vartojamas tirpalui, kuriame tirpiklis yra vanduo. Emulsijos gali būti sudarytos ir iš dviejų vandeninių fazių (angl. *water-in-water*), kai maišomuose tirpaluose yra bent dvi hidrofilines makromolekules ir šie tirpalai tarpusavy nesimaišo, todėl susidaro dvi nesimaišančios vandeninės fazės [3].

Tradicinės emulsijos yra plačiai naudojamos mūsų kasdieniniame gyvenime. Jos gali būti natūralios (gamtinės): pienas, fosfolipidai, lipoproteinai, natūralusis lateksas ir sintetinės – majonezas, valgomieji ledai, kremai, lakai, vaistai. Pienas yra labiausiai paplitusi maistinė emulsija. Karvės pieną sudaro ~87 % vandens, ~3,6 % lipidų ~3,3 % baltymų, ~4,7 % laktozės bei įvairūs vitaminai ir mineralai. Neapdirbtas pienas išlaiko stabilumą dėl tarpfluoksinės lipidų ir baltymų membranos, susidariusios pieno sekrecijos metu [4]. Siekiant išvengti aliejų fazės atsiskyrimo, pienas yra homogenizuojamas. Šis procesas sumažina riebalų globulių dydį iki mažiau nei 1 mikronų skersmens, todėl išlaiko riebalus suspensijos būsenoje. Homogenizavimo proceso metu aliejų fazės paviršiaus plotas labai padidėja dėl daugelio naujų riebalų dalelių susidarymo. Šios naujos riebalų dalelės yra padengtos absorbuotais pieno baltymais, stabilizuojant juos nuo aglomeracijos. Jei riebalų lašelių dalelių dydis sumažinamas per daug (žemiau 0,5 μm), absorbuotų baltymų paviršiaus įtempis gali sukelti aliejaus lašelių nusodinimą dėl padidėjusio tankio [1].

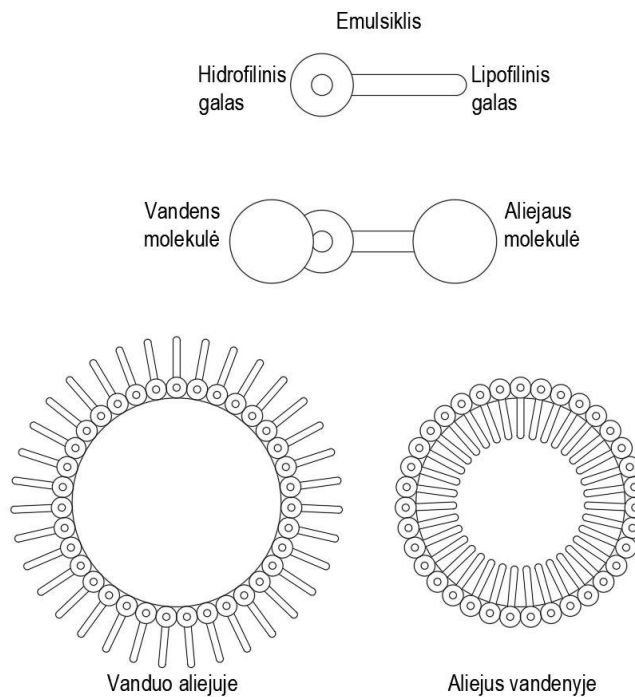
1 lentelė. Maistinių emulsijų lašelių dydžiai

Aliejus vandenyje	Lašelių dydis	Vanduo aliejuje	Lašelių dydis
Pienas	>1 μm	Margarinas	5–20 μm
Majonezas	1–5 μm	Sviestas	1 μm

Emulsijos pagrindu sukurtos sistemos turi labai platų panaudojimą. Putų formavimo mišiniai naudojami chemijos ir popieriaus pramonėje, valcavimo alyva naudojama metalui apdirbti, emulsiniai sprogmenys naudojami kasyboje, hidrogeliai naudojami agrochemijoje dirvožemio savybėms gerinti. Vaistų gamyboje emulsijos plačiai naudojamos kaip nešiklis gaminant kapsules, kai vaistai yra sudaryti iš hidrofilinių ar lipofilinių bioaktyviųjų medžiagų. Šiais atvejais emulsijos apsaugo nuo išorinių veiksnių ir galima numatyti, kada organizmas pasisavins medžiagas, žinant, kurioje virškinimo trakto vietoje bus suardyta emulsija [5]. Panašiu principu emulsijos naudojamos ir maisto pramonėje. Gėrimuose emulsija gali veikti kaip nešiklis nepolinėms bioaktyvioms medžiagoms, kurios yra naudingos sveikatai [6].

1.1.1. Emulsijos stabilumas

Norint, kad emulsija sėkmingai išsklaidytų lašelius dispersinėje terpėje, dažnai reikia naudoti emulsiklius. Emulsiklio pridėjimas leidžia termodinamiškai nestabiliai sistemai pasiekti stabilumą atskiriant dvi fazes. Emulsiklis mažina globulių polinkį aglomeruotis su didesnėmis globulėmis, o jų aglomeracija lemtų skysčių atsiskyrimą. Emulsijos stabilumas priklauso nuo emulsiklio savybių ir plėvelės, kuri susidaro dviejų fazių sąsajoje. Plėvelė turi būti tvirta ir elastinga, o paruošimo metu ji turi greitai susidaryti. Ši plėvelė susidaro dėl adsorbcijos ir priklausomai nuo to ar emulsija yra vanduo aliejuje, ar aliejus vandenyje, ji gali tapti hidrofilinė arba hidrofobinė. Emulsiklio dalelės sudarytos iš hidrofilinio ir lipofilinio galų. Hidrofilinis galas traukia vandeninę fazę, o lipofilinis galas traukia aliejinę fazę [7].



1 pav. Emulsiklio ir jo veikimo iliustracija

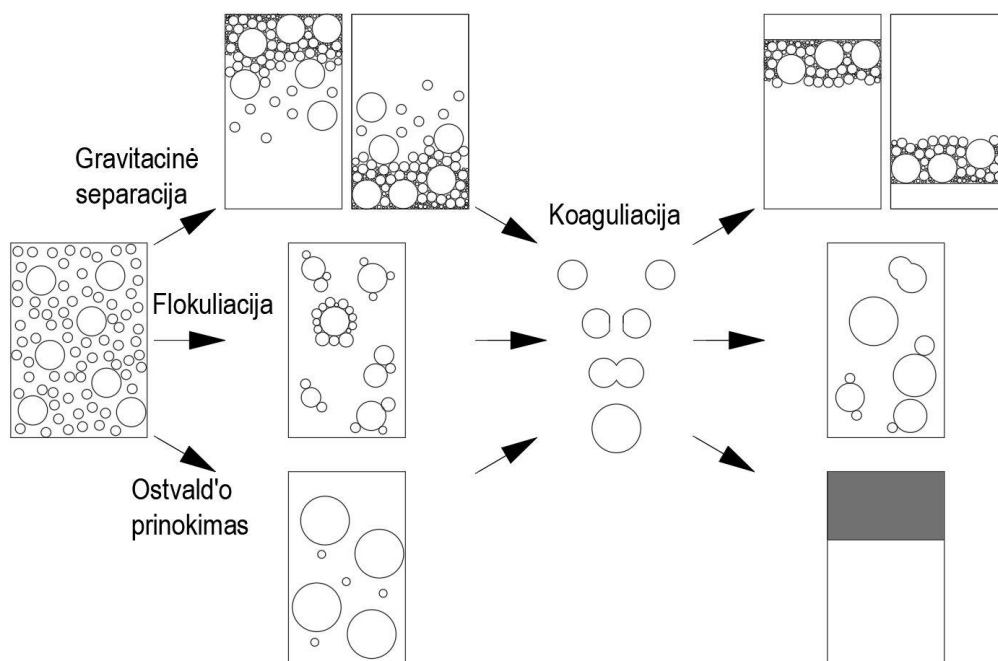
Emulsijos stabilumas apibūdinamas laikotarpiu nuo emulsijos susidarymo iki medžiagų išsisluoksniavimo (segregacijos, lašelių agregacijos). Paprastai terminas „emulsiklis“ vartojamas didelės molekulinės masės polimerams ir koloidinėms dalelėms apibūdinti. Šie emulsikliai didina medžiagos klampumą arba formuoja dispersinės terpės gelį taip apribodami lašelių judėjimą. Emulsijos taip pat tampa stabilesnės, kuo smulkesni pakibusio skysčio lašeliai, kuo mažesnis fazių skiriamojo paviršiaus įtempis, kuo mažesnis emulsiją sudarančių skysčių tankio skirtumas, kuo klampesnė dispersinė terpė [7].

Emulsija gali susidaryti dispergavimo būdu, vienai fazei pasiskirstant kitoje. Dispergavimas gali vykti savaime (pvz., biologinių procesų, medžiagų apykaitos metu) arba būti sukurtas mechaniškai (ultragarsiniu vibratoriumi, koloidiniu malūnu, maišytuvu). Emulsijos parametrai stipriai priklausys nuo pagrindinio dispergavimo agregato – kiek laiko, kokiam slėgiui, temperatūrai vyraujant, kokiu intensyvumu vyks maišymas [7].

1.1.2. Emulsijos struktūros suardymas

Vienas iš pagrindinių iššūkių, su kuriuo susiduriama gaminant emulsijas, yra išsaugoti emulsinės sistemos fizinį stabilumą. Kai emulsijos yra suardomos, įvyksta deemulgacija. Tai procesas, kai dispersinės fazės lašeliai aglomeruojasi ir koaguluojasi – atsiskiria dvi skystosios fazės. Deemulgavimas vyksta pridėjus medžiagų (vandens arba kitų tirpiklių), kurios ardo emulsiklio struktūrą, mažina emulsijos klampą ir išsiskiria centrifuguojant, ultrafiltruojant, naudojant atrankiąsias membranas, arba išsisluoksniuoją po tam tikro laikotarpio. Emulsijos išsisluoksniavimas po tam tikro laikotarpio skirstomas į gravitacinę separaciją, lašelių agregaciją (flokuliaciją), Ostvald'o prinokimą (angl. *Ostwald ripening*) ir į lašelių koaguliavimą (susijungimą). Gravitacinė separacija pasireiškia dėl skirtingų medžiagų tankių tarp dispersinės fazės ir terpės, kai lašeliai arba iškyla į indo viršų, arba nusėda į indo apačią. Lašelių flokuliacija pasireiškia, kai lašeliai vienas kitą traukia ir suformuoja palaidus gabaliukus. Ostvald'o prinokimas pasireiškia dėl esančio slėgio tarp didelių ir mažų lašelių, kas priveda prie mažesnių dalelių difundavimo didesnių dalelių link. Šis

mechanizmas pasireiškia lėčiau, jei lašelių pasiskirstymas ir frakcija yra kuo įmanoma tolygesnė arba, kai dispersinė fazė yra visiškai netirpi dispersinėje terpėje. Visi šie mechanizmai sąlygoja lašelių koaguliaciją, o tai yra negrįžtamas procesas, nes du lašeliai jungiasi tarpusavyje sunaikindami emulsiklio plėvelę, galiausiai atskiriant aliejaus ir vandens fazes [2].



2 pav. Emulsijos išsisluoksniavimo iliustracija

1.2. Emulsijų reologija

1.2.1. Klampumas

Klampa – tai skysčių vidinė trintis (trintis tarp tekančių skysčio sluoksnių), dėl kurios skystis priešinasi tekėjimui. Tai skysčio savybė priešintis jo dalelių pasislinkimui viena kitos atžvilgiu ir joms judant sukelti vidinius tangentinis įtempimus. Fluido jėga veikianti kietą kūną tekėjimo kryptimi vadinama pasipriešinimo jėga (angl. *drag force*), o jos dydis priklauso nuo klamos. Dinaminės klamos išraiška (2) ir kinematinės klamos išraiška (3) [8].

$$\mu = \frac{\tau}{\frac{du}{dy}}; \quad (2)$$

čia μ – dinaminė klampa, Pa·s; τ – šlyties įtempis, N/m²; du/dy – greičio gradientas.

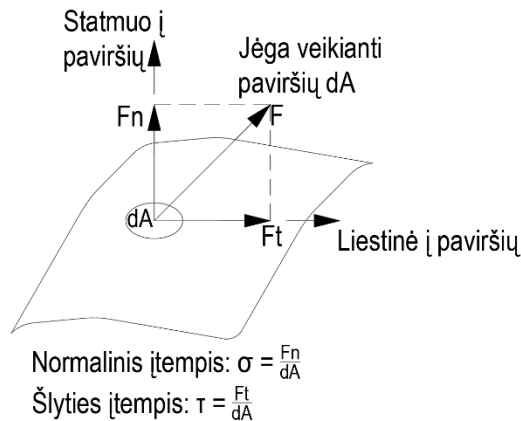
$$v = \frac{\mu}{\rho}; \quad (3)$$

čia v – kinematinė klampa, m²/s; μ – dinaminė klampa, Pa·s.

Įtempis yra apibrėžiamas kaip jėgos į ploto vienetą santykis. Statmenas įtempis vadinamas normaliniu įtempiu, o tangentinis – šlyties įtempiu. Nejudančiame fluide normalinis įtempis vadinamas slėgiu (šlyties lygus nuliui). Eksperimentiškai nustatyta, kad daugelio fluidų deformacijos greitis (dėl to ir greičio gradientas) yra tiesiogiai proporcingas šlyties įtempiumi (τ) (4) [9].

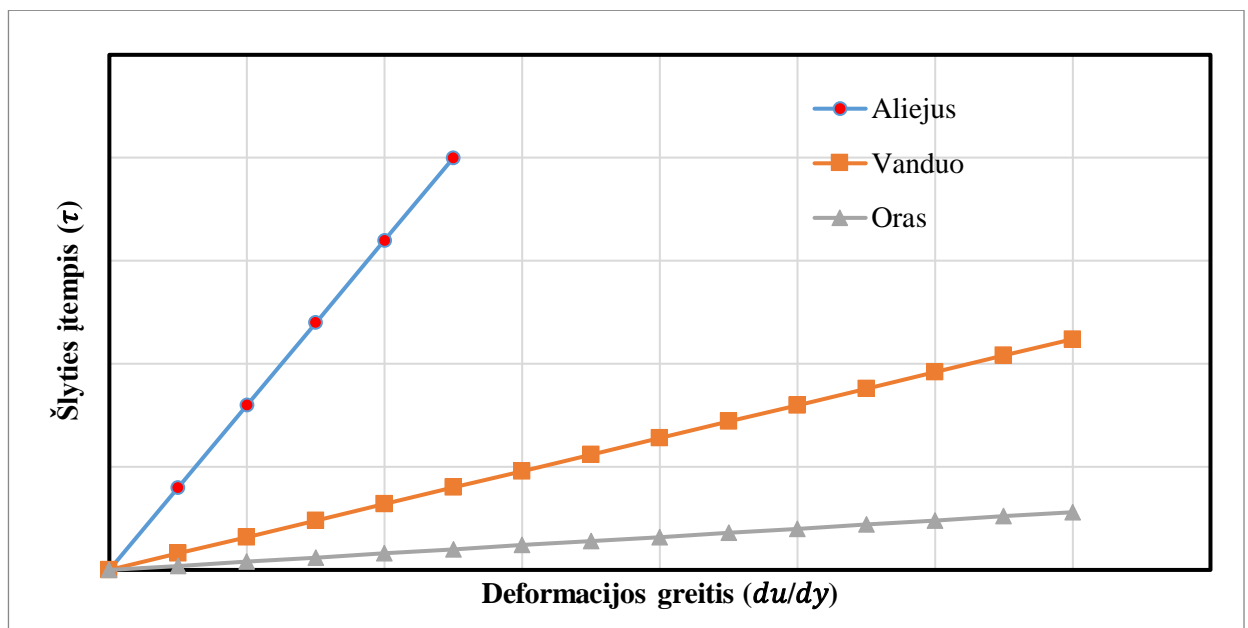
$$\tau = \frac{F}{A}; \quad (4)$$

čia τ – šlyties įtempis, N/m^2 ; F – jėga, N ; A – paviršiaus plotas, m^2 .



3 pav. Paviršių veikiančių įtempių iliustracija

Niutoniniai fluidai (angl. *Newtonian fluid*) – tokie fluidai, kurių deformacijos greitis yra tiesiogiai proporcingas šlyties įtempiui, pavyzdžiui, vanduo, oras, benzinas, aliejai, tepalai [10].

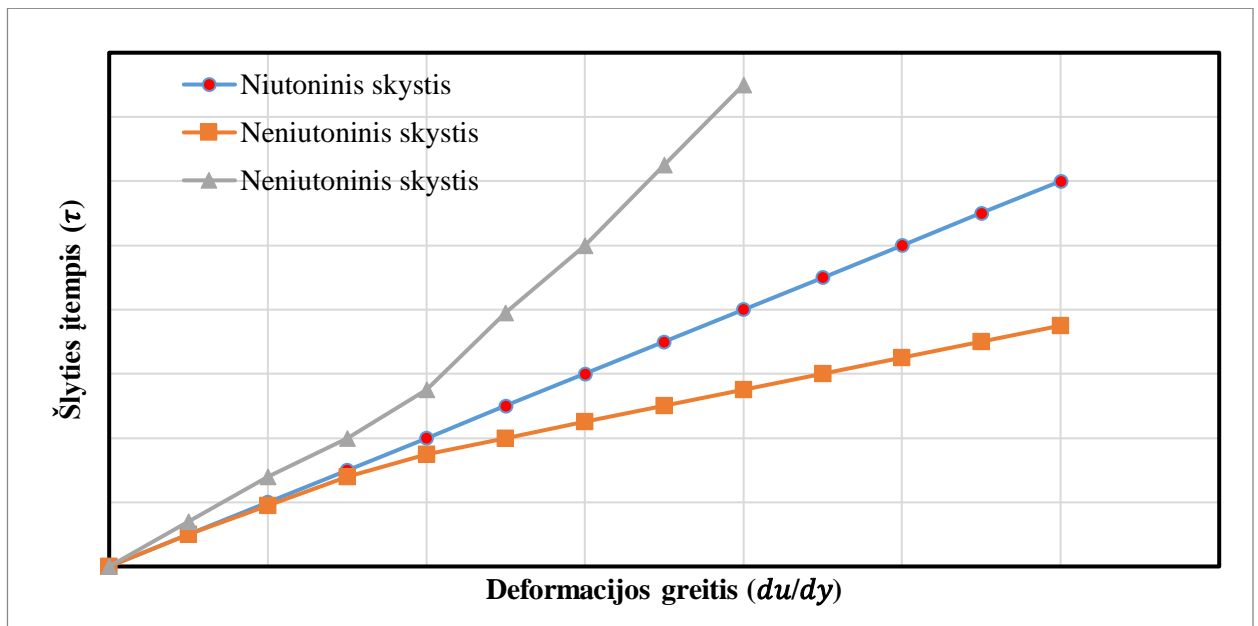


4 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo deformacijos greičio grafikas, skirtingiems fluidams

Neniutoniniai fluidai (angl. *non-Newtonian fluid*) turi ramybės būklės reologinius įtempimus (angl. *apparent viscosity*). Tie skysčiai, kuriuose tarp tangentinių įtempių ir greičio gradientų nėra tiesinės priklausomybės, vadinami neniutoniniais skysčiais. Šių skysčių tangentiniai įtempimai išreiškiami formule (5) [11].

$$\tau = \tau_0 + \mu \frac{du}{dy}; \quad (5)$$

čia τ – šlyties įtempis, N/m^2 ; τ_0 – pradinis šlyties įtempis, N/m^2 ; μ – dinaminė klampa, $Pa \cdot s$; du/dy – greičio gradientas.



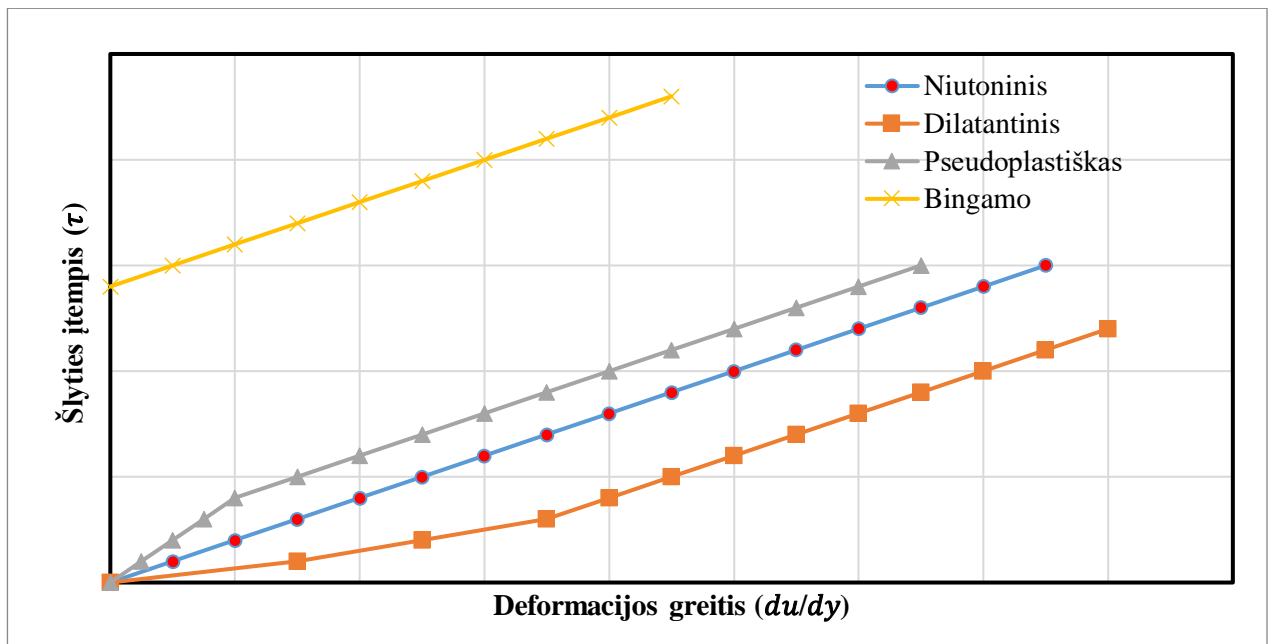
5 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo deformacijos greičio grafikas, niutoniniams ir neniutoniniams fluidams

Neniutoniniuose skysčiuose struktūrą lemia dalelių tarpusavio sąveika. Nukrypus tokiems skysčiams nuo pusiausvyros, jų struktūra pažeidžiama, o savybės priklauso nuo veikiančios jėgos dydžio ir deformacijos greičio [9].

Neniutoniniai skysčiai skirstomi į tris pagrindines grupes:

1. Pirmajai grupei priskiriami klampūs arba nuostovūs (angl. *steady*) neniutoniniai skysčiai, kurių charakteristikos nepriklauso nuo tekėjimo trukmės.
2. Antrajai grupei priskiriami neniutoniniai skysčiai, kurių charakteristikos priklauso nuo tekėjimo trukmės.
3. Trečiajai grupei priskiriami klampiai tamprūs arba Maksvelio (angl. *Maxwell*) skysčiai.

Pirmosios grupės neniutoniniai skysčiai pagal tekėjimo kreivių formą skirstomi į tokius šios grupės skysčius – dilatantiniai (angl. *dilatant* arba *shear thickening*), pseudoplastiški (angl. *pseudoplastic* arba *shear thinning*), klampiai plastiški (angl. *Bingham plastic*) [12].



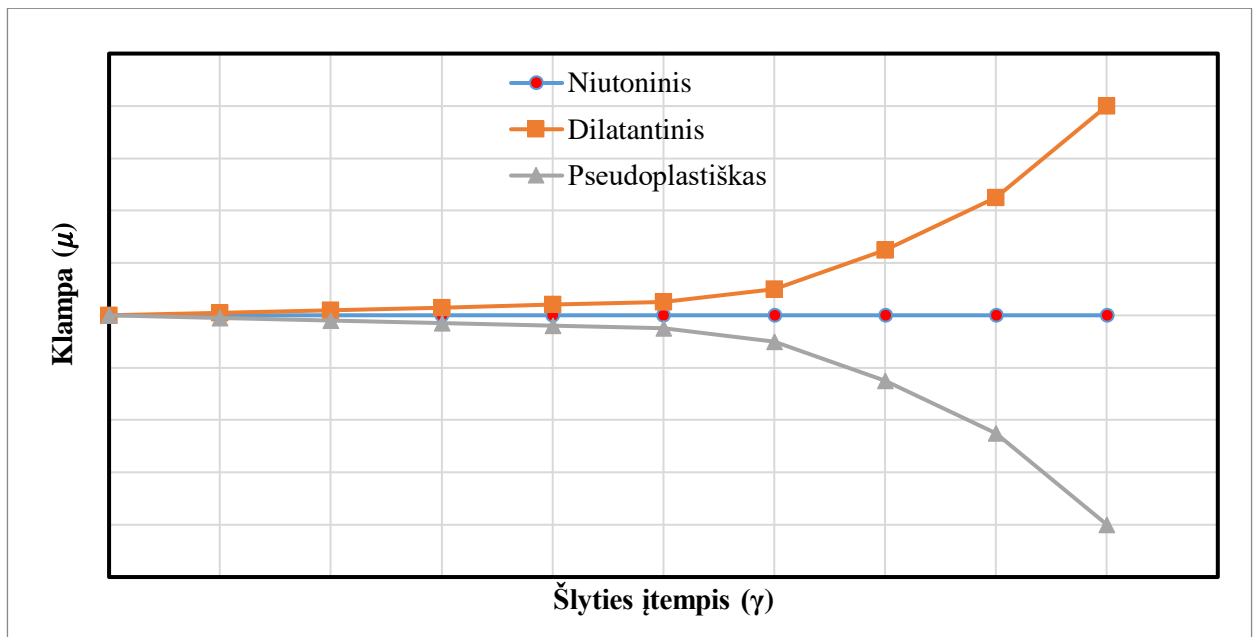
6 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo deformacijos greičio grafikas, skirtingomis klampos savybėmis pasižyminčiais fluidais

- Dilatantiniams fluidams būdingas klampos padidėjimas paveikus juos jėga. Prie dilatantinių skysčių priskiriamos krakmolo ir kalio silikato suspensijos, įvairūs klijai.
- Pseudoplastiškiems fluidams būdingas klampos sumažėjimas paveikus juos jėga. Prie pseudoplastiškų skysčių priskiriami polimerų ir celiuliozės tirpalai, asimetrinės struktūros dalelių suspensijos. Šių skysčių šlyties įtempių priklausomybė nuo deformacijos greičio gali būti užrašyta laipsnine (angl. *Ostwald–de Waele*) funkcija (6).

$$\tau = k \cdot \left(\frac{du}{dy}\right)^n; \quad (6)$$

čia τ_T – šlyties įtempis, N/m^2 ; k – srauto konsistencijos indeksas $Pa \cdot s^n$; μ – dinaminė klampa, $Pa \cdot s$; du/dy – greičio gradientas; n – srauto indeksas.

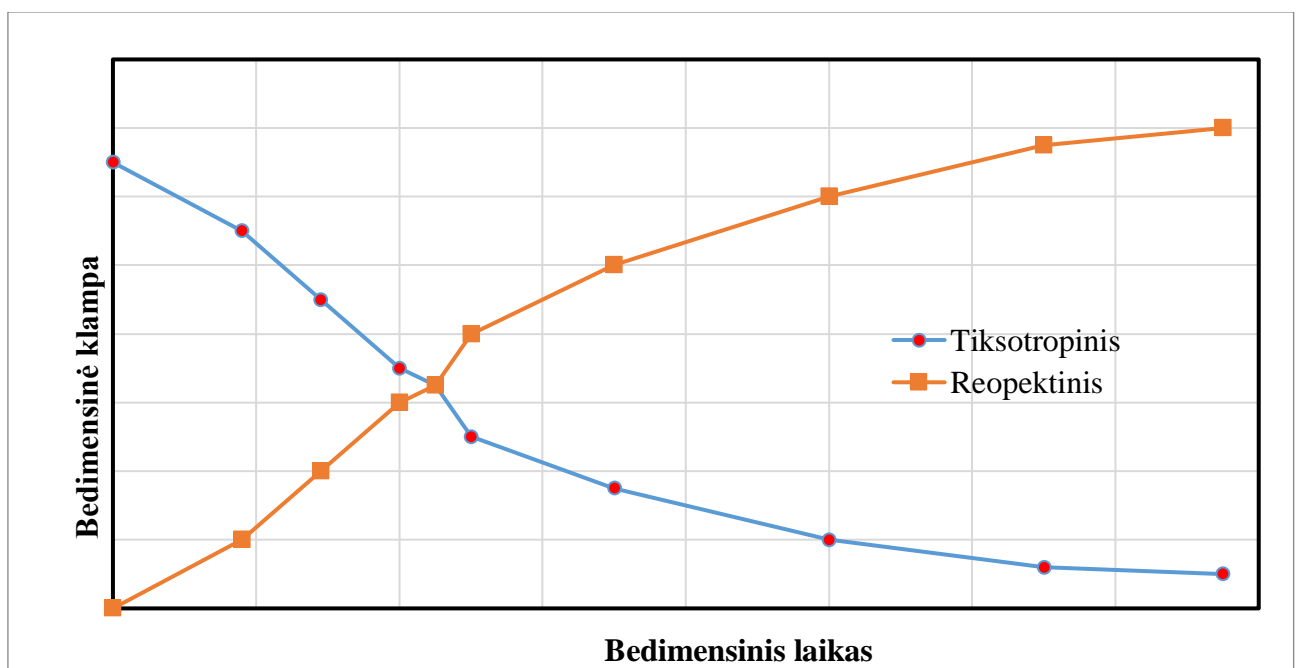
- Klampiai plastiški (Bingamo) – pradeda tekėti tik veikiami įtempių τ_0 , viršijančių takumo ribą. Tokių įtempių veikiami plastiniai skysčiai praranda savo struktūrą ir pradeda tekėti kaip niutoniniai. Sumažėjus įtampiams, klampiai plastiški skysčiai atgauna struktūrą. Prie klampiai plastiškų skysčių priskiriamos tirštos suspensijos, įvairios pastos, aliejiniai dažai [13].



7 pav. Klamos priklausomybės nuo šlyties įtempio grafikas, skirtingomis klamos savybėmis pasižyminčiais fluidais

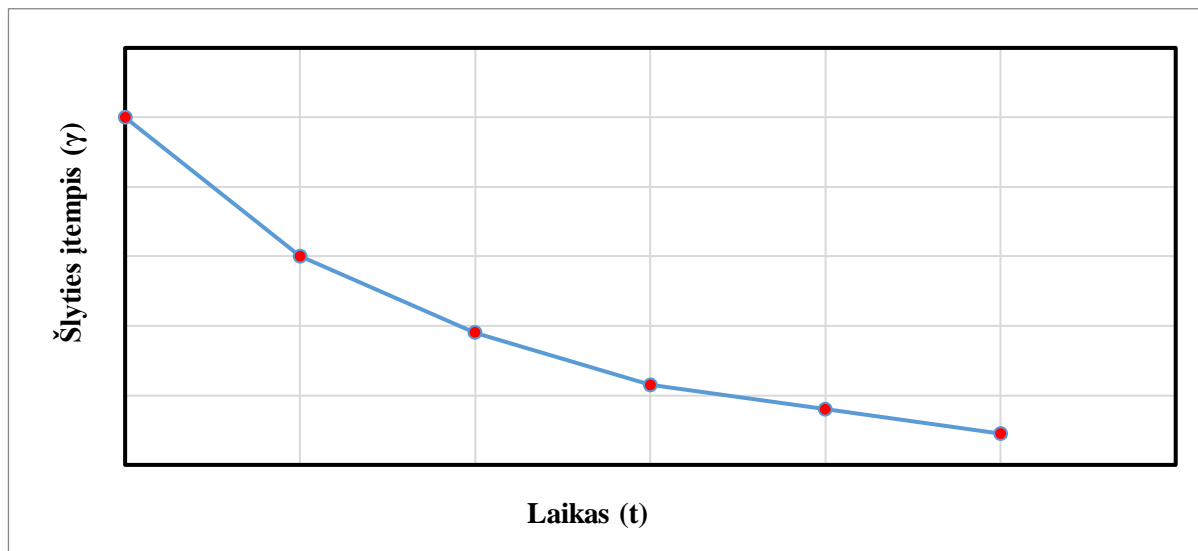
Antrajai grupei priskiriami neniutoniniai skysčiai, kurių tariamoji klampa μ_t priklauso ne tik nuo deformacijų gradiento, bet ir nuo veikimo trukmės. Tai apsunkina šių skysčių tekėjimo proceso analizę, kadangi skysčio klampai nustatyti reikia žinoti jo cheminę kilmę. Šie skysčiai skirstomi į tiksotropinius (angl. *thixotropic*) ir reopektinius (angl. *rheopectic*) [14].

- Tiksotropiniai skysčiai – tokie skysčiai, kurių tariamoji klampa, ilgėjant tekėjimo trukmei, mažėja. Jiems priskiriama daugelis dažų, kefyras, pasukos, šviežias betonas.
- Reopektiniai skysčiai – tokie skysčiai, kurių tariamoji klampa, ilgėjant tekėjimo trukmei, didėja. Jiems priskiriamos bentonitinių molių suspensijos, gipso pastos, spausdintuvų rašalas, kai kurie koloidiniai tirpalai [9].



8 pav. Klamos priklausomybės nuo laiko grafikas, skirtingomis klamos savybėmis pasižyminčiais fluidais

Trečiajai grupei priskiriami klampiai tamprūs (angl. *viscoelastic*) arba Maksvelio skysčiai. Veikiant įtempiams, šių skysčių tariamoji klampa mažėja, nustojus veikti įtempiams, skysčiai iš dalies atgauna savo formą. Prie šio tipo skysčių priskiriami kai kurie tešlos konsistencijos bitumai, dervos, polimerai ir pastos [9].



9 pav. Klamos priklausomybės nuo laiko grafikas, klampiai tampriomis savybėmis pasižyminčiais skysčiams

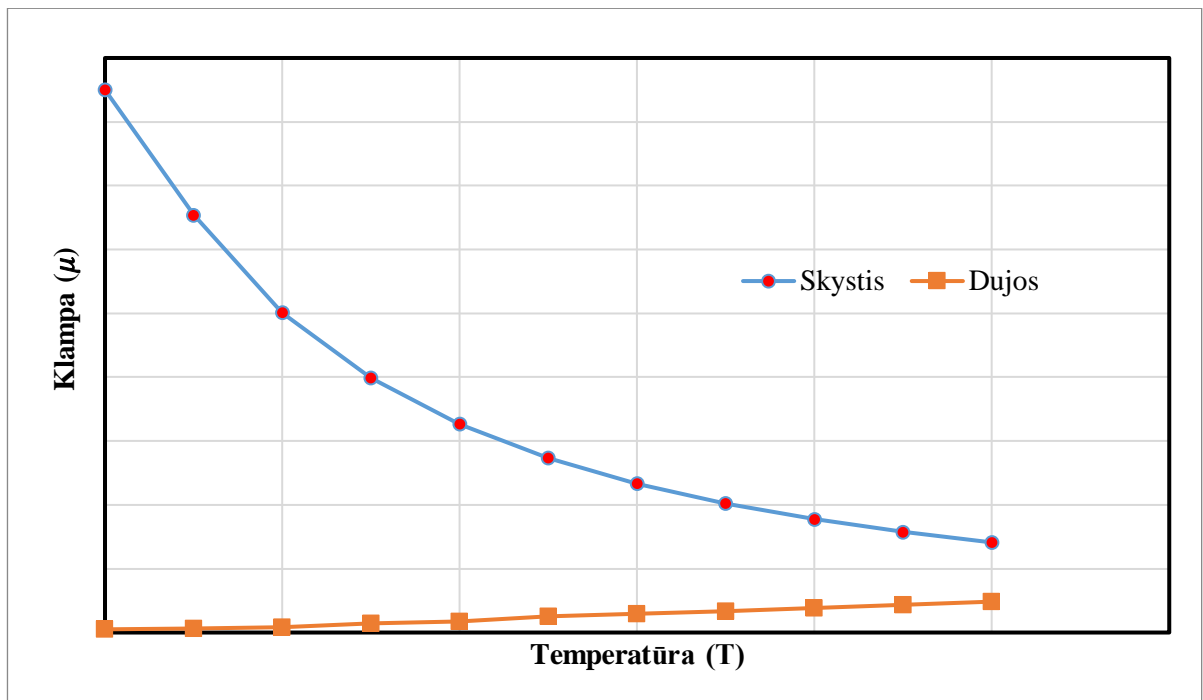
Fluidų klampa priklauso nuo temperatūros ir slėgio. Skysčių tiek dinaminė, tiek kinematinė klampa nuo slėgio praktiškai nepriklauso. Dujų dinaminė klampa taip pat nepriklauso nuo slėgio, tačiau kinematinė klampa priklauso nuo slėgio, nes atsiranda dujų tankio kitimas. Didėjant temperatūrai skysčių klampa mažėja, o dujų – didėja. Dinaminė klampa skirtingose temperatūrose gali būti apskaičiuojama pagal formules (7) ir (8) [9].

$$\mu = \frac{a \cdot T^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{b}{T}}; \quad (7)$$

čia μ – dinaminė klampa, Pa·s; T – temperatūra, K; a ir b – eksperimentu nustatytos konstantos.

$$\mu = a \cdot 10^{\frac{b}{(T-c)}}; \quad (8)$$

čia μ – dinaminė klampa, Pa·s; T – temperatūra, K; a , b ir c – eksperimentu nustatytos konstantos.



10 pav. Klamos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, skysčiams ir dujoms

Medžiagų klampai nustatyti yra naudojami viskozimetrai: stikliniai kapiliariniai, rotaciniai, puodeliniai, krintančio kamuolio, krintančio stūmoklio, šalto įsukimo ir vibraciniai.

2 lentelė. Skirtingų medžiagų dinaminės klamos [15]

Medžiaga	Dinaminė klampa μ , Pa·s
Oras	10^{-5}
Vanduo	10^{-3}
Etilo alkoholis	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Gyvsidabris	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Etilenglikolis	$20 \cdot 10^{-3}$
Alyvuogių aliejus	0,1
100 % glicerolis	1,5
Medus	10
Kukurūzų sirupas	100
Bitumas	108
Lydytas stiklas	1012

1.2.2. Emulsijoje pasiskirsčiusių lašelių dydis

Svarbus emulsijų parametras yra lašelių dydis, kuris galbūt turi didžiausią poveikį emulsijos reologinėms ir fizinėms savybėms. Įprastai dispersinės fazės lašelių dydis neviršija 12 μm [16]. Yra keletas būdų kaip galima nustatyti dalelių dydį. Nors ir emulsijų dalelių dydis nėra tikslus mokslas (klaidos apsunkina kiekvieną procesą) tačiau jas dažnai galima sumažinti kruopščiai parenkant metodus ir naudojant gerą patirtį, kad būtų kuo labiau sumažintos klaidos [9].

Dažniausias dalelių dydžio analizės metodas pasitelkia mikroskopijos naudojimą. Emulsijos mėginiai dedami ant mikroskopo skaidrės ir daromos skaitmeninės nuotraukos. Naudojantis kompiuterine įranga nuotraukos konvertuojamos į nespalvotą vaizdą, kuris leidžia interpoliuoti kiekvieno lašelio dydį. Iš to gaunama histograma apie lašelių dydį ir lašų skaičių. Kuo didesnis imties grupės dydis, tuo didesnis šio metodo tikslumas [9].

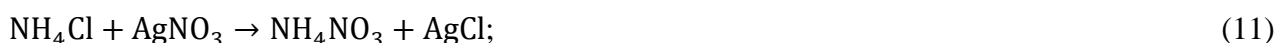
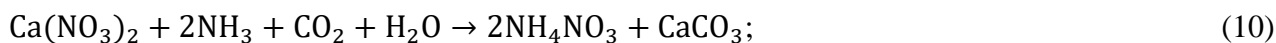
Alternatyvus dalelių dydžio apibūdinimo metodas yra hidrodinaminė chromatografija. Per pastaruosius 20 metų hidrodinaminė chromatografija tapo dalelių dydžio analizės nustatymo metodas. Mėginiai izoliuojami tirpiklyje ir perduodant juos per kolonėlę, supakuotą su mažyčiu akytu dalelių atskyrimu. Naudojamas nešiklio skystis yra inertiškas, o dalelės yra supakuotos į ilgą kolonėlę, paprastai be imobilizuotos dangos. Atskyrimas priklauso nuo Poiseuille'io režimu tekančio skysčio hidrodinaminio srauto [17]. Tai reiškia, kad didelės dalelės greitai juda inertiniu srautu, o mažesnės dalelės juda lėčiau. Turbulencija, susidariusi aplink karoliukus, sukelia mažesnes daleles, kurios eina ilgesniu keliu ir todėl lėčiau praeina per stulpelį. Mišrių dalelių dydžiai, įvesti kolonėlės galvoje, atskiriami pagal dydį. Pirmiausia atsiranda didelių dalelių, po to mažesnės ir vis mažesnės dalelės [9].

1.3. Amonio nitrato savybės ir pritaikymas

Amonio nitratas (NH_4NO_3) – tai granuluota, biri, bebalastinė trąša turinti vieną iš trijų pagrindinių maisto medžiagų – azotą. Ši medžiaga naudojama tręšti azotu pavasarį prieš sėją arba papildomam tręšimui vegetacijos metu. Šios trąšos tinka tręšti visus augalus. Amonio nitratas yra baltos spalvos, higroskopiška, gerai tirpstanti vandenyje druska. 1659 m. Johann'as Rudolf'as Glauber'is pirmą kartą susintetino amonio nitrata sumaišius azoto rūgštį su amonio karbonatu. Po Pirmojo pasaulinio karo, kai buvo gausu didelių amonio nitrato atsargų, amonio nitratas pirmą kartą buvo panaudotas kaip trąša [18].

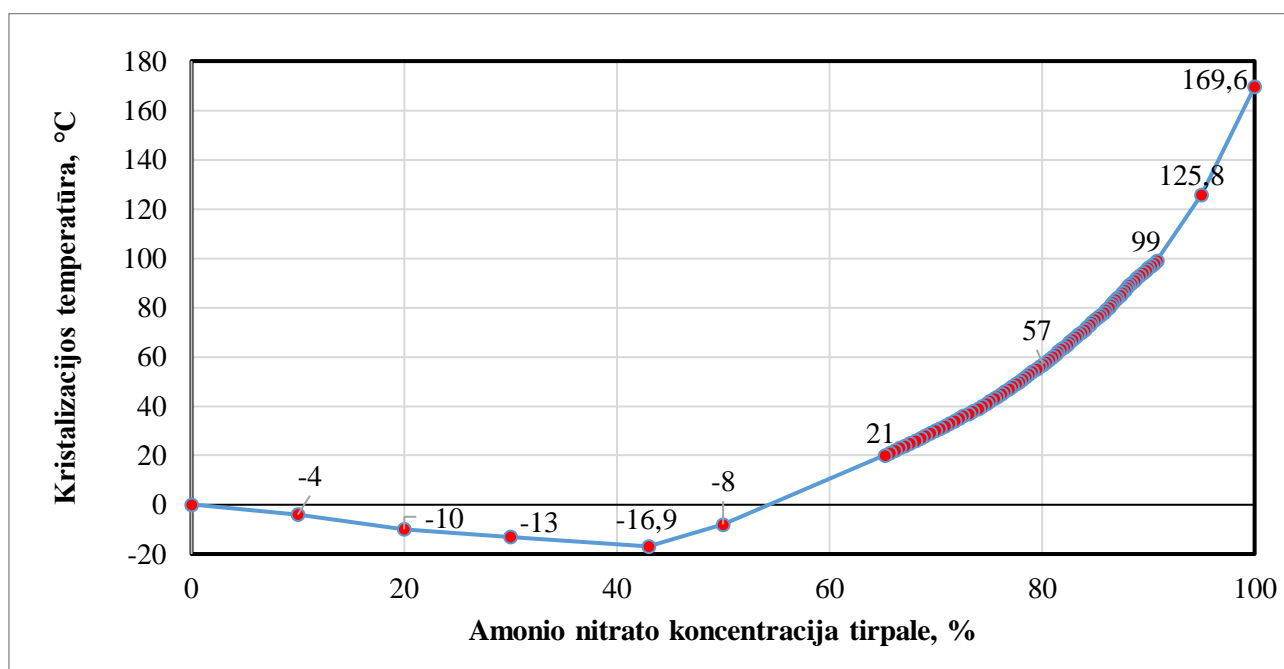
Taip pat amonio nitratas labai plačiai naudojamas sprogmenų gamyboje dėl žemos jo kainos. 1867 m. Švedijoje buvo išduotas patentas, skirtas jo kaip sprogstamojo priedo naudojimui. Pagrindinis skirtumas tarp trąšų ir sprogmenims naudojamo amonio nitrato yra tas, kad sprogmenų gamyboje yra mažesnės frakcijos prilės kurios turi didesnes poras – porėta salietra. Porėta salietra naudojama ANFO (angl. *ammonium nitrate fuel oil*) medžiagos gamyboje, kuri yra viena populiariausių amonio nitrato pagrindo sprogmenų. Mažesnis prilis suteikia didesnę paviršiaus plotą, o didesni porų tarpai leidžia daugiau kuro patekti į prilę, Padidėjęs amonio nitrato poringumas gaunamas prieš priliavimo procesą į amonio nitrato tirpalą įpilant papildomo vandens. Prilės išdžiūsta ir vandeniui išgaravus susidaro tuščios erdvės – poros [19]. Į amonio nitrata, skirtą trąšoms, dažnai būna pridedama priedų, kurie slopina jo reakcingumą, jog būtų sudaromos saugios transportavimo ir sandėliavimo sąlygos [20].

Amonio nitratas gali būti gaunamas vykstant neutralizacijos reakcijai (9), iš kalcio nitrato (10) ir vykstant mainų reakcijai (11) [21].



1.4. Amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybės

Amonio nitrato emulsija – tai medžiaga, naudojama kaip pagrindinė žaliava emulsinių civilinių sprogmenų gamyboje. Emulsiniai sprogmenys paprastai būna „vanduo aliejuje“ tipo emulsijos. Kaip ir kitų emulsijų gamybos procesas yra sudarytas iš dispersinės fazės ir terpės sumaišymo. Šios medžiagos dispersinė fazė yra dažnai vadinama oksidatoriaus faze (angl. *oxidizer phase*) ir paprastai būna sudaryta iš amonio nitrato ir šarminių metalų nitratų kaip natrio ar kalcio nitratai. Atsižvelgiant į galutinį produktą, sprogmenį, šie šarminiai metalai slopina medžiagos detonacijos greitį (angl. *velocity of detonation – VOD*) ir tai blogina medžiagos kokybę, tačiau jie yra dedami, jog sumažintų oksidatoriaus fazės kristalizacijos temperatūrą, o tai pagerina emulsijos stabilumą ir prailgina sandėliavimo laiką. Oksidatoriaus fazė yra tirpalas ir šiame tirpale įprastai būna nuo 10 iki 22 % vandens, kas taip pat yra svarbus rodiklis oksidatoriaus fazės kristalizacijos temperatūrai. Tipiškai ji būna nuo 30 iki 100 °C. Grafike (11 pav.) matoma, kad aukštos koncentracijos tirpalas turi labai aukštą kristalizacijos temperatūrą. Taip pat oksidatoriaus fazei svarbus parametras yra pH. Kuo dispersinė fazė bus rūgštesnė, tuo greičiau vyks emulsijos aktyvavimo procesas t. y. brinkinimo reakcija [22].



11 pav. Amonio nitrato kristalizacijos temperatūros priklausomybės nuo koncentracijos grafikas

Dispersinė terpė yra dažnai vadinama kuro faze (angl. *fuel phase*) ir ją sudaro mineralinis arba augalinis aliejus, sumaišytas su emulsikliu ir kitais klampumo modifikatoriais (vaškais ar didelės molekulinės masės aliejais). Gamybos metu kuro fazė yra šildoma, kad būtų išvengta oksidatoriaus fazės kristalizacijos emulsijos maišymo metu. Jos temperatūra įprastai vyrauja nuo 30 iki 70 °C [22].

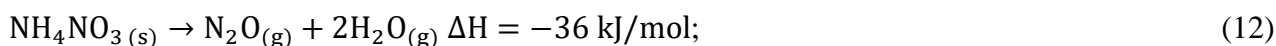
Emulsija yra gaminama aukštos šlyties maišytuve, į jį tiekiant šias fazes, jog oksidatoriaus fazės mikronų dydžio lašeliai būtų padengti kuro faze. Pagaminus stabilią emulsiją ir medžiagos temperatūrai nukritus žemiau oksidatoriaus fazės kristalizacijos temperatūros, emulsija neišsiskuoksnuos ir kristalai nepradės augti ilgą laiko tarpą. Gamybos procesas vykdomas esant nuo 40 iki 100 °C temperatūrai [22].

Amonio nitrato emulsijos kokybiniai parametrai – tankis, temperatūra, klampa. Kuo aukštesnis tankis, tuo didesnis kiekis medžiagos gali būti sandėliuojamas tame pačiame sandėliavimo talpos tūryje. Kuo aukštesnė temperatūra, tuo greičiau vyksta aktyvavimo reakcija ir dėl to reakcijos greičiui didinti reikės mažiau papildomų priedų. Kuo didesnė klampa, tuo emulsija yra stabilesnė. Tačiau taip pat kuo didesnė klampa, tuo labiau apkraunami išpumpavimo siurbliai, apsunkinamas gamybinės įrangos ir vamzdynų valymas. Pramonėje amonio nitrato emulsijų klampa labai stipriai varijuoja tarp 20000 iki 180000 cP [22].

1.4.1. Amonio nitrato emulsijos panaudojimas

Amonio nitrato emulsijos sprogmenys naudojami kalnakasybos pramonėje. Kalnakasyba yra vertingų mineralinių medžiagų ar kitokių medžiagų išgavimas iš žemės, paprastai iš rūdų, gyslų ar žemės sluoksnių. Kalnakasybos metodais išgaunami netaurieji metalai, brangieji metalai, metalų rūdos, akmens anglis, deimantai, klintys, naftos skalūnai, akmens druska, kalis ir panašios medžiagos. Medžiagos, kurios negali būti auginamos taikant žemės ūkio procesus arba būti dirbtinai sukurtos laboratorijoje ar gamyklose, paprastai yra kasamos. Kalnakasyba apima visų neatsinaujinančių išteklių eksploatavimą (nafta, gamtinės dujos ar net vanduo). Taip pat kai kurių atsinaujinančių gamtos išteklių eksploatavimą (durpės). Uolienu ir metalų kasyba prasidėjo dar priešistorės laikotarpiu. Į šiuolaikinę kalnakasybą įeina išteklių žvalgyba, paklausos ir pelno analizė, išgavimo būdo parinkimas, pats išgavimo procesas ir žemės rekultivacija, kad po išteklių išgavimo, žemė būtų tinkama panaudoti kitiems tikslams [23].

Amonio nitratas skyla vykstant egzoterminei reakcijai (12). Šios reakcijos egzotermiškumas gali būti sustiprintas, jeigu reakcijoje dalyvauja anglies produktai (13). Kuo didesnė išskiriama energija tuo didesnis sprogmens detonacijos greitis [23].



Amonio nitrato emulsiniai sprogmenys daugiausiai naudojami kasant uolienas karjeruose ar šachtose. Uolienoje yra išgręžiami gręžiniai ir sudaromas jų „tinklas“ [24]. Tuomet į šiuos gręžinius yra supilama sprogi medžiaga. Uolienos sprogdinimo esmė yra pigiai ir greitai supurenti uolieną, kuri vėliau yra surenkama, sumalama ir atitinkamai panaudojama. Šiaurinėje Lietuvos dalyje yra susidarę didžiuliai dolomito klodai ir maltas dolomitas yra naudojamas keliams tiesti arba kaip trąša (dolomitmilčiai) [25].

1.4.2. Amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakcija

Amonio nitrato emulsijos tankis būna virš 1,2 g/cm³. Iš amonio nitrato emulsijos gaminant sprogmenis emulsiją reikia aktyvuoti vykdant brinkinimo (gazavimo) reakciją. Jos metu medžiagos tankis yra sumažinamas sistemoje susidarant dujoms burbuliukų pavidalu, kurie emulsiją padaro jautrią detonacijai. Šių burbuliukų dydis būna 80–400 μm ribose ir dažniausiai užima apie 30 % tūrio sprogioje medžiagoje [26]. Mažėjant tankiui medžiaga plečiasi (užima didesnį tūrį), todėl yra daugiau sutaupoma amonio nitrato emulsijos. Brinkinimo reakcija yra vykdoma į emulsiją įvedant brinkinimo agentą – dažniausiai naudojamas agentas yra nitrito druskos tirpalas. Nitrito jonams reaguojant su amonio jonais susidaro N₂ dujos ir vanduo (14) [27].

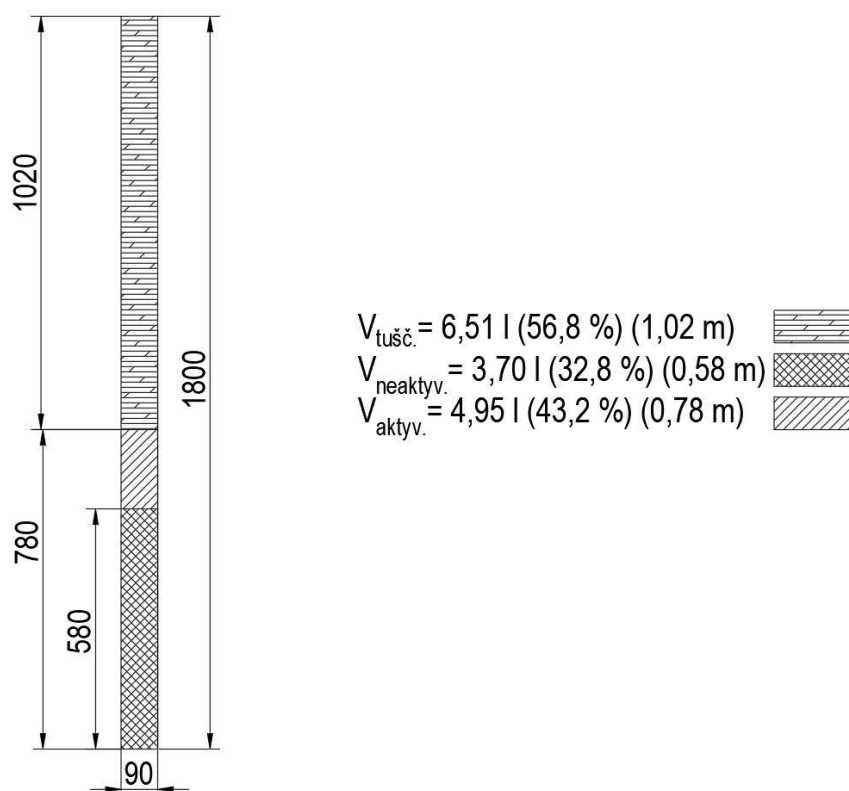


Šios reakcijos greitis priklauso nuo amonio nitrato koncentracijos oksidatoriaus fazėje, oksidatoriaus fazės pH, nitrito druskos koncentracijos tirpale, temperatūros bei kitų priedų įvedimo [28].

Kai į gręžinius yra kraunami aktyvinti emulsiniai sprogmenys, svarbu, jog į juos būtų sukrautas teisingas kiekis emulsinių sprogmenų, kad būtų išvengta skraidančių uolienu gabalų, kurie sukeltų pavojų žmogui ir aplinkui esantiems įrenginiams ar pastatams. Jei aktyvavimo procesas yra lėtas, yra sunku žinoti, kada sustabdyti krovimo procesą ir kiek emulsija išsiplės gręžinyje, kad teisingai užpildyti gręžinį sprogmenimis. Kita vertus, jei aktyvavimo procesas yra greitas ir iškrovimo metu brinkimo reakcija pilnai įvyksta, tada yra lengva nustatyti, kokį tūrį emulsiniai sprogmenys užims gręžinyje ir atitinkamai nustatyti, kokį kiekį emulsinių sprogmenų reikės iškrauti [27].

Tačiau, kai aktyvavimo procesas vyksta labai greitai, naudojant nitritą kaip brinkimo agentą ir esant žemam pH, gali susidaryti toksinės azoto oksido NO_2 dujos, kartu su azoto dujomis N_2 , kas yra pavojinga darbuotojams. Šių toksinių dujų formavimasis gali būti išvengtas į medžiagą įvedant tam tikrų priedų [29].

12 pav. yra pavaizduotas idealus gręžinys (visi matmenys yra milimetrais), į kurį sukrauta 5 kg neaktyvotų emulsinių sprogmenų, kurių tankis yra lygus $1,35 \text{ g/cm}^3$, o tūris lygus 3,70 l. Taip pat sukrautas toks pats kiekis, 5 kg, aktyvotų emulsinių sprogmenų, kurių tankis yra lygus $1,01 \text{ g/cm}^3$, o tūris lygus 4,95 l ir jie užima 33,7 % daugiau vietos gręžinyje. Realiuose gręžiniuose yra daug kavernų, todėl sunku tiksliai nustatyti, kiek medžiaga turės iškilti, dėl to yra svarbu turėti greitą brinkimo reakciją.



12 pav. Idealaus gręžinio iliustracija

2. Tiriamoji dalis

Tyrimas susideda iš trijų pagrindinių tikslų:

- 1) Laboratorijoje paruošti dispersinę fazę. Nustatyti kalcio nitrato, vyno rūgšties ir tiokarbamido daromą įtaką galutiniam produktui.
- 2) Laboratorijoje paruošti dispersinę terpę, nustatyti dispersinės terpės dinaminės klampos įtaką galutiniam produktui.
- 3) Laboratorijoje pagaminti amonio nitrato emulsiją, nustatyti gautus amonio nitrato emulsijos parametrus, sukurti amonio nitrato emulsijos gamybos receptūrą.

2.1. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

3 lentelė. Cheminės medžiagos, įeinančios į dispersinės fazės sudėtį

CAS Nr.	Medžiagos pavadinimas	Formulė
6484–52–2	Amonio nitratas	NH_4NO_3
13477–34–4	Kalčio nitratas tetrahidratas	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
87–69–4	Vyno rūgštis	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
62–56–6	Tiokarbamidas	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
7732–18–5	Distiliuotas vanduo	H_2O

4 lentelė. Cheminės medžiagos, įeinančios į dispersinės terpės sudėtį

CAS Nr.	Medžiagos pavadinimas	Formulė
–	Lubrizol 2810	–
–	Rapsų aliejus	–
–	Industrinė alyva I–40	–

5 lentelė. Cheminės medžiagos, įeinančios į brinkinimo agentų sudėtį

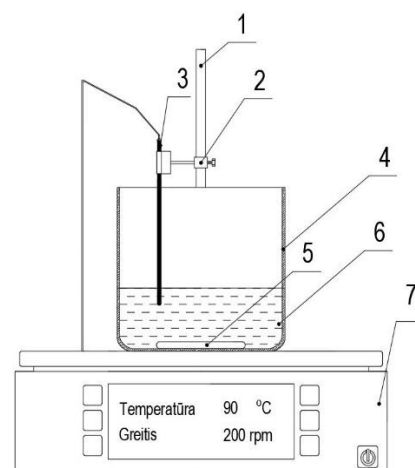
CAS Nr.	Medžiagos pavadinimas	Formulė
7632–00–0	Natrio nitritas	NaNO_2
64–19–7	Acto rūgštis	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$
7732–18–5	Distiliuotas vanduo	H_2O

6 lentelė. Pagrindinės aparatūros charakteristikos

Įrenginys	Pavadinimas	Tikslumas	Matavimo ribos
Rotacinis viskozimetro	B-ONE PLUS	±1 %	RV-7 suklys – 12000–24000000 cP RV-2 suklys – 20–2400000 cP
Skaitmeninis termometras	TERMOPRODUKT TP-100	±0,1 °C	-50–250 °C
Skaitmeninės svarstyklės	RADWAG WTC 3000	±0,3 g	0–3100 g
Skaitmeninis mikroskopas	BestScope BS-2020BD	–	–
Magnetinė maišyklė	Chemland 06-SH2-4C	<0,5 %	-30–409 °C
pH matavimo įranga	Adwa AD1040	±0,01 pH	-2,00–16,00 pH
Šaldiklis	LABFREEZ MR-HV40	±0,1 °C	-40–10 °C
Kaitinimo kamera	LABFREEZ DO-DHG	±0,1 °C	10–250 °C
Maišyklė	KitchenAid KSMC895	–	–

2.1.1. Laboratorinė dispersinės fazės gamybos metodika

Dispersinės fazės gamybos schema			
Nr.	Pavadinimas	Nr.	Pavadinimas
1	Stovas	6	Dispersinė fazė
2	Laikiklis	7	Magnetinė maišyklė
3	Termometras		
4	Terminė stiklinė		
5	Magnetas		



13 pav. Dispersinės fazės gamybos laboratorijoje schema

Pasverinama terminė stiklinė kartu su magnetu ($m_{\text{stik.}}$). Šis svoris reikalingas nustatyti, kiek vandens nugaruos, medžiagų tirpinimo metu. Į terminę stiklinę įpilamas apskaičiuotas kiekis vandens ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) ir į jį įmerkiamas termometro zondas. Vanduo maišomas 200 rpm greičiu ir kaitinamas iki 90 °C. Tuo pat metu iš lėto yra tirpinami reikalingi komponentai ($m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$; $m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$; $m_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}$; $m_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}$). Lėtas tirpinimas vykdomas norint ištirpinti kietąsias daleles, kuomet reikia sunaikinti jų kristalinę gardelę,

o tam reikalinga energija, t. y. šiluma [30]. Per greit supylus kietuosius komponentus jie gali per daug ataušinti tirpalą ir pasiekti žemesnę temperatūrą už tirpalo kristalizacijos temperatūrą. Ištirpinus visus komponentus pasveriamas visas tirpalas (m_1) kartu su termine stikline ir magnetu. Gautas svoris atimamas iš teorinio svorio ir gaunamas nugaravusio vandens ($m_{\text{papild.}}$) kiekis, kuris papildomai įpilamas į tirpalą.

$$m_{\text{papild.}} = (m_{\text{stik.}} + m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + m_{\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6} + m_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) - m_1; \quad (15)$$

čia $m_{\text{papild.}}$ – nugaravusio vandens svoris; $m_{\text{stik.}}$ – terminės stiklinės kartu su magnetu svoris, g; $m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ – amonio nitrato svoris, g; $m_{\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$ – kalcio nitrato tetrahidrato svoris, g; $m_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}$ – vyno rūgšties svoris, g; $m_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}$ – tiokarbamido svoris, g; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – vandens svoris, g; m_1 – pasverto tirpalo svoris, g.

2.1.2. Dispersinės fazės kristalizacijos temperatūros nustatymo metodika

Kristalizacijos temperatūros pokytį nustatyti priklausomai nuo kalcio nitrato koncentracijos tirpale buvo paruošti keturi skirtingi mišiniai I–IV (7 lentelė). I mišinio paruošimui į terminę stiklinę įpiltas paskaičiuotas kiekis vandens. Tuomet vanduo buvo nuolat maišomas ir kaitinamas, naudojant magnetinę maišyklę, ir vandenyje iš lėto tirpinamas apskaičiuotas kiekis amonio nitrato. Ištirpinus visą amonio nitrata, mišinys kaitinamas iki 85 °C. Po kaitinimo, mišinys pasveriamas ir visi mišinio nuostoliai priimami kaip nugaravusio vandens. Tad šis kiekis vandens papildomai įpilamas į mišinį. Mišinio kaitinimas stabdomas ir toliau maišant laukiama, kol mišinio temperatūra pradės kristi. Atsiradus pirmajam kristalui, tirpalo temperatūra fiksuojama kaip kristalizacijos temperatūra. Kitiems mišiniams, II–IV, paruošti būtina atsižvelgti į tai, jog tirpinant kalcio nitrata tetrahidrata kartu įterpiamas papildomas vanduo, tad yra apskaičiuojamas papildomo vandens kiekis pagal formulę:

$$m(\text{Ca(NO}_3)_2) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot C(\text{Ca(NO}_3)_2)}{C(\text{NH}_4\text{NO}_3)}; \quad (16)$$

čia $m(\text{Ca(NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato svoris, g; $m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ – amonio nitrato svoris, g; $C(\text{Ca(NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato koncentracija, %; $C(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ – amonio nitrato koncentracija, %.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Ca(NO}_3)_2) \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca(NO}_3)_2)}; \quad (17)$$

čia $m(\text{H}_2\text{O})$ – vandens svoris, g; $m(\text{Ca(NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato svoris, g; $M(\text{H}_2\text{O})$ – vandens molekulinė masė, g/mol; $M(\text{Ca(NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato molekulinė masė, g/mol.

$$m(\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Ca(NO}_3)_2) \cdot \frac{M(\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca(NO}_3)_2)}; \quad (18)$$

čia $m(\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ – kalcio nitrato tetrahidrato svoris, g; $m(\text{Ca(NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato svoris, g; $M(\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ – kalcio nitrato tetrahidrato molekulinė masė, g/mol; $M(\text{Ca(NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato molekulinė masė, g/mol.

2.1.3. Dispersinės fazės pH nustatymo metodika

Dispersinės fazės pH nustatyti, į vieną mėginį, kuris sudarytas iš: $m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ amonio nitrato, $m_{\text{Ca(NO}_3)_2}$ kalcio nitrato, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ vandens, buvo pridedami tam tikri kiekiai vyno rūgšties (m_4), kad sudarytų tikslius procentinius kiekius (t. y. 0,1; 0,2; ...; 0,6 (w_i)) dispersinėje fazėje. Kiekiai buvo apskaičiuoti pagal lygtį (19).

$$m_{\text{miš.}} = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) + m(\text{H}_2\text{O}) \cdot w_i}{100}, \quad (19)$$

čia $m_{\text{miš.}}$ – mišinio svoris, g; $m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ – amonio nitrato svoris, g; $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ – kalcio nitrato svoris, g; $m(\text{H}_2\text{O})$ – vandens svoris, g; w_i – vyno rūgštis koncentracija dispersinėje fazėje, %.

Šiuo atveju mišinys buvo sudarytas iš 100 g amonio nitrato, 13,33 g kalcio nitrato, 20 g vandens. Taip galima apskaičiuoti, kiek gramų vyno rūgštis reikės įdėti į mišinį, kad jo masės dalis mišinyje sudarytų 0,1 %:

$$m_{\text{miš.}} = \frac{(100 + 13,33 + 20) \cdot 0,1}{100} = 0,133 \text{ g.}$$

Kadangi pridedant į mišinį papildomų medžiagų keičiasi visų kitų komponentų procentinės dalys, jos apskaičiuojamos pagal lygtį (20).

$$C_{\text{pab.}}(x) = C_{\text{prad.}}(x) - \frac{C_{\text{prad.}}(x) \cdot w_i}{100}, \quad (20)$$

čia $C_{\text{pab.}}(x)$ – apskaičiuota komponento koncentracija, %; $C_{\text{prad.}}(x)$ – pradinė komponento koncentracija; w_i – priedo koncentracija, %.

Pridėjus 0,1 % vyno rūgštis apskaičiuojama visų komponentų procentinė sudėtis mišinyje:

$$C_{\text{pab.}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 75 - \frac{75 \cdot 0,1}{100} = 74,925 \text{ %};$$

$$C_{\text{pab.}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 10 - \frac{10 \cdot 0,1}{100} = 9,99 \text{ %};$$

$$C_{\text{pab.}}(\text{H}_2\text{O}) = 15 - \frac{15 \cdot 0,1}{100} = 14,985 \text{ %}.$$

Kiekvienam matavimui buvo paimta po 10 g mišinio, kad paruošti 10 % tirpalą, t. y. 10 g dispersinės fazės ir 90 g distiliuoto vandens. Tuomet nustatomas šio tirpalo pH. Po kiekvieno matavimo mišinio masė mažėjo dešimčia gramų, todėl vyno rūgštis kiekiai skaičiuojami pagal formulę (21).

$$m_{\text{vyn.r.}_i} = \frac{(m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} + m_{\text{vand.}} - n_i) \cdot w_i}{100} - m_{\text{miš.}_{i-1}}, \quad (21)$$

čia $m_{\text{vyn.r.}_i}$ – vyno rūgštis svoris, g; $m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ – amonio nitrato svoris, g; $m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ – kalcio nitrato svoris, g; $m_{\text{vand.}}$ – vandens svoris, g; n_i – iš dispersinės fazės mėginiui paimtas svoris, g; w_i – vyno rūgštis koncentracija, %.

$$m_{\text{vyn.r.}_1} = \frac{(100 + 13,33 + 20 - 10) \cdot 0,1}{100} - 0 = 0,123 \text{ g};$$

$$m_{\text{vyn.r.}_2} = \frac{(100 + 13,33 + 20 - 20) \cdot 0,2}{100} - 0,123 = 0,103 \text{ g}.$$

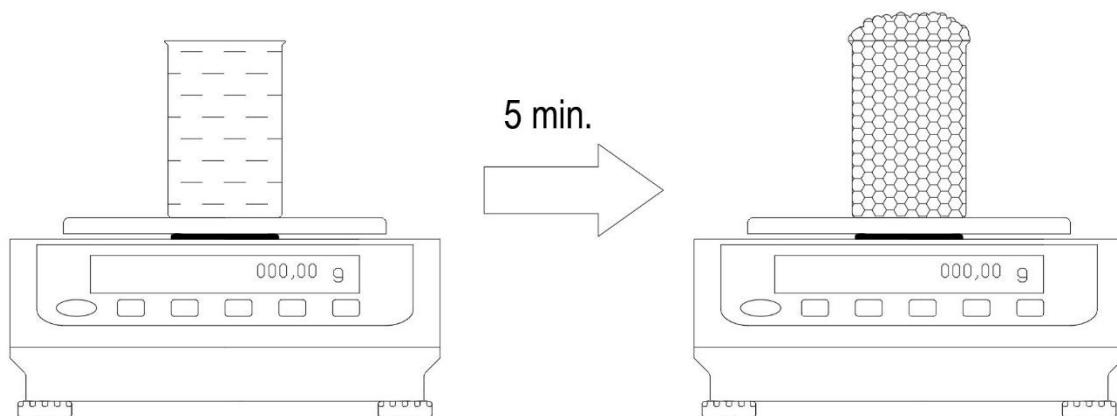
2.1.4. Brinkinimo reakcijos tyrimo metodika

Brinkinimo reakcijos testas atliekamas esant 15 °C aplinkos temperatūrai. Emulsija, kurios temperatūra yra išlaikoma pastovi – 50 °C, tuomet kai yra tikrinama kitų veiksmų įtaka brinkinimo reakcijai, o kai nustatoma temperatūros įtaka, tuomet temperatūra yra keičiama 10–50 °C ribose. Viename inde emulsija sumaišoma su 80 % koncentracijos acto rūgštimi, kurios temperatūra yra 15

°C ir 30 % koncentracijos natrio nitrito tirpalu, kurio temperatūra yra 15 °C. Komponentai sumaišomi santykiu – 99,2:0,4:0,4. Maišymas vykdomas statiniu mikseriu. Pradžioje į emulsiją supilama acto rūgštis ir maišoma 30 s, tuomet supilamas natrio nitritas ir taip pat maišoma 30 s. Viso maišymo trukmė – 1 minutė, o maišymo greitis – 200 rpm. Mišinys perkeliamas į žinomo tūrio ir svorio stiklinę ($V_{tušč.}$, $m_{tušč.}$) taip, kad neliktų jokių tarpų orui. Tuomet nuimamas laikas ir stiklinė su mišiniu yra pasverama. Nustatomas pradinis mišinio tankis. Kadangi vykstant brinkinimo reakcijai skiriasi azoto dujos, dėl to vyksta mišinio plėtimasis (mažėja mišinio tankis). Dėl šios priežasties kas penkias minutes su mentele yra nubraukiama per stiklinės viršų iškilusi mišinio dalis ir stiklinė su mišiniu yra pasverama (m_t). Apskaičiuojamas mišinio tankis $\rho_{miš.t.}$ pagal formulę (22).

$$\rho_{miš.i} = \frac{m_i - m_{tušč.}}{V_{tušč.}}; \quad (22)$$

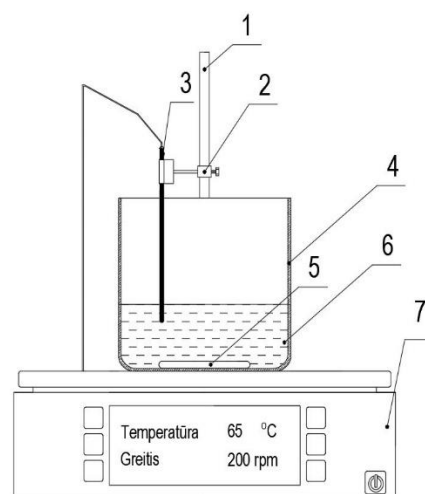
čia $\rho_{miš.i}$ – mišinio tankis, g/cm^3 ; m_i – mišinio su stikline svoris, g; $m_{tušč.}$ – tuščios stiklinės svoris, g; $V_{tušč.}$ – tuščios stiklinės tūris, cm^3 .



14 pav. Brinkinimo reakcijos testo iliustracija

2.1.5. Laboratorinė dispersinės terpės gamybos metodika

Dispersinės terpės gamybos schema			
Nr.	Pavadinimas	Nr.	Pavadinimas
1	Stovas	6	Dispersinė terpė
2	Laikiklis	7	Magnetinė maišyklė
3	Termometras		
4	Terminė stiklinė		
5	Magnetas		



15 pav. Dispersinės terpės gamybos laboratorijoje schema

Dispersinė terpė gaminama terminėje stiklinėje pasveriant paskaičiuotą kiekį Lubrizol 2810 emulsiklio ir į tą pačią stiklinę įpilant paskaičiuotą kiekį aliejaus ar industrinės alyvos. Tuomet pradedamas mišinio maišymas ir kaitinimas iki 65 °C temperatūros naudojantis magnetine maišykle.

Lubrizol 2810 gamintojų rekomenduojamas kiekis galutiniame produkte yra nuo 1 % iki 2 %, o aliejaus ar alyvos kiekiai vyrauja nuo 1 % iki 10 % [31].

2.1.6. Dinaminės klamos nustatymo metodika

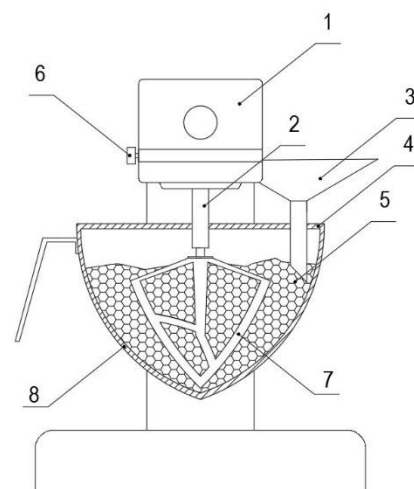
Dinaminė klampa nustatoma naudojant „B–ONE PLUS“ rotacinį viskozimetą. Paimamas mėginys į 500 ml nerūdijančio plieno indą, kuris yra pilnai užpildomas matuojama medžiaga ir į ją yra įleidžiamas suklys taip, kad mėginio lygis sutaptų su apatine žyma esančia ant suklio, tuomet prieš matavimą pasirenkamas matavimo greitis (rpm) ir laikas.

Dispersinės terpės klampa matuojama su rotacinio viskozimetro R–2 sukliu, kurio sukimosi greičio ribos yra 0,3–250 rpm, sukimosi momento ribos – 0,05–13 mNm, klamos matavimo ribos 20–2400000 cP, paklaida ±1 %.

Dispersinės terpės klampa matuojama su rotacinio viskozimetro R–7 sukliu, kurio sukimosi greičio ribos yra 0,3–250 rpm, sukimosi momento ribos yra 0,05–13 mNm, klamos matavimo ribos 4500–15000000 cP, paklaida ±1 %.

2.1.7. Laboratorinė amonio nitrato emulsijos gamybos metodika

Emulsijos gamybos schema			
Nr.	Pavadinimas	Nr.	Pavadinimas
1	Variklio korpusas	5	Emulsija
2	Maišytuvo velenas	6	Greičio reguliavimo svirtis
3	Piltuvėlis	7	Maišytuvo antgalis
4	Dangtis	8	Dubuo



16 pav. Amonio nitrato emulsijos gamybos laboratorijoje schema

Amonio nitrato emulsija yra gaminama iš prieš tai paruoštų dispersinės fazių ir terpių. Pradžioje karšto oro pūtikliu pakaitinamas maišyklės dubuo (8) iki 70 °C temperatūros. Tuomet įjungiamas maišymas 300 rpm greičiu ir į dubens dangtyje esančią skylę įstatomas piltuvėlis, per kurį pradžioje supilama dispersinė terpė, kuri prieš tai buvo pakaitinta iki 65 °C. Toliau iš lėto supilama dispersinė fazė, kuri prieš tai buvo pakaitinta iki 90 °C, išimamas piltuvėlis ir užkišama dangtyje esanti skylė, jog būtų apsisaugojama nuo taškymosi. Maišymas vykdomas 20 minučių.

2.1.8. Amonio nitrato emulsijos tankio nustatymo metodika

Pasvertas tuščias tikslaus tūrio (V), nerūdijančio plieno indas (m_1). Šis indas užpildomas amonio nitrato emulsija. Švelniais daužymo judesiais iš viršaus į horizontalų paviršių panaikinami oro tarpai,

kurie susidaro užpildant indą. Su mentele nubraukiamas ir išlyginamas mėginio lygis. Nuvaloma indo išorė. Mėginys įdedamas į kaitinimo kamerą iki kol pasiekiamas norima temperatūra ir tuomet vėl su mentele išlyginamas mėginio lygis ir pasveriamas indas su emulsija (m_2).

Apskaičiuojame tankį pagal formulę:

$$\rho_i = \frac{m_2 - m_1}{V}; \quad (23)$$

čia ρ_i – emulsijos tankis, g/cm^3 ; m_2 – indo su emulsija svoris, g; m_1 – tuščio indo svoris, g; V – tuščio indo tūris, cm^3 .

2.1.9. Amonio nitrato emulsijos stabilumo nustatymo metodika

Paimama šviežiai pagaminto amonio nitrato emulsijos mėgino nuotrauka naudojantis mikroskopu vaizdą padidinant 40 kartų. Tuomet į sandarų indelį buvo sutalpinta 200 g emulsijos mėginio ir įdėta į šaldiklį, kurio temperatūra $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Taip yra daroma dėl to, nes kuo temperatūra yra žemiau dispersinės fazės kristalizacijos temperatūros tuo greičiau prasidės emulsijos struktūros suardymas. Po 30 dienų vėl buvo daromos mėginių nuotraukos su mikroskopu. Remiantis šiuo metodu, jeigu emulsijoje atsiras amonio nitrato būdingų adatos formos kristalų, tuomet ji yra netinkama sandėliuoti ilgam laikotarpiui.

2.2. Rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Dispersinės fazės kristalizacijos temperatūra

Didelės koncentracijos amonio nitrato tirpalai turi aukštą kristalizacijos temperatūrą, o tai daro neigiamą įtaką amonio nitrato emulsijos stabilumui (susidaro trumpas laikotarpis iki emulsijos struktūros suardymo). Norint gauti stabilų emulsiją, į dispersinę fazę vietoj amonio nitrato galima įterpti kalcio ar natrio nitrato druskas [32].

Tinkamam kalcio nitrato kiekiui dispersinėje fazėje parinkti pirmiausia reikia nustatyti, kaip kinta dispersinės fazės kristalizacijos temperatūra priklausomai nuo kalcio nitrato koncentracijos tirpale, tuo tarpu išlaikant pastovų vandens kiekį.

Nubraižytas tirpalo kristalizacijos temperatūros grafikas, esant skirtingoms dispersinės fazės receptūroms, kurios pateiktos 7 lentelėje.

7 lentelė. Dispersinės fazės kristalizacijos temperatūra esant skirtingiems amonio nitrato ir kalcio nitrato kiekiams sudėtyje

Komponentas	I	II	III	IV
Amonio nitratas, %	85	80	75	70
Kalcio nitratas, %	0	5	10	15
Vanduo, %	15	15	15	15
Nustatyta kristalizacijos temperatūra, $^\circ\text{C}$	75,0	70,3	66,4	62,8

Gauti rezultatai rodo, jog didėjant kalcio nitrato kiekiui, o amonio nitrato kiekiui mažėjant mažėja mišinio kristalizacijos temperatūra, tačiau dispersinėje fazėje palankiausia turėti kuo didesnę amonio nitrato masės dalį, kadangi jis lengviau skyla, negu kalcio nitratas ir tai pagerina galutinės medžiagos sprogiąsias savybes t. y. abrazyvumą ir detonacijos greitį. Tad palankus kalcio nitrato kiekis dispersinėje terpėje bus nustatytas atliekant amonio nitrato emulsijos stabilumo bandymuose. Taip pat amonio nitratas yra pigesnė medžiaga, todėl kalcio nitratas yra dedamas tik tam, jog būtų išgauta stabili emulsija, kurią būtų galima sandėliuoti ilgą laiką esant žemoms temperatūroms.

2.2.2. Dispersinės fazės priedai turintys įtakos brinkimo reakcijai

Brinkimo reakcijos greitis labai priklauso nuo dispersinės fazės pH, komponentų, aplinkos temperatūrų [33], įvairių priedų kaip – karbamidas, tiokarbamidas, tiocianatas [34] bei brinkimo agento – natrio nitrito kiekio galutiniame mišinyje. Norint patikrinti į dispersinę fazę įvedamų priedų (šiam tyrime vyno rūgšties ir tiokarbamido) įtaką brinkimo reakcijai, buvo stebimas brinkimo laikas, kol medžiagos tankio kitimas sulėtės. Tuomet galima teigti, jog cheminė reakcija įvyko >99 %. Visi kiti veiksniai, turintys įtakos brinkimo reakcijai, įvedamų natrio nitrito ir acto rūgšties kiekiai, aplinkos bei komponentų temperatūros išlaikomi pastovūs t. y. nekinta.

Nubraižytas tirpalo pH priklausomybės nuo vyno rūgšties koncentracijos grafikas, esant skirtingoms dispersinės fazės receptūroms, kurios pateiktos 8 lentelėje.

8 lentelė. 10 % koncentracijos dispersinių fazių tirpalų pH priklausomai nuo vyno rūgšties koncentracijos

Komponentas	I	II	III	IV	V	VI	VII
Amonio nitratas, %	75	74,925	74,85	74,775	74,7	74,625	74,55
Kalcio nitratas, %	10	9,99	9,98	9,97	9,96	9,95	9,94
Vanduo, %	15	14,985	14,97	14,955	14,94	14,925	14,91
Vyno rūgštis, %	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
10 % koncentracijos tirpalo pH	5,31	3,15	2,94	2,82	2,72	2,66	2,62

Taip pat buvo paruoštos dispersinės fazės su tiokarbamidu, norint patikrinti jo įtaką brinkimo reakcijai. Dispersinės fazės receptūros pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Dispersinių fazių receptūros esant skirtingiems tiokarbamido kiekiams

Komponentas	VIII	IX	X
Amonio nitratas, %	74,85	74,7	74,55
Kalcio nitratas, %	9,98	9,96	9,94
Vanduo, %	14,97	14,94	14,91
Tiokarbamidas, %	0,2	0,4	0,6

Amonio nitrato emulsijos buvo pagamintos su visomis dispersinėmis fazėmis, I–X, dispersinės fazės ir dispersinės terpės santykiui esant – 92,6:7,4. Amonio nitrato emulsija buvo gaminama, kuomet

dispersinės fazės temperatūra buvo lygi 90 °C, o dispersinės terpės – 65 °C. Maišymo trukmė – 20 minučių, maišymo greitis – 300 rpm. Gautos receptūros ir jų parametrai pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. I–X receptūros ir jų nustatyta dinaminė klampa bei tankis

Komponentas	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Amonio nitratas, %	69,45	69,38	69,31	69,24	69,17	69,1	69,03	69,31	69,17	69,03
Kalcio nitratas, %	9,26	9,25	9,24	9,23	9,22	9,21	9,2	9,24	9,22	9,2
Vanduo, %	13,89	13,88	13,86	13,85	13,83	13,82	13,81	13,86	13,83	13,81
Vyno rūgštis, %	0	0,09	0,19	0,28	0,38	0,47	0,56	0	0	0
Tiokarbamidas, %	0	0	0	0	0	0	0	0,19	0,38	0,56
Lubrizol 2810, %	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85
Rapsų aliejus, %	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55
Dinaminė klampa esant 50 °C (20 rpm, 60s), cP	62279	62939	62358	62983	62816	63108	62670	63045	62670	62296
Tankis esant 50 °C, g/cm ³	1,348	1,348	1,348	1,348	1,349	1,349	1,349	1,348	1,348	1,347

11 lentelė. Brinkinimo reakcijos rezultatai receptūroms I–X

Reakcijos trukmė, min	Brinkinimo reakcijos metu nustatyti amonio nitrato emulsijos tankiai esant skirtingoms receptūroms (I–X), g/cm ³									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
0	1,346	1,335	1,334	1,334	1,332	1,331	1,329	1,338	1,337	1,336
5	1,282	1,253	1,235	1,229	1,226	1,225	1,223	1,265	1,259	1,255
10	1,224	1,176	1,159	1,147	1,141	1,139	1,138	1,200	1,197	1,195
15	1,182	1,118	1,106	1,100	1,102	1,094	1,095	1,153	1,148	1,146
20	1,147	1,071	1,062	1,062	1,059	1,053	1,052	1,118	1,112	1,110
25	1,118	1,059	1,048	1,046	1,045	1,044	1,042	1,088	1,084	1,081
30	1,094	1,052	1,045	1,044	1,044	1,042	1,042	1,065	1,060	1,059
35	1,076	1,047	1,044	1,044	1,044	1,042	1,042	1,057	1,054	1,053
40	1,065	1,045	1,044	1,044	1,044	1,042	1,042	1,053	1,052	1,051
45	1,059	1,045	1,044	1,044	1,044	1,042	1,042	1,050	1,048	1,047
50	1,053	1,045	1,044	1,044	1,044	1,042	1,042	1,048	1,046	1,045
55	1,048	1,045	1,044	1,044	1,044	1,042	1,042	1,046	1,045	1,044

60	1,046	1,045	1,044	1,044	1,044	1,042	1,042	1,045	1,044	1,043
90	1,045	1,042	1,042	1,042	1,042	1,041	1,041	1,041	1,041	1,039

Gauti rezultatai rodo, jog minimalūs kiekiai vyno rūgšties ir tiokarbamido turi didelę įtaką brinkinimo reakcijos greičiui. I–oji receptūra yra be vyno rūgšties ir tiokarbamido priedų. Iš šio mišinio tankio pokyčio galima daryti išvadą, jog brinkinimo reakcija baigėsi praėjus 55 minutėms. II–oji receptūra su 0,1 % masės dalies vyno rūgšties priedu – brinkinimo reakcija baigėsi praėjus 35 minutėms. VIII–oji receptūra su 0,2 % masės dalies tiokarbamido priedu – brinkinimo reakcija baigėsi praėjus 45 minutėms.

2.2.3. Dispersinės terpės dinaminė klampa esant skirtingiems komponentams ir jų santykiams bei jų reikšmė amonio nitrato emulsijoje

Norima emulsijos klampa – ~60000 cP. Šis dydis pasirinktas norint gauti ne pernelyg klampią emulsiją, kad praktiniam panaudojimo metu neiškiltų problemų parenkant reikiamą įrangą. Toliau atliekama dispersinių terpių gamyba esant skirtingiems aliejaus ar alyvos ir emulsiklio santykiams. Vėliau iš jų gaminama amonio nitrato emulsija esant skirtingiems dispersinės fazės ir dispersinės terpės santykiams.

Nustatytos dispersinių terpių dinaminės klamos esant skirtingiems komponentams ir jų santykiams, rezultatai pateikiami 12 lentelėje. Rotacinio viskozimetro matavimo greitis – 50 rpm, o matavimo laikas – 60 s.

12 lentelė. Dispersinių terpių receptūros ir jų dinaminės klamos

Komponentas	I	II	III	IV	V	VI
Lubrizol 2810, %	–	30	25	–	30	25
Rapsų aliejus, %	100	70	75	–	–	–
Industrinė alyva I–40, %	–	–	–	100	70	75
Nustatyta dinaminė klampa esant 65 °C, cP	30,37	81,14	75,47	78,68	113,1	98,82

Tuomet esant vienodiems dispersinės fazės ir dispersinės terpės santykiams (93,2 % dispersinės fazės ir 6,8 % dispersinės terpės), buvo gaminama amonio nitrato emulsija ir nustatoma jos klampa bei tankis. Rotacinio viskozimetro matavimo greitis – 20 rpm, o matavimo laikas – 60 s.

13 lentelė. Iš dispersinių terpių II, III, V ir VI pagamintos amonio nitrato emulsijos ir jų dinaminės klamos

Receptūra	II	III	V	VI
Amonio nitratas, %	69,9	69,9	69,9	69,9
Kalcio nitratas, %	9,32	9,32	9,32	9,32
Vanduo, %	13,98	13,98	13,98	13,98
Lubrizol 2810, %	2,04	1,7	2,04	1,7
Industrinė alyva I-40, %	–	–	4,76	5,1
Rapsų aliejus, %	4,76	5,1	–	–
Nustatyta klampa esant 50 °C, cP	104762	70850	157719	123543

Didžiausia klampa gauta, kai dispersinė terpė sudaryta iš 70 % industrinės alyvos I-40 ir 30 % Lubrizol 2810 emulsiklio. Mažiausia klampa gauta, kai dispersinė terpė sudaryta iš 75 % rapsų aliejaus ir 25 % Lubrizol 2810 emulsiklio. Kadangi cheminės reakcijos tarp dispersinės fazės ir terpės nevyksta, o rapsų aliejaus dinaminė klampa mažesnė už industrinės alyvos I-40 dinaminę klampą, galima daryti išvadą, jog galutinė emulsijos klampa stipriai priklauso nuo dispersinės terpės dinaminės klamos.

Toliau gaminama amonio nitrato emulsija esant skirtingiems dispersinės fazės ir dispersinės terpės santykiams, jog būtų gauta reikiama klampa t. y. ~60000 cP. Pagamintų emulsijų santykiams esant – 93,4:6,6; 93:7; 92,8:7,2; 92,6:7,4. Rotacinio viskozimetro matavimo greitis – 50 rpm, o matavimo laikas – 60 s, nustatytos dinaminės klamos pateikiamos 14 lentelėje.

14 lentelė. Nustatytos amonio nitrato emulsijos dinaminės klamos esant skirtingiems dispersinių fazių ir terpių santykiams

Komponentas	Dispersinės fazės ir dispersinės terpės santykis			
	93,4:6,6	93:7	92,8:7,2	92,6:7,4
Amonio nitratas, %	70,05	69,75	69,60	69,45
Kalcio nitratas, %	9,34	9,30	9,28	9,26
Vanduo, %	14,01	13,95	13,92	13,89
Lubrizol 2810, %	1,65	1,75	1,80	1,85
Rapsų aliejus, %	4,95	5,25	5,40	5,55
Nustatyta dinaminė klampa esant 50 °C, cP	77365	68051	65033	62483

Iš gautų rezultatų galima teigti, jog didėjant dispersinės terpės santykiui mažėja emulsijos dinaminė klampa. Galima daryti prielaidą, jog toks dėsniumas yra dėl didėjančių atstumų tarp dispersinės fazės lašelių pasiskirsčiusių dispersinėje terpėje ir dėl to yra sumažėjusi vidinė trintis tarp pakibusių dispersinės fazės lašelių. Kuo didesnis santykis dispersinės fazės su dispersine terpe, tuo galutinė

emulsija bus pagaminta ekonomiškiau, kadangi dispersinės terpės 1 tonos kaina yra žymiai didesnė negu dispersinės fazės. Vis dėlto turint per didelę dinaminę klampą gali atsirasti didelių problemų su emulsijos produkto pumpavimu ir sandėliavimu [22].

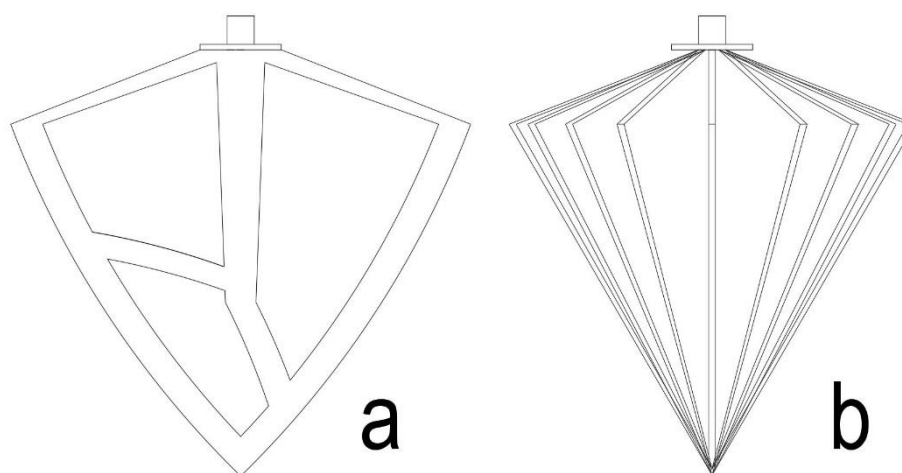
Iš parinktų dispersinių fazių ir terpių toliau tyrimai bus atliekami su amonio nitrato emulsijos receptūra, kuri yra pateikta 15 lentelėje.

15 lentelė. Pasirinkta amonio nitrato emulsijos receptūra

Komponentas	Masės dalis, %
Amonio nitratas	69,24
Kalcio nitratas	9,23
Vanduo	13,85
Vyno rūgštis	0,09
Tiokarbamidas	0,19
Rapsų aliejus	5,55
Lubrizol 2810	1,85

2.2.4. Emulsijos maišymo būdo parinkimas

Norint pagerinti maišymo efektyvumą, bandoma pakeisti maišytuvo antgalį iš plokščio antgalio (a) į elipsinį vielinį antgalį (b). Amonio nitrato emulsijos gamybos procesas vykdomas vienodai. Tikrinama gautos emulsijos dinaminė klampa ir tankis. Rotacinio viskozimetro matavimo greitis – 50 rpm, o matavimo laikas – 60 s.



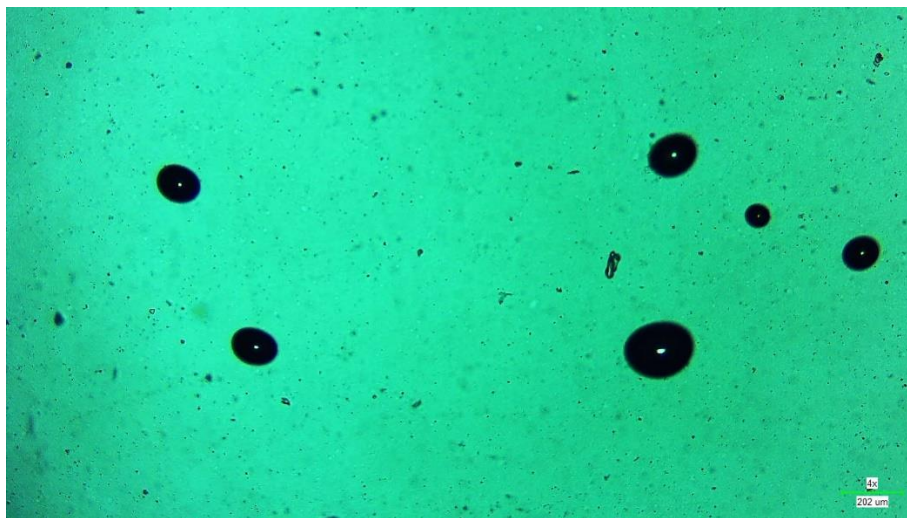
17 pav. Plokščias maišytuvo antgalis – a ir elipsinis vielinis maišytuvo antgalis – b

16 lentelė. Amonio nitrato emulsijos parametrai naudojant skirtingus maišymo antgalius

Parametras	Emulsija pagaminta naudojant plokščiąjį antgalį – a	Emulsija pagaminta naudojant elipsinį vielinį antgalį – b
Dinaminė klampa esant 50 °C, cP	62795	78414
Tankis esant 50 °C, g/cm ³	1,348	1,325

Iš gautų rezultatų galima daryti išvadą, jog didesnė dinaminė klampa išgaunama naudojant elipsinį vielinį antgalį. Tačiau tai sumažino emulsijos tankį. Taip nutiko dėl to, jog naudojant elipsinį vielinį antgalį į emulsiją buvo įmaišomas didelis kiekis oro burbulų. Tačiau, jeigu maišymo procesas būtų vykdomas esant slėgiui ir oro burbulų nebūtų iš kur įplakti į emulsiją, tuomet elipsinis vielinis antgalis būtų pranašesnis už plokščiąjį dėl trumpesnio maišymo laiko, t. y. gaunamas geresnis maišymo efektyvumas.

Mikroskopu padaryta nuotrauka (4x didinimas), kurioje galima matyti susidariusius oro burbulus.



18 pav. Amonio nitrato emulsija, kurioje matosi susidarę oro burbuliukai

2.2.5. Amonio nitrato emulsijos dinaminės klamos nustatymas ir rezultatai

Emulsijos dinaminės klamos matavimo metu nustatomas sukimosi momentas, keičiant viskozimetro matavimo greitį, t. y. apsisukimų skaičių per minutę. Tuomet sudaromas šlyties įtempio priklausomybės grafikas nuo šlyties greičio, jog būtų galima nustatyti, kokiems fluidams yra būdinga amonio nitrato emulsija. Šlyties greitis (γ) ir šlyties įtempis (τ) skaičiuojami naudojant konstantas, priklausančias nuo matavimo sistemos, pagal lygtis (24) (25).

$$\gamma = n \cdot K_D; \quad (24)$$

čia n – sukimosi greitis, rpm; K_D – konstanta priklausanti nuo viskozimetro naudojamo suklio, s^{-1}/rpm .

$$\tau = M \cdot K_{Tau}; \quad (25)$$

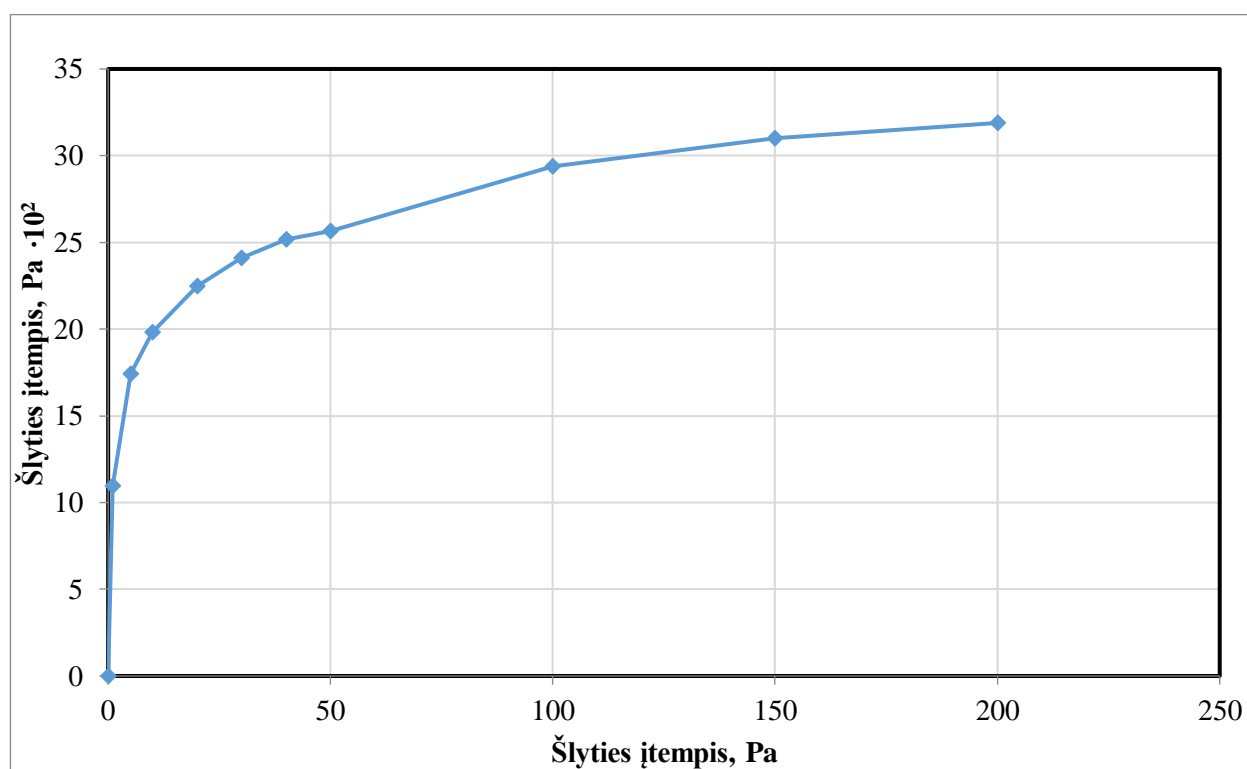
čia M – sukimosi momentas, mNm; K_{Tau} – konstanta priklausanti nuo viskozimetro naudojamo suklio, Pa/mNm.

Naudojamo suklio – RV–7 konstantos $K_{Tau} = 5565$ ir $K_D = 1$.

Rotacinio viskozimetro matavimo greitis – 1–200 rpm, o matavimo laikas – 60 s.

17 lentelė. Amonio nitrato emulsijos dinaminės klamos matavimo metu nustatyti parametrai priklausomai nuo šlyties greičio

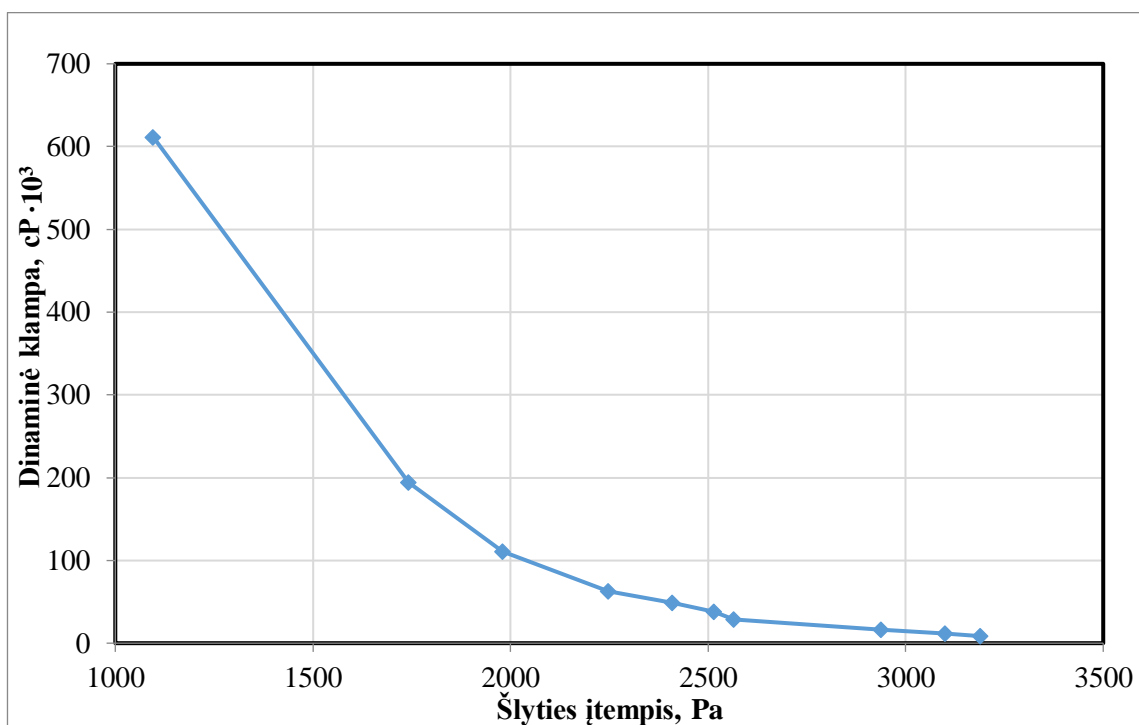
Viskozimetro šlyties greitis, s ⁻¹	Sukimosi momentas, mNm	Šlyties įtempis, Pa	Dinaminė klampa, cP
1	0,197	1096	611379
5	0,313	1742	194308
10	0,356	1981	110329
20	0,404	2248	62682
30	0,433	2410	48768
40	0,452	2515	37659
50	0,461	2565	28354
100	0,528	2938	16230
150	0,557	3100	11417
200	0,573	3189	8533



19 pav. Šlyties įtempio priklausomybės nuo šlyties greičio grafikas

Iš grafiko (19 pav.) galima matyti, jog didinant matavimų šlyties greitį iš pradžių šlyties įtempio priklausomybė didėja eksponentiškai, o vėliau panašėja į tiesinę priklausomybę, daroma išvada, jog amonio nitrato emulsiją galima priskirti pseudoplastiškomis savybėmis pasižymintiems fluidams. Kartu buvo nustatoma ir emulsijos dinaminė klampa. Nubraižytas dinaminės klamos priklausomybės grafikas nuo šlyties įtempio, patvirtina nustatytą prieš tai paminėtą fluido tipą. Kadangi amonio nitrato emulsija pasižymi pseudoplastiškomis savybėmis technologine prasme, tai

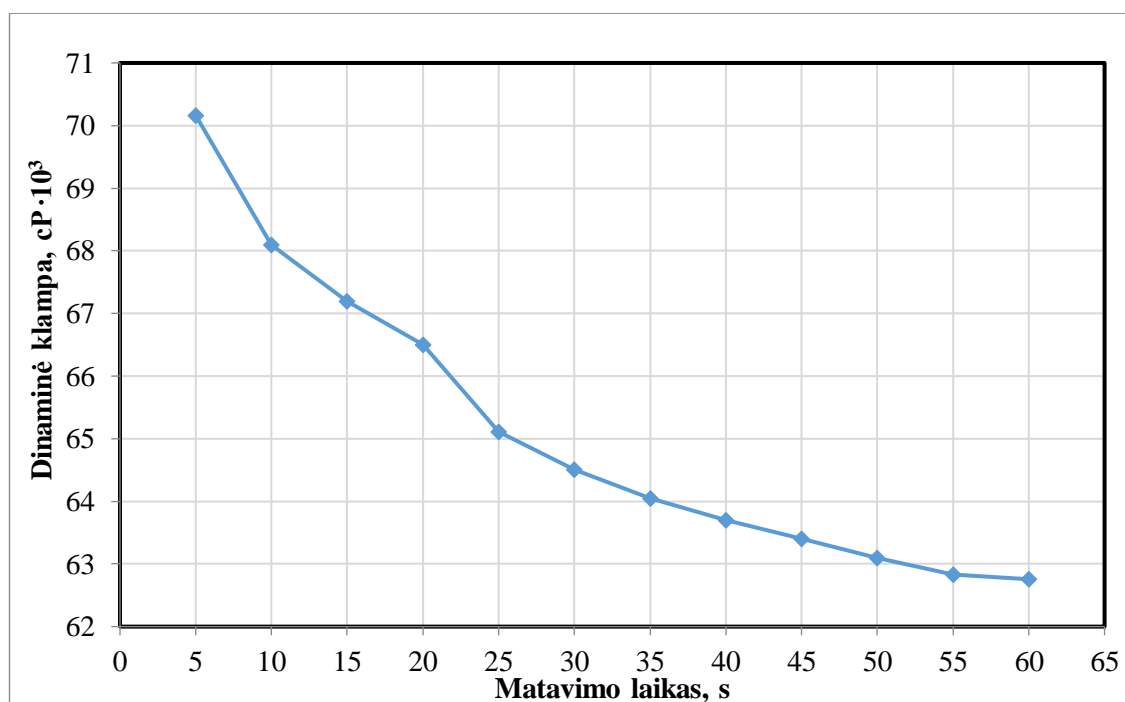
reiškia, jog bus galima išvystyti didelius gamybos našumus naudojant mažesnės galios reikalaujančius įrenginius, taip gaunant mažesnes energijos sąnaudas.



20 pav. Dinaminės klamos priklausomybės nuo šlyties įtempio grafikas

Pseudoplastiškomis savybėmis pasižyminčių fluidų dinaminė klampa priklauso ne tik nuo deformacijų gradiento, bet ir nuo veikimo trukmės. Todėl norint nustatyti, kokią įtaką tai daro emulsijos dinaminei klampai, yra matuojama emulsijos dinaminė klampa keičiant matavimo trukmę.

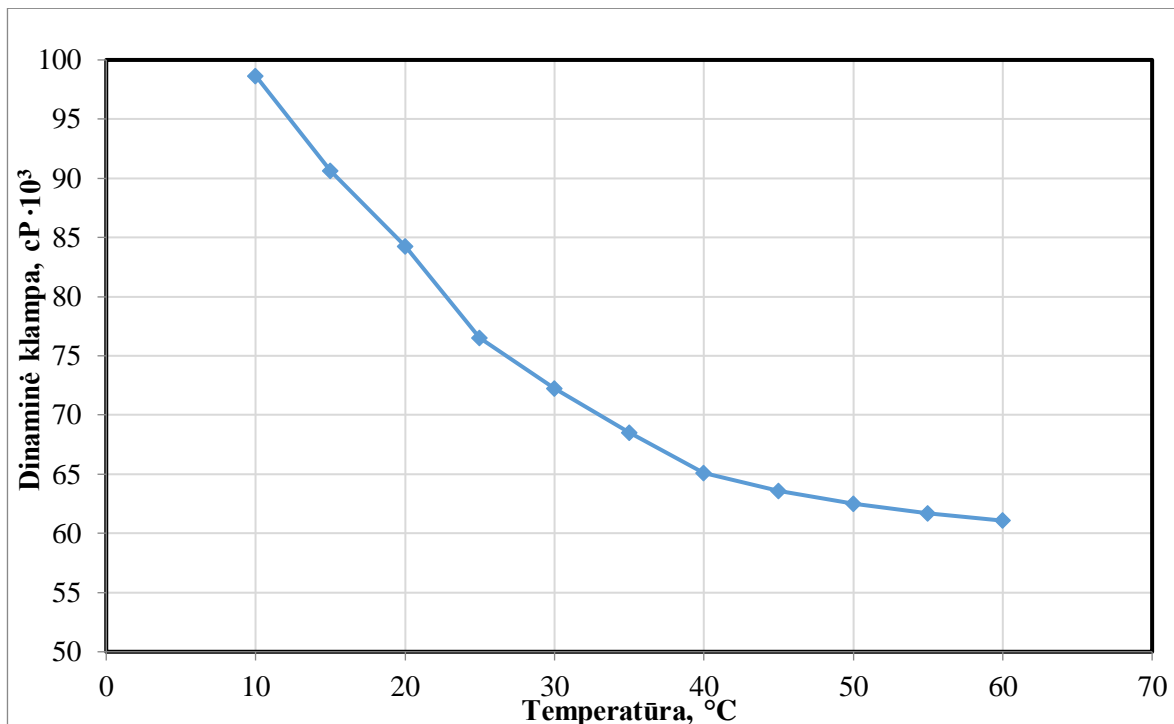
Rotacinio viskozimetro matavimo greitis – 50 rpm, o matavimo laikas – 5–60 s.



21 pav. Dinaminės klamos priklausomybės nuo matavimo laiko grafikas

Kadangi ilgėjant matavimų trukmei dinaminė klampa mažėja, amonio nitrato emulsija yra priskiriama tiksotropiniams fluidams. Į tai reikia atsižvelgti renkantis emulsijos sandėliavimo talpyklas, nes talpykloms galimai reikės pritaikyti kokio nors tipo mechaninį sujudinimą, norint produktą išleisti savitaka arba įrengti siurbli.

Nustatoma amonio nitrato dinaminė klampa priklausomai nuo temperatūros (10–60 °C).



22 pav. Dinaminės klamos priklausomybės nuo temperatūros grafikas

Iš grafiko galima matyti (22 pav.), jog kylant emulsijos temperatūrai, jos dinaminė klampa laipsniškai mažėja. Į itin aukštą emulsijos dinaminę klampą, esant žemoms temperatūroms, reikės atsižvelgti parenkant tinkamą siurbli jos pumpavimui.

2.2.6. Amonio nitrato emulsijos tankio nustatymas

Apskaičiuojamas teorinis amonio nitrato emulsijos tankis, kad nustatčius realų tankį būtų galima palyginti ir nustatyti nukrypimų priežastį:

18 lentelė. Amonio nitrato emulsijos žaliavų tankiai ir jų masės dalis produkte

Komponentas	Tankis, g/cm ³	Masės dalis (x)
Amonio nitratas	1,72 esant 20 °C [35]	0,6924
Kalcio nitratas	2,5 esant 18 °C [36]	0,0923
Vanduo	0,997	0,1385
Vyno rūgštis	1,79 [37]	0,0009
Tiokarbamidas	1,4 [38]	0,0019
Rapsų aliejus	0,907 esant 23,9 °C [39]	0,0555
Lubrizol 2810	0,909	0,0185

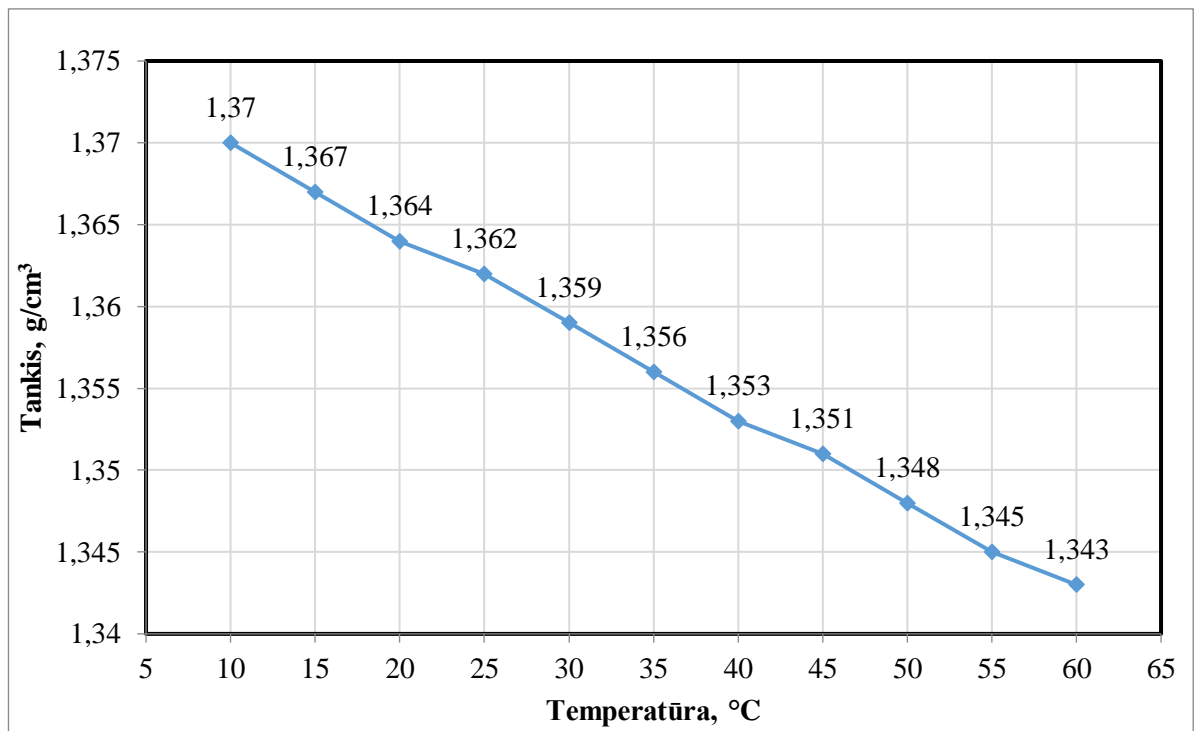
$$\frac{1}{\rho_{\text{teor.}}} = \frac{x_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{\rho_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} + \frac{x_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}}{\rho_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{x_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}}{\rho_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}} + \frac{x_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}}{\rho_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}} + \frac{x_{\text{Raps.aliej.}}}{\rho_{\text{Raps.aliej.}}} + \frac{x_{\text{Lubrizol2810}}}{\rho_{\text{Lubrizol2810}}}; \quad (26)$$

čia $\rho_{\text{teor.}}$ – teorinis emulsijos tankis, g/cm^3 ; x_n – komponento masės dalis, %; ρ_n – komponento santykinis tankis, g/cm^3 .

$$\frac{1}{\rho_{\text{teor.}}} = \frac{0,6924}{1,72} + \frac{0,0923}{2,5} + \frac{0,1385}{0,997} + \frac{0,0009}{1,79} + \frac{0,0019}{1,4} + \frac{0,0555}{0,907} + \frac{0,0185}{0,909} = 0,66171;$$

$$\rho_{\text{teor.}} = 0,66164^{-1} = 1,511 \text{ g/cm}^3.$$

Esant tokiai pačiai amonio nitrato emulsijos sudėčiai, kuri yra pateikta 18 lentelėje, buvo nustatoma emulsijos tankio priklausomybė nuo temperatūros.



23 pav. Tankio priklausomybės nuo temperatūros grafikas

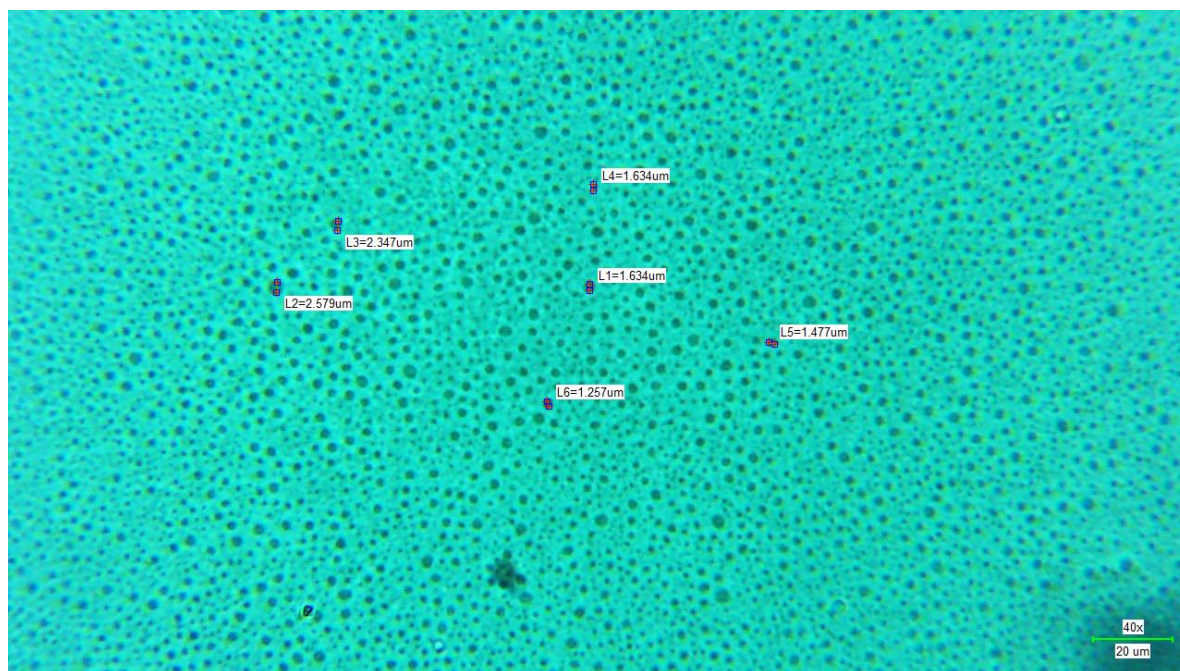
Grafike (23 pav.) galima matyti, jog emulsijos tankio priklausomybė nuo temperatūros yra tiesinė. Iš gautų rezultatų bus galima nustatyti, kiek emulsijos galima sandėliuoti žinomo tūrio talpyklose. Gauti rezultatai ženkliai skiriasi nuo teorinio amonio nitrato emulsijos tankio – $1,511 \text{ g/cm}^3$. Tai gali lemti galimų oro tarpų užsilikimas mėginyje ir medžiagų tankių, paimtų iš skirtingų šaltinių, nesutapimais.

2.2.7. Amonio nitrato emulsijos stabilumo tyrimai

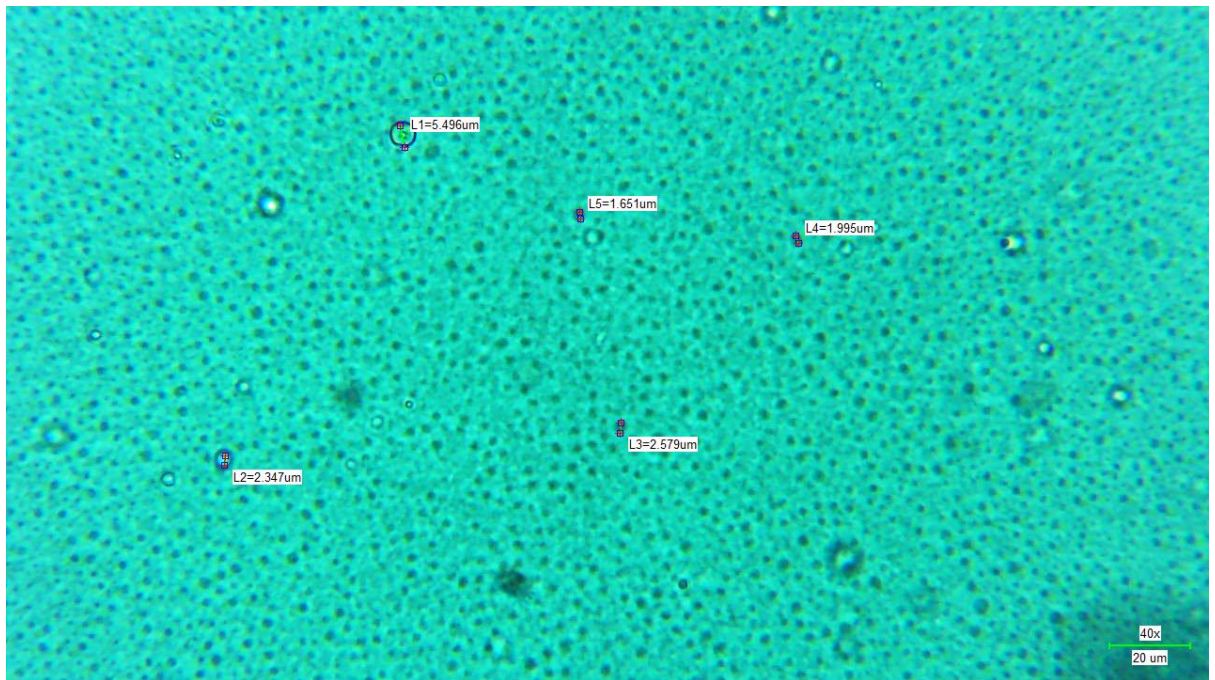
Gaminant amonio nitrato emulsiją labai svarbu atsižvelgti į jos sandėliavimo laikotarpį, t. y. iki emulsijos struktūros suardymo pradžios. Norint nustatyti emulsijos stabilumą buvo pagaminti I, II ir III mėginiai keičiant kalcio nitrato masės dalį galutinėje medžiagoje.

19 lentelė. Amonio nitrato emulsijos sudėtys keičiant kalcio nitrato kiekį

Komponentas	I	II	III
Amonio nitratas, %	69,24	73,85	78,47
Kalcio nitratas, %	9,23	4,62	0
Vanduo, %	13,85	13,85	13,85
Vyno rūgštis, %	0,09	0,09	0,09
Tiokarbamidas, %	0,19	0,19	0,19
Rapsų aliejus, %	5,55	5,55	5,55
Lubrizol 2810, %	1,85	1,85	1,85

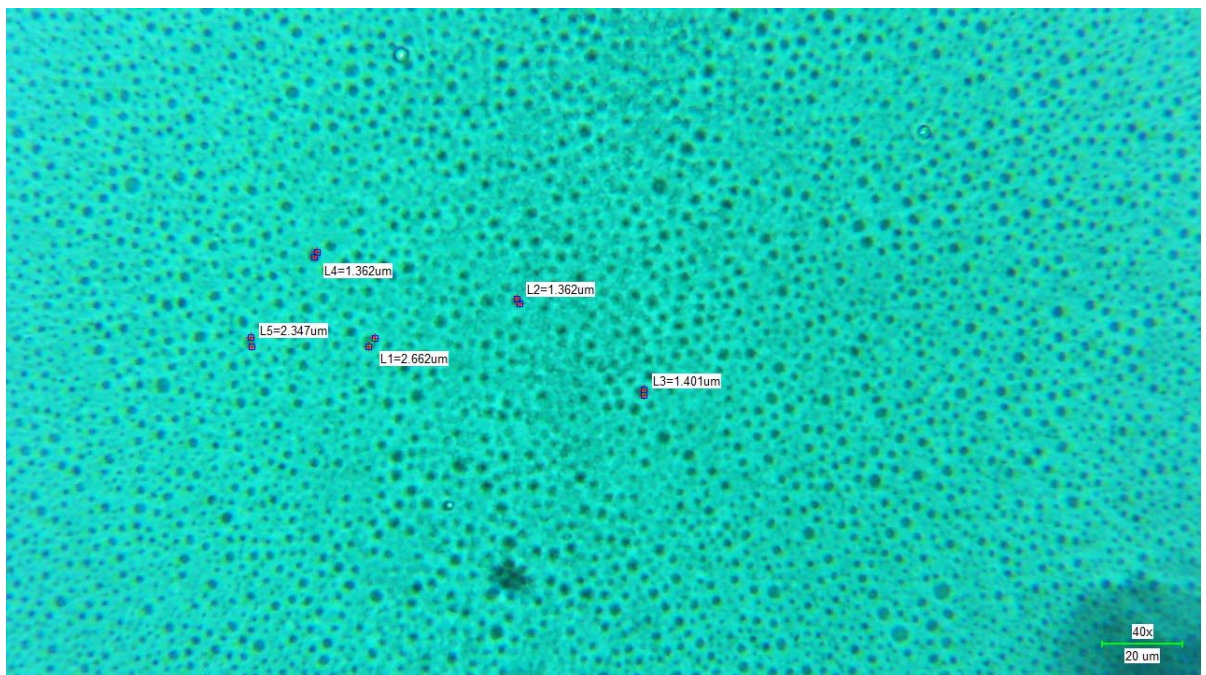


24 pav. I receptūros nuotrauka prieš sandėliuojant -15 °C temperatūroje

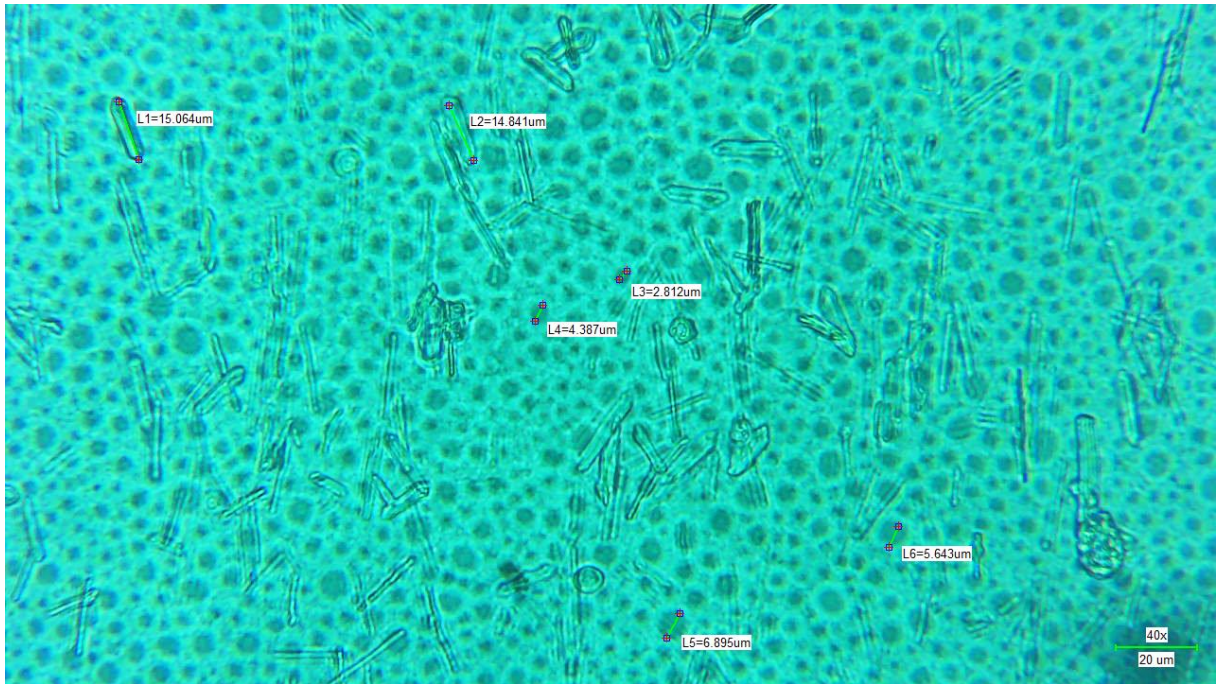


25 pav. I receptūros nuotrauka po sandėliavimo -15 °C temperatūroje

Po 30 dienų emulsijoje atsirado didesnių dispersinės fazės lašelių. Tai reiškia, jog emulsijoje prasidėjo koaguliacija, tačiau amonio nitrato kristalizacija neįvyko. Taigi, galima teigti, jog šią emulsiją galima sandėliuoti ilgą laiką.

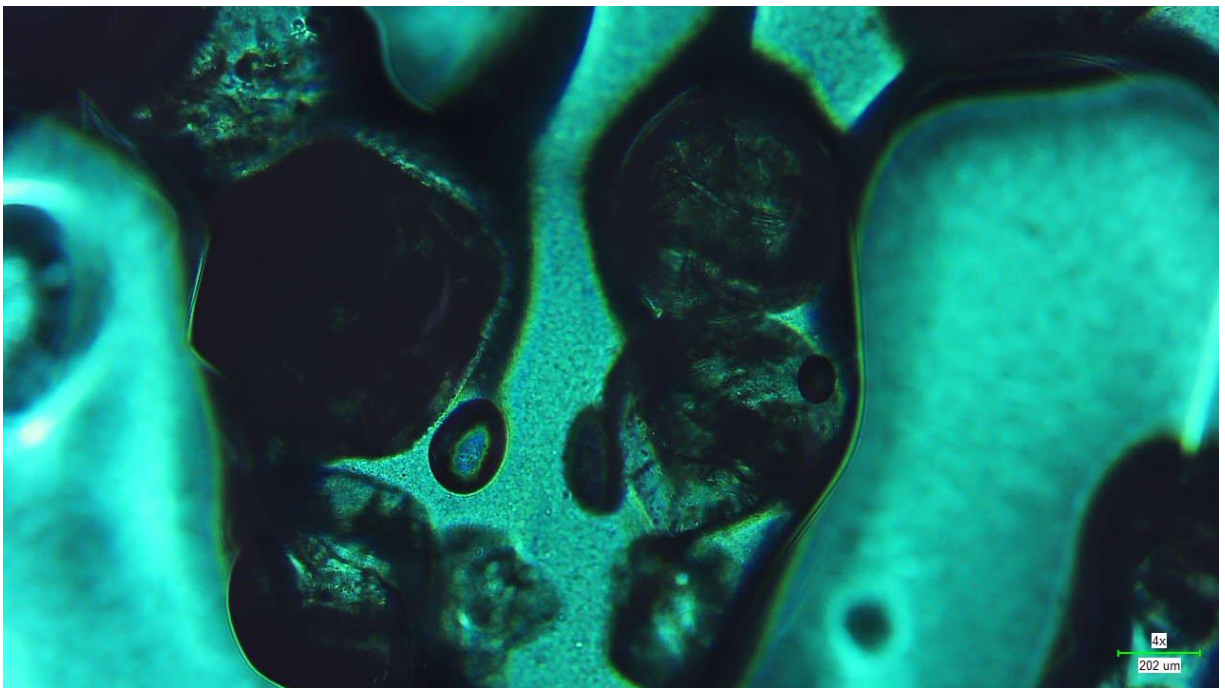


26 pav. II receptūros nuotrauka prieš sandėliuojant -15 °C temperatūroje



27 pav. II receptūros nuotrauka po sandėliavimo -15 °C temperatūroje

Po 30 dienų galima matyti, kad emulsijos dispersinės fazės lašeliai padidėjo, t. y. prasidėjo koaguliacija ir atsirado amonio nitrato kristalų, kurie yra adatos formos. Todėl ši emulsija yra netinkama ilgam sandėliavimui.



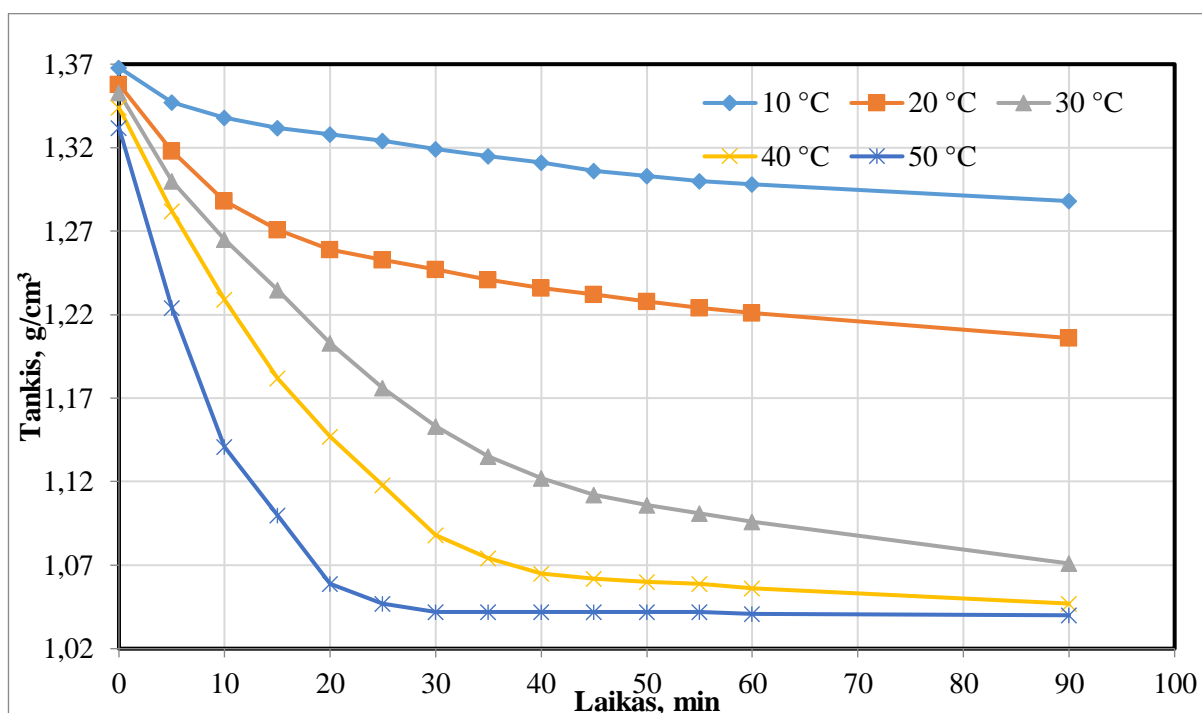
28 pav. III receptūros nuotrauka vaizdui esant padidintam 4 kartus

III atveju sudaryti emulsijos nepavyko ir susidarė dideli amonio nitrato kristalai. Galima daryti išvadą, jog kalcio nitratas yra itin svarbus priedas, kai emulsijoje vandens procentinis kiekis yra žemiau 15 % dispersinėje fazėje.

2.2.8. Amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakcija

Cheminis amonio nitrato emulsijos brinkinimas labai priklauso nuo emulsijos temperatūros. Praktinio panaudojimo metu temperatūra visuomet svyruos, ypač skirtingais metų laikais, dėl to svarbu nustatyti emulsijos brinkinimo laiką esant skirtingomis temperatūromis. Emulsijos temperatūra turi būti aukštesnė nei 40 °C, jog būtų pasiekiamas priimtinas brinkinimo reakcijos greitis [40]. Tačiau praktiniam panaudojimui svarbu žinoti brinkinimo reakcijos greičius esant ir žemesnėms temperatūroms, dėl to nustatyti brinkinimo reakcijos tankio rezultatai priklausomai nuo laiko, esant skirtingoms emulsijos temperatūroms (29 pav.).

Brinkinimo reakcijos laiką koreguoti galima ir su sprogiąją medžiagą gaminančia įranga, įterpiant skirtingus kiekius brinkinimo agentų, kuriais bus galima pasiekti norimą brinkinimo laiką.



29 pav. Tankio pokyčio per laiką vykstant brinkinimo reakcijai grafikas esant skirtingoms emulsijos temperatūroms

Iš gautų rezultatų matoma, kad 50 °C temperatūros emulsijos brinkinimo reakcija baigiasi po 30 minučių, 40 °C – po 40 minučių, 30 °C reakcija ženkliai sulėtėja ties 45 minutėmis, tačiau gauti tankio rezultatai žymiai didesni už 40 °C ar 50 °C. Tai reiškia, jog reakcija toliau būtų vykus tačiau labai lėtu tempu, o 20 °C ir 10 °C brinkinimo reakcijos vyksta labai lėtai ir galutinį tankį galima pasieks praėjus daug ilgesniam laiko tarpui.

Iš gautų duomenų galima apibendrinti amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakcijos kinetiką. Pagal eksperimento metu nustatytas mišinio masės apskaičiuojama natrio nitrito koncentracija laike.

20 lentelė. Brinkinimo reakcijos metu nustatyti amonio nitrato emulsijos masės ir tankiai, emulsijos temperatūrai esant 50 °C

50 °C		
Reakcijos trukmė, min	Masė, g	Tankis, g/cm ³
0	259,7	1,332
5	238,7	1,224
10	222,5	1,141
15	214,5	1,100
20	206,5	1,059
25	204,2	1,047
30	203,2	1,042
35	203,2	1,042
40	203,2	1,042
45	203,2	1,042
50	203,2	1,042
55	203,2	1,042
60	202,9	1,041
90	202,8	1,040

Apskaičiuojama pradinė NaNO₂ koncentracija:

Skaičiuojamas NaNO₂ tirpalo svoris mišinyje (į emulsiją buvo įterpta 0,4 % NaNO₂ tirpalo):

$$m(0,4\%) = \frac{m_{\text{min}} \cdot 0,4}{100} = \frac{259,7 \cdot 0,4}{100} = 1,0389 \text{ g.}$$

Skaičiuojamas gryno NaNO₂ svoris mišinyje (tirpalas buvo paruoštas 30 % koncentracijos):

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{m(0,4\%) \cdot 30}{100} = \frac{1,0389 \cdot 0,4}{100} = 0,3117 \text{ g.}$$

Skaičiuojamas NO₂⁻ jonų svoris:

$$m(\text{NO}_2^-) = \frac{m(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{NO}_2^-)}{M(\text{NaNO}_2)} = \frac{0,3117 \cdot 46,0055}{68,9953} = 0,2078 \text{ g.}$$

Skaičiuojamas NO₂⁻ jonų molekulių kiekis:

$$n(\text{NO}_2^-) = \frac{m(\text{NO}_2^-)}{M(\text{NO}_2^-)} = \frac{0,2078}{46,0055} = 0,004517 \text{ mol} = n(\text{NaNO}_2).$$

Skaičiuojama pradinė NaNO₂ koncentracija:

$$C(\text{NaNO}_2) = \frac{n(\text{NaNO}_2)}{V(\text{indo})} = \frac{0,004517}{0,195} = 0,023167 \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuojamas kintantis NaNO₂ molekulių kiekis **laike**:

Skaičiuojamas tūrio didėjimas:

$$V_t(\text{mišinio}) = \frac{m_{\text{omin.}}}{\rho_t} = \frac{259,74}{1,332} = 195 \text{ ml.}$$

Skaičiuojamas azoto dujų tūris:

$$V_t(\text{N}_2) = V_t(\text{mišinio}) - V_{\text{indo}} = 195 - 195 = 0 \text{ ml.}$$

Skaičiuojamas azoto dujų molekulių kiekis:

$$n_t(\text{N}_2) = \frac{V_t(\text{mišinio})}{V_M \cdot 1000} = \frac{0}{22,4 \cdot 1000} = 0 \text{ mol.}$$

Skaičiuojamas NO_2^- jonų molekulių kiekis:

$$n_t(\text{NO}_2^-) = n(\text{NO}_2^-) - n_t(\text{N}_2) = 0,004517 - 0 = 0,004517 \text{ mol.}$$

Skaičiuojama NaNO_2 koncentracija:

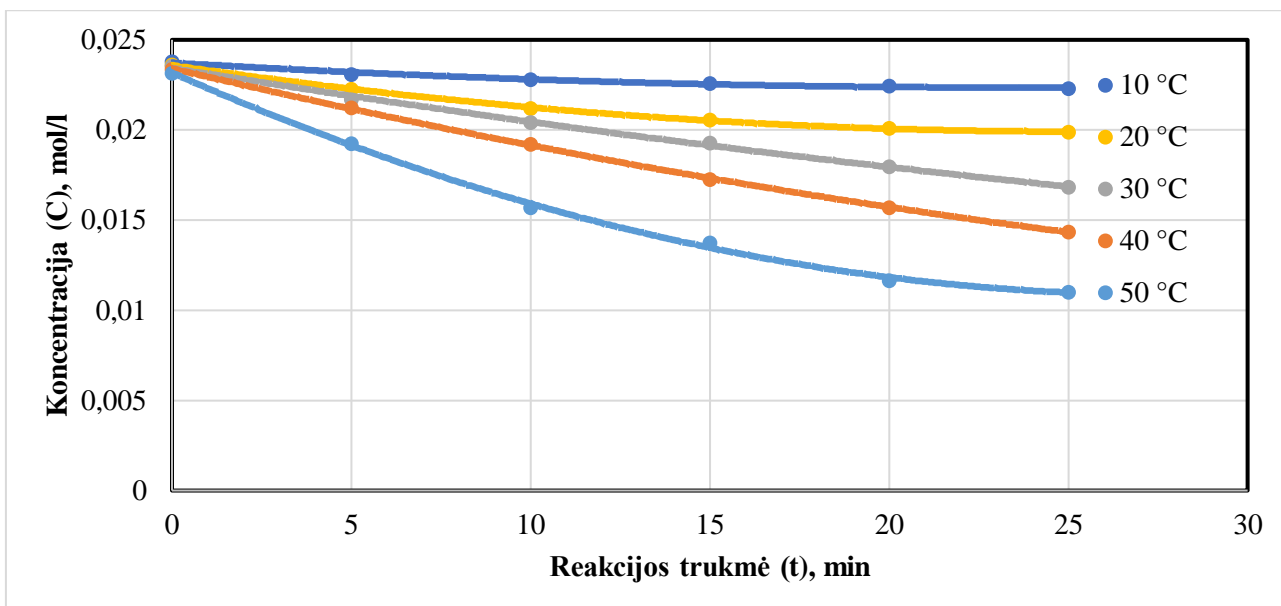
$$C_t(\text{NaNO}_2) = \frac{n_t(\text{NO}_2^-)}{V(\text{indo})} = \frac{0,004517}{0,195} = 0,023167 \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuotos NaNO_2 koncentracijos laiko periode – 0–90 minučių, temperatūroms esant 10–50 °C, rezultatai pateikti 21 lentelėje.

21 lentelė. Apskaičiuotos NaNO_2 koncentracijos temperatūroms esant 10–50 °C

Reakcijos trukmė (t), min	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C
	NaNO_2 , mol/l	NaNO_2 , mol/l	NaNO_2 , mol/l	NaNO_2 , mol/l	NaNO_2 , mol/l
0	0,02317	0,02338	0,02353	0,02362	0,02379
5	0,01923	0,02122	0,02171	0,02226	0,02310
10	0,01569	0,01920	0,02043	0,02119	0,02279
15	0,01375	0,01726	0,01927	0,02056	0,02259
20	0,01166	0,01571	0,01797	0,02011	0,02245
25	0,01101	0,01435	0,01681	0,01988	0,02231
30	0,01074	0,01287	0,01579	0,01965	0,02213
35	0,01074	0,01215	0,01496	0,01941	0,02199
40	0,01074	0,01168	0,01434	0,01921	0,02185
45	0,01074	0,01152	0,01386	0,01905	0,02167
50	0,01074	0,01141	0,01356	0,01889	0,02157
55	0,01074	0,01136	0,01331	0,01873	0,02146
60	0,01069	0,01120	0,01306	0,01861	0,02139
90	0,01063	0,01071	0,01178	0,01799	0,02102

Nubraižoma grafinė priklausomybė $C_{\text{NaNO}_2} = f(t)$:



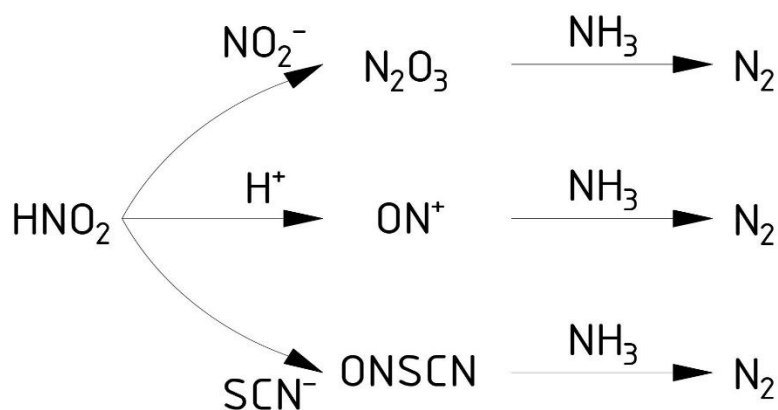
30 pav. Grafinė priklausomybė $C_{\text{NaNO}_2}=f(t)$ gauti kinetinėms lygtims, 10–50 °C temperatūrų intervale

Panaudojus regresinę analizę (30 pav.) pateiktiems rezultatams, suskaičiuojamos koncentracijos, tais laiko momentais, kurie eksperimentiškai nebuvo užfiksuoti. Reakcijos greitis apskaičiuojamas pagal (27) formulę.

$$v_x = \frac{C_{x-1} - C_{x+1}}{t_{x+1} - t_{x-1}} \quad (27)$$

čia v – brinkinimo reakcijos greitis, mol/l·min; C – NaNO_2 koncentracija, mol/l; t – reakcijos trukmė, min.

Brinkinimo reakcija vyksta nitrozavimo būdu (angl. *nitrosation mechanism*), kuomet prie reaguojančių komponentų prisijungia $\text{O}=\text{N}^+$ grupė. Pirminė nitrozacijos stadija prasideda nuo HNO_2 rūgšties susiformavimo, kuri reaguoja su NO_2^- , H^+ ir SCN^- jonais ir sudaro N_2O_3 , ON^+ ir ONSCN , principinė iliustracija pavaizduota (31 pav.), šiuo atveju N_2O_3 susidaro dėl įvedamo natrio nitrito tirpalo, ON^+ susidaro dėl įvedamos acto rūgšties ir ONSCN susidaro dėl įvedamo tiokarbamido. N_2O_3 , ON^+ ir ONSCN junginiai yra stiprūs nitrozavimo agentai, kurie reaguojant su amoniaku išskiria N_2 dujas. Iš visų šių trijų reakcijų, buvo išvesta (28) lygtis, kuria apskaičiuojama reakcijos greičio konstanta (k) [41].



31 pav. Brinkinimo reakcijos metu vykstančios nitrozacijos reakcijos

$$-\frac{d[\text{NaNO}_2]}{dt} = 0,18 \cdot k \cdot [\text{NaNO}_2] \cdot ([\text{NaNO}_2] + 0,0052); \quad (28)$$

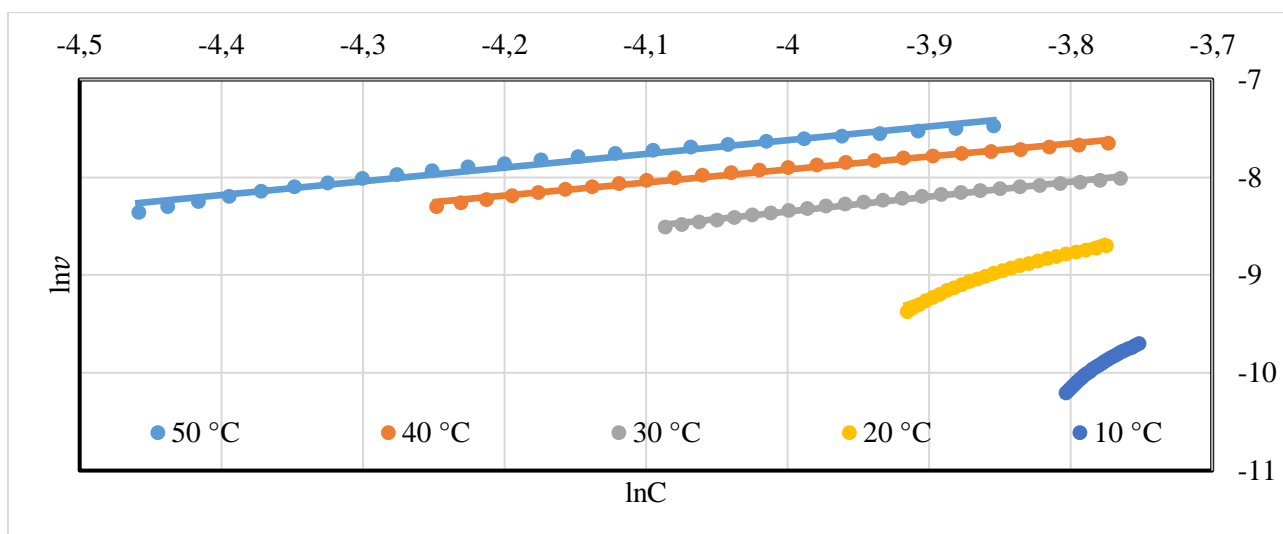
čia $\frac{d[\text{NaNO}_2]}{dt}$ – reakcijos greičio išvestinė, mol/(l·min); k – reakcijos greičio konstanta, l/(mol·min);
 $[\text{NaNO}_2]$ – NaNO₂ koncentracija, mol/l.

NaNO₂ koncentracija, reakcijos greitis ir reakcijos greičio konstanta skaičiuojami tik pirmosioms 25 minutėms, nes vėliau stipriai sulėtėja NaNO₂ koncentracijos kitimas. Taip pat reakcijos kinetiniai parametrai buvo nustatomi diferenciniu metodu, apskaičiuojant reakcijos greičio konstantas bei reakcijos laipsnį.

22 lentelė. Brinkinimo reakcijos parametrai emulsijos temperatūrai esant 50 °C

Reakcijos trukmė (t), min	NaNO ₂ koncentracija (C), mol/l	Reakcijos greitis (v), mol/l·min	lnC	lnv	Reakcijos greičio konstanta (k), l/(mol·min)
0	0,0218	–	-3,828	–	–
1	0,0212	0,000566	-3,854	-7,477	-5,624
2	0,0206	0,000552	-3,881	-7,502	-5,757
3	0,0201	0,000538	-3,908	-7,527	-5,890
4	0,0195	0,000524	-3,935	-7,553	-6,021
5	0,0190	0,000511	-3,962	-7,580	-6,151
6	0,0185	0,000497	-3,988	-7,607	-6,278
7	0,0180	0,000483	-4,015	-7,635	-6,401
8	0,0176	0,000469	-4,042	-7,664	-6,521
9	0,0171	0,000455	-4,069	-7,694	-6,635
10	0,0167	0,000442	-4,095	-7,725	-6,743
11	0,0162	0,000428	-4,122	-7,757	-6,843
12	0,0158	0,000414	-4,148	-7,790	-6,935
13	0,0154	0,000400	-4,174	-7,824	-7,017
14	0,0150	0,000386	-4,200	-7,859	-7,088
15	0,0146	0,000373	-4,226	-7,895	-7,147
16	0,0143	0,000359	-4,251	-7,933	-7,192
17	0,0139	0,000345	-4,276	-7,972	-7,221
18	0,0136	0,000331	-4,301	-8,013	-7,233
19	0,0132	0,000317	-4,325	-8,055	-7,226
20	0,0129	0,000304	-4,349	-8,100	-7,199
21	0,0126	0,000290	-4,372	-8,146	-7,151
22	0,0123	0,000276	-4,394	-8,195	-7,079
23	0,0121	0,000262	-4,416	-8,246	-6,982

24	0,0118	0,000248	-4,438	-8,300	-6,858
25	0,0116	0,000235	-4,458	-8,358	-6,708



32 pav. Kinetinės kreivės logaritminėse koordinatėse 10–50 °C temperatūrų intervale

Iš (32 pav.) tiesių polinkio kampų ($\text{tg}\alpha$) nustatomi reakcijos laipsniai ir priklausomai nuo taškų atitikimo tiesei nustatomas determinacijos koeficientas (R^2). Temperatūrų intervale 10–50 °C nustatytų koncentracijos, reakcijos greičiai, jų logaritmuotos vertės, tikslūs reakcijos laipsniai, reakcijos greičio konstantos ir determinacijos koeficientai, per pirmąsias 25 reakcijos minutes. Parametrai pateikiami 23 lentelėje.

23 lentelė. Brinkinimo reakcijos kinetiniai parametrai

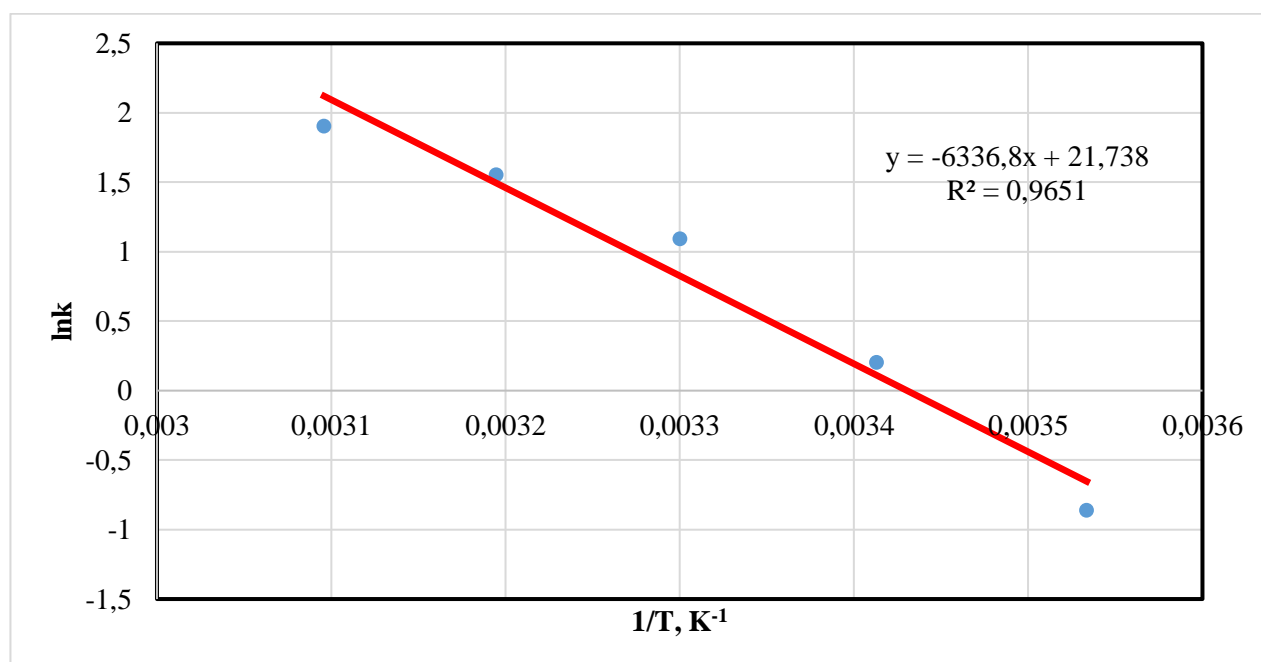
Temperatūra, °C	10	20	30	40	50
Vidutinės NaNO_2 koncentracijos (C) reikšmės, mol/l	0,0228	0,0213	0,0197	0,0182	0,0157
Vidutinės reakcijos greičio reikšmės (v), mol/l·min	0,000049	0,000125	0,000266	0,000362	0,000400
Vidutinė logaritmuota NaNO_2 koncentracijos ($\ln C$) reikšmė	-3,779	-3,851	-3,930	-4,017	-4,168
Vidutinė logaritmuoto reakcijos greičio ($\ln v$) reikšmė	-9,935	-9,004	-8,244	-7,943	-7,856
Tikslus reakcijos laipsnis ($\text{tg}\alpha$)	9,575	4,670	1,527	1,332	1,402
Vidutinė reakcijos greičio konstantos (k) reikšmė, mol/(l·min)	0,424	1,224	2,991	4,722	6,716
Determinacijos koeficientas (R^2)	0,9843	0,9751	0,9921	0,9889	0,9781

NaNO₂ koncentracijos mažėja, kai temperatūra didėja, nes esant aukščiausiai temperatūrai yra pasiekiamas didžiausias reakcijos greitis (v) ir per 25 minutes didžiausias kiekis NaNO₂ spėjo pavirsti į N₂ dujas. 10 °C temperatūros emulsijos brinkinimo reakcijos greitis yra ~10 kartų mažesnis už 50 °C temperatūros ir tai rodo, kad esant realiomis sąlygomis brinkinimo reakcija vyks ~10 kartų ilgiau. Galima matyti, jog esant 10 °C ir 20 °C temperatūrų gauti reakcijos laipsniai ($\text{tg}\alpha$) yra didesni, nes lėtai vykstančios sudėtinės reakcijos yra sudarytos iš daugelio elementariųjų stadijų, kas įrodo sudėtingą nitrozavimo mechanizmą. Didėjant temperatūrai reakcijos laipsnis mažėja, o greičiau vykstančio nitritų reakcijos įvyksta šuoliškai sumažindamos tarpinių stadijų skaičių. Pasiekus 40–50 °C temperatūrą reakcijos laipsnis pasidaro artimas vienetui, kas parodo, kad reakcijos greitis tiesiogiai priklauso nuo nitritų koncentracijos. Intensyvėjančias reakcijas parodo ir didėjančios reakcijos greičio konstantos (k) reikšmės. Kinetinio modeliavimo tikslumą parodo determinacijos koeficientai, kurie yra artimi vienetui – kinta nuo 0,9751 iki 0,9921. Tai parodo, kad tiesinė regresinė analizė puikiai aprašo eksperimentinius rezultatus.

Brinkimo reakcijos aktyvacijos energijai nustatyti buvo panaudota Arenijaus lygtis.

24 lentelė. Arenijaus lygties duomenys

Temperatūra, °C	10	20	30	40	50
Temperatūra (T), K	283	293	303	313	323
Reakcijos greičio konstanta (k), mol/(l·min)	0,424	1,224	2,991	4,722	6,716
1/T, K ⁻¹	0,00353	0,00341	0,00330	0,00319	0,00310
lnk	-0,859	0,202	1,095	1,552	1,904



33 pav. Brinkimo reakcijos kinetiniai duomenys Arenijaus lygties koordinatėse

Iš gautos tiesės polinkio kampo tangento apskaičiuojama aktyvacijos energija, reakcijos temperatūrų intervale 10–50 °C pagal (29) formulę.

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{E_a}{R}; \quad (29)$$

čia $\operatorname{tg}\alpha$ – tiesės polinkio kampo tangentas; E_a – aktyvacijos energija, kJ/mol; R – universalioji dujų konstanta, J/mol·K.

$$E_a = 8,314 \cdot 6336,8 = 52684 \text{ J/mol} = 52,684 \text{ kJ/mol}.$$

Brinkinimo reakcijos aktyvacijos energija 10–50 °C temperatūrų intervale yra lygi 52,684 kJ/mol, kas yra artima vertė, kurią apskaičiavo panašiam produktui [41] – šiame straipsnyje gauta vertė – 61 kJ/mol. Tokia aktyvacijos energija, lyginant su kitomis cheminėmis reakcijomis yra maža, vadinasi ši reakcija vyks lengvai, nors ir žemose temperatūrose. Kuomet suteikiama pakankamai energijos, t. y. pakankamai aukšta temperatūra, reakcija vyks greitai, tai pagrindžia, kad reakcijos greitis didėja eksponentiškai kylant emulsijos temperatūrai.

2.3. Rezultatų apibendrinimas

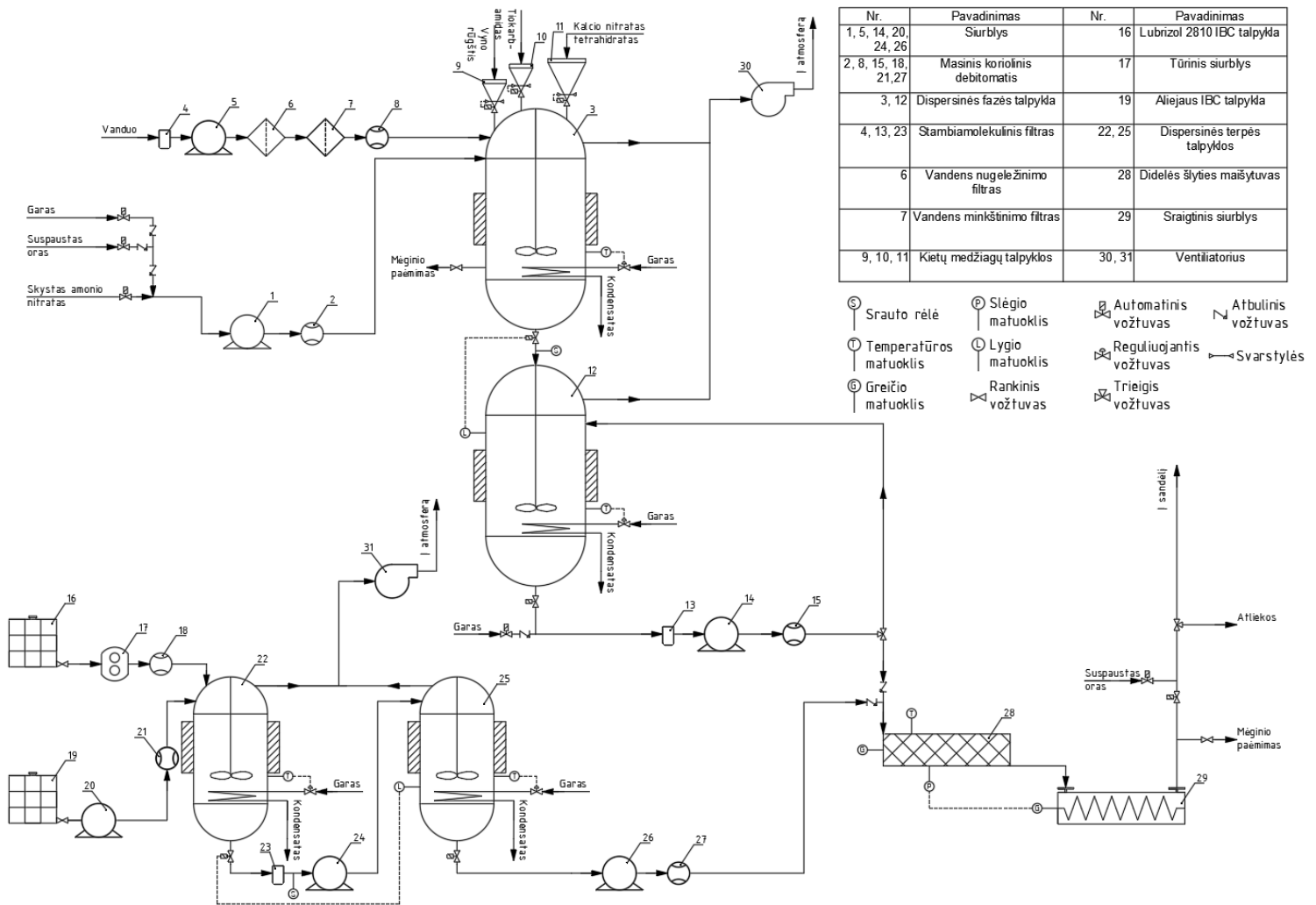
Laboratorijoje paruoštos dispersinės fazės esant skirtingiems kalcio nitrato, vyno rūgšties ir tiokarbamido kiekiams. Nustatyta, jog dispersinėje fazėje amonio nitrato kiekio keitimas kalcio nitrato mažina dispersinės fazės kristalizacijos temperatūrą ir gerina emulsijos stabilumą. Atlikti tyrimai parodė, jog vyno rūgšties ir tiokarbamido priedai pagreitina amonio nitrato emulsijos brinkinimo reakciją.

Laboratorijoje paruoštos dispersinės terpės esant skirtingiems komponentų santykiams. Jų gamybai buvo naudojamos skirtingomis dinaminės klampomis pasižyminčios medžiagos – alyva ir aliejus. Paruošus terpes buvo atliekami dinaminės klampos tyrimai ir nustatyta, jog didėjant terpės dinaminiam klampumui, jis didėja ir amonio nitrato emulsijoje. Taip pat buvo nustatyta, jog emulsijos klampa didesnė tuomet, kai naudojamas mažesnis dispersinės terpės santykis su dispersine faze.

Laboratorijoje pagaminta amonio nitrato emulsija esant skirtingoms dispersinėms fazėms ir dispersinėms terpėms. Nustatytas amonio nitrato emulsijos tankis ir dinaminė klampa esant skirtingoms temperatūroms. Iš dinaminės klampos matavimų nustatyta, jog amonio nitrato emulsija pasižymi pseudoplastiškėmis ir tiksotropinėmis savybėmis. Atsižvelgiant į tyrimų rezultatus, sukurta amonio nitrato emulsijos gamybos receptūra.

3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)

3.1. Amonio nitrato emulsijos gamyba



34 pav. Amonio nitrato emulsijos gamybos technologinė schema

Projektuojama 6 t/h našumo amonio nitrato emulsijos gamyba. Amonio nitrato emulsijos gamyba susideda iš trijų pagrindinių stadijų:

- Periodinės dispersinės fazės gamybos;
- Periodinės dispersinės terpės gamybos;
- Nuolatinės amonio nitrato emulsijos gamybos.

3.1.1. Periodinė dispersinės fazės gamyba

130 °C temperatūros, 93 % koncentracijos, ~1,4 g/cm³ tankio skystas amonio nitratas siurbliu (1), kurio našumas 19600 kg/h, tiekiamas į izoliuotą 20 m³ talpos dispersinės fazės talpyklą (3). Amonio nitrato pumpavimas pradedamas kuomet talpykla (3) yra tuščia ir užbaigiamas, kai pro koriolinį debitomatį (2) prateka 19600 kg skysto amonio nitrato. Tuomet automatinio vožtuvo pagalba stabdomas atitekantis amonio nitrato srautas ir vamzdynas yra valomas tiekiant garą ir suspaustą orą. Tuo pačiu metu į talpyklą (3) siurbliu, kurio našumas 2000 kg/h (5) tiekiamas 5 °C vanduo, jog amonio nitratas būtų atskiedžiamas ir koncentracija siektų iki 85 %. Vandens tiekimas stabdomas, kuomet pro debitomatį (8) prateka 1207 kg vandens. Prieš siurbli (1) įrengtas stambiamolekulinis

filtras (4) už jo įrengti vandens nugeležinimo ir minkštinimo filtrai, jog vanduo būtų išvalytas nuo jame esančių priemaišų ir jos nepakenktų galutiniam produktui. Tuomet iš bunkerio (9) supilama 24 kg vyno rūgštis. Šis bunkeris yra įrengtas su svarstyklėmis, tad vožtuvas, esantis žemiau bunkerio atsidaro ir užsidaro automatiškai. Tuomet vykdomi tokie patys veiksmai supilant 45 kg tiokarbamido per bunkerį (10), o kalcio nitrato tetrahidrato supilama porcijomis po 500 kg, kad mišinys, esantis talpykloje (3), per greitai neatauštų. Iš bunkerio (11) yra supilama 3497 kg kalcio nitrato tetrahidrato. Talpykloje (3) yra įrengtas temperatūros daviklis, kurio pagalba išlaikoma 90 °C temperatūra, t. y. temperatūrai nukritus žemiau 90 °C, automatiškai atsidaro reguliuojantis vožtuvas, per kurį į talpyklos (3) gyvatuką patenka garai. Talpykloje (3) įrengta mėginių paėmimo vieta, kurioje tikrinama pagamintos dispersinės fazės kristalizacijos temperatūra ir pH. Tokiu būdu nustatoma, ar gerai buvo sudozuojamos žaliavos. Dispersinės fazės gamybos procesas užtrunka ~2 valandas. Visa dispersinė fazė savitaka išleidžiama į žemiau esančią izoliuotą 20 m³ talpyklą (12) 162500 kg/h našumu, kai talpyklos (12) lygis nukrenta iki 30 %. Norint žinoti, kuomet talpykla (3) yra tuščia, tarp talpyklų yra įmontuota srauto relė. Kai talpykla (3) yra tuščia, užsidaro automatinis vožtuvas tarp talpyklų (3) ir (12) ir procesas pradedamas iš naujo.

3.1.2. Periodinė dispersinės terpės gamyba

Aliejus iš konteinerio (19) siurbliu (20), kurio našumas 4000 kg/h, tiekiamas į izoliuotą 3 m³ dispersinės terpės talpyklą (22). Aliejaus pumpavimas stabdomas, kai per koriolinį debitomatį (21) prateka 1800 kg aliejaus. Tuo pačiu metu iš konteinerio (16), esančio šiek tiek aukščiau talpyklos (22), tūriniu siurbliu (17), 1200 kg/h našumu, yra tiekiamas Lubrizol 2810 emulsiklis į talpyklą (22). Lubrizol 2810 pumpavimas stabdomas, kai per koriolinį debitomatį (18) prateka 600 kg emulsiklio. Talpykloje (22) yra įrengtas temperatūros daviklis, kurio pagalba išlaikoma 65 °C temperatūra, t. y. temperatūrai nukritus žemiau 65 °C, automatiškai atsidaro reguliuojantis vožtuvas, per kurį į talpyklos (22) gyvatuką patenka garai, šildymas pradedamas užbaigus žaliavų tiekimą. Esant 65 °C temperatūrai dispersinės terpės periodinė gamyba užbaigta. Visas procesas trunka ~1 valandą. Susidariusi dispersinė terpė siurbliu (24) tiekiami į izoliuotą 3 m³ talpyklą (25) 2000 kg/h našumu, kai talpyklos (25) lygis nukrenta iki 20 %. Norint žinoti kuomet talpykla (22) yra tuščia, už stambiamolekulinio filtro (23) yra įmontuota srauto relė, kuri parodo ar vamzdis yra pilnas ar tuščias. Esant tuščiai talpyklai (22), užsidaro automatinis vožtuvas esantis tarp talpyklų (22) ir (25) ir procesas pradedamas iš naujo.

3.1.3. Nuolatinė amonio nitrato emulsijos gamyba

Paleidimo pradžioje siurbliu (26) tiekiami dispersinė terpė, 444 kg/h našumu pagal koriolinį debitomatį (27), į aukštos šlyties maišytuvą (28). Tiekiamas toks dispersinės terpės kiekis, kad ja pasidengtų visas maišytuvas. Tuomet ji pradedama tiekti siurbliu (14), kurio našumas 5556 kg/h, į maišytuvą (28) pagal koriolinį debitomatį (15). Prieš siurbli (14) yra įrengtas stambiamolekulinis filtras (13). Šis filtras yra reikalingas atskirti kartu su kietomis tirpinamomis medžiagomis patekusias priemaišas. Aukštos šlyties maišytuve (28) yra pagaminama amonio nitrato emulsija. Jame esantis sraigtas nuolatos stumia pagamintą emulsiją į toliau esantį sraigtinį siurbli (29), kurio našumas yra 6000 kg/h, taip jog emulsijos tiekimas į sandėlį sutaptų su emulsijos tiekimu į sraigtinį siurbli. Maišytuve (28) yra įmontuotas slėgio daviklis, kuriuo yra stebimas slėgis. Jeigu jis pakyla aukščiau įprastinio darbinio slėgio, tuomet dispersinės fazės ir terpės tiekiami daugiau nei sraigtinio siurbli (29) transportuojama emulsijos. To pasėkoje automatiškai didėja sraigtinio siurbli (29) apsisukimų skaičius ir taip padidėja jo našumas. Atvirkščias procesas vyksta sumažėjus slėgiui aukštos šlyties

maišytuve. Taip pat aukštos šlyties maišytuve (28) yra įrengtas apsisukimų greičio matuoklis, kadangi sumaišymo efektyvumas priklauso nuo maišymo greičio. Stabdant procesą, stabdomi medžiagų tiekimai į aukštos šlyties maišytuvą (28), uždaromi automatiniai vožtuvai po talpyklomis (12) (25). Dispersinės fazės likutis, esantis vamzdyje, garais išpučiamas atgal į talpyklą (12). Užsidaro automatinis vožtuvas, esantis už sraigtinio siurblio (29) ir vamzdynas prapučiamas suslėgtu oru, jog visa emulsija būtų išstumta į sandėlių talpyklas. Į talpyklą (3) siurbliu (5) suleidžiama 400 kg vandens, šis vanduo praplauna talpyklas (3) (12). Tuomet siurbliu (14) vanduo tiekiamas į aukštos šlyties maišytuvą (28) ir sraigtinį siurblį (29). Visas praplautas vanduo kartu su užsilikusia emulsija yra tiekiamas į atliekas. Šio vandens tiekimas stabdomas kuomet debitomatyje (15) bus nutrauktas srautas.

Visos talpyklos yra nuolatos maišomos išskyrus, kai talpyklose pasiekiamas toks lygis, kuomet maišytuvai nesiekia talpyklose esančios medžiagos. Jog būtų išlaikomos geros darbo sąlygos visose talpyklose, tam yra įrengta ištraukiamoji ventiliacija ir ventiliatoriais (30) (31) susidariusios dujos išmetamos į atmosferą.

3.2. Dispersinės fazės komponentų kiekių ir temperatūros skaičiavimai

Po skysto amonio nitrato išpumpavimo, siekiama dispersinės fazės talpyklas užpildyti 70 % jų tūrio. Skaičiuojama, koks tūris bus 70 % dispersinės fazės talpyklos (3):

$$V(70\%) = \frac{V(100\%) \cdot 70}{100} = \frac{20 \cdot 70}{100} = 14 \text{ m}^3.$$

Skaičiuojama, kokia masė skysto amonio nitrato bus talpykloje (3) užpildžius ją 70 %:

$$m(70\%) = V(70\%) \cdot \rho_{93\% \text{ NH}_4\text{NO}_3} = 14 \cdot 1400 = 19600 \text{ kg}.$$

Skaičiuojama, kiek gryno amonio nitrato bus 19600 kg 93 % koncentracijos tirpale:

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{m(70\%) \cdot 93}{100} = \frac{19600 \cdot 93}{100} = 18228 \text{ kg}.$$

Skaičiuojama, kiek reikės kalcio nitrato tetrahidrato:

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 10}{75} = \frac{18228 \cdot 10}{75} = 2430 \text{ kg};$$

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{2430 \cdot 236,15}{164,088} = 3497 \text{ kg}.$$

Skaičiuojama, kiek vandens papildomai įterpsime su kalcio nitrato tetrahidratu:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) - m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 3497 - 2430 = 1067 \text{ kg}.$$

Skaičiuojama, kiek papildomai vandens reikės skiedimui:

$$m(\text{H}_2\text{O}_{\text{papild.}}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 15}{75} - \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 7}{93} - m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18228 \cdot 15}{75} - \frac{18228 \cdot 7}{93} - 1067 = 1207 \text{ kg}.$$

Skaičiuojama, kiek reikės vyno rūgšties ir tiokarbamido:

$$m(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{(m(70\%) + m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}_{\text{papild.}})) \cdot 0,1}{99,7} = \frac{(19600 + 3497 + 1207) \cdot 0,1}{99,7} = 24,4 \text{ kg};$$

$$m(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) = \frac{(m(70\%) + m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}_{\text{papild.}})) \cdot 0,2}{99,7} = \frac{(19600 + 3497 + 1207) \cdot 0,2}{99,7} = 48,8 \text{ kg}.$$

Skaičiuojama, kiek talpyklos tūrio užims visas mišinys, kurio tankis $\sim 1,366 \text{ g/cm}^3$:

$$V(\text{miš.}) = \frac{(m(70\%) + m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}_{\text{papild.}}) + m(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) + m(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}))}{\rho_{\text{miš.}}} =$$

$$\frac{(19600 + 3497 + 1207 + 24,4 + 48,8)}{1366} = 17,4 \text{ m}^3.$$

Talpykloje (3) yra paliekama tuščios vietos, jeigu kažkur įvyktų klaida ir reikėtų įvesti papildomų komponentų.

Skaičiuojama 93 % skysto amonio nitrato šiluminė talpa:

$$C_p(\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 93\%}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 93\%})} \cdot C_p(\text{NH}_4\text{NO}_3) + \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 93\%})} \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18228}{19600} \cdot 1,742 + \frac{1372}{19600} \cdot$$

$$4,263 = 1,918 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}.$$

Skaičiuojama dispersinės fazės (miš.) šiluminė talpa:

$$C_p(\text{miš.}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m_{\text{miš.}}} \cdot C_p(\text{NH}_4\text{NO}_3) + \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{miš.}}} \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + \frac{m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{m_{\text{miš.}}} \cdot C_p(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) + \frac{m(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})}{m_{\text{miš.}}} \cdot$$

$$C_p(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) + \frac{m(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)}{m_{\text{miš.}}} \cdot C_p(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6);$$

$$C_p(\text{miš.}) = \frac{18228}{24373,2} \cdot 1,742 + \frac{2430}{24373,2} \cdot 2,164 + \frac{1372 + 1067 + 1207}{24373,2} \cdot 4,263 + \frac{48,8}{24373,2} \cdot 1,339 + \frac{24,4}{24373,2} \cdot 3,072 =$$

$$2,162 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}.$$

Skaičiuojamas temperatūros pokytis, atsirandantis į skystą amonio nitrata įvedus priedų, nevertinant šiluminio efekto:

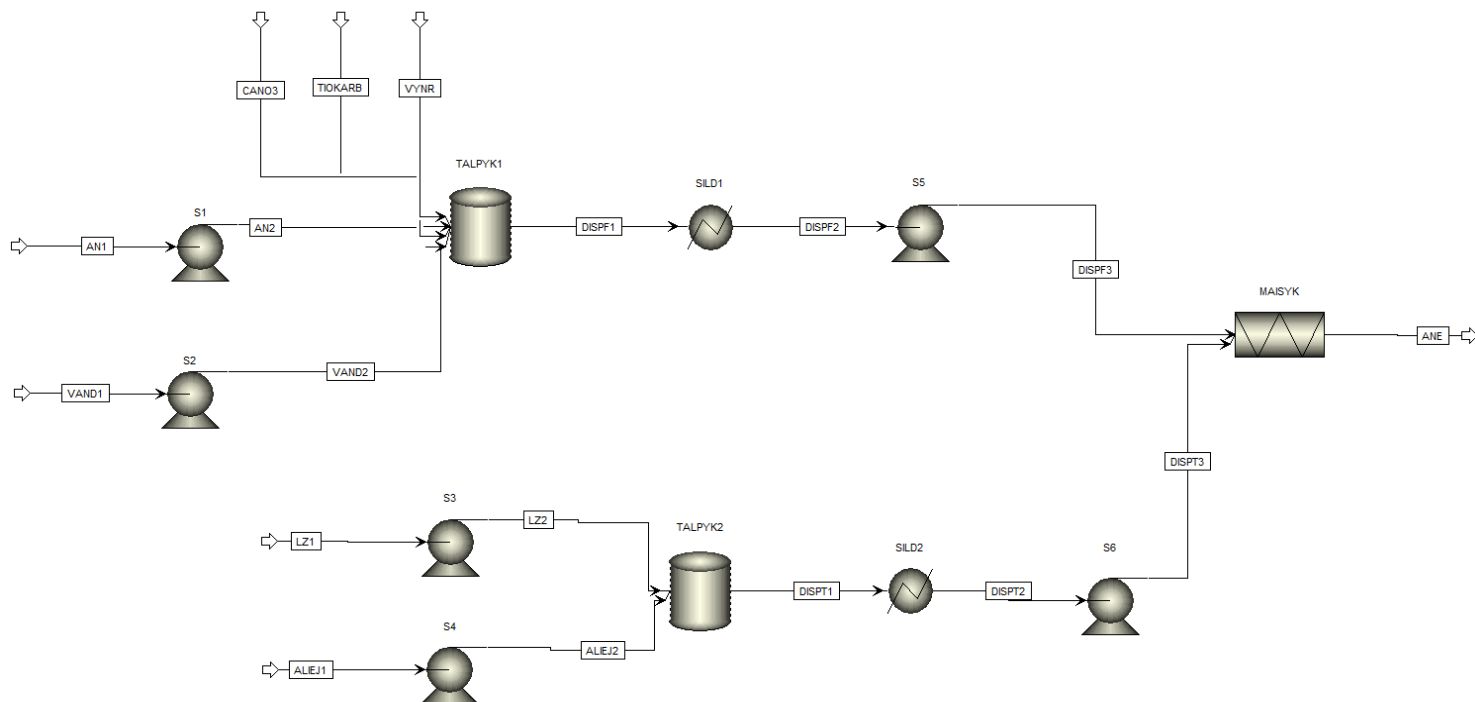
$$T(\text{miš.}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 93\%}) \cdot C_p(\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 93\%}) \cdot T(130 \text{ }^\circ\text{C}) + m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot C_p(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot T(5 \text{ }^\circ\text{C})}{m(\text{miš.}) \cdot C_p(\text{miš.})} +$$

$$\frac{m(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) \cdot C_p(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) \cdot T(5 \text{ }^\circ\text{C}) + m(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot T(5 \text{ }^\circ\text{C})}{m(\text{miš.}) \cdot C_p(\text{miš.})} + \frac{m(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) \cdot C_p(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) \cdot T(5 \text{ }^\circ\text{C})}{m(\text{miš.}) \cdot C_p(\text{miš.})};$$

$$T(\text{miš.}) = \frac{19600 \cdot 1,918 \cdot 403 + 2430 \cdot 2,164 \cdot 278 + 44,8 \cdot 1,339 \cdot 278}{24373,2 \cdot 2,162} + \frac{2274 \cdot 4,263 \cdot 278 + 22,4 \cdot 3,072 \cdot 278}{24373,2 \cdot 2,162} = 367 - 273 = 94 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Matoma, jog apskaičiuota temperatūra yra didesnė už $90 \text{ }^\circ\text{C}$, tačiau šiuose skaičiavimuose nevertinamas šiluminis efektas, kuris turi didelę įtaką rezultatams. Iš šių skaičiavimų matoma, jog talpa turės būti šildoma, įvedant komponentus. Tikslesniam proceso inžineriniam įvertinimui buvo sukurtas inžinerinis modelis panaudojant Aspen Plus modeliavimo programą.

3.3. Nuolatinės amonio nitrato emulsijos gamybos Aspen Plus modelis



35 pav. Nuolatinės amonio nitrato emulsijos gamybos Aspen Plus programos modelis

Sukurtas nuolatinės amonio nitrato emulsijos gamybos Aspen Plus modelis, energijos sąnaudoms ir temperatūros pokyčiui gaminant dispersinę fazę nustatyti. AN1 srautu atiteka 93 % koncentracijos, 130 °C amonio nitratas ir siurbliu S1 yra tiekiamas į sumaišymo talpyklą TALPYK1 4145,5 kg/h greičiu ir siurblys išvysto 2 bar slėgį. VAND1 srautu atiteka 15 °C temperatūros distiliuotas vanduo ir siurbliu S2 yra tiekiamas į sumaišymo talpyklą TALPYK1 587,6 kg/h greičiu ir siurblys išvysto 1 bar slėgį. 15 °C temperatūros kietieji komponentai – kalcio nitratas tetrahidratas CANO3, tiokarbamidas TIOKARB ir vyno rūgštis VYNR atitinkamai tiekiami į sumaišymo talpyklą TALPYK1 797,2 kg/h, 11,1 kg/h ir 5,6 kg/h greičiais. Sumaišyti komponentai vadinami dispersine faze ir šio mišinio temperatūra gaunama 68,3 °C, lyginant su dispersinės fazės temperatūros pokyčio skaičiavimais t. y. gauta, kad dispersinės fazės temperatūra sumaišius komponentus bus lygi 94 °C, galima daryti išvada, kad tirpinant kietąsias medžiagas, dėl šiluminio efekto papildomai nukris 25,7 °C. Dispersinės fazės srautas DISPF1 turi būti užkaitintas iki 90 °C temperatūros, tam naudojamas šildytuvas SILD1, kuriam reikia 72,1 kW energijos šio nuolatinio srauto temperatūrą išlaikyti 90 °C. Pakaitintas dispersinės fazės srautas DISPF2 siurbliu S5 tiekiamas į aukštos šlyties maišyklę MAISYK 5556 kg/h greičiu ir siurblys išvysto 2 bar slėgį. LZ1 srautu atiteka 15 °C Lubrizol 2810 emulsiklis ir siurbliu S3 yra tiekiamas į sumaišymo talpyklą TALPYK2 111 kg/h greičiu ir siurblys išvysto 1,5 bar slėgį. ALIEJ1 srautu atiteka 15 °C temperatūros rapsų aliejus (kuris sudarytas iš linolo rūgšties 61 %, oleino rūgšties 23 %, eruko rūgšties 16 %) ir siurbliu S4 yra tiekiamas į sumaišymo talpyklą TALPYK2 333 kg/h greičiu ir siurblys išvysto 1,5 bar slėgį. Sumaišyti komponentai vadinami dispersine terpe ir ši terpė turi būti užkaitinta iki 65 °C temperatūros, tam naudojamas šildytuvas SILD2, kuriam reikia 15,5 kW energijos šio nuolatinio srauto temperatūrą išlaikyti 65 °C. Pakaitintas dispersinės terpės srautas DISPT2 siurbliu S6 tiekiamas į aukštos šlyties maišyklę MAISYK 444 kg/h greičiu ir siurblys išvysto 1,5 bar slėgį. Iš maišyklės išteka amonio nitrato emulsija 88,2 °C temperatūros, 6000 kg/h greičiu sukuriant 3 bar slėgį.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Apsauginės priemonės

Akių ir veido apsauginės priemonės.

Dirbant su cheminėmis medžiagomis rekomenduojama naudoti hermetiškus apsauginius akinius, apsauginį skydelį (EN 166).

Rankų ir odos apsauginės priemonės.

Dėvėti nepralaidžias, atsparias dilimui, šarmams/rūgštims apsaugines pirštines. Standartas dirbant su cheminėmis medžiagomis yra EN 374. Jei yra pirštinių mechaninio pažeidimo rizika atsižvelgti į EN 388 standartą. Jei rizika yra susijusi su terminiu poveikiu atsižvelgti į EN 407 standartą. Tinkama medžiaga, kaip apsauga nuo trumpalaikio poveikio nitrilinė guma, butilo kaučiukas. Pirštinių storis turėtų būti ne mažiau nei 0,2 mm, prasiskverbimo laikas >240 min. Ilgalaikiam/pastoviam naudojimui tinkamos neopreninės, polivinilchloridinės, butilo arba natūralios gumos pirštinės – medžiagos storis 0,4–0,6 mm, prasiskverbimo laikas >480 min.

Kitos odos apsauginės priemonės.

Rekomenduojama dėvėti visą kūną, dengiančius drabužius, kurie būtų atsparūs cheminių medžiagų poveikiui (EN 14605). Drabužiai turi dengti visą kūną, pasirūpinti, kad būtų antistatiniai apsauginiai, nesielektrinantys rūbai. Užtikrinti, kad cheminės medžiagos nepatektų į batus. Kūno apsaugos priemonės pasirinkti atsižvelgiant į pavojingų medžiagų koncentraciją ir kiekį darbo vietoje.

Kvėpavimo takų apsauginės priemonės.

Esant nepakankamam vėdinimui ir ilgalaikiam/pastoviam poveikiui gali reikėti naudoti individualias kvėpavimo apsaugos priemones su filtru, apsaugančiu nuo organinių dujų, garų ar aerozolių (EN 143, 14387), arba filtruojamasias puskaukes su vožtuvais apsaugai nuo dujų (EN 149). Pasirenkant respiratorių būtina atsižvelgti į žinomą arba numanomą ekspozicijos lygį, produkto keliamus pavojus ir saugaus darbo, su pasirinktu respiratoriumi, ribas.

4.2. Avarinės situacijos metu

Pagalbos neteikiantiems asmenims.

Neįkvėpti, nepraryti. Vengti bet kokio kontakto su oda, akimis. Pagal galimybes, atjungti elektrą, įrenginius, kaitros/šilumos šaltinius, izoliuoti produkto pasklidimą, evakuotis iš įvykio zonos. Klausyti pagalbos teikėjų nurodymų, atsiradus galimybei iškart nusiprausti, pasikeisti drabužius.

Pagalbą teikiantiems asmenims.

Produktui pasklidus sustabdyti darbus, evakuoti avarijos likvidavime nedalyvaujančius žmones. Pasklidusios cheminės medžiagos žymiai padidina riziką paslysti. Atjungti elektrą, įrenginius, kaitros/šilumos/degimo šaltinius, izoliuoti/lokalizuoti avarijos vietą. Užtikrinti, kad nesusidarytų palankios degimo sąlygos. Neleisti produktui susimaišyti su degiomis, organinėmis medžiagomis. Sudaryti galimybę nusiplauti, užterštus drabužius surinkti, pagal galimybes sudėti atskirai/izoliuoti. Pasirūpinti tinkamu/adekvačiu ištraukiamuoju vėdinimu. Saugotis, kad nepatektų į akis, neįkvėpti, nepraryti, vengti produkto kontakto su oda. Dėvėti cheminiams poveikiui atsparius apsauginius

drabužius, hermetiškus akinius, pirštines. Užtikrinti, kad izoliavimo/lokalizavimo ir tvarkymo/valymo darbus atliktų tik atitinkamai apmokytas personalas.

Ekologinės atsargumo priemonės.

Vengti koncentruotų cheminių medžiagų patekimo į dirvą, vandens telkinius, kanalizaciją, drenažo sistemas. Išsiliejus didesniems kiekiams, izoliuoti avarijos vietą, informuoti atitinkamas institucijas, iškviešti priešgaisrinę ir gelbėjimo tarnybą.

Izoliavimo ir valymo procedūros ir priemonės.

Sustabdyti pasklidimą, pasklidusį kiekį absorbuoti smėliu, žvyru, universaliu rišikliu, kita nedegia, absorbuojančia medžiaga (papildomai rekomenduojama naudoti vandenį), sušluoti/susemti ir sudėti į tinkamą, pažymėtą, sandariai užsidarančią tarą bei pašalinti pagal šalies teisės aktų reikalavimus. Neleisti susidaryti aerozoliam. Likučių pėdsakus, taip pat nedidelius pasklidusius kiekius nuplauti vandeniui. Susidariusius valymo tirpalus surinkti mechaniniu/rankiniu arba techniniu/automatizuotu (pvz.: atitinkamais siurbliais) būdu, naudojant nustatytas asmens apsaugos priemones. Pašalinti pagal teisės aktų reikalavimus. Pasklidus dideliems kiekiams įrengti užtvartas ar apsauginius pylimus, neleisti cheminėms medžiagoms patekti į nutekamuosius vamzdžius, vandentakius, rūsius, kitas uždaras patalpas. Cheminėms medžiagoms patekus į kanalizaciją ir paviršinius/gruntinius vandenis, pasklidus dideliais kiekiais ir dideliu plote – informuoti atitinkamas institucijas.

4.3. Pirmosios pagalbos priemonės

Bendra informacija.

Kreiptis į gydytoją ar į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą įtarus ar nustačius apsinuodijimą cheminėmis medžiagomis. Jei nukentėjęs praradęs sąmonę, negalima duoti gerti ar dėti ką nors į burną. Naudoti asmenines apsaugos priemones teikiant pirmąją pagalbą. Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš vėl juos apsivelkant.

Cheminėms medžiagoms patekus ant odos.

Nuplauti dideliu vandens kiekiu. Pasireiškus simptomams kreiptis į gydytoją.

Cheminėms medžiagoms patekus į akis.

Netrinti akių, palenkus galvą, plačiai atverti vokus ir gausiai praskalauti/praplauti vandeniui, taip pat po akių vokais. Esant galimybei išsiimti kontaktinius lęšius ir vėl praskalauti/praplauti vandeniui. Skalauti/plauti ne mažiau kaip 15 minučių. Pasireiškus simptomams susisiekti su profesiniu medicinos specialistu/kreiptis į akių gydytoją.

Prarijus chemines medžiagas.

Išplauti/išskalauti burną vandeniui. Neskatinėti vėmimo. Pasijutus blogai kreiptis į gydymo įstaigą.

Įkvėpus chemines medžiagas.

Išvesti nukentėjusį į gryną orą. Atlaisvinti kvėpavimui trukdančius drabužius. Kreiptis medicininės pagalbos.

4.4. Amonio nitrato emulsijos priešgaisrinės priemonės

Gaisro gesinimo priemonės.

Tinkamos gaisro gesinimo priemonės: purškiamas vanduo, vandens dulksna (dideliais kiekiais). Gaisro gesinimo būdai, paremti uždengimu neveiksmingi oksiduojančių medžiagų atveju.

Netinkamos priemonės: Stipri vandens srovė, sausi agentai (anglies dioksidas, sausi cheminiai milteliai).

Medžiagos ar mišinio keliamas ypatingas pavojus.

Produktas yra oksidatorius, gali padidinti gaisrą. Produktas, pats nebūtinai degus, gali, paprastai naudodamas deguonį, uždegti kitą medžiagą ar paskatinti jos degimą. Gretutinė detonacija taip pat gali sukelti sprogamą. Gaisro metu susidaro kenksmingos dujos/garai. Rudi dūmai nurodo, kad išsiskiria nuodingi azoto oksidai.

Gaisro gesinimo metu susidariusias atliekas, užterštą gesinimo tirpalą surinkti į talpyklas ir neleisti patekti į aplinką, buitinę kanalizaciją. Pagal galimybes užsandarinti galimas nutekėjimo angas, uždaryti patekimo į gruntinius/paviršinius vandenis būdus, izoliuoti gaisro gesinimo vietą, surinkti/izoliuoti gaisro gesinimo metu susidariusias atliekas, gesinimo tirpalus, kitus gaisro gesinimo metu susidariusius produktus nes jie gali užteršti aplinką.

Nurodymai gaisrą gesinantiems asmenims.

Įkaitusias talpas šaldyti purškiant vandeniu. Didelio gaisro ir didelių kiekių atveju evakuoti zoną. Gaisrą gesinti iš toli dėl sprogo pavojaus. Negesinti gaisro, jeigu ugnis pasiekia sprogo menis.

Apsauginė įranga: Dėvėti atitinkamus gaisrininkų rūbus ir naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Europos standartą EN 469 atitinkantys gaisrininkų drabužiai (įskaitant šalmsus, apsauginius batus ir pirštines) užtikrins bazinį apsaugos lygį cheminių medžiagų avarijose.

4.5. Amonio nitrato emulsijos saugus sandėliavimas

Laikyti gerai vėdinamoje, atskiroje vietoje, atokiau nuo degių medžiagų. Sandėliavimo vieta, turi būti atspari degimui, sprogo rizikai, aprūpinta tinkama gesinimo įranga. Grindys turi būti įrengtos taip, kad atsitiktinio pasklidimo atveju produktas negalėtų plačiai pasklisti. Sandėliavimo vietose turi būti įrengta atitinkama ištraukiamoji ventiliacija, panaudojimui turi būti paruošta įranga ir absorbcinės medžiagos skirtos izoliuoti/surinkti/išvalyti pasklidusį produktą. Gesintuvai ir kitos gaisro gesinimui skirtos priemonės turi būti lengvai ir greitai pasiekiamos.

Talpyklas laikyti sandariai uždarytas ir užrakintas atokiau nuo maisto, gėrimų ir gyvulių pašarų, vertikalioje padėtyje, apsaugant nuo kritimo, sausoje, vėsioje, neautorizuotam personalui neprieinamoje vietoje. Talpyklos ir priėmimo įranga turi būti įžemintos ir įtvirtintos. Talpyklos turi būti sandarios, atsparios produkto poveikiui, originalios, tinkamai pažymėtos, apsaugančios produktą nuo išorinio oro, vandens, saulės poveikio ir mechaninių priemaišų. Saugoti nuo užšalimo, fizinio poveikio, trinties, slėgio didelių pasikeitimų. Vengti tiesioginių saulės spindulių, karščio, užsidegimo židinių, įkaitusių paviršių. Maksimali laikymo temperatūra iki +60–80 °C. Draudžiama virinti, kaitinti, pjauti, gręžti skylės, ar kitaip mechaniškai apdirbti talpyklas tiek su produktu, tiek be jo.

Išvados

1. Naudojantis moksliniais straipsniais, aprašytos emulsinės sistemos, jų stabilumas, struktūra, išanalizuotos emulsijų reologinės savybės. Detaliai aprašyta amonio nitrato emulsijos gamyba, jos savybės, panaudojimas ir suaktyvinimo reakcija.
2. Tiriamojoje dalyje atlikti tyrimai, pagal kurių rezultatus nustatyta amonio nitrato emulsijos gamybos receptūra:
 - ištirta kalcio nitrato, vyno rūgšties priedų dispersinėje fazėje įtaka galutinio produkto stabilumui ir brinkinimo reakcijos greičiui;
 - ištirtos skirtingų dispersinių fazių receptūrų savybės ir nustatyta įtaka galutinio produkto dinaminei klampai;
 - ištirta skirtingų dispersinių fazių ir terpių santykių įtaka galutinio produkto savybėms;
 - ištirtos amonio nitrato emulsijos reologinės savybės.
3. Vykdamas brinkinimo reakciją pagamintas sprogios kilmės produktas ir atlikti skaičiavimai apibendrinti brinkinimo reakcijos kinetiką.
4. Paruoštos amonio nitrato emulsijos gamybos rekomendacijos, nubraižyta principinė technologinė schema. Naudojantis Aspen Plus programiniu paketu, sukurtas atitinkamas amonio nitrato emulsijos modelis.
5. Aprašyti asmeniniai saugos veiksniai dirbant su amonio nitrato emulsija. Taip pat aprašyti produktų sandėliavimui keliami reikalavimai.

Literatūros sąrašas

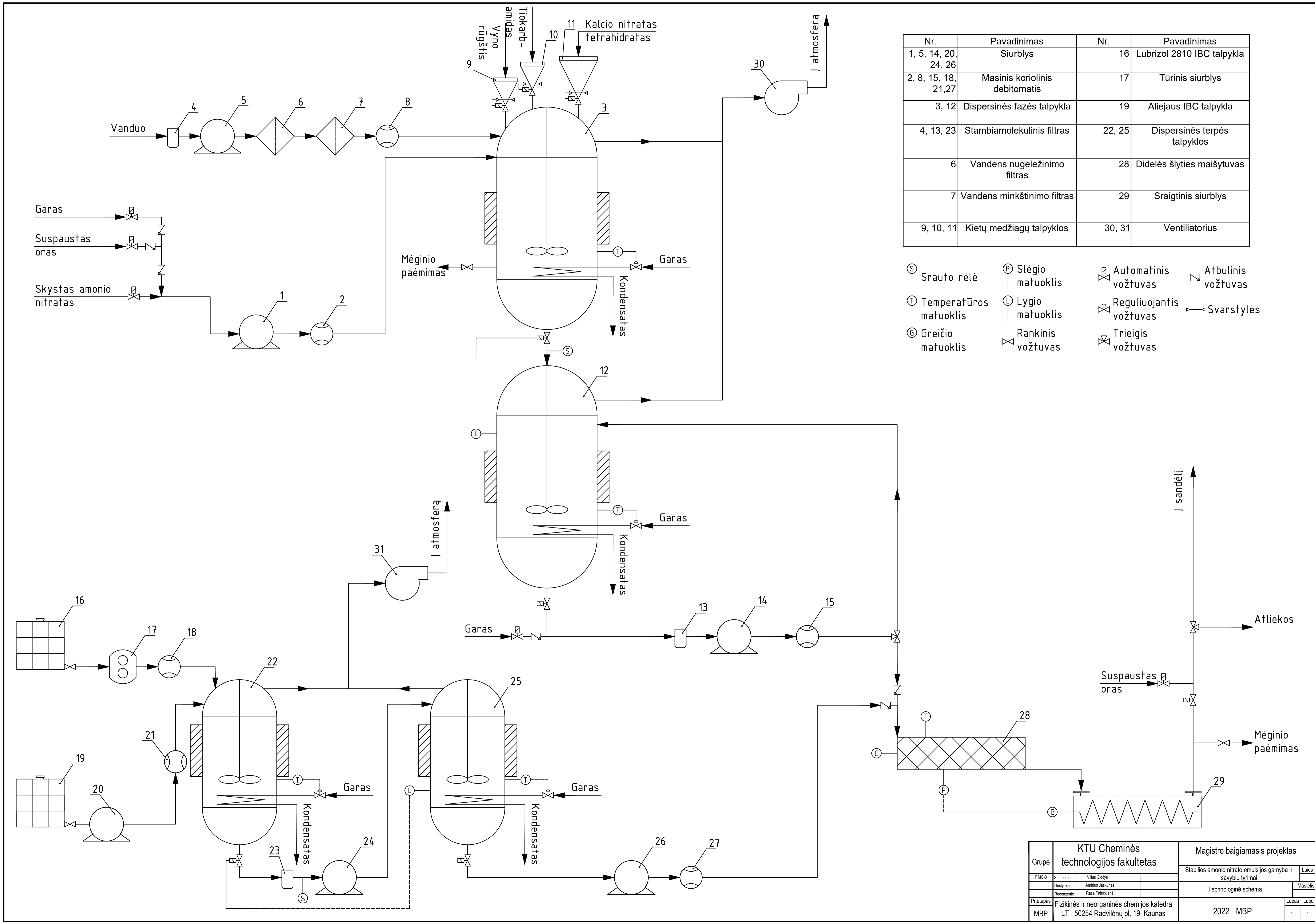
1. E. Dickinson, „Sciencedirect,“ Sausis 2003. [Tinkle]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X01001205>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
2. Bengt Kronberg, Krister Holmberg, Bjorn Lindman, „Google Books,“ 2014. [Tinkle]. Available: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=TERxBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP13&ots=U1_iyRXcD7&sig=5hc0DkboxoNIU3i5JBv-s-_eno6k&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false. [Kreiptasi 06 Birželis 2021].
3. J. Esquena, „Sciencedirect,“ Spalis 2016. [Tinkle]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S135902941630142X>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
4. Bejoy Thomas, Midhun C. Raj, Athira K. B, Rubiyah M. H, Jithin Joy, Audrey Moores, Glenna L. Drisko, Clement Sanchez, „ACS Publications,“ Lapkritis 2018. [Tinkle]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.7b00627>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
5. Laurier L. Schramm, „Google Books,“ 2006. [Tinkle]. Available: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=9JMrTZxPd2MC&oi=fnd&pg=PR7&ots=-fFdBiKf6U&sig=BiMeiD6Em2oDxFB2tsX6DSL3sK4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
6. Laurent Sagalowicz, Martin E. Leser, „Sciencedirect,“ Balandis 2010. [Tinkle]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029409001149>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
7. Milton J. Rosen, Joy T. Kunjappu, „Google books,“ 2012. [Tinkle]. Available: <http://press.crosa.com.tw/wp-content/uploads/2016/11/Surfactant-Science-and-Technology-Third-Edition.pdf>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
8. M H Noël, Benoît Semin, Jean-Pierre Hulin, Harold Auradou, „Researchgate,“ Vasaris 2011. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/50248624_Viscometer_using_drag_force_measurements. [Kreiptasi 5 Gruodis 2021].
9. E. F. Jonas Liukaitis, Aprangos medžiagų reologijos pagrindai, Vitae Litera, 2007.
10. Yu-Shu Wu, Yu-Shu, „Researchgate,“ Vasaris 1990. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/253024698_Theoretical_studies_of_non-Newtonian_and_Newtonian_fluid_flow_through_porous_media. [Kreiptasi 5 Gruodis 2021].
11. Wei-Tao Wu, Mehrdad Massoudi, „Researchgate,“ Vasaris 2020. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/338480616_Recent_Advances_in_Mechanics_of_Non-Newtonian_Fluids. [Kreiptasi 5 Gruodis 2021].
12. Betul Cilek Tatar Gulum Sumnu S. Sahin, „Researchgate,“ Vasaris 2017. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/311997580_Rheology_of_Emulsions. [Kreiptasi 5 Gruodis 2021].

13. B. Hasanzadeh, „Researchgate,“ Gruodis 2017. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/323616085_Testing_and_modeling_of_the_thixotropic_behavior_of_cementitious_materials. [Kreiptasi 5 Gruodis 2021].
14. Y. Wei, „Researchgate,“ Gegužė 2019. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/332814154_A_review_of_thixotropy_and_its_rheological_modeling. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
15. S. Chauhan, „Researchgate,“ Spalis 2016. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/312624753_Hydraulic_Actuator_Systems_with_Non-Newtonian_Working_Fluid/figures?lo=1. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
16. Alexander Utkin, Vladimir Lavrov, Valentina Mochalova, „Scitation,“ 29 Kovas 2012. [Tinkle]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3686255>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
17. Dino Risso, Patricio Cordero, „Researchgate,“ Liepa 1998. [Tinkle]. Available: https://www.researchgate.net/publication/235474030_Generalized_hydrodynamics_for_a_Poiseuille_flow_Theory_and_simulations. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
18. Cheng-Wei Liu, Yu Sung, Bo-Ching Chen, Hung-Yu Lai, „US National Library of Medicine,“ Balandis 2014. [Tinkle]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4025000/>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
19. B. L. Andrei B. Fedorov, „Ammonium nitrate fuel oil mixtures“. United States Patents US 9,315,429 B2, 19 Balandis 2016.
20. R. Sleeman, J.F. Carter, „Sciencedirect,“ 2005. [Tinkle]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123693977001989?via%3Dihub>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
21. Rasa Paleckienė, Rasa Šlinkšienė, Trašos. Gavimas ir analizė, Kaunas: KTU leidykla „Technologija“, 2018.
22. Carl Hermanus Lubbe, Joseph Lawrence Oliphant, „Google Patents,“ 28 Birželis 2007. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/fe/7f/c7/4233d4782b805a/US20120180915A1.pdf>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
23. Alex M. Djerdjjev, Praminth Priyanada, Jeff Gore, James K. Beattie, Chiara Neto, Brian S. Hawkett, „Sciencedirect,“ Vasaris 2018. [Tinkle]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717306425>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
24. W. A. Hustrulid, „Britannica,“ 17 Spalis 2011. [Tinkle]. Available: <https://www.britannica.com/technology/blasting>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
25. Alfredas Martynas Sviklas, Rasa Paleckienė, Rasa Šlinkšienė, Sudėtinės trašos, Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008.
26. Gabriel da Silva, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy, „AICHE,“ 4 Sausis 2006. [Tinkle]. Available: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.10752>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].

27. J. Vestre, „Google Patents,“ Gruodis 2002. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e4/8f/2e/f04bdc4d0eb646/WO2003055830A1.pdf>. [Kreiptasi 6 Birželis 2021].
28. P. Melane, „OpenUCT,“ Vasaris 2010. [Tinkle]. Available: <https://open.uct.ac.za/handle/11427/6333>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
29. Michael Sapko, James Rowland, Richard Mainiero, Isaac Zlochower, „Centers for Disease Control and Prevention,“ Vasaris 2002. [Tinkle]. Available: <https://www.cdc.gov/niosh/mining/works/cover-sheet1597.html>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].
30. E. L. M. M. W. K. Melanie M. Cooper, *Gibbs Energy and Solubility*, 2019.
31. J. H. Owen, „Google Patents,“ 6 Rugsjūtis 1979. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0f/4a/86/e7f24e7b721512/US4287010.pdf>. [Kreiptasi 26 Gruodis 2021].
32. Nicholas Christoforou, Keith Moody, Margaret Snare, „Google Patents,“ 15 Vasaris 1989. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/8a/39/e1/5a80857bc45b1f/EP0331306A1.pdf>. [Kreiptasi 27 Gruodis 2021].
33. Don Cranney, Blake Maxfield, Jordan West, „Google Patents,“ 25 Rugsējis 1991. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/d8/e4/69/ccb871e87ec29f/EP0448379A1.pdf>. [Kreiptasi 27 Gruodis 2021].
34. Jeremy Guy Breakwell Smith, David Stow, „Google Patents,“ 10 Liepa 1997. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/76/f8/1beb2e4675191e/US6165297.pdf>. [Kreiptasi 26 Gruodis 2021].
35. *Chemical datasheet*, CAMEO Chemicals.
36. *Chemical datasheet*, CAMEO Chemicals.
37. *Chemical datasheet*, International Labor Organization, World Health Organization.
38. *Chemical datasheet*, International Labor Organization, World Health Organization.
39. B. C. T. L. D. C. Hossein Nouredini, „DigitalCommons,“ Gruodis 1992. [Tinkle]. Available: https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1016&context=chemeng_biomaterials. [Kreiptasi 10 Sausis 2022].
40. A. K. Chattopadhyay, „Google patents,“ 28 Birželis 1997. [Tinkle]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/3d/aa/30/165544ba64e543/EP0775681A1.pdf>. [Kreiptasi 10 Sausis 2022].
41. Gabriel da Silva, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy, „Sciencedirect,“ 24 Vasaris 2006. [Tinkle]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250905009206>. [Kreiptasi 20 Balandis 2022].

Priedai

1 priedas. Technologinē schema.



Nr.	Pavadinimas	Nr.	Pavadinimas
1, 5, 14, 20, 24, 26	Siurblys	16	Lubrizol 2810 IBC talpykla
2, 8, 15, 18, 21, 27	Masinis koriolinis debitomatis	17	Tūrinis siurblys
3, 12	Dispersinės fazės talpykla	19	Aliejaus IBC talpykla
4, 13, 23	Stambiamolekulinis filtras	22, 25	Dispersinės terpės talpyklos
6	Vandens nugeležinimo filtras	28	Didelės šlyties maišytuvas
7	Vandens minkštinimo filtras	29	Sraigtinis siurblys
9, 10, 11	Kietų medžiagų talpyklos	30, 31	Ventiliatorius

- (S) Srauto rėlė
- (T) Temperatūros matuoklis
- (G) Greičio matuoklis
- (P) Slėgio matuoklis
- (L) Lygio matuoklis
- (R) Rankinis vožtuvas
- Automatinis vožtuvas
- Reguliuojantis vožtuvas
- Trieigis vožtuvas
- Atbulinis vožtuvas
- Svarstyklės

Grupė		KTU Cheminės technologijos fakultetas		Magistro baigiamasis projektas	
T MC-0	Studentas	Vilus Čolys		Stabilios amonio nitrato emulsijos gamyba ir savybių tyrimai	Laida
	Deštytojas	Andrius Jaskūnas		Technologinė schema	Mastelis
	Recenzantai	Rasa Paleckienė			
Pr. etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra LT - 50254 Radvilėnų pl. 19, Kaunas			2022 - MBP	Lapas Lapių
MBP					1 1

PRODUCED BY AN AUTODESK STUDENT VERSION

PRODUCED BY AN AUTODESK STUDENT VERSION