

# Badanie wpływu pestycydów na parametry detonacyjne materiałów wybuchowych typu saletrole i amonale

Andrzej MARANDA, Andrzej NASTAŁA – Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa; Daniel BUCZKOWSKI, Waldemar WITKOWSKI\* – Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 1, 23–28

## Wstęp

Pestycydy są substancjami syntetycznymi lub naturalnymi, stosowanymi do zwalczania organizmów szkodliwych lub niepożądanych. Stosowane są głównie do ochrony roślin uprawnych, lasów, zbiorników wodnych, zwierząt, ludzi i produktów żywnościowych. Używane są także do zwalczania żywych organizmów, uznanych za szkodliwe, w budynkach inwentarskich, mieszkalnych, szpitalnych i magazynach. Pestycydy powinny być toksyczne wybiórczo, ale w praktyce ich stosowanie wpływa negatywnie na środowisko. Ich toksyczność wobec organizmów żywych jest zróżnicowana i zależy m.in. od rodzaju organizmu, warunków środowiskowych i formy stosowania. Najbardziej toksyczne są pestycydy chloroorganiczne. Dostają się one do organizmów głównie drogą pokarmową. Natomiast pestycydy z grupy triazyn są bardzo toksyczne w stosunku do fitoplanktonu. Zakłócają one proces fotosyntezy, powodując zmniejszenie populacji ryb i skorupiaków. Badania ujawniły niebezpieczne skutki zatruc przewlekłych wywołanych obecnością pestycydów w środowisku wodnym. Ujawniono zaburzenia w rozmnażaniu się i zmiany w kodzie genetycznym aligatorów, żyjących kilkadziesiąt kilometrów od fabryki produkującej popularny DDT [1]. Innym przykładem szkodliwego stosowania DDT jest jego wpływ na grubość skorupy ptasich jaj – na badanym obszarze zaobserwowano ok. 10% zmniejszenie się grubości skorupy jaja. Wywołane przez pestycydy zmiany w biocenozie danego siedliska powodują, że organizmy, których liczebność nie przekraczała progów szkodliwości ekonomicznej, stają się nowymi szkodnikami wskutek wyniszczenia naturalnych wrogów. Znamiennymi przykładami wpływu pestycydów na ekosystem są informacje o masowym wymieraniu pszczół. Ujawnione w 2006 r. na terenie USA i Kanady przypadki, dotyczyły zatrucia pszczół imidachlopydem z grupy neonikotynoidów [2÷5].

## Stosowane metody utylizacji pestycydów

Wobec zagrożeń środowiskowych wywołanych przez pestycydy, opracowano kilka metod ich utylizacji:

- składowanie w mogilnikach
- metody termiczne (spalanie w piecach, spalanie w warunkach plazmy wodorowej, katalizowany rozkład termiczny, dodawanie do mieszanin wybuchowych [6, 7])
- metody biologiczne (retencyjno-ewaporacyjne, kompostowanie)
- chemiczne i fotochemiczne (rozkład przy użyciu silnych kwasów lub zasad, redukcja wodorem, oddziaływanie promieniowaniem ultrafioletowym lub mikrofalowym, metody utleniania i ozonowania, metody stosujące tzw. reakcję Fentona, fotodegradacja).

W pracach [6, 7] zaproponowano utylizację pestycydów poprzez wykorzystanie ich jako paliwa w mieszaninach materiałów wybuchowych.

## Badania eksperymentalne

### Składy i przygotowanie mieszanin

Zbadano parametry detonacyjne mieszanin zawierających saletrę amonową, olej mineralny, pył aluminiowy i dwa pestycydy. Do badań wytypowano:

- pestycyd ciekły o nazwie handlowej PENDIGAN 330EC, będący mieszaniną pendimetaliny ( $C_{13}H_{19}N_3O_4$ ) i dimetylobenzenu ( $C_8H_{10}$ )
- pestycyd stały o nazwie handlowej EKONOM 72WP, stanowiący mieszaninę metalaktylu ( $C_{15}H_{21}NO_4$ ) i mankozebu –  $MnZn(C_4H_6N_2S_4)_2$ .

Mieszaniny wybuchowe przygotowano wg dwóch następujących schematów (ilości w procentach masowych):

- porowata granulowana saletra amonowa (94%), olej mineralny (od 6% do 0%), pestycyd ciekły (od 0% do 6% odpowiednio) – razem siedem mieszanin
- mielona saletra amonowa (SA), pył aluminiowy (Al), pestycyd stały (PS) w następujących proporcjach:

SA	94%	89%	84%	79%	74%
Al	6%	6%	6%	6%	6%
PS	0%	5%	10%	15%	20%

Analiza sitowa wykazała następujący skład granulometryczny mielonej saletry:

frakcja powyżej 2 mm	1,7%
frakcja pomiędzy 0,8 mm a 2,0 mm	98,0%
frakcja poniżej 0,8 mm	0,3%.

Przygotowanie mieszanin polegało na dokładnym wymieszaniu odpowiednich ilości składników.

### Pomiar prędkości detonacji mieszanin zawierających pestycyd ciekły

Przygotowane mieszaniny umieszczano w stalowych rurach o wymiarach: długość 250 mm, średnica wewnętrzna 43 mm i grubość ścianki 5 mm. Ładunki inicjowano pobudzaczami wybuchowymi wykonanymi z 14 g flegmatyzowanego heksogenu (HC-14); pobudzacz był inicjowany zapalnikiem górniczym. Pomiarów prędkości detonacji dokonywano na trzech bazach pomiarowych metodą czujników zwarciovych. Wyniki pomiarów podano w Tablicy I.

Tablica I

Prędkość detonacji mieszanin zawierających pestycyd ciekły

Nr mieszaniny	Saletra amonowa %	Olej %	PENDIGAN 330EC %	Prędkość detonacji m/s
0	94	6	0	2950
1	94	5	1	2910
2	94	4	2	3030
3	94	3	3	2950
4	94	2	4	3040
5	94	1	5	3010
6	94	0	6	3090

Łatwo zauważyć, że zastąpienie oleju pestycydem nie powodowało zmniejszenia się prędkości detonacji mieszaniny.

Autor do korespondencji:  
Dr inż. Waldemar WITKOWSKI, e-mail: witkowski@ipo.waw.pl

## Pomiar prędkości detonacji mieszanin zawierających pestycyd stały

Przygotowane jw. mieszaniny umieszczano w rurach wykonanych z PCV o wymiarach: długość 250 mm, średnica wewnętrzna 46 mm i grubość ścianki 4 mm. Środkiem inicjowania był zapalnik górniczy. Pomiarów prędkości detonacji dokonywano w sposób opisany wcześniej. Wyniki pomiarów podano w Tabelcy 2.

Tabela 2

Prędkość detonacji mieszanin zawierających pestycyd stały

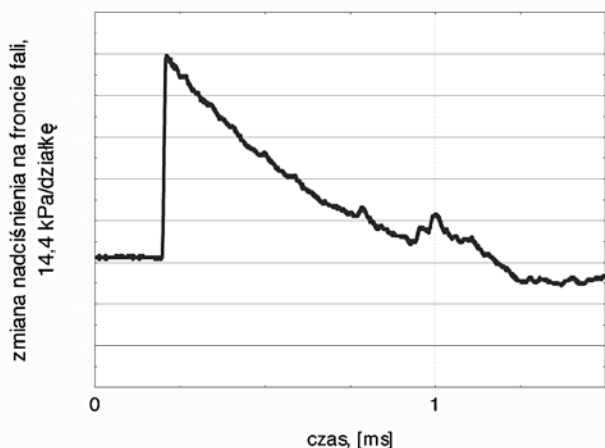
Nr mieszaniny	Saletra amonowa %	Pył aluminiowy %	EKONOM 72WP %	Prędkość detonacji m/s
0	94	6	0	2780
1	89	6	5	2950
2	84	6	10	2830
3	79	6	15	2800

Podobnie jak dla mieszanin z pestycydem ciekłym, dodatek pestycydu stałego nie powodował znaczących zmian prędkości detonacji mieszanin. Największe wartości prędkości detonacji otrzymano dla mieszanin zawierających 5% i 10% pestycydu stałego.

## Pomiar intensywności fali podmuchu, generowanej detonacją mieszanin zawierających pestycyd stały

Mieszaniny wybuchowe (mielona saletra amonowa, pył aluminiowy i pestycyd stały) w ilości 240 g, umieszczano w rurach wykonanych z PCV. Do inicjowania detonacji stosowano zapalnik górniczy. Ładunki i czujnik ciśnienia umieszczono 1,5 m nad gruntem. Odległość pomiędzy ładunkiem, a czujnikiem ciśnienia wynosiła również 1,5 m. W badaniu stosowano czujnik piezoelektryczny firmy PCB, wykonany w wersji „ołówkowej” [8].

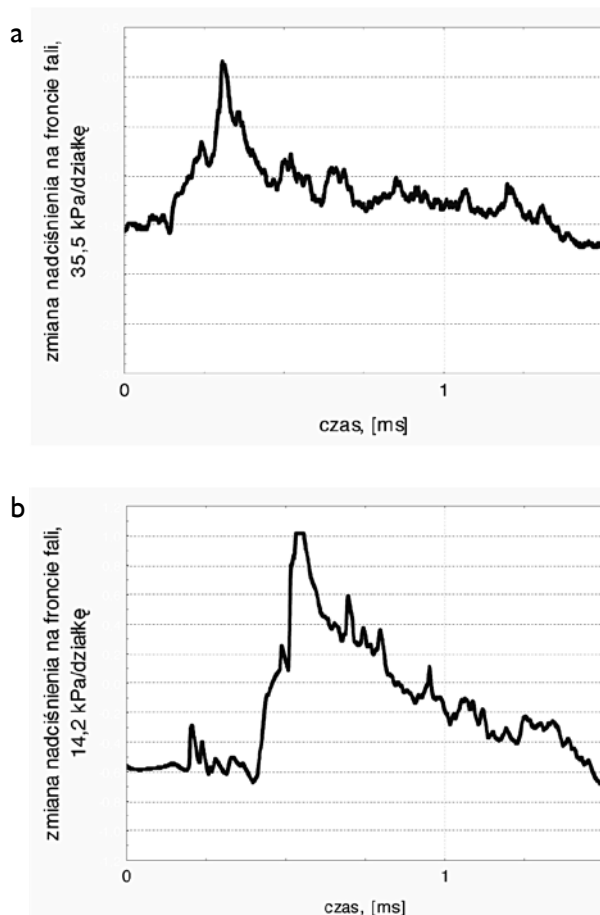
Dla sprawdzenia poprawności działania toru pomiarowego, najpierw przeprowadzono doświadczenie z użyciem 70 g prasowanego heksogenu, wykonanego w postaci wydłużonego ładunku – przebieg nadciśnienia w funkcji czasu jest przedstawiony na Rysunku 1. Na kolejnym (Rys. 2) pokazano przebiegi nadciśnień zarejestrowanych podczas detonacji mieszanin zawierających kolejno 10 i 20% pestycydu stałego.



Rys. 1. Profil fali podmuchu po detonacji heksogenu

Na wykresie nadciśnienia zarejestrowanym podczas detonacji heksogenu można zauważyć bardzo szybki wzrost ciśnienia do wartości maksymalnej, a następnie długi okres stabilnego spadku ciśnienia. Przebieg taki jest typowy dla silnych materiałów wybuchowych.

Dla obu mieszanin zawierających pestycyd stały zaobserwowano nietypowy i nieregularny kształt frontu fali podmuchu. Taki profil zmian nadciśnienia wskazuje na występowanie intensywnych reakcji chemicznych w otoczeniu detonującego ładunku. Zjawiska tego typu są obserwowane po detonacji mieszanin zawierających składniki, których całkowite utlenienie nie następuje w strefie reakcji chemicznej związanej z frontem fali detonacyjnej.



Rys. 2. Profile fali nadciśnienia dla mieszanin zawierających a) 10% pestycydu stałego i b) 20% pestycydu stałego

## Wnioski

- Składniki palne amonowosaletrzanych materiałów wybuchowych, takie jak aluminium lub olej mineralny, mogą być zastępowane utylizowanymi pestycydami.
- Mieszaniny zawierające pestycydy posiadają zdolność do detonacji w ładunkach o średnicy kilkudziesięciu milimetrów, a część z nich detonuje po zainicjowaniu standardowym zapalnikiem górniczym.
- Optymalizacja składów, odpowiednia średnica ładunku, sposób inicjowania lub obecność specyficznego składnika mogą przyspieszać rozkład pestycydu w strefie reakcji związanej z frontem detonacyjnym i zapobiegać procesom „dopalania się” w otoczeniu detonującego ładunku

## Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. M. Biziuka: *Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
2. Różański L.: *Vademecum pestycydów*. Wyd. Agra-Enviro Lab, Poznań 1997–1998.
3. Suchail S., Guez D., Belzunces L.P.: *Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in Apis mellifera*. Environ. Toxicol. Chem. **20**: 2482–2486, 2001.
4. Moncharmont F.D., Decourtye A., Hantier C.H. Pons O.: *Statistical analysis of honeybee survival after chronic exposure to insecticides*. Environ. Toxicol. Chem. **22**(12), 3088–3094, 2003.

5. Decourtye A., Metayer M., Pottiau H., Tisseur M., Odoux J.F., Pham-Delegue M.H.: *Impairment of olfactory learning performances in the honeybee after long-term ingestion of imidacloprid*, In *Hazards of Pesticides to Bees*. INRA, Paris 1999.
6. Biegańska J.: *Ocena możliwości zastosowania odpadowych środków ochrony roślin jako składników palnych w górniczych materiałach wybuchowych*. Politechnika Śląska 2003.
7. Biegańska J.: *Unieszkodliwianie odpadowych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania*. Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska. Politechnika Śląska 2003.
8. Witkowski W., Powła D., Orzechowski A., Maranda A.: *Influence of alcohol in nitrocellulose on the safety of its use in manufacture of paints and varnishes*. Conference Proceedings from the International Conference Stará Lesná 24-25.05.2012.

Prof. dr hab. inż. Andrzej MARANDA ukończył studia w roku 1971 Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Obecnie pracuje w Wojskowej Akademii Technicznej oraz w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, ochrona środowiska. Jest autorem i współautorem pięciu monografii, 20. patentów oraz ponad 500. publikacji zamieszczonych w czasopismach naukowych oraz prezentowanych na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.  
e-mail: amaranda@wat.edu.pl, tel. 22 683 75 41

Inż. Andrzej NASTAŁA ukończył studia I stopnia na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej - specjalność materiały wybuchowe i pirotechnika. Aktualnie kontynuuje studia II stopnia

Dr inż. Daniel BUCZKOWSKI jest absolwentem Wydziału Mechaniczno-Technologicznego Politechniki Warszawskiej (1983). Doktorat w Wojskowej Akademii Technicznej (2006). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego. Zainteresowania naukowe: badania właściwości wybuchowych materiałów i substancji o właściwościach wybuchowych, modyfikowanie właściwości wybuchowych saletry amonowej, przemysłowe materiały wybuchowe. Jest współautorem dwóch rozdziałów w monografii, autorem lub współautorem kilku artykułów w prasie naukowo-technicznej, licznych referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz autorem projektu normy i współautorem dwóch patentów.  
e-mail: buczkowski@ipo.waw.pl, tel. 22 811 12 31 wew. 301

\* Dr inż. Waldemar WITKOWSKI jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej (1996). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. Pracę zawodową i publikacje skupia na badaniach z zakresu oddziaływania fal uderzeniowych na otoczenie w aspekcie bezpieczeństwa.  
e-mail: witkowski@ipo.waw.pl, tel. 603 300 484

## Aktualności z firm

News from the Companies

### ZMIANY PERSONALNE

#### Zmiany w PETROLINVEST SA

Zarząd PETROLINVEST SA informuje, że pismem z dnia 3 grudnia 2013 r. Spółka została zawiadomiona o rezygnacji przez Pana Ryszarda Krauze z pełnienia funkcji Przewodniczącego i Członka Rady Nadzorczej PETROLINVEST SA, ze skutkiem na dzień złożenia oświadczenia. Rezygnacja została złożona z przyczyn osobistych.

Jednocześnie Prokom Investments SA z siedzibą w Gdyni złożył oświadczenie o wyznaczeniu z dniem 3 grudnia 2013 r. Pana Marcina Dukaczewskiego, dotychczasowego Wiceprzewodniczącego RN Spółki, na Przewodniczącego RN Spółki bieżącej kadencji oraz Pana Macieja Grelowskiego, Członka RN Spółki, na Wiceprzewodniczącego RN Spółki bieżącej kadencji. (kk)

(<http://www.petroinvest.pl>, 4.12.2013)

### RYNEK

#### Grupa Azoty i Pflaierer podpisali umowy

9 stycznia 2014 r. Grupa Azoty oraz Grupy Pflaierer Grajewo SA zawarły umowy o współpracy w zakresie dostaw mocznika stanowiącego jeden z podstawowych surowców do produkcji aminowych żywic klejowych wykorzystywanych w przemyśle przetwórstwa drewna. Umowy zawarte pomiędzy Grupą Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, Grupą Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA a kędzierzyńską spółką Silekol Sp. z o.o. należącą do Grupy Pflaierer Grajewo SA zostały zawarte na 5 lat i regulują warunki handlowe pomiędzy stronami do 2018 r. z możliwością przedłużenia tej współpracy. Łączna szacunkowa wartość zawartych umów wynosi 910 mln PLN, z czego blisko 700 mln PLN stanowi kontrakt kędzierzyńskich Spółek. Grupa Azoty oraz Grupy Pflaierer Grajewo SA to wieloletni partnerzy handlowi w zakresie przetwórstwa melaminy i mocznika. (em)

(Komunikat prasowy Grupy Azoty SA, 9 stycznia 2014 r.)

#### Selvita SA – Chiesi Farmaceutici SpA

Selvita SA, Polska innowacyjna firma biotechnologiczna z siedzibą w Krakowie, oferująca usługi badawczo-rozwojowe dla firm farmaceutycznych i biotechnologicznych, przedłużyła współpracę w obszarze usług syntezy chemicznej w zakresie odkrywania nowych leków z włoską firmą Chiesi Farmaceutici. Współpraca pomiędzy Chiesi a Selvitą rozpoczęła się w 2011 r. od pojedynczych zleceń w zakresie syntezy chemicznej. Po bardzo udanym zakończeniu kolejnych projektów, przekształciła się w regularną współpracę w latach 2012–2013. Projekty wykonywane przez Selvitę w ramach współpracy są skupione na takich obszarach terapeutycznych, jak choroby dróg oddechowych, choroby sercowo-naczyniowe czy medycyna specjalna. (kk)

(<http://biotechnologia.pl>, 10.01.2014)

#### Synthos SA łączy siły z Harwick Standard Distribution Corporation

Synthos SA, jeden z największych europejskich producentów kauczuku syntetycznego ogłosił strategiczny sojusz handlowy z Harwick Standard Distribution Corporation z siedzibą w Ohio, USA na dystrybucję kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) i kauczuku butadienowego (BR) Synthos na obszarze Stanów Zjednoczonych i Kanady. (kk)

(<http://synthosgroup.com>, 19.12.2013)

#### PROZAP – umowa o współpracy z PKCh

PROZAP Sp. z o.o. i Grupa Azoty Polskie Konsorcjum Chemiczne sp. z o.o. (PKCh) podpisały porozumienie o współpracy. Współdziałanie dwóch znaczących podmiotów Grupy Azoty umożliwi bardziej kompleksową realizację inwestycji w ramach grupy kapitałowej oraz poza nią, w kraju i za granicą. (kk)

(<http://www.prozap.com.pl>, 10.12.2013)

dokończenie na stronie 28