

Badanie parametrów detonacyjnych mieszanin nawozów azotowych z pyłem aluminiowym płatkowanym

Andrzej MARANDA, Ramona SITKIEWICZ – Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 1, 41-48

Wstęp

Saletra amonowa jest podstawowym składnikiem górniczych materiałów wybuchowych (MW). Dodanie do utleniacza, tzn. azotanu(V) amonu, materiałów palnych, np. pyłu węglowego, proszku aluminiowego, podnosi znacznie ciepło wybuchu otrzymanych mieszanin w porównaniu z czystym azotanem(V) amonu. Pozytywnym efektem dodania palnych materiałów do saletry amonowej jest poprawienie innych właściwości wybuchowych. Uzyskuje się wyższą zdolność do detonacji oraz zwiększone działanie kruszące i burzące [1 ÷ 7].

W wielu zamachach bombowych, jakie miały miejsce w Wielkiej Brytanii oraz Irlandii Północnej na przełomie lat 70. i 80. XX w. stosowano materiały wybuchowe zawierające saletrę amonową. W ostatnich latach przykładem najbardziej spektakularnych zamachów terrorystycznych z użyciem azotanu(V) amonu, był zamach w Oklahoma City, USA, 19 kwietnia 1995 r. oraz na wyspie Bali 12 października 2002 r. Zamachy prowadzone przez zorganizowane grupy terrorystyczne doprowadziły do wprowadzenia ostrzejszych wymagań dotyczących, jakości azotanu(V) amonu (obniżona zdolność do detonacji) i wdrożenie aktów prawnych mających na celu wprowadzenie ograniczeń w obrocie i stosowaniu nawozów sztucznych zawierających saletrę amonową, które są łatwo dostępne na rynku. Do handlu dopuszczone zostały jedynie nawozy sztuczne, które zawierają odpowiednio duże ilości dodatków obojętnych.

Rezultaty przeprowadzonych badań, które przedstawione zostaną w kolejnych punktach, pozwolą na ocenę możliwości zastosowania oraz skutków użycia nawozów sztucznych do przeprowadzenia zamachów bombowych, a więc zastosowania ich, jako prekursorów mieszanin wybuchowych.

Część doświadczalna

Oznaczanie zawartości azotanu(V) amonu w testowanych nawozach azotowych

Metoda formalinowa wykonywana zgodnie z normą PN-C-87054:2000 została wykorzystywana do oznaczania całkowitej zawartości azotu w badanych nawozach. Analiza polegała na dodaniu mianowanego roztworu formaldehydu (formaliny) do zubożonego roztworu próbki, a następnie przygotowaną próbkę poddawano miareczkowaniu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu, wobec wskaźnika mieszanego.

W saletraku całkowita zawartość azotu po uśrednieniu wyników wyniosła 27,1% dla salmagu z siarką 27,3%, salmagu z borem 27,5% a w saletrze amonowej 32,2%. Uzyskane wyniki eksperymentów pozwoliły obliczyć zawartość azotanu(V) amonu w analizowanych nawozach. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabelcy I.

Tabelca I

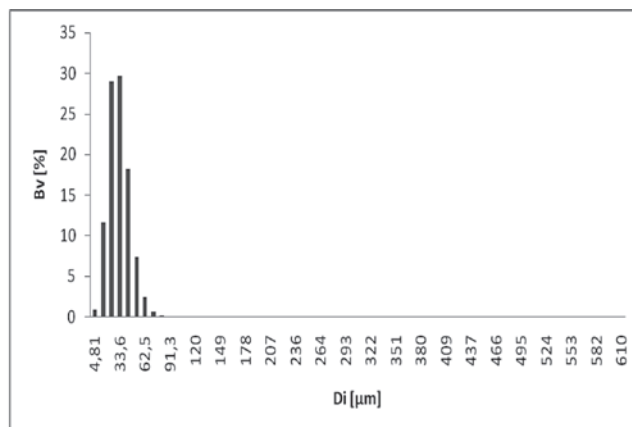
Zawartość azotanu(V) amonu w testowanych nawozach azotowych

Składnik	Nawóz azotowy			
	Saletrzak	Salmag z siarką	Salmag z borem	Saletra amonowa
Azotan(V) amonu, %	77,43	77,97	78,60	92,10

Zawartość azotanu(V) amonu w oznaczanych nawozach jest porównywalna z zakresem podanym przez wytwórcę – Kędzierzyńskie Zakłady Azotowe.

Stopień rozdrobnienia składników testowanych mieszanin i sposób przygotowania próbek

Do badań parametrów detonacyjnych stosowano dwuskładnikowe mieszaniny zawierające analizowane nawozy azotowe oraz pył aluminiowy płatkowany. O wyborze pyłu aluminiowego płatkowanego zadecydowała jego bardzo wysoka zdolność sensybilizowania azotanu(V) amonu. Próbki nawozów azotowych mechanicznie rozdrabniano i przesiewano przez sito o oczku 0,8 mm. Używany płatkowany pył aluminiowy wyprodukowany został w Benda-Lutz w Skawinie. Pył pokryty został 3% kwasem stearynowym. Zawartość glinu wyniosła 82,5%. Wykonano jego analizę granulometryczną z wykorzystaniem analizatora IPS-U. Wyniki badań ilustruje Rysunek 1.



Rys. 1. Wyniki analizy granulometrycznej pyłu aluminiowego płatkowanego

Zawartość pyłu aluminiowego w badanych próbkach zmieniała się w zakresie od 3% do 15%. Wybuchowe mieszaniny przygotowywano poprzez mechaniczną homogenizację składników.

Zdolność do detonacji mieszanin nawozów azotowych z pyłem aluminiowym płatkowanym

Wysokoenergetyczna przemiana w materiałach wybuchowych, może być inicjowana różnymi bodźcami termicznymi i mechanicznymi lub pod wpływem oddziaływania efektu detonacji innego materiału wybuchowego. Zdolność materiałów wybuchowych do detonacji można określić wyznaczając: średnicę krytyczną, intensywność inicjującej fali uderzeniowej, odległość przenoszenia detonacji czy wrażliwość na pobudzenie środkiem inicjującym.

Średnica krytyczna detonacji jest najmniejszą średnicą ładunku materiału wybuchowego, dla której jest możliwe rozprzestrzenienie się detonacji; wyznaczana jest metodą ładunków stożkowych lub teleskopowych. Średnica krytyczna detonacji związana jest z falą odciążenia,

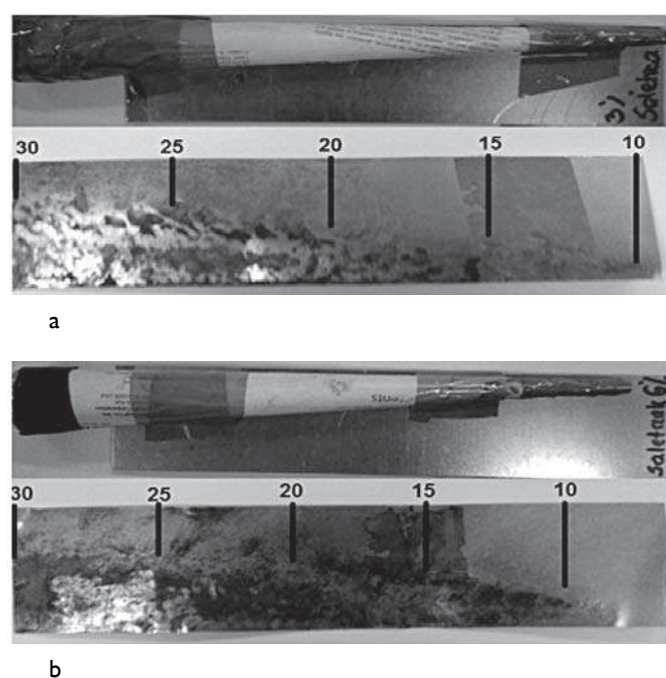
propagującej od warstwy zewnętrznej ładunku w strefę reakcji chemicznej fali detonacyjnej. W wyniku tego zjawiska następuje spadek ciśnienia detonacji, co wpływa na kinetykę reakcji chemicznej zmniejszając ilość wydzielonego ciepła. Powoduje to obniżenie parametrów fali detonacyjnej. Straty energii, wynikające ze spadku temperatury reagującego materiału wybuchowego, mogą być większe od energii wydzielanej podczas reakcji chemicznej, co może spowodować zanik procesu detonacji.

Średnicę krytyczną wyznaczono w niniejszej pracy metodą ładunku stożkowego, w przypadku którego uzyskuje się wartość mierzonego parametru minimalnie niższą niż w przypadku ładunku teleskopowego. Zbadane zostały mieszaniny pyłu aluminiowego z trzema nawozami: saletrakiem, salmagiem z siarką i saletrą amonową. Zawartość pyłu aluminiowego wynosiła 3% i 6%. Badane mieszaniny miały gęstości nasypowe. W pierwszej fazie badań zastosowano ładunki stożkowe o średnicy od 30 mm do 45 mm. Osłoną ładunku był papier. Po ułożeniu ładunku na metalowej płytce otrzymano po detonacji ślad pozwalający ocenić średnicę ładunku, przy której nastąpił zanik procesu wybuchowego. Przykładowe rezultaty testów ilustruje Rysunek 2.



Rys. 2. Płytki kontrolne po detonacji w stożku ściętym 30-45 mm mieszanin saletrzak/pył aluminiowy: a – 97/3, b – 94/6

Po stwierdzeniu, że w stożku ściętym 30-45 mm wszystkie testowane materiały wybuchowe zdetonowały do końca ładunku, wykonano kolejne serie badań w stożkach ściętych o średnicy od 5 mm do 30 mm. Przykładowe wyniki prób ilustruje Rysunek 3 a wszystkie rezultaty pomiarów zestawiono w Tabelcy 2.



Rys. 3. Płytki kontrolne przed (górną) i po (dolną) detonacji w stożku ściętym 5-30 mm mieszanin saletrzak/pył aluminiowy: a – 97/3, b – 94/6

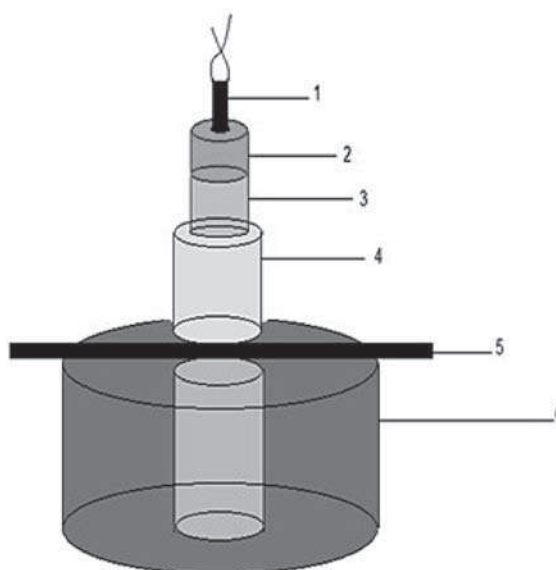
Tablica 2
Wyniki pomiarów średnicy krytycznej mieszanin nawozów azotowych z pyłem aluminiowym płatkowanym

Zawartość pyłu aluminiowego, %	Rodzaj nawozu azotowego	Gęstość MW, g/cm ³	Średnica krytyczna, mm
6	Salezrak	0,79	7
3		0,73	10
6	Salmag z siarką	0,86	7
3		0,81	10
6	Saletra amonowa	0,75	7
3		0,79	10

Jak wynika z wyników pomiarów, średnica krytyczna zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości pyłu Al w składzie mieszanin. Propagacja procesu detonacji dla mieszanin nawozów z 3% i 6% pyłu aluminiowego zachodziła dla średnicy 10 mm i 7 mm. Zdolność do detonacji aluminiowanych nawozów azotowych zbliżona jest do trotylu (11 mm) oraz kwasu pikrynowego (9 mm).

Wrażliwość na falę uderzeniową. Detonacja MW może zostać zainicjowana przez reakcję wybuchową innego ładunku. Czynniki, które powodują taki proces, są gorące produkty wybuchu i fala uderzeniowa.

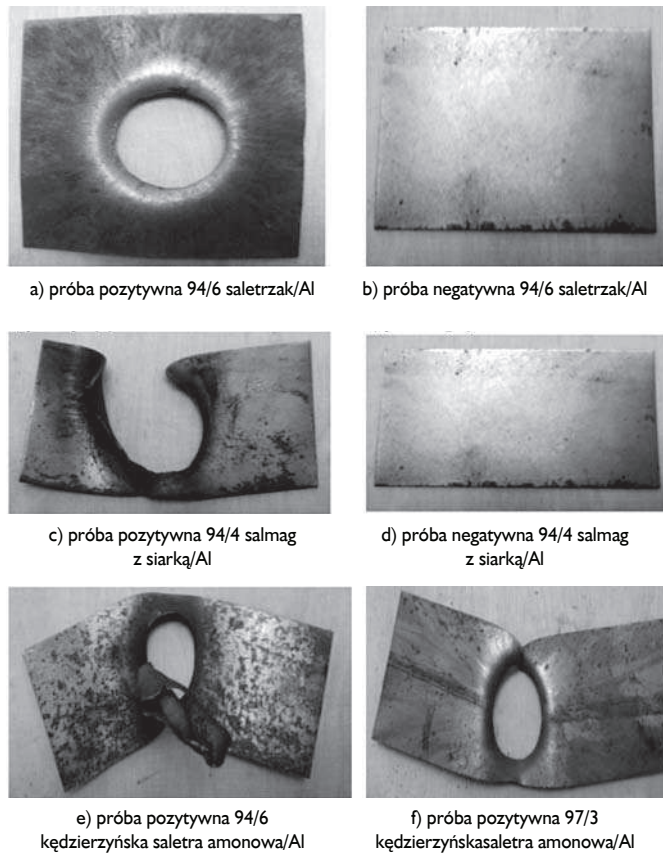
Zdolność do detonacji pod wpływem oddziaływań fali uderzeniowej badana jest w próbie szczelinowej zwanej *Gap Test*, jednej z najczęściej stosowanych metod badawczych. Polega ona na pobudzeniu ładunku badanego MW falą uderzeniową wygenerowaną w inertyjnej przeszkodzie, poprzez detonację ładunku wysokoenergetycznego MW heksogenu. Wynikiem jest grubość przeszkody, przy której nastąpi lub nie nastąpi detonacja. Występuje szereg układów do wykonania próby szczelinowej. Różnią się one rodzajem materiału, z którego wykonana jest przegroda (aluminium, PMMA, żywice, woda), średnicą poszczególnych elementów układu i rodzajem materiału wybuchowego generującego falę uderzeniową. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania metodą Trimborna (Rys. 4), w której jako przegrodę interną wykorzystuje się warstwę wody.



Rys. 4. Schemat układu do próby szczelinowej: 1 – zapalnik elektryczny, 2 – ładunek pobudzający, 3 – woda, 4 – badany materiał wybuchowy, 5 – stalowa płytka, 6 – tuleja stalowa

Wrażliwości na falę uderzeniową wykonano dla mieszanin trzech nawozów azotowych: saletrzak, salmag z siarką, saletra amonowa

z dodatkiem płatkowanego pyłu aluminiowego. Ładunkiem pobudzającym był heksogen flegmatyzowany o średnicy 50 mm i wysokości 50 mm w wprasowanym otworze na zapalnik. Przygotowane ładunki miały wymiary 28/50 mm. Między nimi umieszczono warstwę wody (przegroda inercyjna) o różnej grubości. Rezultaty testu zestawiono na Rysunku 4 oraz w Tabelcy 3.



Rys. 4. Wyniki prób szczelinowych

Tabela 3

Wynik prób szczelinowych

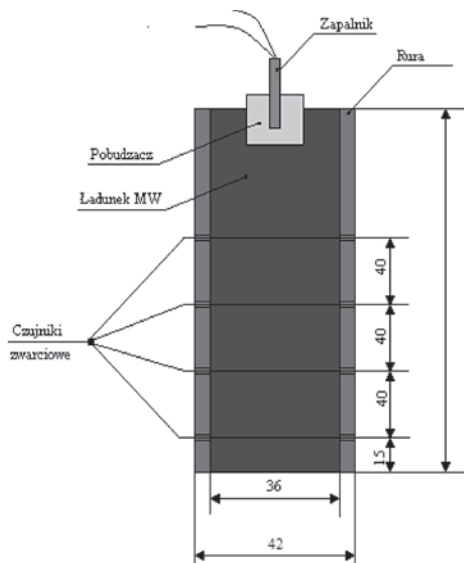
Mieszanka wybuchowa	Skład mieszaniny, %	Grubość przegrody inercyjnej, mm	
		detonacja	brak detonacji
Saetrzak/Al	94/6	34	35
Salmag z siarką/Al	94/6	37	38
Saetra amonowa/Al	94/6	34	35
	97/3	33	34

Z danych zestawionych w Tabelcy 3 wynika, że najwyższą wrażliwość na falę uderzeniową ma mieszanina salmagu z siarką o zawartości pyłu aluminiowego 6%, a najmniejszą – saetra amonowa o zawartości 3% pyłu aluminiowego. Z przeprowadzonego badania wynika, że im większa zawartość substancji palnej, tym testowane nawozy azotowe są bardziej wrażliwe na falę uderzeniową. Impuls fali uderzeniowej docierający do materiału badanego ma tym mniejszą amplitudę, im większa jest grubość warstwy wody.

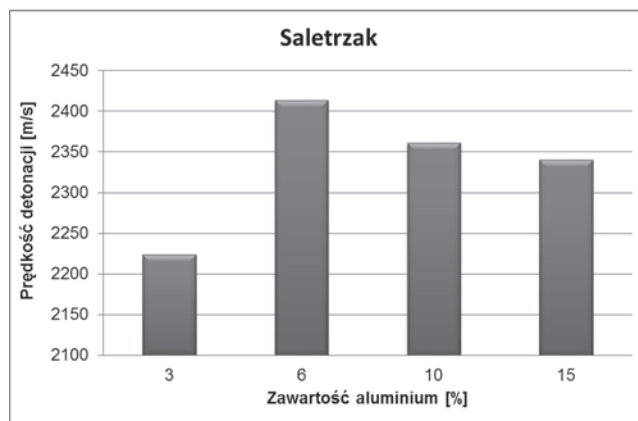
Wyznaczanie prędkości detonacji mieszanin wytypowanych nawozów azotowych z pyłem aluminiowym

Do pomiaru prędkości detonacji w pracy wykorzystano metodę czujników zwarciovych (elektrokontaktowych). Pomiar wykonano w rurach winidurowych o średnicy wewnętrznej 36 mm i grubości ścianki 3 mm. Ładunki inicjowano pobudzczeniem wykonanym z heksogenu flegmatyzowanego o masie 10 g. Na Rysunku 5 przedstawiono

schemat ładunku do pomiaru prędkości detonacji. Natomiast Rysunek 6 i 7 ilustrują zależność prędkości detonacji aluminiowanych mieszanin saetrzaka i Salmaga z siarką od zawartości pyłu aluminiowego.

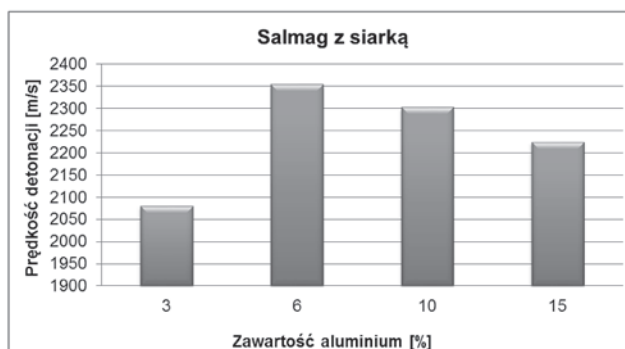


Rys. 5. Schemat układu do pomiaru prędkości detonacji



Rys. 6. Zależność prędkości detonacji mieszanin saetrzaka i pyłu aluminiowego od zawartości metalicznego dodatku

Z przedstawionych wyników pomiarów (Rys. 6) wynika, że największą prędkość detonacji – 2410 m/s otrzymano dla mieszaniny saetrzak-pył aluminiowy zawierającej 6% pyłu aluminiowego płatkowanego.



Rys. 7. Zależność prędkości detonacji mieszanin salmagu z siarką i pyłu aluminiowego od zawartości metalicznego dodatku

Również w przypadku mieszanin wybuchowych salmagu z siarką i pyłu aluminiowego, największą prędkość detonacji – 2350 m/s uzyskano dla kompozycji o zawartości pyłu aluminiowego 6%. Uzyskane zależności prędkości detonacji od zawartości pyłu aluminiowego mieszanin z różnymi rodzajami nawozów azotowych mają zbliżony charakter jakościowy.

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości zastosowania nawozów azotowych, jako prekursorów mieszanin wybuchowych. Eksperymenty wykonano stosując trzy nawozy azotowe: saletrzak, salmag z siarką oraz saletrę amonową. Testowane nawozy azotowe różniły się zawartością azotanu(V) amonu oraz rodzajów dodatków obojętnych, które powodują obniżenie właściwości wybuchowych. Przeprowadzone badania wykazały, że mieszaniny testowanych nawozów azotowych z pyłem aluminiowym (NA-Al) mają bardzo wysoką zdolność do detonacji. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Badane nawozy azotowe zawierają (78–92)% azotanu(V) amonu.
2. Średnica krytyczna mieszanin NA-Al w badanym zakresie zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości pyłu aluminiowego i mieści się w granicach 9–11 mm.
3. Układy NA-Al zawierające salmag z siarką są najbardziej z badanych próbek wrażliwe na oddziaływanie fali uderzeniowej.
4. Mieszaniny typu NA-Al mają najwyższe prędkość detonacji przy zawartości 6% pyłu aluminiowego.
5. Prędkość detonacji aluminiowanych mieszanin wybuchowych zawierających saletrzak lub salmag z siarką jest porównywalna z amonosaletrzanymi MW typu amonal lub saletrol.

Wymienione właściwości wskazują, że testowane mieszaniny nawozów azotowych z pyłem aluminiowym mogą być wykorzystane przez terrorystów do przygotowania improwizowanych ładunków wybuchowych. Ze względu na dostępność nawozów azotowych należy wprowadzić ścisłą reglamentację na możliwość zakupu pyłu aluminiowego, a szczególnie jego typów o wysokim stopniu rozdrobnienia.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 – 2012 jako projekt badawczy.

Literatura

1. Cook M.A.: *The science of high explosives*. Reinhold PC, New York 1959.
2. Maranda A.: *Research on the process of detonation of explosive mixtures of the oxidizer fuel type containing aluminium powder*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1990, **15**, 4.
3. Maranda A.: *Badanie parametrów detonacyjnych amonowoaletrzaných materiałów wybuchowych zawierających pył aluminiowy i organiczne paliwa*. Biuletyn WAT 1991, **40**, 1.
4. Zygmunt B.: *Detonation parameters of mixtures containing ammonium nitrate and aluminium*. Central European Journal of Energetic Materials 2009, **6**, 1.
5. Zygmunt B., Maranda A., Buczkowski D.: *Materiały wybuchowe trzeciej generacji*. Wyd. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2007.
6. Maranda A.: *Przemysłowe materiały wybuchowe*. Wyd. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2010.
7. Cudziło S., Maranda A., Nowaczewski J., Trębiński R., Trzciński W.A.: *Wojсковe materiały wybuchowe*. Wyd. Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000.

Prof. dr hab. inż. Andrzej MARANDA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (1971). Obecnie pracuje w Wojskowej Akademii Technicznej i Instytucie Przemysłu Organicznego. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, ochrona środowiska. Jest autorem i współautorem pięciu monografii, dwudziestu patentów, ponad pięćset artykułów, referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr inż. Ramona SITKIEWICZ jest absolwentką Wydziału Chemii i Nowych Technologii Wojskowej Akademii Technicznej (2010). Specjalność – materiały wybuchowe i pirotechnika.

Drugi zjazd

Ekologicznej Akademii Umiejętności BASF Polska, Myślenice

Tematem przewodnim drugiego zjazdu Ekologicznej Akademii Umiejętności (EAU) w zakładach BASF Polska w Myślenicach była gospodarka wodno-ściekowa. W szkolnych ławkach ponownie zasiadło 16 pedagogów z Myślenic i okolic (Krzyszkwice, Borzęta, Trzemeśnia, Głogoczów). To nauczyciele gimnazjalni i ze szkół podstawowych, uczący przede wszystkim przyrody, biologii oraz chemii. W trakcie 5. spotkań organizowanych w Myślenicach przez BASF Polska – jednego z realizatorów Programu „Odpowiedzialność i Troska”® – zapoznają się oni z problematyką współczesnej ochrony środowiska. Podczas drugiego zjazdu słuchacze zajmowali się między innymi sposobami zapobiegania zanieczyszczeniom wód, jak również monitoringiem jakości wód powierzchniowych. Ponadto wszyscy uczestnicy dostali zestawy do eksperymentowania, za pomocą których mogą z uczniami przeprowadzić proste eksperymenty na temat zanieczyszczeń wody. Jak z nich korzystać, pokazywali specjaliści BASF. Ekologiczna Akademia Umiejętności realizowana jest przez firmy partnerskie programu „Odpowiedzialność i Troska” (Responsible Care), który ma wymiar publiczny na skalę międzynarodową. Realizujące go firmy zobowiązane są do działań, mających na celu minimalizację oddziaływania na środowisko, poprawę bezpieczeństwa funkcjonowania instalacji oraz warunków pracy. Swoje działania realizują na płaszczyźnie stałego dialogu i aktywnego kontaktu z klientami, dostawcami oraz ze społecznością lokalną. BASF Polska już po raz drugi jest organizatorem Ekologicznej Akademii Umiejętności. W 2010 roku zajęcia realizowane były w zakładach BASF w Śremie k/Poznania. Tegoroczna Akademia trwa od listopada 2011 r. do maja 2012 r.

(<http://www.basf.pl,12.12.2011>)