

Badanie parametrów detonacyjnych mieszanin o gęstości nasypowej nitroguanidyny i pyłu aluminiowego

Andrzej MARANDA, Krzysztof SZĄLKOWSKI, Józef PASZULA – Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa; Andrzej ORZECZOWSKI, Dorota POWAŁA – Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 1, 50-57

Wprowadzenie

Nitroguanidyna (NQ) po raz pierwszy została otrzymana w 1877 r. przez Jousselfina, a jej właściwości, jako pierwszy zbadał i opisał Vielle w 1901 r. Podczas I wojny światowej, mieszanina nitroguanidyny z nitrocelulozą była używana, jako proch bezbłyskowy. Jednakże występowały problemy ze stabilnością takiej kompozycji, ponieważ nitroguanidyna reagowała z nitrocelulozą, co rozwiązała w 1937 r. firma Dynamit AG, opracowując kompozycję „Gudol Pulver”. W tym okresie używana była jako materiał kruszący w mieszaninie z azotanem(V) amonu do napełniania pocisków moździerzowych. Po II wojnie światowej nitroguanidynę używano do produkcji trójbazowych prochów.

Innym wykorzystaniem nitroguanidyny są stałe paliwa rakietowe, a zwłaszcza paliwa przeznaczone do tzw. silników marszowych, w których powinno zachodzić równomierne, stabilne spalanie. W USA trwają obecnie prace nad opracowaniem instalacji do produkcji ciągłej, sferycznej i sześcienniej nitroguanidyny, w celu jej zastosowania jako składnika mało wrażliwych mieszanin wybuchowych o wysokich parametrach detonacyjnych.

Potencjalnie może również znaleźć zastosowanie w termobarycznych mieszaninach wybuchowych, w których jednym ze składników jest pył aluminiowy. Dlatego celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku pyłu aluminiowego na wybrane parametry detonacyjne nitroguanidyny.

Część eksperymentalna

Otrzymywanie i rekrytalizacja nitroguanidyny

Nitroguanidynę otrzymano przez dehydratację w stężonym kwasie siarkowym(VI) w temperaturze 35–40°C według metody przedstawionej w [1]. Podczas syntezy i rekrytalizacji nitroguanidyny w wodzie formowane są kryształy w postaci długich igieł, charakteryzujących się niską gęstością nasypową. Wpływa to negatywnie na jej właściwości użytkowe. Dlatego przeprowadzono jej rekrytalizację stosując różne rozpuszczalniki. Z występujących odmian krystalograficznych α i β , w literaturze wymieniane są cztery formy krystaliczne nitroguanidyny [2]:

- LBDNQ (Low Bulk Density Nitroguanidine)
- CNQ (Cubical Nitroguanidine)
- HBDNQ (High Bulk Density Nitroguanidine)
- SNQ (Spherical Nitroguanidine).

Można je uzyskać stosując różne rozpuszczalniki oraz zróżnicowane parametry procesu rekrytalizacji [3]. W ramach przeprowadzonych eksperymentów, jako rozpuszczalniki zastosowano dimetylosulfotlenek, N,N- dimetyloformamid i 1-metylo-2-pirolidon. W dwóch przypadkach wykorzystano również metodę zarodkowania procesu krystalizacji.

Krytalizacja NQ z DMSO

Mieszaninę nitroguanidyny i dimetylosulfotlenku w stosunku masowym 1:2 ogrzewano do temperatury 90°C z jednoczesnym intensywnym mieszaniem (ok. 1000 obr/min). Po osiągnięciu 90°C rozpo-

częto chłodzenie mieszaniny do temperatury pokojowej z szybkością ok. 5°C/min. Mieszanie wraz z chłodzeniem prowadzono przez 1,5 h, a po upływie tego czasu mieszaninę wstawiono do lodówki (~5°C) i pozostawiono tam na 24 h. Wytrącone kryształy odsączano, przemyto acetonem i pozostawiono do wysuszenia. Kształt polikryształów przedstawiono na Rysunku 1a.

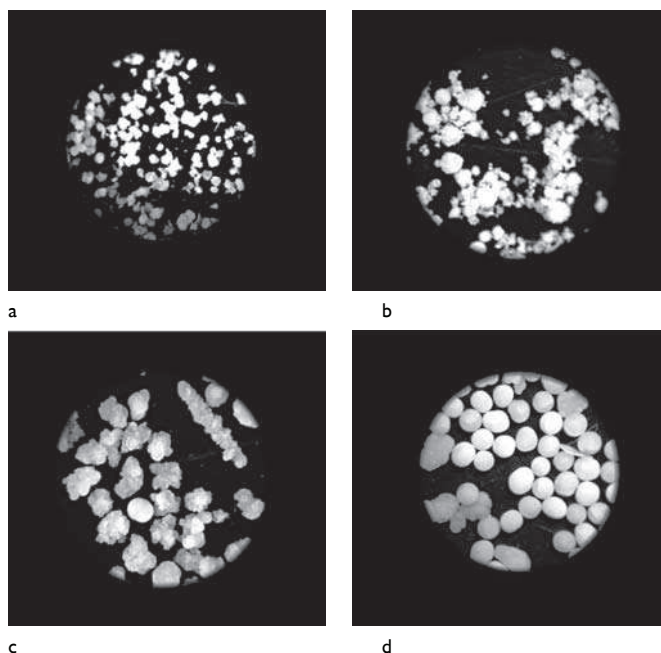
Krytalizacja NQ z N, N-dimetyloformamid

Próba 1

Mieszaninę nitroguanidyny i DMF w stosunku masowym 1:4 ogrzano do temperatury 85°C z jednoczesnym intensywnym mieszaniem (ok. 1000 obr/min). Po osiągnięciu powyższej temperatury rozpoczęto chłodzenie z szybkością ok. 20°C/min. do ok. 5°C. Mieszanie w temperaturze 5°C prowadzono przez 2 h, a po upływie tego czasu wytrącone kryształy odsączono, przemyto acetonem i pozostawiono do wysuszenia. Uzyskane kryształy przedstawiono na Rysunku 1b.

Próba 2

Krytalizacja z DMF z wydłużonym czasem wytrącania kryształów przebiegała następująco. Nie zmieniając stosunku składników w stosunku do próby 1, mieszaninę ogrzano do temperatury 85°C, mieszając z taką samą szybkością jak poprzednio. Po osiągnięciu temperatury 85°C rozpoczęto chłodzenie zmieniając tym razem jego szybkość do 5°C/min. Po rozpoczęciu chłodzenia wrzucono do mieszalnika sferyczne zarodki kryształów NQ uzyskane z NMP. Mieszaninę schłodzono do ok. 20°C i pozostawiono w lodówce (ok. 5°C) na 24 h. Po upływie tego czasu wytrącone kryształy odsączono, przemyto acetonem i pozostawiono do wysuszenia (Rys. 1c).



Rys. 1. Ziarna nitroguanidyny po rekrytalizacji: a – DMSO, b – DMF, c – DMF z zarodkami, d – NMP z zarodkami

Krystalizacja z 1-metylo-2-pirolidonu

Nitroguanidynę i 1-metylo-2-pirolidon w stosunku masowym 1:3,5 ogrzano do 85°C z jednoczesnym intensywnym mieszaniem (ok. 1000 obr/min). Po osiągnięciu temperatury 85°C do mieszaniny wlewo aceton, a po dodaniu jego całej ilości mieszanie prowadzono jeszcze przez 5 min. Stosunek masowy nitroguanidyny do acetonu wyniósł 1:17. Po rozpoczęciu chłodzenia wrzucono do mieszalnika sferyczne zarodki kryształów NQ. Wytrącone kryształy odsączano, przemyto acetonem i pozostawiono do wysuszenia (Rys. 1d).

Następnie wykonano pomiary gęstości nasypowej i nasypowej otrzymanych ziaren nitroguanidyny i dla porównania nitroguanidyny krystalizowanej z wody. Wyniki prób przedstawiono w Tablicy 1.

Tablica 1

Gęstości ziaren nitroguanidyny

Rozpuszczalnik	Gęstość nasypowa, g/cm ³	Gęstość nasypowa po utrząsaniu, g/cm ³
Woda	0,40	0,48
DMSO	0,41	0,52
DMF	0,54	0,62
DMF z zarodkami	0,59	0,67
NMP z zarodkami	0,94	0,96

Przygotowanie próbek mieszanin nitroguanidyny z pyłem aluminiowym

Do badań wykorzystywany był pył aluminiowy produkcji Benda-Lutz Skawina Spółka z.o.o i oznaczony numerem fabrycznym 7313. Parametry pyłu aluminiowego podane przez producenta zestawiono w Tablicy 2.

Tablica 2

Parametry pyłu aluminiowego podane przez producenta

Parametr	Wartość
Czystość glinu stosowanego do produkcji pyłu aluminiowego	Min. 97%
Gęstość nasypowa	0,2 kg/dm ³
Średnia wielkość cząstek	65 μm
Powierzchnia krycia	5000 cm ² /g
Zawartość czystego glinu w pyłe	93%
Ilość pyłu zatrzymana na sicie 125 μm	Maks. 1%

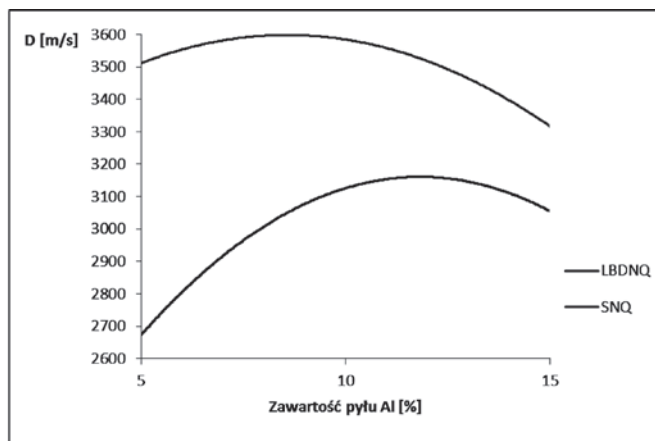
Podczas eksperymentów testowano trzy składy zawierające pył aluminiowy w ilości 5%, 10% i 15% i nitroguanidynę sferyczną krystalizowaną z DMF (Rys. 1c – SNQ). Pomiary prędkości detonacji zrealizowano również dla mieszanin pyłu aluminiowego o takiej samej zawartości z iglastą formą nitroguanidyny LBDNQ krystalizowaną z wody. Wykonanie próbek polegało na wymieszaniu składników aż do uzyskania wizualnie stwierdzonej jednorodności otrzymanej kompozycji. Składy i gęstości otrzymanych mieszanin przedstawiono w Tablicy 3.

Składy i gęstości nasypowe mieszanin NG-Al

Numer mieszaniny	Gęstość nasypowa, g/cm ³	Zawartość nitroguanidyny, % _{rodzaj}	Zawartość pyłu aluminiowego, %
1.	0,69	95 _{LBDNQ}	5
2.	0,67	90 _{LBDNQ}	10
3.	0,66	85 _{LBDNQ}	15
4.	0,83	95 _{SNQ}	5
5.	0,82	90 _{SNQ}	10
6.	0,79	85 _{SNQ}	15

Pomiary parametrów detonacyjnych

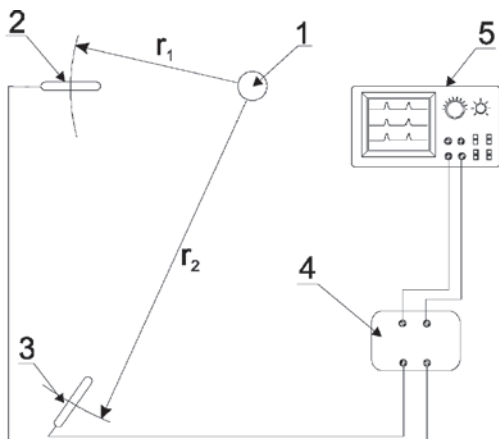
Pomiary prędkości detonacji zostały przeprowadzone metodą czujników zwarciovych na podstawie. W czujnikach zwarciovych zamknięcie lub przerwanie obwodu elektrycznego spowodowane jest mechanicznym oddziaływaniem ciśnienia fali detonacyjnej. Eksperymenty prowadzono w rurkach z PVC o wymiarach: długość 120 mm, średnica wewnętrzna 34 mm, grubość ścianki 1 mm. Długość baz pomiarowych wynosiła 30 mm, a rozpędowej 50 mm. Na tej odległości parametry fali detonacyjnej powinny się ustabilizować, ponieważ do zainicjowania materiału wybuchowego stosowano pobudzacze wykonane z heksogenu flegmatyzowanego (10% cerezyny) o masie 10 g. Wyniki eksperymentów ilustruje Rysunek 2.



Rys. 2. Zależność prędkości detonacji nitroguanidyny od zawartości pyłu aluminiowego

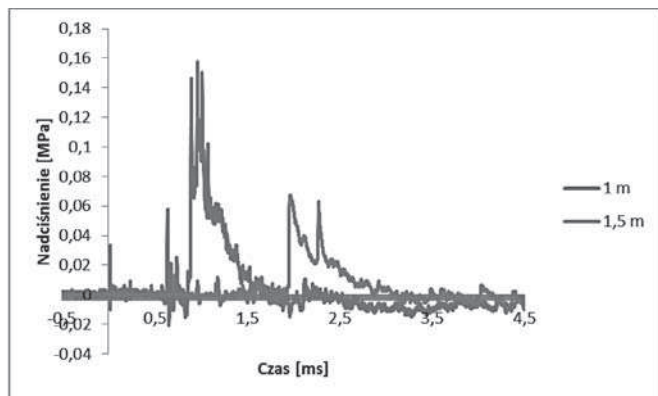
Znacznie wyższe wartości prędkości detonacji uzyskano dla mieszanin NQ-Al, zawierających ziarna nitroguanidyny o izometrycznych kształtach. Związane jest to z wyższą gęstością w porównaniu z mieszaninami zawierającymi ziarna nitroguanidyny typu LBDNQ. Otrzymane zależności $D=f(Al)$ miały charakter jakościowy podobny do analogicznych zależności wyznaczonych dla mieszanin azotanu(V) amonu i azotanu(V) guanidyny [4].

Pomiar nadciśnienia powietrznej fali podmuchowej wykonano stosując układ pomiarowy (Rys. 3) ładunek badanego materiału wybuchowego był zawieszony w powietrzu na wysokości czujników, w odległości 1 m od pierwszego czujnika i 1,5 m od drugiego. Do badań zastosowano piezoelektryczne czujniki ciśnienia typu I37A.



Rys. 3. Schemat układu badawczego parametrów fali uderzeniowej w powietrzu: 1 – ładunek badanego MW; 2, 3 – czujniki ciśnienia; 4 – wzmacniacz ładunku; 5 – oscyloskop cyfrowy; r_1 , r_2 – odległości pomiędzy ładunkiem MW a czujnikami ciśnienia

Pomiary ciśnienia wykonywane były z zastosowaniem ładunków o masie 72 g i umieszczonych w rurkach PCV o średnicy wewnętrznej 34 mm. Pomiar rejestrowany był przez sygnał napięciowy jednego z czujników, który startował w momencie dojścia fali uderzeniowej do powierzchni roboczej czujnika. Dalej sygnał transmitowano złączem RS do oscyloskopu podłączonego do komputera, gdzie zapisywano rezultaty w postaci plików tekstowych. Otrzymane wyniki poddano obróbce matematycznej w arkuszu kalkulacyjnym Excel, w celu uzyskania zbioru punktów funkcji $\Delta p = f(t)$. Badania wykonano dla mieszanin pyłu aluminiowego z guanidyną typu SNQ oraz LBDNQ. Przykładowy oscylogram przebiegu zmian nadciśnienia w czasie ilustruje Rysunek 4, a wyniki pomiarów zestawiono w Tabelcy 4, gdzie umieszczono również obliczone impulsy z fazy dodatniej nadciśnienia.



Rys. 4. Zależność nadciśnienia od czasu dla próbki SNQ/Al 85/15

Tabelca 4

Wyniki pomiarów i obliczeń intensywności powietrznej fali podmuchowej generowanej w wyniku detonacji mieszanin nitroguanidyny i pyłu aluminiowego

Skład, % NG/Al	Gęstość nasypowa, g/cm ³	Nadciśnienie, kPa		Impuls, Pa·s	
		Odległość, m			
		1,0	1,5	1,0	1,5
SNQ 90/10	0,82	122	66	22	17
SNQ 85/15	0,83	143	93	31	18
LBDNQ 95/5	0,69	105	52	24	18
LBDNQ 85/15	0,66	120	62	29	22

Z danych pomiarowych zestawionych w Tabelcy 4 wynika, że wyższe wartości zmierzonego nadciśnienia oraz obliczonego impulsu uzyskuje się w przypadku mieszanin zawierających nitroguanidynę typu SNQ i większej zawartości pyłu aluminiowego.

Podsumowanie

Od czasu opracowania przez R. Escalasa i G. Rotha mieszanin wybuchowych zawierających pył aluminiowy, opublikowano wiele prac dotyczących procesu ich detonacji, np. [4 ÷ 13]. Wynika z nich między innymi, że pył aluminiowy dodawany jest do materiałów wybuchowych w dwóch podstawowych celach. Pierwszym jest zwiększenie ciepła wybuchu, a drugim uwrażliwienie w niektórych przypadkach danej kompozycji. Dotyczy to mieszanin pyłu aluminiowego z substancjami, które charakteryzują się słabo zaznaczonymi właściwościami wybuchowymi – np. azotan(V) amonu czy azotan(V) guanidyny. Należą one do grupy tzw. materiałów wybuchowych nieidealnych. Dodatek pyłu aluminiowego do azotanu(V) amonu lub azotanu(V) guanidyny powoduje, że zależność prędkości detonacji od zawartości metalicznego komponenta ma maksimum, którego usytuowanie jest uzależnione między innymi od stopnia składników wybuchowej mieszaniny. Natomiast w przypadku aluminiowanych mieszanin zawierających wysokoenergetyczne indywidualne materiały wybuchowe (np. heksogen, trotyl), wraz ze wzrostem zawartości pyłu aluminiowego następuje spadek prędkości detonacji. Dotyczy to również emulsyjnych materiałów wybuchowych [14].

Nitroguanidyna jest zaliczana do grupy materiałów wybuchowych indywidualnych. Dlatego uzyskanie maksimum na zależności $D=f(\%Al)$ jest w jej przypadku nietypowe, świadczy, że w warunkach eksperymentów nitroguanidyna zachowuje się jak MW nieidealny. Uzyskane maksimum może być związane z jej niską zdolnością do detonacji – wysoka średnica krytyczna. Maksimum uzyskano dla mieszanin o gęstości nasypowej i dlatego kolejny cykl badań należy wykonać dla ładunków o wyższych gęstościach.

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

Literatura

- Cetner W.P.: *Preparatyka materiałów wybuchowych i produktów pośrednich*. Wyd. WAT, Warszawa 1986.
- Sumrall S.T. Rector C.M., Graham W.H.: *Improvements in the processing and performance of various crystalline forms of nitroguanidine*. <http://doc-00-94-docviewer.googleusercontent.com/viewer/securedownload>.
- Powała D., Orzechowski A., Maranda A.: *Małowrażliwe materiały wybuchowe. Nitroguanidyna*. Przemysł Chemiczny 2005, **84**, 8.
- 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.
- Stromose E., Eriksen S.: *Performance of high explosives in underwater application. Part 2: Alumised explosives*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1990, **15**, 2.
- Cook M.A.: *The science of high explosives*. Reinhold PC, New York 1959.
- Cook M.A., Filler A.S., Keyes R.T., Partridge W.S., Ursenbach W.A.: *Aluminized explosives*. Journal of Physical Chemistry, 1957, **61**, 2.
- Gogulya M.F., Makhov M.N., Dolgoborodov A.Yu., Brazhnikov M.A., Arkhipov V.I., Shchetinin V.G.: *Mechanical sensitivity and detonation parameters of aluminized explosives*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2004, **40**, 4.
- Maranda A.: *Wpływ reaktywności glinu na parametry detonacyjne mieszanin wybuchowych zawierających pył aluminiowy (MW-Al)*. Wiadomości Chemiczne 2001, **55**, 3-4.
- Apin A.Ya., Lebedev Yu.A., Khfedova O.I.: *Reaktsi azota pri vzryve*. Zhurnal Prikladnoy Khimii 1958, **32**, 4.
- Maranda A., Włodarczyk E.: *Analiza właściwości wybuchowych i procesu detonacji mieszanin zawierających pył aluminiowy*. Biuletyn WAT, 1992, **41**, 1-2.

12. Smith K-T.: *Pressable thermobaric explosives. Aluminium containing composition based on HMX and RDX*. Proc. 36th International ICT-Conference & 32nd International Pyrotechnic Seminar. Karlsruhe, June 28 – July 01. 2005.
13. Gogulia M.F., Makhov M.N., Dolgoborodov A.Yu., Brazhnikov M.A., Arkhinov V.I., Shchetinin A.G.: *Mekhanicheskaya chustvitel'nost' i parametry detonatsii aluminizirovannykh vzrychatykh veshchestv*. Fizika Goreniya i Vzryva, 2004, **40**, 4.
14. Maranda A.: *Emulyjne materiały wybuchowe*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2008.

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, technologia i zastosowanie materiałów wybuchowych, ochrona środowiska. Jest autorem i współautorem pięciu monografii, dwudziestu patentów, ponad pięciuset artykułów, referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Inż. Krzysztof SZALKOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii i Nowych Technologii Wojskowej Akademii Technicznej (2010). Specjalność – materiały wybuchowe i pirotechnika.

Dr inż. Józef Michał PASZULA jest absolwentem Wydziału Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej (1989). Doktorat na Wydziale Uzbrojenia i Lotnictwa Wojskowej Akademii Technicznej (2000). Zainteresowania naukowe: fizyka wybuchu, oddziaływanie fal uderzeniowych na ośrodek zewnętrzny. Jest autorem lub współautorem około 100 artykułów w prasie naukowo-technicznej i około 150 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Andrzej ORZECZOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (1993). Doktorat w Głównym Instytucie Górnictwa (2005). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego pełniąc funkcję Kierownika Zakładu Materiałów Wysokoenergetycznych. Zainteresowania naukowe: technologia i badania materiałów wybuchowych. Jest współautorem 46 publikacji, 24 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Dorota POWAŁA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2001). Doktorat w Głównym Instytucie Górnictwa (2010). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych. Zainteresowania naukowe: technologia i badania materiałów wybuchowych. Jest współautorem 41 publikacji, 19 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa Chromatografia Jonowa 2012

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu oraz Śląska Wyższa Szkoła Zarządzania im. Gen. J. Ziętka w Katowicach we współpracy z firmą Metrohm Polska organizują VIII Międzynarodową Konferencję Naukową – Chromatografia Jonowa '2012, która odbędzie się w Śląskiej Wyższej Szkole Zarządzania im. gen. J. Ziętka Katowicach w dniach 25-26 kwietnia 2012 r.

W ramach Konferencji zostaną wygłoszone referaty i komunikaty dotyczące podstaw teoretycznych chromatografii jonowej oraz metod pokrewnych i ich praktycznych zastosowań w analizie próbek ciekłych, stałych i gazowych. W trakcie Konferencji odbędzie się sesja posterowa oraz wystawa sprzętu i akcesoriów do chromatografii jonowej. Konferencja jest adresowana do wszystkich obecnych i przyszłych użytkowników chromatografów jonowych, w szczególności do pracowników jednostek naukowo-badawczych, uczelni wyższych, stacji uzdatnia wód, jednostek monitorujących stan środowiska. Wzorem lat ubiegłych przewidujemy wydanie przed konferencją monografii „Chromatografia Jonowa '2012”. Biorąc pod uwagę niewielką liczbę polskojęzycznych publikacji z tego zakresu – stanowią one ważne źródło informacji dla wszystkich zajmujących się zastosowaniami chromatografii jonowej. Bezpłatne egzemplarze tych monografii będą dostępne podczas konferencji.

Udział w konferencji jest bezpłatny. Organizatorzy zapewniają materiały konferencyjne, w tym monografię z pracami nadesłanymi przez Autorów oraz catering w przerwach pierwszego i drugiego dnia konferencji.

Ze względu na krótki cykl wydawniczy, Autorzy proszeni są o nadsyłanie prac z zakresu chromatografii jonowej i technik pokrewnych na adres michalski@ipis.zabrze.pl (w języku polskim lub angielskim) w nieprzekraczalnym terminie **do 15 lutego 2012**.

Komunikat ze szczegółowym programem konferencji zostanie rozesłany i zamieszczony na stronach www.ipis.zabrze.pl, www.swsz.katowice.pl oraz www.metrohm.pl do 5 kwietnia 2012 r.

Kontakt:

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze
tel. (032) 2716481 wew.218, fax. (032) 2717470

E-mail: michalski@ipis.zabrze.pl

(<http://www.ipis.zabrze.pl/>)