

st. kpt. dr inż. Janusz Adam Wrzeński

Komenda Wojewódzka PSP we Wrocławiu

Wytyczne realizacji audytu instalacji przemysłowej na przykładzie wytwarzania emulsji azotanu(V) amonu

Abstrakt

Celem artykułu jest przedstawienie ogólnych wytycznych realizacji audytu instalacji przemysłowej, zagrożonej procesami egzotermicznymi i determinującymi samonagrzewanie, akumulację ciepła, samoprzyspieszający się proces rozkładu termicznego i w konsekwencji wybuch cieplny, na przykładzie wytwarzania emulsji azotanu(V) amonu – emulsyjnych materiałów wybuchowych (EMW). Podstawą oceny ryzyka wybuchu cieplnego są badania kalorymetryczne stabilności termicznej metodami dynamicznymi i izotermicznymi. Na podstawie badań kalorymetrycznych wyznacza się parametry kinetyczne i cieplne procesu rozkładu termicznego. Po uzyskaniu parametrów kinetycznych wyznacza się parametry krytyczne stosując postulat Frank-Kamenetski'ego. Uzyskane wielkości kinetyczne i krytyczne, stosowane są podczas realizacji audytu instalacji przemysłowej, rozruchu, modyfikacji, realizacji procesu, zatrzymania oraz sytuacji katastroficznych – dla potrzeb opiniowania sądowego.

Słowa kluczowe: azotan(V) amonu, matryca, emulsyjne materiały wybuchowe, samonagrzewanie, wybuch cieplny, kalorymetria, analiza procesów technologicznych, audyt techniczny

Guidelines for Auditing of an Industrial (chemical) Installation on the Example of Ammonium Nitrate(V) Emulsion Production

Abstract

The aim of the article is to present general guidelines for the audit of an chemical installations threatened by exothermic reaction and determining self-heating, heat accumulation, self-accelerating thermal decomposition and, as a consequence, thermal explosion. Problems are discussed on the example of explosive emulsion of ammonium nitrate(V). The paper presents the basics of technology of production of ammonium nitrate(V) emulsion. In the next

step the risk of a thermal explosion was estimated by the calorimetry research of thermal stability using dynamic and isothermal methods. On the basis of the calorimetry research, the kinetic and thermal parameters of the thermal decomposition process were determined. After determining the kinetic parameters, critical parameters were calculated using the Frank-Kamenetsky postulate. For the forensic opinion, the obtained kinetic and critical values are used, in the audit of the chemical installation during its start-up, modification, chemical process implementation, stopping and after emergency accident.

Keywords: ammonium nitrate(V), matrix, emulsion explosives, self-heating, thermal explosion, calorimetry, analysis of technological processes, technical audit

1. Wprowadzenie

Realizacja procesów technologicznych w przemyśle chemicznym zawsze wiąże się z ryzykiem wystąpienia awarii, wynikającym m.in. z reaktywności własnej i wspólnej surowców stosowanych podczas realizacji procesów produkcyjnych. W praktyce przemysłowej, w myśl Ustawy Prawo Ochrony Środowiska, Tytuł IV Poważne awarie (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627 z 20 czerwca 2001 r.; tekst jednolity: Dz.U. 2018 poz. 799 z 13 kwietnia 2018 r., z późn. zm.) istotne jest wypracowanie metod realizacji audytu z uwzględnieniem procesów egzotermicznych mogących generować poważne awarie przemysłowe. Wypracowane metody realizacji audytów, a szczególności ich wyników i opracowań, stanowią doskonałą bazę wiedzy dla zakładów przemysłowych oraz jednostek ochrony przeciwpożarowej, podczas realizacji czynności rozpoznawania zagrożeń oraz realizacji działań ratowniczo-gaśniczych w trakcie wystąpienia niekontrolowanego, egzotermicznego procesu rozkładu termicznego i/lub wybuchu cieplnego na instalacji produkcyjnej.

1.1 Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu nie występuje naturalnie w przyrodzie. Uzyskał go w 1659 r. alchemik, aptekarz i technolog Johann Rudolf Glauber, nazwany przez niego jako „nitrum flammans” (*łac. flaming nitre*) – ze względu na tendencje do wybuchu po podgrzaniu. Występuje w postaci ciała stałego, krystalicznego, bardzo dobrze rozpuszczalnego w wodzie (proces silnie endotermiczny). Jest higroskopijny, silnie reaktywny chemicznie, zawiera 35% azotu związanego, co determinuje jego podstawowe zastosowanie jako doskonały nawóz sztuczny. Reaktywność chemiczna determinuje produkcję materiałów

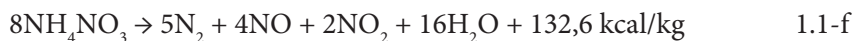
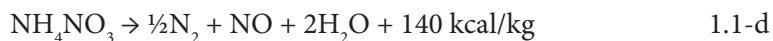
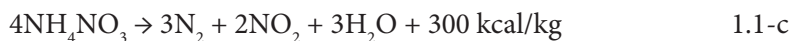
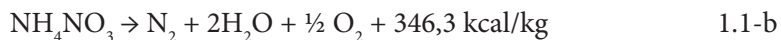
wybuchowych stosowanych powszechnie w górnictwie oraz aktach terroru – np. zamach w Oklahoma City¹.

Zgodnie z przepisami Rozporządzenia (EC) Nr 1272/2008 [CLP/GHS] klasyfikowany jest jako: Ox. Sol. 3, H272, zgodnie z Dyrektywą 67/548/EWG [DSD]: O; R8, R9, Numer CAS: 6484-52-2, Numer WE: 229-347-8.

Obecnie azotan(V) amonu otrzymuje się w skali przemysłowej w wyniku reakcji zobojętniania 50% roztworu kwasu azotowego(V) amoniakiem:



Analizując zagrożenia procesowe oraz jego reaktywność chemiczną, rozkład azotanu(V) amonu przebiega zgodnie z następującymi przemianami [27]:



Najczęściej rozkład azotanu(V) amonu przebiega na drodze wybuchu. Do czynników inicjujących wybuch zaliczyć można:

- rozkład termiczny „czystego” NH_4NO_3 ,
- wprowadzenie detonatorów,
- rozkład termiczny spowodowany obecnością związków organicznych,
- wpływ nieorganicznych domieszek, takich jak np. NaCl, w szczególności obecność jonów Cl – oraz metali – pyły stopów glinu.

1 Oklahoma Historical Society, <https://www.okhistory.org/publications/enc/entry.php?entry=OK026>, [dostęp: 06.09.2019 r.].

1.2 Katastrofy z udziałem azotanu(V) amonu

Reaktywność azotanu(V) amonu oraz jego właściwości fizykochemiczne determinują wiele zagrożeń podczas procesu wytwarzania, magazynowania i transportu jako surowca oraz jego emulsji jako półproduktu EMW. Do wybranych katastrof chemicznych zaliczono:

- **Oppau (Niemcy), 21 września 1921 r.**

Podczas magazynowania, ze względu na właściwości higroskopijne, nastąpiło zbrzylenie całej masy azotanu(V) amonu. Podjęto decyzję o rozkruszeniu hałdy dynamitem. W wyniku wybuchu nastąpiło przeniesienie detonacji na zawartość hałdy i propagacja detonacji w całej masie. W wyniku wybuchu powstał lej o średnicy 90 m i głębokości 15 m, w promieniu około 6,5 km zostały zburzone wszystkie budynki, śmierć poniosło 561 osób.

- **Texas City (USA), 16 kwietnia 1947 r.**

Podczas załadunku azotanu(V) amonu został wywołany pożar. Azotan(V) amonu pakowany był w worki papierowe impregnowane, w ilości około 1% obj. olejem mineralnym w celu ochrony przed zbrzyleniem. Bezpośrednią przyczyną pożaru było palenie tytoniu przez pracowników podczas załadunku. W wyniku pożaru doszło do eksplozji około 7500 t. Śmierć poniosło 581 osób, a rany odniosło 5000.

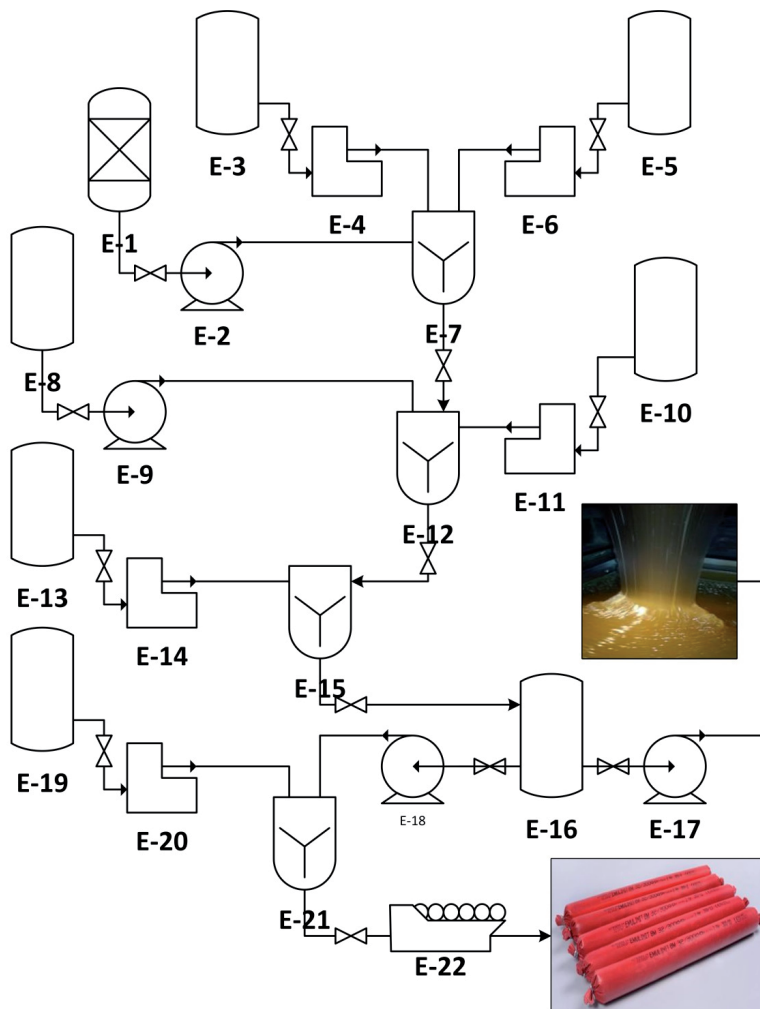
- **Tuluza (Francja) 21 września 2001 r.**

Podczas magazynowania doszło do procesu samonagrzewania, samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego i w konsekwencji do wybuchu cieplnego około 300–400 Mg azotanu(V) amonu. Bezpośrednią przyczyną zdarzenia było magazynowanie azotanu(V) amonu niespełniającego warunków jakości oraz poważne problemy z magazynowaniem azotanu(V) amonu porowatego. Śmierć poniosło 29 osób.

2. Technologia wytwarzania emulsyjnych materiałów wybuchowych (EMW)

Produkcja emulsyjnych materiałów wybuchowych (EMW) w pierwszej fazie polega na wytworzeniu wysokodyspergowanego układu emulsyjnego: azotan(V) amonu – woda – olej mineralny. Uzyskany układ – „półproduktowa matryca” – poddawany jest kolejnym modyfikacjom mającym na celu zwiększenie właściwości użytkowych,

takich jak prędkość detonacji (m/s) czy koncentrację energii (kJ/dm³). W wyniku kolejnych modyfikacji uzyskuje się gotowy produkt – „matrycę”. Wprowadzenie dodatków usprawniających produkt końcowy nie może wpływać negatywnie na stabilność termiczną, wrażliwość na tarcie (N) i uderzenie (J), a tym samym na bezpieczeństwo użytkowania EMW. Ostatnim etapem jest uczulenie matrycy, uzyskując gotowy do stosowania EMW. Uogólniony proces produkcyjny przedstawiono na rys. 2-a.



Rys. 2-a. Uogólniony schemat ideowy procesu produkcyjnego emulsyjnych materiałów wybuchowych (EMW)

Źródło: opracowanie własne

Realizację produkcji EMW rozpoczyna się w periodycznym reaktorze zbiornikowym z mieszadłem (E-7), gdzie w pojedynczej szarzy wprowadza się zatężony roztwór wodny azotanu(V) amonu (E-1), olej mineralny (E-3) oraz roztwór surfaktantów (E-5). Stężenie roztworu wodnego azotanu(V) amonu zawiera się w granicach od 84% do 98% obj. Wzrost stężenia azotanu(V) amonu wpływa bezpośrednio na właściwości użytkowe EMW. Dodatek surfaktantów ma na celu uzyskanie wysoce zemułgowanego układu azotan(V) amonu – woda – olej mineralny (matryca). Jako olej mineralny stosuje się powszechnie dostępne na rynku oleje typu silnikowego czy też olej parafinowy.

W kolejnym etapie, w periodycznym reaktorze zbiornikowym z mieszadłem (E-12), w pojedynczej szarzy wprowadza się wcześniej uzyskaną półproduktową matrycę (E-7), roztwór buforujący (E-8) oraz dodatki podnoszące bilans tlenowy (E-10). Dodatek roztworu buforującego ma na celu zwiększenie stabilności układu ze względu na postępujący proces starzenia. Podczas starzenia następuje częściowy rozkład azotanu(V) amonu z uwolnieniem wolnego kwasu azotowego(V), co w głównej mierze przyczynia się do stabilności uzyskanego produktu. Dodatki podnoszące bilans tlenowy mają na celu całkowitą przemianę EMW podczas wybuchu do produktów finalnych, takich jak: NO_2 , H_2O , SO_2 , CO_2 itd. Podczas tej operacji jednostkowej uzyskuje się gotowy produkt – matrycę – wysoko zdyspergowany układ emulsyjny: azotan(V) amonu – woda – olej mineralny.

Podczas finalizacji wytwarzania EMW, w periodycznym reaktorze zbiornikowym z mieszadłem (E-21), w pojedynczej szarzy wprowadza się wcześniej uzyskaną matrycę (E-15, E-16), dodatki zwiększające ciepło wybuchu (E-19) oraz mikrosfery szklane. Jako dodatki zwiększające ciepło wybuchu stosuje się powszechnie pył aluminium. Jako uczulenie stosowane są mikrosfery szklane – uczulenie mechaniczne [34] lub generowanie pęcherzyków gazu – uczulenie chemiczne [52]. Uczulenie ma na celu wytworzenia tzw. gorących punktów, które podczas detonacji warunkują jej kontynuację poprzez mechanizm sprężania adiabatycznego.

Proces produkcyjny realizowany jest metodą periodyczną. Metoda ta pozwala na dokładne zachowanie proporcji stężeń surowców, co w procesach ciągłych może zostać zaburzone problemami procesowymi, takim jak np. akumulowanie reagenta w reaktorze. Akumulacja reagenta może przyczynić się do lokalnej zmiany stężeń surowców względem siebie oraz wygenerowanie reakcji równoległych, co może przyczynić się do gwałtownych reakcji egzotermicznych, mogących doprowadzić do tzw. wybuchu cieplnego.

3. Ocena ryzyka wybuchu cieplnego

Przeprowadzając ocenę ryzyka wybuchem cieplnym emulsji azotanu(V) amonu, należy uwzględnić wpływ innych czynników mogących pojawić się podczas realizacji procesu technologicznego, takich jak:

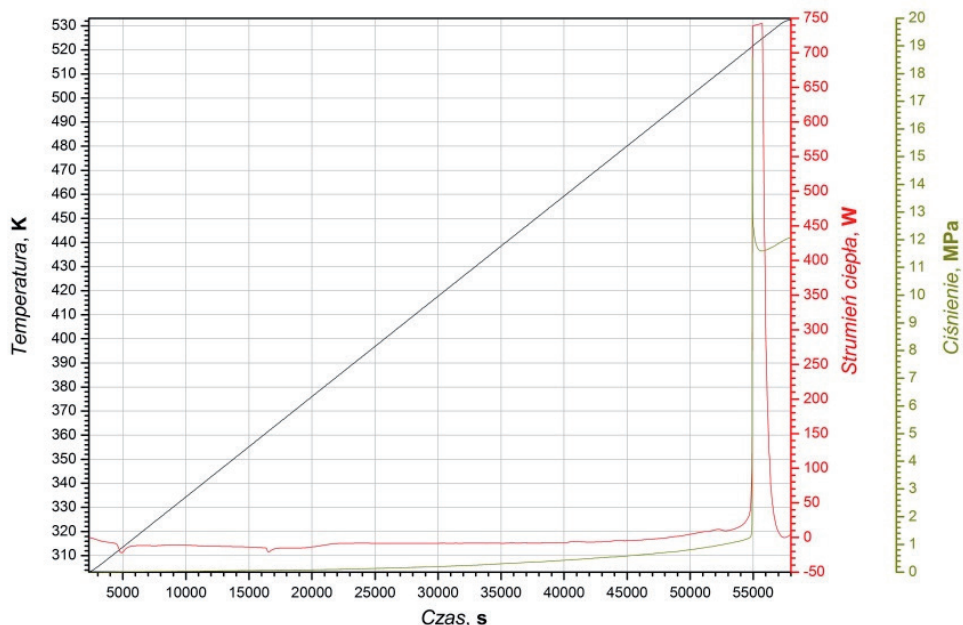
- zmiany składu mieszaniny – w szczególności należy uwzględnić „czystość” surowca oraz wpływ na zmiany w udziale wagowym poszczególnych składników,
- pojemność cieplna – a dokładnie wartość masowej właściwej pojemności cieplnej,
- polimorficzne przemiany fazowe układu reakcyjnego w funkcji temperatury wraz z jego odpowiedzią cieplną,
- reaktywności układu – w szczególności szybkość wzajemnych reakcji pomiędzy składnikami mieszaniny, tworzenie półproduktów w cyklu wzajemnych reakcji, szybkość rozkładu,
- mechanizmu procesu rozkładu termicznego – najczęściej determinowany kinetyką następczo-równoległą, w niektórych przypadkach z możliwością procesu autokatalitycznego na drodze wolnorodnikowej,
- wpływu dodatków – w szczególności substancji mogących pojawić się podczas prawidłowego procesu technologicznego (zanieczyszczenia surowców, półprodukty) i sytuacji awaryjnej, stali konstrukcyjnej, szczeliwa, itd.

3.1 Badania i analiza stabilności termicznej

Badania stabilności termicznej realizuje się techniką kalorymetryczną – metodami dynamiczną i izotermiczną. W badaniach zastosowano kalorymetr C80D typu *heat flow*, wyprodukowany przez firmę SETARAM (Francja). Aparatura składa się z modułu kalorymetrycznego, interfejsu sterowanego za pomocą komputera i czujnika ciśnienia wraz z przetwornikiem.

3.1.1 Badania kalorymetryczne – metoda dynamiczna

Metoda dynamiczna w badaniach kalorymetrycznych polega na stałym nagrzewaniu próbki (np. $\Delta T = 2 \text{ K/min}$), w zadanym zakresie temperatur (np. 303–573 K). W przypadku realizacji audytu technicznego lub badań nad bezpieczeństwem procesowym metoda ta może symulować warunki magazynowe, ze wzrastającą temperaturą zewnętrzną, np. w wyniku pożaru.



Rys. 3.1.1-a. Termogram dynamiczny matrycy – emulsji azotanu(V) amonu

Przebieg funkcji: $T, Q, P = f(t)$, cały zakres pomiarowy: 303–533 K

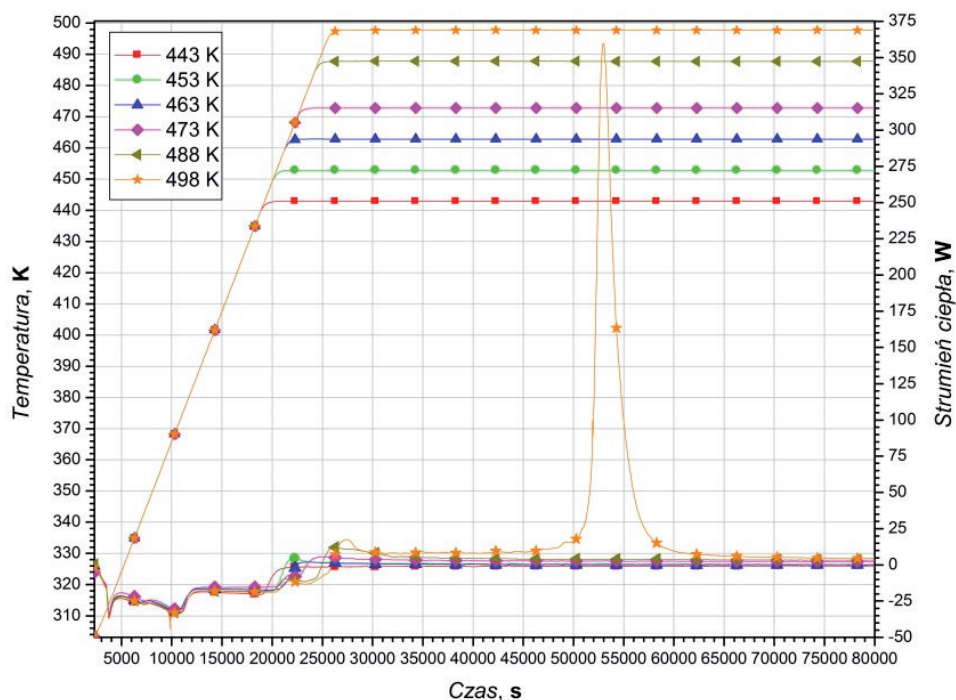
Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

Na rysunku 3.1.1-a przedstawiono przykładowy termogram badań kalorymetrycznych emulsji azotanu(V) amonu metodą dynamiczną. W temperaturze 515 K obserwuje się rozpoczęcie procesu rozkładu termicznego na drodze egzotermicznej. Następuje gwałtowny wzrost generowanego ciepła i ciśnienia. Rozkład egzotermiczny przebiega na drodze wybuchowej. Przebieg funkcji $Q = f(t)$, w tym przypadku nie pozwala jej całkować, co w ostateczności uniemożliwia wyznaczenie całkowitego bezwzględnego ciepła generowanej przemiany egzotermicznej.

Realizując badania kalorymetryczne metodą dynamiczną i wskazując na temperaturę rozpoczęcia przemiany egzotermicznej, można odnieść jej wartość do pośrednich warunków zdarzenia technicznego. W przypadku zdarzenia technicznego, po uderzeniu w zbiornik magazynowy czy transportowy, na ścianie następuje kinetyczne rozproszenie energii. Zjawisko to może wygenerować na ścianie zbiornika i po jego wewnętrznej stronie lokalny wzrost ciśnienia i temperatury. Sytuacja ta może zainicjować w masie proces rozkładu egzotermicznego oraz doprowadzić do samonagrzewania, samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego i w konsekwencji do wybuchu cieplnego.

3.1.2 Badania kalorymetryczne – metoda izotermiczna

Metoda izotermiczna w badaniach kalorymetrycznych polega na szybkim nagraniu próbki (np. $\Delta T = 0,5 \text{ K/min}$) do zadanej temperatury i utrzymywanie jej w określonym warunkami eksperymentu okresie (np. 80 000 s). W przypadku realizacji audytu technicznego lub badań nad bezpieczeństwem procesowym, metoda ta może symulować warunki magazynowe z określoną, stałą temperaturą zewnętrzną.



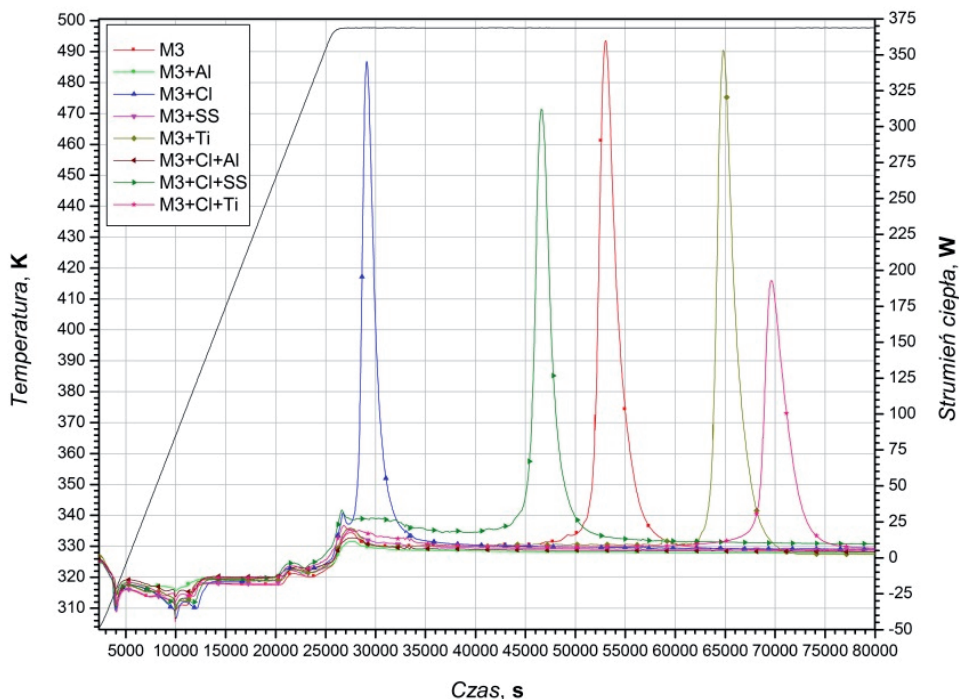
Rys. 3.1.2-a. Termogram izotermiczny matrycy – emulsji azotanu(V) amonu

Przebieg funkcji: $T, Q = f(t)$, cały zakres pomiarowy, stabilizacja temperatury w zakresie: 443–498 K odpowiednio dla $\Delta T = 10 \text{ K}, 9 \text{ K}$ i 10 K

Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

Na rysunku 3.1.2-a przedstawiono przykładowy termogram badań kalorymetrycznych emulsji azotanu(V) amonu metodą izotermiczną. Podczas stabilizacji dla różnych temperatur zaobserwowano, że w temperaturze 498 K, po czasie 45 250 s, rozpoczyna się proces rozkładu termicznego na drodze egzotermicznej. Podobnie jak w metodzie

dynamicznej, następuje gwałtowny wzrost generowanego ciepła i po czasie 53 000 s uzyskuje się maksymalny strumień generowanego ciepła wynoszący 350 W. Całkowanie powierzchni efektu cieplnego wyznacza bezwzględną wartość generowanego ciepła, co w dalszych obliczeniach pozwala na wyznaczenie stałych równania kinetycznego procesu rozkładu termicznego.



Rys. 3.1.2-b. Termogram izotermiczny matrycy – emulsji azotanu(V) amonu

Przebieg funkcji: $T, Q = f(t)$, cały zakres pomiarowy, badanie wpływu dodatków w temperaturze 498 K
 Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

Na rysunku 3.1.2-b przedstawiono przykładowy termogram badań wpływu dodatków na stabilność termiczną emulsji azotanu(V) amonu. Jako dodatki modyfikujące zastosowano odpowiednio: Al – stop aluminium stosowany do budowy cystern dla klasy 5.1 ADR, Cl – dodatek jonów Cl – pojawiających się w emulsji azotanu(V) amonu podczas tzw. „brudnej” produkcji, SS – stal kwasoodporna jako materiał konstrukcji instalacji produkcyjnej oraz Ti – stop tytanu podobnie jak SS, jako materiał konstrukcyjny instalacji produkcyjnej. Podczas badań wykazano, że wpływ jonów Cl – determinuje

szybki rozkład termiczny z wygenerowaniem gwałtownego efektu cieplnego zdolnego do zainicjowania przemiany wybuchowej. We wcześniejszych badaniach Kołaczkowski i zespół wykazali istotny wpływ dodatków Cl – na rozkład egzotermiczny azotanu(V) amonu [27-28, 38]. W badanych układach najbardziej stabilny wydaje się układ z dodatkiem Cl + Ti. Należy tutaj zauważyć, że po czasie 65 000 s następuje rozkład termiczny, co w przypadku instalacji produkcyjnej lub/i magazynowania, w zadanej temperaturze, może doprowadzić do indukowanego², samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego i w konsekwencji do „odroczonego” wybuchu cieplnego.

3.1.3 Badania uzupełniające

Badania uzupełniające mają na celu opis reagującego układu z czynnikami mogącymi dodatkowo wpływać na przebieg reakcji chemicznej. W przypadku emulsji azotanu(V) amonu należy zastanowić się nad Elektronowym Rezonansem Paramagnetycznym (EPR), w celu określenia, czy w układzie reakcyjnym pojawiają się reakcje wolnorodnikowe oraz wykonanie analiz chemicznych w stronę wolnego kwasu azotowego(V) – katalizującego rozkład azotanu(V) amonu.

Dodatkowo, dla uzyskania informacji w skali technicznej, zaleca się zrealizować testy poligonowe, np. USA Vented Pipe Test. Metoda USA Vented Pipe Test polega na wypełnieniu naczynia badawczego wykonanego ze stopu aluminium (rys. 3.1.3-a) testowanym materiałem. Następnie, po obłożeniu go materiałem palnym (drewnem) i dodaniu cieczy palnej (mieszanina benzyny i oleju napędowego), jego podpaleniem. W badaniu mierzy się czas do przemiany wybuchowej oraz parametry, takie jak ciśnienie oraz temperaturę. Metoda ta jest dedykowana dla emulsji azotanu(V) amonu, żelów, saletroli i innych, pochodnych materiałów wybuchowych i ma na celu określenie wpływu pożaru oraz ograniczonej wentylacji na zdolność do zainicjowania detonacji. W metodzie tej przeprowadza się symulację pożaru obejmującego zbiornik magazynowy, środek transportu czy reaktor procesowy o doświadczalnych parametrach konstrukcyjnych przedstawionych na rysunku 3.1.3-a. Właściwy test zaprezentowano – fotografią pokłatkową – na rysunku rys. 3.1.3-b.

2 Czas indukcji – w bezpieczeństwie procesów technologicznych, czas od zainicjowania przemiany egzotermicznej podczas którego nie obserwuje się zmian cieplnych (termicznych) i/lub ciśnieniowych układu do czasu wygenerowania odpowiedzi (zmian) cieplnych (termicznych) i/lub ciśnieniowych.



Rys. 3.1.3-a. Naczynie badawcze dla testu poligonowego USA Vented Pipe Test

Źródło: opracowanie własne na podstawie <https://www.unece.org> oraz <https://www.etusersgroup.org/vented-pipe-test/> [dostęp: 12.09.2016]



Rys. 3.1.3-b. Test poligonowy USA Vented Pipe Test dla wybranego układu matrycy

UNECE: ST/SG/AC.10/C.3/2005/11, 8 kwietnia 2005 r.

Źródło: opracowanie własne na podstawie <https://www.unece.org>, [dostęp: 12.09.2016]

3.1.4 Wyznaczanie parametrów kinetycznych procesu rozkładu termicznego

Stałe kinetyczne

W celu wyznaczenia parametrów kinetycznych zastosowano równanie mechanizmu autokatalitycznego postaci [49–50, 52]:

$$\frac{d\xi}{dt} = k\xi^x (1-\xi)^y \quad 3.1.4-a$$

gdzie:

ξ – postęp rozkładu termicznego,

x, y – parametry w równaniu kinetycznym,

t – czas rozkładu termicznego, s,

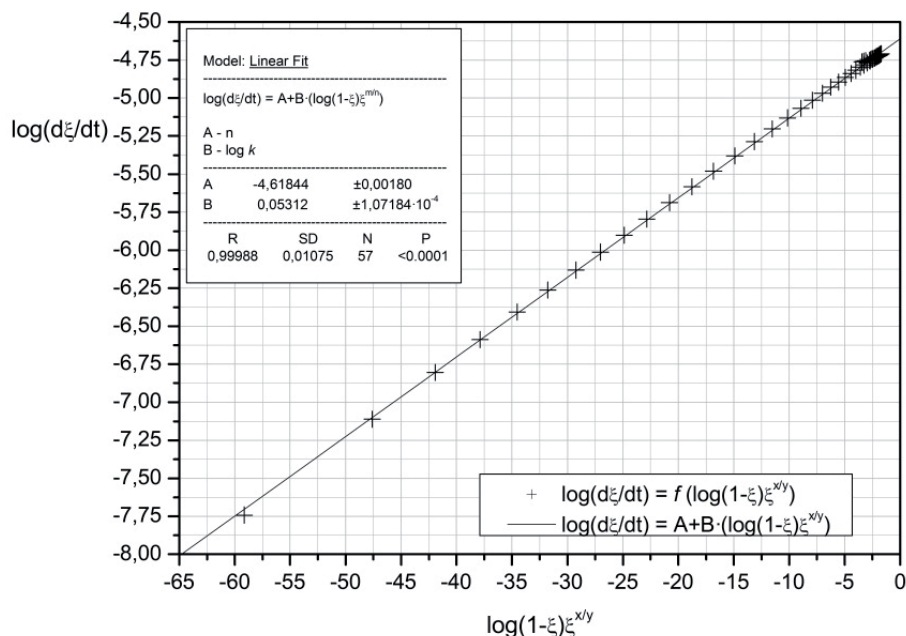
k – stała szybkości rozkładu termicznego, s^{-1} .

Po zlogarytmowaniu i przekształceniach równania 3.1.4-a uzyskano równanie w postaci:

$$\log \frac{d\xi}{dt} = \log k + y \log [(1-\xi)\xi^{\frac{x}{y}}] \quad 3.1.4-b$$

Parametry kinetyczne procesu rozkładu termicznego wyznacza się z równania 3.1.4-b, stosując metodę kolejnych przybliżeń (iteracji), gdzie w kolejnych krokach podstawia się wartości x/y oraz wykreśla funkcję. Wynikiem obliczeń są wartości $\log k, x, y$. Rząd procesu rozkładu termicznego zdefiniowany jest jak suma wykładników x i y równania autokatalitycznego.

Na rysunku 3.1.4-a zaprezentowano graficzną reprezentację wyniku iteracji, a w tabeli 3.1.4-a przedstawiono wyniki kolejnych iteracji podczas poszukiwania wartości kinetycznych procesu rozkładu termicznego.



Rys. 3.1.4-a. Reprezentacja graficzna poszukiwania parametrów kinetycznych rozkładu termicznego matrycy – emulsji azotanu(V) amonu

Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

Tab. 3.1.4-a. Zestawienie kolejnych iteracji podczas wyznaczania wartości stałych kinetycznych rozkładu termicznego emulsji azotanu(V) amonu

N = 58, P < 0,0001, krok iteracji: x/y = 0,05

x/y	x	y	n	k, s ⁻¹	R	SD	σ
...
17,70	0,9471	0,0535	1,0006	2,411·10 ⁻⁵	0,99986	0,01221	0,012207
17,75	0,9471	0,0534	1,0005	2,410·10 ⁻⁵	0,99986	0,01220	0,012204
17,80	0,9470	0,0532	1,0002	2,409·10 ⁻⁵	0,99986	0,01220	0,012202
17,85	0,9469	0,0531	1,0000	2,408·10 ⁻⁵	0,99986	0,01220	0,012201
17,90	0,9467	0,0529	0,9996	2,407·10 ⁻⁵	0,99986	0,01220	0,012202
17,95	0,9467	0,0527	0,9994	2,405·10 ⁻⁵	0,99986	0,01220	0,012204
18,00	0,9466	0,0526	0,9992	2,404·10 ⁻⁵	0,99986	0,01221	0,012206
...

Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

Pozorna energia aktywacji

Pozorną energię aktywacji można wyznaczyć z równania Arrheniusa:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3.1.4-c$$

gdzie:

k – stała szybkości, s^{-1} ,

A – czynnik przedwykładniczy, s^{-1} ,

R – stała gazowa, $8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,

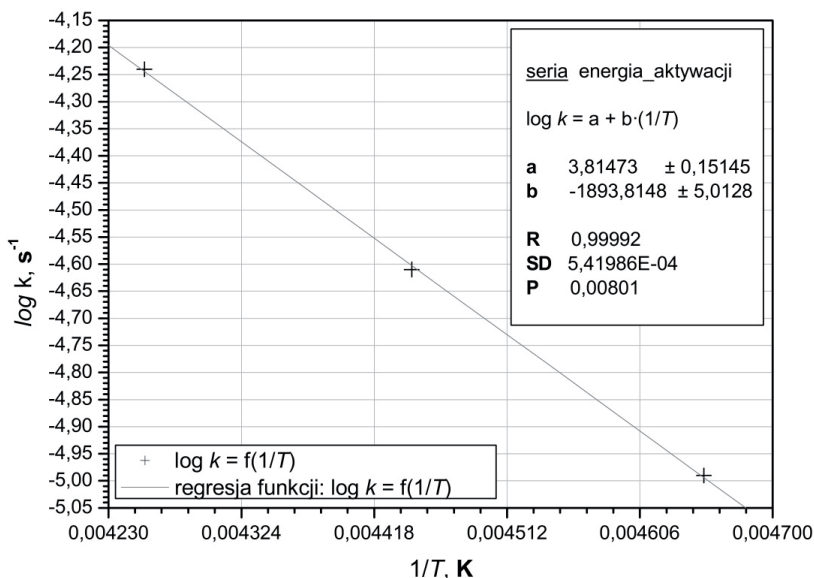
E_a – pozorna energia aktywacji, J/mol ,

T – temperatura, K ,

które po zlogarytmowaniu przyjmuje postać:

$$\log k = \log A - \frac{0,434E_a}{R} \frac{1}{T} \quad 3.1.4-d$$

Po wykreśleniu funkcji $\log k = f(T^{-1})$ można wyznaczyć wartości czynnika przedwykładniczego A oraz pozornej energii aktywacji E_a , co zaprezentowano na rysunku 3.1.4-b.



Rys. 3.1.4-b. Reprezentacja graficzna wyznaczania pozornej energii aktywacji rozkładu termicznego matrycy – emulsji azotanu(V) amonu

Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

3.1.5 Wyznaczanie parametru krytycznego procesu rozkładu termicznego

Klasyczne równanie opisujące zjawisko rozkładu termicznego na drodze samonagrzewania reagującego układu jest postaci [28–30, 49–52]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Q \quad 3.1.5-a$$

oraz uwzględniając relację ciepła wygenerowanego podczas rozkładu termicznego na drodze zjawiska samonagrzewania wyprowadzone w stosunku co do masy reagującego układu sprowadza się do równania postaci:

$$Q = Q' \rho A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3.1.5-b$$

gdzie:

Q' – ciepło emitowane podczas rozkładu termicznego na drodze samonagrzewania odniesione do objętości, J/m^3 ,

Q – ciepło emitowane podczas rozkładu termicznego na drodze samonagrzewania odniesione do masy, J/kg .

Po przekształceniu równania 3.1.5-a z uwzględnieniem geometrii reagującego układu uzyskano równanie postaci:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{j}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q' \rho A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3.1.5-c$$

gdzie:

x – odległość od centrum reagującego układu, m,

$j = 0$ – nieskończona płyta,

$j = 1$ – walec,

$j = 2$ – kula.

Dodatkowo w celu określenia ryzyka wystąpienia rozkładu termicznego reagującego układu wprowadzono bezwymiarowy, krytyczny współczynnik samonagrzewania postaci [28–30, 49–52]:

$$\delta = \frac{E_a}{RT} \frac{r^2}{\lambda} Q' \rho A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3.1.5-d$$

gdzie:

r – promień reagującego układu, m,

λ – przewodnictwo ciepła reagującego układu, J/(msK),

$\delta = 0,88$ – nieskończona płyta,

$\delta = 2,00$ – walec,

$\delta = 3,32$ – kula.

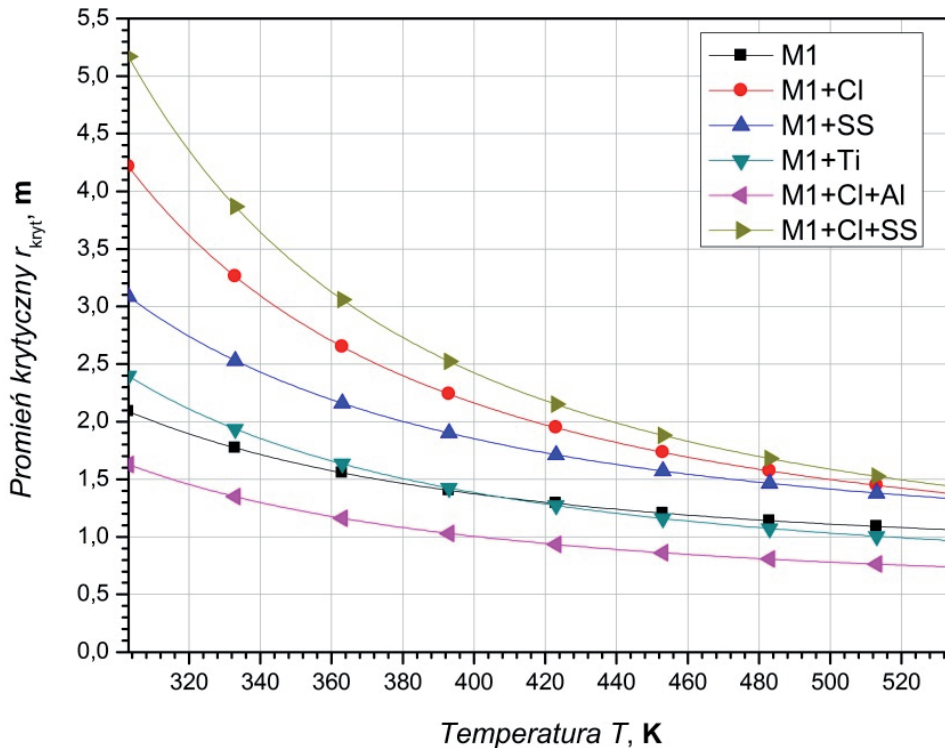
Po przekształceniu równania 3.1.5-d względem r uzyskano wyrażenie opisujące wartość promienia reagującego układu w funkcji temperatury postaci [49–50, 52]:

$$r = \sqrt{\frac{RT^2 \delta \lambda}{EQ' \rho A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}} \quad 3.1.5-e$$

Parametr r opisuje jaki jest minimalny promień kuli wpisanej w reagujący układ, po przekroczeniu którego zostanie zainicjowane zjawisko samonagrzewania, akumulacji ciepła w układzie reakcyjnym, samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego i w konsekwencji do wybuchu cieplnego.

Ocenę reagującego układu przeprowadzano w zakresie temperatur 303–573 K, z przyrostem 1 K/min. Dodatkowo wyznaczono zależności promienia krytycznego w funkcji temperatury dla różnych układów modyfikujących przedstawionych w rozdziale 3.1.2.

Na rysunku 3.1.5-a. przedstawiono wpływ dodatków modyfikujących na zmianę wartości promienia krytycznego w funkcji temperatury. Najbardziej niestabilny okazał się układ z dodatkiem Cl + Al, który przy temperaturze 303 K wykazał promień krytyczny o wartości 1,6 m, a przy temperaturze 573 K o wartości 0,75 m. W przypadku cystern wykonanych ze stopu aluminium dla klasy 5.1 ADR oraz napełnionej zanieczyszczoną emulsją azotanu(V) amonu jonami Cl⁻, można oczekiwać podczas transportu wystąpienia ryzyka spontanicznego samonagrzewania się układu reakcyjnego, a w przypadku podgrzania cysterny, np. w środowisku pożaru, istnieje realne ryzyko samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego i w konsekwencji wybuchu cieplnego.



Rys. 3.1.5-a. Reprezentacja graficzna zmian promienia krytycznego w funkcji temperatury reagującego układu

Przebieg funkcji: $r_{kryt} = f(T)$, zakres: 303–573 K, badanie wpływu dodatków

Źródło: badania i opracowanie własne [49–50, 52–53]

4. Wytyczne realizacji audytu technicznego instalacji przemysłowej

Realizacja audytu technicznego instalacji przemysłowej ma za zadanie w głównej mierze poprawić funkcjonujący lub nowy układ techniczny, z wyszczególnieniem bezpośrednich i pośrednich problemów procesowych, mogących przyczynić się do strat ekonomicznych i środowiskowych, w wyniku awaryjnego lub katastroficznego uwolnienia energii i/lub masy.

W przypadku instalacji zagrożonych procesami egzotermicznymi, które mogą wygenerować samonagrzewanie wskutek wspólnych reakcji własnych reagentów, doprowadzając do samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego, a w konsekwencji do wybuchu cieplnego w pierwszej fazie, należy rozpatrzyć energetykę procesu wytwórczego. W tym przypadku jako dominujące zagrożenie należy traktować właśnie

ciepło generowane podczas reakcji chemicznej z dodatnim bilansem wymiany ciepła z otoczeniem. Badania należy przeprowadzić techniką kalorymetryczną (metodami: dynamiczną i izotermiczną) dla pełnej oceny i analizy fizykochemii reakcji chemicznych występujących podczas procesu samonagrzewania. Podczas badań uzyskuje się wartości parametrów cieplnych w czasie rozkładu termicznego, takie jak: wielkość generowanego ciepła w czasie przemiany egzotermicznej Q , czas indukcji t_{ind} , maksymalny strumień ciepła Φ_{max} oraz temperaturę inicjowania rozkładu termicznego T_p . Należy tutaj wskazać, że ze względu na dynamikę układu i wytworzenie dwóch różnych środowisk badawczych (metoda dynamiczna i izotermiczna) wielkości uzyskanych parametrów będą różniły się w obu metodach.

W kolejnym etapie należy zbadać wpływ materiału konstrukcyjnego na układ reakcyjny analizowanego procesu technologicznego. Badania należy wykonać dla każdego, potencjalnie różniącego się od siebie składem chemicznym stopu stali, w wariantach: surowiec, półprodukt, produkt końcowy – materiał konstrukcyjny. Dodatkowo należy ocenić wpływ szczeliwa połączeń kołnierzowych i/lub dławic aparatów i urządzeń chemicznych na stabilność termiczną.

Po wyznaczeniu podstawowych parametrów termodynamicznych należy wyznaczyć parametry kinetyczne reagującego układu ze szczególnym uwzględnieniem reakcji następczo-równoległych podczas rozkładu termicznego. Do wyznaczanych parametrów kinetycznych należą: stała szybkości k , pozorna energia aktywacji E , rząd procesu n oraz czynnik przedwykładniczy w równaniu Arrheniusa A . Wyznaczone parametry pozwalają opisać proces odpowiednimi równaniami kinetycznymi. Uzyskane równia kinetyczne oraz parametry termiczne pozwolą w kolejnym etapie wyznaczyć parametry krytyczne determinujące rozkład termiczny, takie jak: maksymalna temperatura uzyskana przez reagujący układ $MTSR$, czas do wybuchu cieplnego po uzyskaniu przez układ warunków krytycznych t_{eksp} oraz czas do maksymalnego rozkładu termicznego TMR .

Analizując zagrożenia samonagrzewaniem i wybuchem cieplnym należy rozwiązać numerycznie równania Frank-Kamenetskiego – dla nieustalonego przepływu ciepła [9–14] i Semenowa – dla ustalonego przepływu ciepła [39–47]. W rozwinięciu Frank-Kamenetskiego należy zdefiniować warunki środowiska reakcyjnego, takie jak: opis geometrii reagującego układu – kształt: *kula*, *nieskończony walec* lub *plyta*, promień r , powierzchnia P , objętość V , temperatura układu w normalnych warunkach pracy T , temperatura otoczenia T_{otocz} , szybkość wzrostu temperatury układu dT/dt i jego otoczenia dT_{otocz}/dt . Na podstawie zdefiniowanych warunków, rozwiązując równanie uzyskuje się istotny pod względem bezpieczeństwa procesowego parametr krytyczny układu reakcyjnego – promień krytyczny r_{kryt} . Jest to wielkość, która opisuje obiekt, np. kulę

wpisaną w reagujący układ. Po przekroczeniu tego parametru, np. podczas procesów jednostkowych jak reakcja w reaktorze zbiornikowym z mieszaniem, magazynowanie lub transport, istnieje realne ryzyko zainicjowania reakcji liniowych i następczo-równoległych, które doprowadzą do zjawiska samonagrzewania, samoprzyspieszającego się procesu rozkładu termicznego i w konsekwencji wybuchu cieplnego.

Uzyskane powyżej parametry w doskonały sposób opisują stan termodynamiczny układu reakcyjnego w funkcji temperatury oraz są niezbędne podczas realizacji audytu instalacji przemysłowej lub badań nad bezpieczeństwem procesów technologicznych zagrożonych reakcjami egzotermicznymi.

Po uzyskaniu wielkości parametrów termodynamicznych procesu chemicznego, należy przeprowadzić analizę techniczną i ruchową instalacji przemysłowej z uwzględnieniem oceny zagrożeń podczas realizowanego procesu technologicznego. Do badanych zagrożeń zalicza się bilans energetyczny i masowy operacji jednostkowych oraz współoddziaływanie operacji jednostkowych (akumulacja reagentów i energii).

Podczas realizacji analizy technicznej i ruchowej dużym udogodnieniem jest publikacja "Loss Prevention in the Process Industries – Hazard Identification, Assessment and Control" [30].

W kolejnym etapie, po zbilansowaniu operacji jednostkowych, należy przeprowadzić analizę ryzyka. Jedną z najlepszych metod jest Analiza Zagrożeń i Zdolności Operacyjnych HAZOP (ang. *Hazard and Operability Study*). Metoda ta polega na systematycznym przeglądzie założeń projektowych i procesu technologicznego pod kątem mogących się pojawić odchyłeń parametrów, mając na celu identyfikację potencjalnych zagrożeń występujących w procesach przemysłowych.

Realizując procedurę rozruchową instalacji przemysłowej, należy dokonać oceny dokumentacji procesowej, w tym instrukcji stanowiskowych, projektu (konstrukcji) oraz rzeczywistej realizacji technicznej (konstrukcyjnej) instalacji procesowej. Rozruch instalacji należy bezzwzględnie realizować etapami.

Analizując rozruch etapami instalacji procesowej, należy zwrócić szczególną uwagę na pojawiające się problemy podczas operacji jednostkowych. Na rys. 4-a przedstawiono przykładową dokumentację fotograficzną instalacji procesowej, która była audytowana przez autora publikacji. Instalacja zgodnie ze stanowiskiem wykonawcy technicznego jest „w pełni hermetyczna”. Podczas jej rozruchu pojawiły się istotne problemy procesowe, które przedstawiono na rysunku 4-a, mianowicie od lewej strony:

- emisja pyłu – zgodnie ze standardem wykonawcy niemożliwa, po wizji lokalnej okazało się, że emisja jest znacząca z podanymi błędnymi parametrami, takimi jak:

dolna granica wybuchowości obłoku pyłu, minimalne stężenie wybuchowe pyłu, minimalna temperatura zapłonu, maksymalne ciśnienie wybuchu oraz maksymalna szybkość przyrostu ciśnienia wybuchu,

- emisja roztworu reakcyjnego – zgodnie ze standardem wykonawcy niemożliwa, surowiec o bardzo dużym stężeniu jonów Hg^{2+} oraz *Escherichii coli*,
- emisja gazu wchodzącego w reakcję ze składnikiem powietrza – parą wodną, podobnie jak wyżej niemożliwa zgodnie ze standardem wykonawcy. W tym przypadku emisja amoniaku (NH_3) wchodzącego w reakcję z parą wodną z wytworzeniem mgły wodorotlenku amonu - mgły wody amoniakalnej ($NH_3 \cdot H_2O$).



Rys. 4-a. Dokumentacja fotograficzna instalacji procesowej.

Realizacja audytu instalacji przemysłowej

Źródło: fotografia i opracowanie własne

Przedstawione podczas realizacji audytu instalacji przemysłowej na rys. 4-a problemy, są wystarczające do wygenerowania w czasie pracy instalacji sytuacji niebezpiecznej, mogącej spowodować uwodnienie materiału i/lub energii do otoczenia.

Kończąc audyt należy oszacować skalę zagrożenia dla zadanych warunków pracy z uwzględnieniem błędu ludzkiego, skalę prawdopodobnych zagrożeń w czasie zdarzeń nieoczekiwanych, mogących zaistnieć w czasie prowadzenia procesu, takich jak akt sabotażu, pożar hali produkcyjnej, katastrofy naturalne, strefy oddziaływania wybuchu oraz możliwych strat stosując funkcje prohibitowe.

W przypadku zdarzenia technicznego (katastrofy), należy przeprowadzić ocenę zebranych dowodów, w tym zlecić dodatkowe badania fizykochemiczne, elektrostatyczne, mechaniczne lub inne organom ścigania i/lub sądowniczym poprzez wnioskowanie dowodowe. Wnioskowanie dowodowe do organu ścigania i/lub sądowniczego w celu przeprowadzenia dodatkowo wizji lokalnych, przesłuchań świadków, poszkodowanych, pracowników, innych osób – przesłuchania można zrealizować tylko w obecności organów procesowych. Dodatkowo może się okazać niezbędne przeprowadzenie eksperymentu procesowo-kryminalistycznego symulującego sytuację niebezpieczną.

5. Podsumowanie i wnioski końcowe

Realizacja audytu technicznego instalacji przemysłowej powinna polegać na dokładnej analizie wszystkich zjawisk fizykochemicznych, mogących wystąpić w układzie technicznym oraz ich wzajemnego oddziaływania na elementy instalacji przemysłowej podczas realizacji procesu technologicznego. Dodatkowo należy uwzględnić wzajemną korelację jednostkowych operacji procesowych w kierunku przepływu masy, pędu i energii ze szczególnym określeniem miejsc akumulacji reagenta czy też surowców mogących przyczynić się do niekontrolowanego, lokalnego wzrostu temperatury i/lub ciśnienia, co w przypadku układów niestabilnych lub wrażliwych termicznie skutkować może procesem samoprzyspieszającego się rozkładu termicznego i w konsekwencji wybuchem cieplnym. Audyt powinien być realizowany przez zespół specjalistów/ekspertów w zakresie bezpieczeństwa chemicznego i procesowego, bezpieczeństwa pożarowego, BHP oraz ochrony środowiska. W niektórych przypadkach należy również uwzględnić aspekt ergonomiczny.

Celowym jest powtarzanie czynności audytujących w przypadku zmian w procesach technologicznych na poziomie operacji jednostkowych, a tym bardziej w obrębie całej instalacji. Szczególnym problemem może być zmiana jakościowa surowców stosowanych w procesie technologicznym. Wiele zanieczyszczeń jest w stanie wygenerować szereg reakcji następczo-równoległych, które mogą przyczynić się do zjawisk niepożądanych podczas procesu chemicznego i doprowadzić do poważnej awarii przemysłowej. Podobne zjawiska mogą wygenerować wymienne elementy instalacji przemysłowej, w szczególności, gdy są wykonane z innych materiałów konstrukcyjnych niż stosowane wcześniej.

Literatura:

- [1] Biskupski A., Halawa J., Kołaczkowski A., Szustalewicz A., Schroeder J., *Próby opisu matematycznego procesu samonagrzewania się saletry amonowej*, „Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej” 1977, nr 12, Politechnika Wrocławska.
- [2] Biskupski A., Kołaczkowski A., *Ocena stabilności termicznej nawozowej saletry amonowej za pomocą DTA i TG*, „Raport” 1974, nr 16, Instytut Technologii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej.

- [3] Bowes P.C., *Self-Heating: Evaluating and Controlling the Hazards*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [4] Bowes P.C., *The thermal explosion of unstable substances*, "Loss Prevention and Safety Promotion" 1974, 1, p. 279.
- [5] Bowes, P.C., *Self-heating: evaluation and controlling the hazards*, Amsterdam 1984.
- [6] Čačić L., Ester Z., Dobrilović M., *Determination of the detonation velocity emulsions in the different thermal condition*, *New trends in research of energetics materials, Proceedings of the V seminar*, University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology and European office of aerospace research and development, Pardubice, Czech Republic, April 24–25, 2002.
- [7] Chervin S., Bodman G.T., *Phenomenon of autocatalysis in decomposition of energetic chemicals*, Elsevier, "Thermochimica Acta" 2002, 392–393 (2002).
- [8] Chidester S.K., Tarver C.M., Green L.G., Urtiew P.A., *On the Violence of Thermal Explosion in Solid Explosives*, *Defense Technologies Engineering Division*, Lawrence Livermore National Laboratory L-282, Livermore, CA 94550, 1996.
- [9] Frank-Kamenetskii D.A., *Diffuziya i Teploperedacha v Khimicheskoi Kinetike (Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics)* Moscow: Nauka, 1987.
- [10] Frank-Kamenetsky D.A., *Acta Physicochim. (USSR)*, 10, 365, 1939(a).
- [11] Frank-Kamenetsky D.A., *Acta Physicochim. (USSR)*, 16, 357, 1942.
- [12] Frank-Kamenetsky D.A., *Acta Physicochim. (USSR)*, 20, 729, 1945.
- [13] Frank-Kamenetsky D.A., *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, NJ: Princeton Univ. Press, Princeton 1955.
- [14] Frank-Kamenetsky D.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 13, 738, 1939(b).
- [15] HarsBook, *A technical guide for the assessment of thermal hazards in highly reactive chemical systems*, *HarsNet, Thematic network on hazard assessment of highly reactive systems*, Industrial and Materials Technologies Programme of the European Commission, Coordination: prof. dr R. Nomen, Project BET2-0572.
- [16] Jones D.E.G., Augsten R.A. and Mintz K.J., *Thermal analysis of mixtures of ammonium nitrate and DMNB, an explosive detection agent*, *Proceedings of the Calorimetry Conference*, 1994.
- [17] Jones D.E.G., Feng H.T., *Thermal Behaviour of Emulsion Explosives*, "Thermochimica Acta" 1998, 283.
- [18] Jones D.E.G., Fouchard R.C., Lightfoot P.D., *Parameters Affecting the Thermal Behavior of Emulsion Explosives*, *Proceeding of the 26th Annual Conference on Explosives and Blasting Techniques*, Vol II, 215–224.

- [19] Jones D.E.G., Fouchard R.C., Lightfoot P.D., *Thermal Hazard Assessment of Emulsion Explosives*, 28th North American Thermal Analysis Society Annual Conference, October 4–6, 2000, Orlando FL.
- [20] Jones D.E.G., Fouchard R.C., Turcotte A.M., Qwok Q., *Kinetic Studies of the Thermal Decomposition of KDNBE, a Primer for Explosives*, Proceedings of the 26th International Pyrotechnics Seminar 195–202.
- [21] Jones D.E.G., Lightfoot P.D., Fouchard R.C., *Onset Temperatures for Oxidizer Solutions and Emulsion Explosives Utilizing Accelerating Rate Calorimetry and Dewar Calorimetry*, 33rd International ICT – Conference, June 25–28, 2002, Karlsruhe, FRG (Poster).
- [22] Jones D.E.G., Lightfoot P.D., Fouchard R.C., *Thermal Hazard Assessment of AN and ANFO Compositions by ARC and Dewar Measurements*, 29th North American Thermal Analysis Society Annual Conference, September 24–26, 2001, St-Louis MO.
- [23] Kołaczkowski A., Biskupski A., Lisowski A., *Wpływ fluorków wapnia, sodu i amonu na termiczny rozkład oraz polimorficzne przemiany fazowe saletry amonowej*, „Chemia Stosowana” 1976, t. 20, z. 3–4.
- [24] Kołaczkowski A., Biskupski A., *O termicznych właściwościach azotanu mocznika i jego oddziaływaniu na rozkład saletry amonowej*, „Chemia Stosowana” 1975, t. 19, z. 3.
- [25] Kołaczkowski A., Biskupski A., *Wpływ wybranych organicznych środków powierzchniowo – czynnych na stabilność termiczną nawozowej saletry amonowej*, „Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej” 1972, nr 5, Politechnika Wrocławska.
- [26] Kołaczkowski A., Cwalina J., Biskupski A., *Wrażliwość saletry amonowej na pobudzenie mechaniczne przez uderzenie a jej stabilność termiczna*, „Chemia Stosowana” 1972, t. 16, z. 2.
- [27] Kołaczkowski A., *Samorzutny rozkład saletry amonowej*, Prace Naukowe ITNiNM PWr., seria Monografie, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [28] Kołaczkowski A., Wrześciński J.A., *Thermal properties of ammonium nitrate aqueous solutions in connection with the terra industries disaster* (1994), OECD – International Group of Experts on the Explosion Risk of Unstable Substances (IGUS) – explosive, propellants and pyrotechnics (EPP) working group meeting, Federal Institute for materials research and testing (BAM), Berlin, Germany, 13–14 June 2001 (raporty Inst. Technol. Nieorg. PWr., seria pre i26/01/p-006, Wrocław 2001).
- [29] Kołaczkowski A., *Wybuch cieplny – ocena zagrożenia*, II Konferencja Naukowo-Techniczna, Bezpieczeństwo Techniczne w Przemysle, 4–5 czerwca 2003 r., Kędzierzyn-Koźle.

- [30] Less F.P., *Loss Prevention in the process industries – Hazard identification, assessment and control*, vol 2 and 3, second edition, Printed in Great Britain, Butterworth-Heinemann, Oxford 1996.
- [31] Li X., Koseki H., *Interpretation of Decomposition Mechanisms of Unstable Substances Near the SADT by an Isothermal Method*, Nat. Research Inst. Fire Disaster, Tokyo, JP (0133), Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Loss Prevention 2004, 31 May – 3 June 2004, Praha, Czech Republic, 2004.
- [32] Li X., Zhao B., Li L., Yang D., Lu R., *Thermal decomposition of multiple – based nitramine propellants*, „Journal of the Japan Explosives Society” 2001, Vol. 62, No. 5, September/October (321).
- [33] Maranda A., Gołąbek B., Kasperski J., *Detonation and application characteristics of the latest generation of emulsion explosives*, *New trends in research of energetic materials*, Proceedings of the V seminar, University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology and European office of aerospace research and development, Pardubice, Czech Republic, April 24–25, 2002.
- [34] Maranda A., Serafinowicz J., Włodarczyk E., *Analiza parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowych emulsyjnych (MWE) uczulanych szklanymi mikrosferami zawierającymi powietrze*, „Biul. WAT” 1986, nr 9, vol. 35; „Mechanika Teoretyczna i Stosowana” 1988, nr 1, vol. 26.
- [35] Maranda A., Włodarczyk E., *Materiały wybuchowe emulsyjne (MWE) – nowoczesny środek strzałowy*, „Biul. WAT” 1978 nr 5, vol. 34; „Przegląd Górniczy” 1985 nr 6, vol. 41.
- [36] Maranda A., Włodarczyk E., *Materiały wybuchowe emulsyjne. Synteza danych literaturowych*, „Biul. WAT” 1991, nr 11, vol. 40.
- [37] Pągowski W., *Materiały wybuchowe i substancje o właściwościach wybuchowych – Jako źródło zagrożeń*, II Krajowe Seminarium Naukowo-Techniczne, Materiały niebezpieczne, 15–17 października, Kraków 1998.
- [38] Popławska-Jach J., Wrzesiński J.A., Kołaczkowski A., *Ammonium nitrate behaviour in accidents in connection with its properties*, OECD – international group of experts on the explosion risk of unstable substances (IGUS), IGUS plenary meeting and joint session of EOS (Energetic and Oxidising Substances) and EPP (Explosive, Propellants and Pyrotechnics) Working Groups, IGUS’ 50th Anniversary, BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung), Berlin, Germany, May 9, 2012.
- [39] Semenov N.N., *O Nekotorykh Problemakh Khimicheskoi Kinetiki i Reaktsionnoi Sposobnosti (Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity)* (Moscow: Izd. Akad. Nauk SSSR, 1958).

- [40] Semenov N.N., *Razvitie Teorii Tsepnykh Reaktsii i Teplovogo Vzryva (Development of Theory of Chain Reactions and Heat Explosion)* (Moscow: Mysl, 1969).
- [41] Semenov N.N., *Tsepnye Reaktsii (Chain Reactions)* Leningrad: Goskhimtekhnizdat, 1934.
- [42] Semenov N.N., *Tsepnye Reaktsii (Chain Reactions)* Moscow: Nauka, 1986.
- [43] Semenov N.N., *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford Univ. Press, Oxford 1935.
- [44] Semenov N.N., *On the theory of combustion processes*, Z. Phys. Chem., 48, 571, 1928.
- [45] Semenov N.N., *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Pergamon Press, London 1959.
- [46] Semenov N.N., *Thermal Theory of Combustion and Explosion*, Tech. Memo. 1024, Nat. Advisory Cttee Aeronaut., 1942.
- [47] Semenov N.N., Usp. Fiz. Nauk, USSR (1940), 23, 251.
- [48] Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, ASTM Standards – E698–99.
- [49] Wrześniński J.A., Kołaczkowski A., Maciejewski P., Pich R., Nagrodzka M., *Studium zagrożeń bezpieczeństwa powodowanych spontanicznym rozkładem termicznym emulsji azotanu(V) amonu. Część I. Badania kalorymetryczne*, „Przemysł Chemiczny” 2011, nr 89/12.
- [50] Wrześniński J.A., Kołaczkowski A., Maciejewski P., Pich R., Nagrodzka M., *Studium zagrożeń bezpieczeństwa powodowanych spontanicznym rozkładem termicznym emulsji azotanu(V) amonu. Część II. Kinetyka procesu rozkładu termicznego, szacowanie ryzyka wybuchu cieplnego*, „Przemysł Chemiczny” 2012, nr 91/2.
- [51] Wrześniński J.A., Popławska-Jach J., Kołaczkowski A., Biskupski A., *Wypadki i katastrofy z udziałem azotanu(V) amonu*, „Przemysł Chemiczny” 2013, nr 92/12.
- [52] Wrześniński J.A., *Zagrożenia bezpieczeństwa powodowane egzotermicznym rozkładem materiałów zawierających roztwory azotanu amonu / janusz wrześniński – 230 s.: wyk., maszyn – (raporty Wydz. Chem. PWroc. 2004 ser. Pre; nr 7) – rozprawa doktorska (22.06.2005) Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wrocław, promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Kołaczkowski, bibliogr. s. 218–228.*
- [53] Kołaczkowski A., Wrześniński J.A.: Praca naukowa nr 52804, oznaczenie: GRANT 3T09B10526, *Zagrożenia bezpieczeństwa powodowane egzotermicznym rozkładem materiałów zawierających roztwory azotanu amonu*, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wrocław 2001–2005.