



## Research paper / Praca doświadczalna

# Badanie wpływu rozdrobnienia azotanu(V) amonu na rozwój procesu detonacji amonali

## Investigation of the effect of ammonium nitrate fragmentation on the development of ammonal detonation

Józef M. Paszula<sup>1,\*</sup>, Justyna Dziewiątkowska<sup>1</sup>, Daniel Buczkowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Advanced Technologies and Chemistry, Military University of Technology, 2 gen. S. Kaliskiego Street, 00-908 Warsaw, Poland

<sup>2</sup>Łukasiewicz Research Network – Institute of Industrial Organic Chemistry, 6 Annapol Street, 03-236 Warsaw, Poland

\*E-mail: [jozef.paszula@wat.edu.pl](mailto:jozef.paszula@wat.edu.pl)

**Streszczenie:** Pomimo wielu lat poświęconych na badanie mieszaniny azotanu(V) amonu i aluminium, kompozycja wciąż cieszy się sporą popularnością między innymi przez wzgląd na łatwe wytwarzanie. Amonale należą do nieidealnych materiałów wybuchowych, których doświadczalne wyniki badań odbiegają od teoretycznych. W pracy poruszono temat wpływu rozdrobnienia głównego składnika amonali – azotanu(V) amonu – na badany parametr detonacyjny. Przy niezmiennej ilości dodatku pyłu aluminium przeprowadzono szereg pomiarów prędkości detonacji. W pracy wykorzystano metodę ciągłą stosując czujniki zwarciove umieszczone w środku ładunku. Opracowano metodykę wyznaczenia prędkości detonacji z uzyskanych zależności napięcia od czasu. Przeprowadzono dyskusję uzyskanych wyników pomiarów. Sformułowano wnioski wynikające z badań rozwoju procesu detonacji.

**Abstract:** Despite many years devoted to the study of the mixture of ammonium nitrate and aluminium, the composition is still very popular among others because of manufacture simplicity. Ammonals belong to non-ideal explosives whose experimental results deviate from the theoretical ones. This thesis discusses the impact of fragmentation of the main component – ammonium nitrate – on the investigated detonation parameter. With a constant amount of aluminium dust, a series of detonation velocity measurements were carried out. The thesis was based on a continuous method using short-circuit sensors placed in the middle of the load. The methodology for determining the detonation velocity from the obtained voltage-time relationships was developed. Discussions of the obtained measurement results were carried out. Conclusions resulting from research on the development of the detonation process were formulated.

**Słowa kluczowe:** ciągły pomiar, prędkość detonacji, rozwój detonacji, amonale

**Keywords:** continuous measurement, detonation velocity, growth of the detonation process, ammonals

## 1. Wprowadzenie

Amonale są to sypkie mieszaniny azotanu(V) amonu (AN,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) i aluminium o charakterze układu utleniacz – paliwo. Podstawowym procesem zachodzącym w czasie ich detonacji jest egzotermiczny rozkład AN. Dodatkowym źródłem ciepła w mieszaninie jest glin, który reaguje z tlenem wynagradzając straty energii zużyte

na podgrzanie metalu. Przy zmianie stopnia rozdrobnienia składników do wielkości mikronowych następuje zmiana jakościowa procesu. Głównym procesem, który limituje propagację detonacji jest dostarczająca ciepło reakcja utleniania glinu z powstałymi produktami rozkładu AN [1].

W pracy [2] badano wpływ rozdrobnienia AN na wyniki prędkości detonacji wytypowanych amonali o jednakowym składzie. Przygotowano mieszaniny o równej zawartości procentowej poszczególnych składników, różniące się jedynie wielkością ziaren AN. Stosowano dwa rodzaje AN o rozdrobnieniu 0,075-0,300 mm oraz 0,9-1,7 mm. Kompozycje elaborowano do otoczek o średnicy 10 cm. Prędkości detonacji mierzono za pomocą oscyloskopu i kamery z obracającym się lustrem. Większą wartość prędkości detonacji o około 1000 m/s uzyskano dla ładunków z rozdrobnionym AN. Taką samą zależność zaobserwowano również w innych badaniach [3]. AN wykorzystany w doświadczeniu zmielono, wysuszono w 80 °C otrzymując materiał o wilgotności poniżej 0,5% oraz przesiano na wybrane frakcje. Do przygotowanej soli dodano pył aluminium o zawartości procentowej 86% Al i 1% kwasu stearynowego oraz powierzchni właściwej 4500 cm<sup>2</sup>/g. Wartość prędkości detonacji zwiększała się wraz ze wzrostem rozdrobnienia.

W pracy [4] przedstawiono zmierzone prędkości detonacji dla amonali za pomocą dwóch metod: pomiaru ciągłego oraz pomiaru punktowego. Do przygotowania kompozycji użyto rozdrobnionego AN, który przesiano przez sito o rozmiarze oczek 800 µm, a następnie wysuszono w cieplarni. Wykorzystano dwa rodzaje aluminium w postaci proszku. Uzyskane wyniki dla amonali pokazują, że wraz ze wzrostem zawartości aluminium w mieszaninie rośnie prędkość detonacji. Natomiast porównując amonal I 10% z amonal II 10% widać, że zmniejszenie średnicy ziaren dodatku skutkuje obniżeniem wartości badanego parametru detonacyjnego. Wzrost prędkości detonacji towarzyszący wzrostowi zawartości aluminium w badanym zakresie zmian autorzy przypisują wzrostowi gęstości mieszanin.

Celem pracy było zbadanie rozwoju procesu detonacji amonali z zastosowaniem ciągłej metody oznaczania prędkości detonacji oraz podjęto próbę określenia w jaki sposób prędkość procesu ustalała się w ładunku amonali w bezpośredniej odległości od pobudzacza. W przeprowadzonej analizie literatury nie znaleziono prac badawczych wystarczająco precyzyjnie opisujących te zagadnienia.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Badane materiały

#### 2.1.1. Azotan(V) amonu

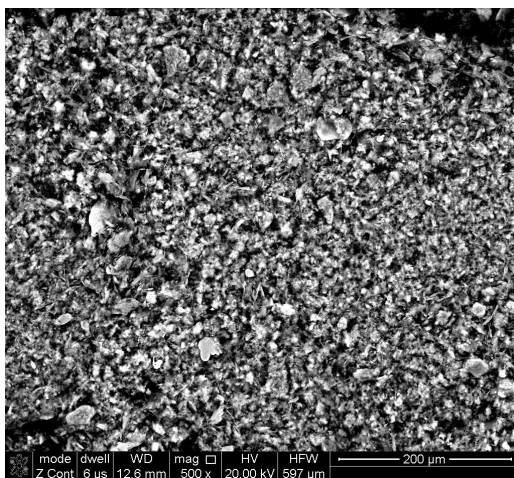
W badaniach wykorzystano AN rozdrobniony porowaty wyprodukowany przez firmę Yara Poland Sp. z o.o. Wyniki przesiewania przedstawiono w tabeli 1. Wyniki badania granulometrycznego wskazują, że największy udział mają frakcje 100-300 µm. Frakcje te stanowią około 62% masowych zmielonego AN.

**Tab. 1.** Wyniki pomiaru granulometrycznego AN

Rozmiar sita [µm]	Masa [g]	Procent masowy [%]
>800	8,56	0
710-800	1,50	0,31
600-710	5,60	1,14
500-600	14,50	2,95
400-500	33,36	6,79
300-400	98,16	19,98
200-300	161,31	32,84
100-200	147,00	29,93
< 100	29,79	6,06

### 2.1.2. Proszek aluminium

Jako paliwo użyto proszku aluminium firmy Benda-Lutz (rys. 1) o parametrach przedstawionych w tabeli 2. Zaletą zastosowanego rodzaju aluminium jest jego niepyląca postać oraz mały rozmiar cząstek aluminium. Zapobiega to nadmiernemu rozpraszaniu się substancji i umożliwia uniknięcie rozdzielania składników mieszaniny.



Rys. 1. Pył aluminium firmy Benda-Lutz

Tab. 2. Charakterystyka proszku aluminium Benda-Lutz DEPUVAL, niepylący [5]

Właściwość	Jednostka	Wartość
Numer katalogowy	–	3083
Ilość czystego Al	%	99,7
Powierzchnia krycia	cm <sup>2</sup> /g	29000
Pozostałość na sicie 45 µm	%	0,8
Średnia wielkość ziarna	µm	12
Gęstość nasypowa	kg/l	0,4

### 2.1.3. Badane mieszaniny wybuchowe

Po rozsianiu AN do badań wybrano następujące frakcje: 710-400, 400-300, 300-200, 200-100 µm. Wprowadzono oznaczenie AN<sub>p</sub> dla porowatego AN. Mieszaninę homogenizowano metodą mechaniczną w stosunku 90/10 AN/Al poprzez wielokrotne przesiewanie przez sito o rozmiarze oczek 0,8 mm, do pełnego ujednorodnienia badanej mieszaniny.

Przygotowano również amonale zawierające mieszaniny frakcji AN oraz aluminium (M<sub>1</sub> i M<sub>3</sub>). Wszystkie mieszaniny przedstawiono w tabeli 3 wraz z ich gęstościami uzyskanymi metodą piknometryczną.

Tab. 3. Charakterystyka przygotowanych amonali zawierających 10% Al

Kompozycja	Rozdrobnienie AN	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
AN <sub>p1</sub>	100-200	0,93
AN <sub>p2</sub>	200-300	0,93
AN <sub>p3</sub>	300-400	0,89
AN <sub>p4</sub>	400-710	0,84
M <sub>1</sub>	Nie rozsiany materiał	0,93
M <sub>3</sub>	200-300 (67,6%), 400-710 (22,4%)	0,89

Materiał wybuchowy elaborowano do tub papierowych o grubości ścianek równych 3,5 mm, średnicy wewnętrznej 37 mm i długości 200 mm. Dla każdej kompozycji wybuchowej sporządzono co najmniej po dwa ładunki wybuchowe.

## 2.2. Metody badawcze

### 2.2.1. Mielenie AN i analiza granulometryczna

Materiał rozdrobniono na mniejsze ziarna przy użyciu młyna ultra odśrodkowego Retsch ZM 200 (rys. 2). Szybkość pracy urządzenia ustawiono na 6000 obr/min oraz wybrano sito o wielkości oczek 0,75 mm. Dwustopniowy proces rozdrabniania, a także prędkość obracającego się rotora zapewniają precyzję systemu. AN wpadając do wirującego młyna z podajnika, pod wpływem siły odśrodkowej trafia na zęby rotora oraz powierzchnię ścinającą sita ustawionego za nimi. Następnie rozpada się na mniejsze frakcje, które osadzają się na ściankach bębna [5].



Rys. 2. Młyn ultra odśrodkowy ZM 200

Do ustalenia profilu granulometrycznego oraz rozdzielenia materiału na poszczególne frakcje użyto aparatu Retsch AS200 control 'g'. Zaprogramowano urządzenie do pracy przez 3 min, z amplitudą 1,5 mm/g, bez interwału w każdorazowym przesiewaniu. Do pomiaru granulometrycznego wykorzystano sita o średnicach: 800  $\mu\text{m}$ , 710  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  oraz 100  $\mu\text{m}$ .

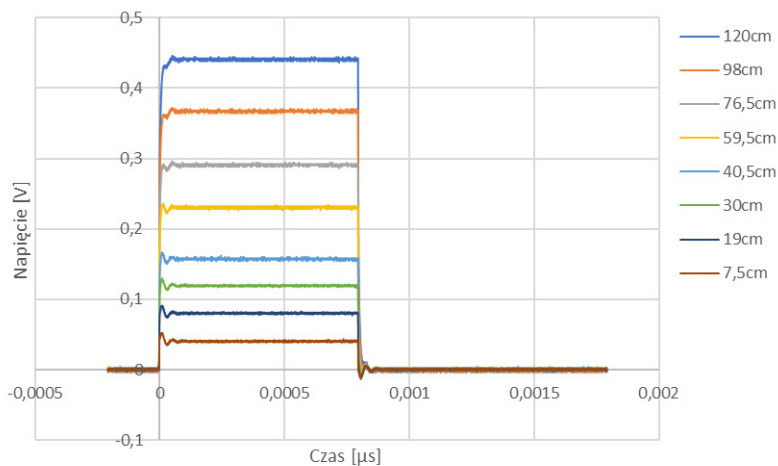
### 2.2.2. Pomiar ciągłej prędkości detonacji

Pomiar prędkości detonacji wykonano używając czujnika do pomiaru ciągłego wykonanego ze skręconego emaliowanego drutu miedzianego osłoniętego folią metalową. Osłonkę dodano w celu zapobieżenia przerwania i rozwarcia drutu podczas pomiaru. Czujnik włożono i przymocowano w środku tuby w taki sposób, aby po elaboracji rurki materiałem wybuchowym, czujnik znajdował się na osi ładunku. Początek startowy czujnika o długości około 25 mm zaginano na drucie pozycjonującym czujnik. Pozwala to uzyskać początkowy skok napięcia po zainicjowaniu detonacji (rys. 3).



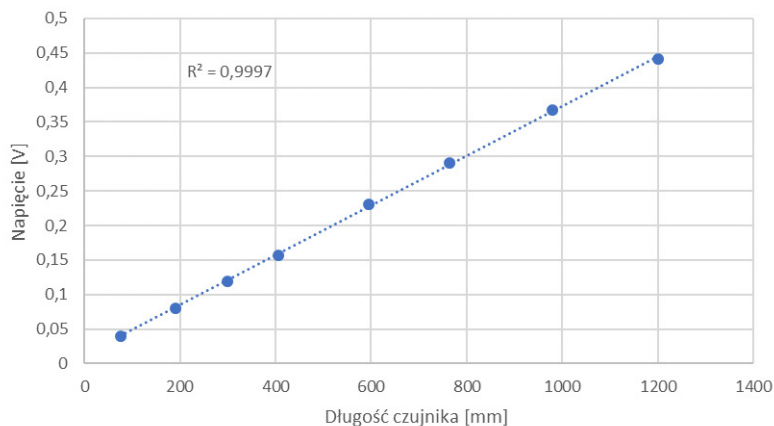
**Rys. 3.** Czujnik – skręcony emaliowany drut w metalowej osłonce

W celu kalibracji czujnika zwarcioowego do pomiaru ciągłego przeprowadzono serie pomiarów napięcia na czujniku zasilanym impulsem stałoprądowym o jednakowej amplitudzie wynoszącej  $I_0 = 0,2$  A i czasie trwania  $800 \mu\text{s}$ . Na rysunku 4 przedstawiono sygnały napięcia dla czujników o różnej długości.



**Rys. 4.** Wykres przedstawiający wartości napięcia dla czujników o różnej długości

Na podstawie wyników doświadczenia wyznaczono średnią wartość napięcia ze środkowej części przebiegu dla każdej długości czujnika. Po sporządzeniu wykresu zależności napięcia mierzonego na czujniku od jego długości przeprowadzono regresję liniową uzyskanych wartości (rys. 5). Uzyskane współczynniki posłużyły w obliczeniach prędkości detonacji dla właściwych ładunków.



Rys. 5. Wykres zależności długości czujnika od napięcia z naniesioną regresją liniową

Równanie prostej naniesionej na wykresie przedstawiono w równaniu (1):

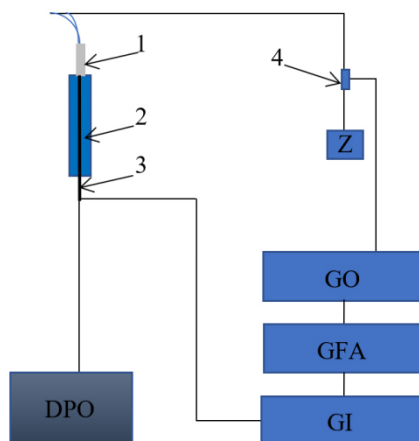
$$y = a \cdot x + 1,3055 \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

Współczynnik kierunkowy prostej ( $a$ ) zostanie wykorzystany jako współczynnik proporcjonalności napięcia do długości czujnika zwarciovego:  $a = 3,596 \cdot 10^{-4}$  V/mm. Współczynnik  $a$  jest równy iloczynowi natężenia prądu zasilającego ( $I_0$ ) oraz oporu właściwego użytego czujnika wykorzystanego czujnika zwarciovego ( $\rho$ ) [ $\Omega$ /mm]:

$$a = I_0 \cdot \rho \quad (2)$$

### 2.2.3. Układ pomiarowy do ciągłego pomiaru prędkości detonacji

Układ eksperymentalny przedstawiono na rysunku 6. Zapalarka (Z) inicjuje detonację zapalnika Erg i pobudza z prasowanego heksogenu flegmatyzowanego (1), które inicjują detonację badanego ładunku MW (2). Prąd z zapalarki indukuje sygnał napięciowy, który uruchamia proces zasilania czujnika impulsem stałoprądowym. Przy wykorzystaniu generatora opóźnień (GO) i generatora funkcji arbitralnych (GFA) możliwe jest wybranie odpowiedniego momentu uruchomienia generatora impulsu stałoprądowego (GI). Zmiana napięcia na czujniku (3) rejestrowana jest za pomocą oscyloskopu cyfrowego (DPO). Sygnał w postaci cyfrowej był zapisywany i poddawany obróbce za pomocą programu MS Excel®.



**Rys. 6.** Schemat układu eksperymentalnego: 1 – zapalnik i pobudzacz, 2 – ładunek badanego amonalu, 3 – czujnik do pomiaru ciągłego, 4 – indukcyjny element wyzwalający zasilanie czujnika i rejestrację oscyloskopem, Z – zapalarka, GO – generator opóźnień, GFA – generator funkcji arbitralnych, GI – generator impulsów stałoprądowych, DPO – oscyloskop

#### 2.2.4. Opracowanie wyników pomiaru

W celu opracowania wyników pomiaru, otrzymane rejestracje zmian napięcia poddano aproksymacji średniokwadratowej za pomocą funkcji:

$$U_a(t) = C_1 \cdot t^3 + C_2 \cdot t^2 + C_3 \cdot t + C_4 + C_5 \cdot t^{-1} + C_6 \cdot t^{-2} + C_7 \cdot t^{-3} \quad (3)$$

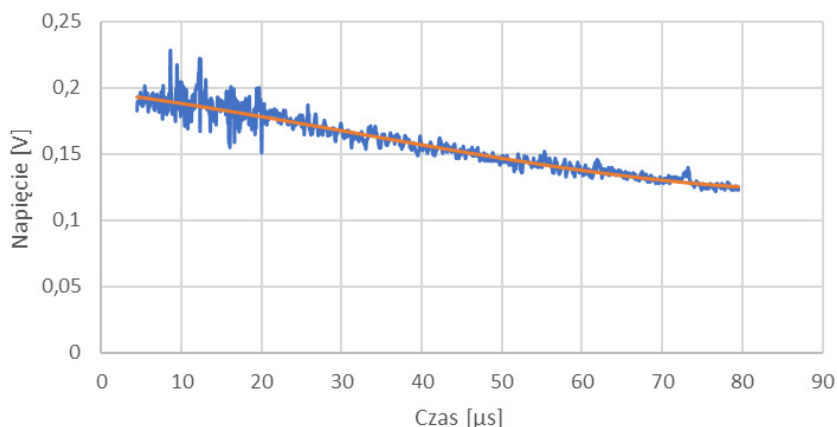
gdzie  $t$  – czas,  $C_1$ - $C_7$  – współczynniki funkcji. Dzięki uzyskanej funkcji aproksymującej  $U_a(t)$  można wyznaczyć prędkość propagacji fali detonacyjnej w dowolnej chwili trwania procesu:

$$D = \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dU_a(t)}{dt} \quad (4)$$

wówczas prędkość detonacji można zapisać za pomocą wzoru:

$$D = -(a^{-1})[3C_1 \cdot t^2 + 2C_2 \cdot t + C_3 - C_5 \cdot t^{-2} - (C_6 \cdot t^{-3})/2 - (C_7 \cdot t^{-4})/3] \quad (5)$$

Na rysunku 7 przedstawiono przykładowy przebieg rejestracji zmian napięcia na czujniku zwarciovym wraz z aproksymacją przebiegu.

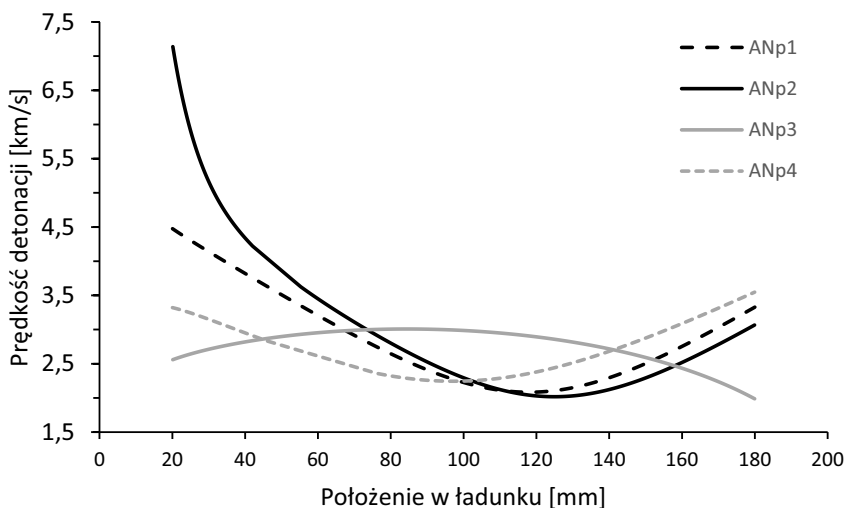


Rys. 7. Wykres przebiegu napięcia od czasu z naniesioną aproksymacją rejestracji dla ANp3

### 3. Wyniki i dyskusja wyników

#### 3.1. Wyniki obliczeń prędkości detonacji dla badanych frakcji AN

Uzyskane rejestracje zmian napięcia na czujnikach poddano aproksymacji średniokwadratowej co umożliwiło obliczenie profili zmian prędkości detonacji w funkcji czasu i położenia w ładunku. Krzywe zmian prędkości detonacji od położenia fali detonacyjnej w ładunku przedstawiono na rysunku 8. Początkowe prędkości detonacji osiągające wartości 5-7 km/s są wynikiem użycia detonatora. W przypadku mieszaniny o największych rozmiarach ziaren i najmniejszej gęstości może następować szybkie rozproszenie fali uderzeniowej od pobudzacza i w związku z tym mamy do czynienia z nieznacznym wzrostem prędkości w początkowym okresie rozwoju procesu detonacji. W związku z mniejszą energetycznością amonali, prędkość fali detonacyjnej spada gdy dochodzi do jej propagacji w kompozycji wybuchowej.



Rys. 8. Wykres prędkości detonacji od położenia fali detonacyjnej w ładunku w funkcji zastosowanej frakcji zmielonego AN



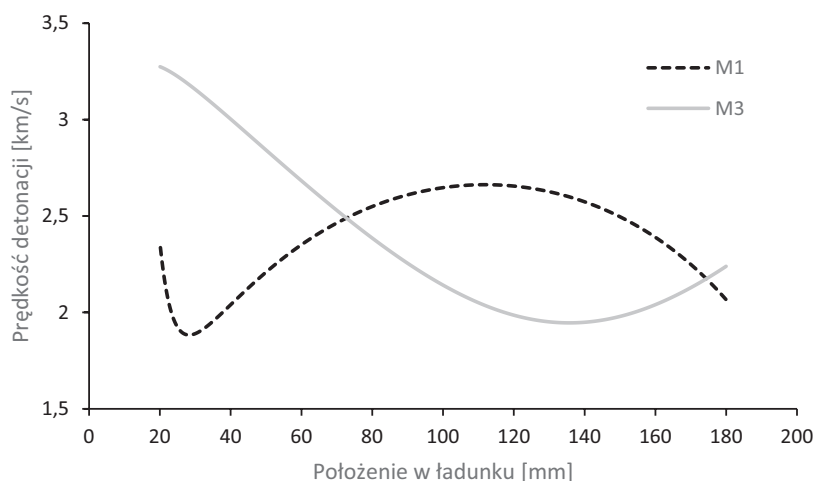
Największe zmiany w badanym parametrze detonacyjnym zauważono w przypadku mniejszych rozdrobnień AN (ANp1 i ANp2). Wartość zmienia się w zakresie 2-3,5 km/h, przyjmując początkowe wartości za wynik fali detonacyjnej pochodzącej z pobudzacza heksogenowego. Gęstość tych dwóch kompozycji jest największa. Do 100-120 mm ładunku zaobserwowano spadek prędkości detonacji, który może być wynikiem odbierania ciepła ze strefy reakcji na rzecz endotermicznych reakcji podgrzania ziaren AN i aluminium. Po osiągnięciu minimalnej wartości 2 km/h, prędkość fali detonacyjnej przyspiesza.

Przebiegi prędkości dla amonali o większych średnicach ziaren charakteryzują się względną stałością. Dla rozdrobnienia ziaren 300-400  $\mu\text{m}$  prędkość osiąga maksimum 60 mm od początku ładunku i utrzymuje się do 120 mm. Największe prędkości detonacji uzyskują kompozycje z drobnziarnistym porowatym AN.

Interesującym efektem jest inny charakter zmian prędkości detonacji w zależności od rozdrobnienia AN. Wraz ze wzrostem rozmiaru ziaren następuje szybszy spadek prędkości detonacji. Dla najdrobniejszych frakcji minimalne prędkości osiągane są w odległości około 120 mm, natomiast dla frakcji najgrubszych około 25 mm od powierzchni inicjacji. Może to świadczyć o szybkim tłumieniu pierwotnej przepiężonej fali detonacyjnej. Dyskusyjny może być efekt wzrostu prędkości detonacji w końcowej części rejestracji. Zaobserwowane zjawisko może być powodowane na przykład przez nierównomierne rozłożenie materiału i pojawienie się gradientu gęstości badanego materiału wybuchowego. Dodatkową przyczyną mogącą mieć wpływ na zmiany prędkości detonacji rejestrowanej pod koniec ładunku może być sposób konstrukcji ładunku i mocowania czujnika w osi symetrii ładunku. Biorąc pod uwagę operacje mocowania czujnika do linii pomiarowej oraz manipulowanie ładunkiem podczas uzbrajania go w bunkrze, może nastąpić poruszenie czujnika i zmiana gęstości ładunku w jego bezpośrednim otoczeniu.

### 3.2. Wyniki obliczeń prędkości detonacji dla mieszanin frakcji AN

Przebiegi prędkości detonacji dla mieszanin rozdrobnionego porowatego AN przedstawiono na rysunku 9. Krzywa zmiany prędkości detonacji dla amonalu M1 pokazuje przebieg detonacji w materiale o rozdrobieniu ziarna 0-800  $\mu\text{m}$ . Początkowy spadek spowodowany jest przez odbieranie ciepła ze strefy reakcji chemicznych na rzecz podgrzania najgrubszych ziaren AN oraz aluminium. Wzrost prędkości następujący po spadku, świadczy o zwiększeniu udziału glinu i drobnych ziaren AN w reakcjach chemicznych. Względnie stałą prędkości detonacji po początkowym okresie rozwoju detonacji zaobserwowano dla mieszaniny M3 zawierającej frakcje 400-710  $\mu\text{m}$  oraz 200-300  $\mu\text{m}$ .



Rys. 9. Wykres prędkości detonacji od położenia fali detonacyjnej w ładunku dla mieszanin frakcji AN

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Do zbadania wpływu wielkości ziaren AN na przebieg rozwoju procesu detonacji, zmielono AN porowaty oraz wykonano pomiary granulometryczne. Na ich podstawie wytypowano określone frakcje do przeprowadzenia badania prędkości detonacji. Opracowano metodę pomiaru z użyciem czujnika rejestrującego proces w sposób ciągły. Chcąc zmierzyć jedynie wpływ rozdrobnienia AN zdecydowano się na użycie w każdej kompozycji takiej samej ilości procentowej aluminium niepyłającego Benda-Lutz. Na wyniki pomiaru wpływ miało rozdrobnienie AN oraz dokładność wykonania czujnika zwarciovego do pomiaru ciągłego. Ze względu na higroskopijność rozdrobnionego AN w celu uniknięcia wpływu obecności wilgoci na wyniki pomiarów, każdorazowo kompozycja była przygotowana tuż przed detonacją ładunków.

W celu wyregulowania wskazań czujnika zwarciovego przeprowadzono jego kalibrację przeprowadzając serię pomiarów napięcia na czujnikach o różnej długości przy stałym prądzie zasilającym. Pozwoliło to, przy określonym spadku napięcia rejestrowanym na czujniku, na określenie położenia frontu fali detonacyjnej. Dane te zostały wykorzystane w dalszych etapach opracowania wyników pomiarów.

Uzyskane charakterystyki napięciowe czujnika w trakcie detonacji badanych materiałów poddano aproksymacji zaproponowaną funkcją średniokwadratową. Wykorzystując uzyskaną w ten sposób funkcję aproksymującą wyznaczono jej pochodną po czasie, co pozwoliło w sposób pośredni wyznaczyć prędkość detonacji z kształtu aproksymowanych charakterystyk napięciowych.

- Wyznaczono charakterystyki zmian prędkości detonacji jako funkcję położenia fali detonacyjnej w ładunku badanego MW. Wyznaczone średnie prędkości uzyskane na końcowych odcinkach ładunków posłużyły do analizy wpływu rozdrobnienia AN na rozwój prędkości detonacji. Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwalają na sformułowanie kilku podstawowych wniosków. Metoda ciągła z użyciem czujnika zwarciovego pozwala na pomiar charakterystyk czasowych i przestrzennych zmian prędkości detonacji badanych mieszanin materiałów wybuchowych.
- Wzrost rozdrobnienia zwiększa prędkość detonacji sypkich materiałów wybuchowych (amonali).
- W początkowym obszarze ładunku na prędkość propagacji procesu silny wpływ ma pobudzacz stosowany do zainicjowania procesu.
- Wraz ze wzrostem rozdrobnienia widoczny jest wpływ pobudzacza na większe głębokości od płaszczyzny pobudzenia. Może to być spowodowane wolniejszym rozpraszaniem fali uderzeniowej propagującej się w ładunku badanej mieszaniny.

#### Literatura

- [1] Maranda A., Cudziło S., Nowaczewski J., Papliński A. 1997. *Podstawy chemii materiałów wybuchowych.* (in Polish) Warszawa: Wyd. WAT.
- [2] Cook M.A., Filler A.S., Keyes R.T., Partridge W.S., Wayne U. 1957. Aluminized explosives. *J. Phys. Chem.* 61 (2): 189-196.
- [3] Zygmunt B. 2009. Detonation parameters of mixtures containing ammonium nitrate and aluminium. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 6 (1): 57-66.
- [4] Paszula J., Kowalewski E. 2015. Badanie procesu rozwoju detonacji nieidealnych materiałów wybuchowych. *Materiały Wysokoenergetyczne (High Energy Materials)* 7: 95-105.
- [5] Materiały firmy Retsch. <https://www.retsch.pl/pl/produkty/mlynki-laboratoryjne/mlyny-z-rotorem/zm-200/cechy-i-funkcje/> [dostęp 5.01.2019].

– Received: October 8, 2019

– Revised: November 18, 2019

– Published first time online: December 30, 2019