

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, 2017, 9, 40 – 55; DOI: 10.22211/matwys/0145
ISSN 2083-0165

Copyright 2017 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Przegląd / Review

Materiały wysokoenergetyczne (MW) – Innowacje w aspektach środowiska przyrodniczego *High-energy materials (HEMs) – Innovations with regard to the environment*

Bogdan Czajka,¹⁾ Tomasz Sałaciński,²⁾ Leszek Wachowski,³⁾ Andrzej Maranda⁴⁾

1) Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, PL

2) Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL

3) Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, PL

4) Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. Gen. W. Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa, PL

Streszczenie: W pracy przedstawiono kierunki badań nad materiałami wysokoenergetycznymi (MW) w świetle zasad zrównoważonego środowiska przyrodniczego i konieczności spełnienia rosnących wymagań określonych przez krajowe i międzynarodowe akty legislacyjne.

Abstract: The work shows the direction of research into high-energy materials (HEMs), in light of the principles of environmental sustainability and the need to meet the increasing requirements of national and international legislation.

Słowa kluczowe: materiały wysokoenergetyczne (MW), problemy ekologiczne, nowe kierunki badań

Keywords: high energetic materials (HEMs), ecological problems, new trends in research

1. Wprowadzenie

Dążenie do spełnienia wymagań określonych przez zasady zrównoważonego rozwoju sprawiło, że problem zagospodarowania materiałów wysokoenergetycznych/wybuchowych (MW) jest od dekady przedmiotem szczególnego zainteresowania. Ilość przeterminowanych lub zbędnych MW kruszących, prochów i paliw raketowych wycyfrowanych ze składnic wojskowych, szacuje się w Polsce na tysiące ton rocznie [1-6]. W roku 2005 ilość MW na terenie Ukrainy oszacowano na kilkaset tysięcy ton [7], natomiast na terenie Albanii jest ich tak dużo, że ich likwidacja wymaga międzynarodowego wsparcia [8]. Ponadto wszędzie tam gdzie składowane są zbędne MW występuje potencjalne zagrożenie niekontrolowanego ich pobudzenia a następnie detonacji. Przykładowo, w latach 1950-2013 zanotowano w Albanii aż 26 niespodziewanych detonacji [9]. Ich źródłem jest oddziaływanie na MW zewnętrznego impulsu (np. mechanicznego, termicznego, elektrycznego lub chemicznego – np. rozkładu autokatalitycznego) [2, 3, 5, 10-27].

Składniki MW stosowanych w górnictwie (MWG) to nie tylko substancje stwarzające zagrożenie występowania wysokoenergetycznych procesów, ale również i zagrożenie dla zdrowia powodowane oddziaływaniem produktów skutkującym alergizująco, kancerogennie i/lub toksycznie nawet ze skutkiem śmiertelnym [28-30]. Istotne jest także oddziaływanie produktów wybuchu MW na środowisko przyrodnicze [3-5, 10, 31-33].

Odzysk MW z wycyfrowanej amunicji, likwidacja na drodze detonacji, spalania na otwartej przestrzeni lub składowanie w podziemnych mogiłnikach to metody ich zagospodarowania określane obecnie mianem

klasycznych. Dotychczasowa praktyka wskazuje, że powyżej wymienione metody obecnie są pozbawione perspektywy ich dalszego stosowania, nieekonomiczne i niekiedy niebezpieczne w realizacji na co przykładowo wskazuje wypadek zarejestrowany w składzie podziemnym w Szwajcarii [34].

Konieczność spełniania, coraz to bardziej rygorystycznych wymogów określonych regulacjami prawnymi oraz systemy informatyczne stosowane w zarządzaniu zasobami MW, odnoszące się do produkcji, recyklingu i utylizacji środków bojowych [35], względy ekonomiczne i bezpieczeństwa, sprawiają, że podejmowane są działania zmierzające do ograniczenia całkowitych kosztów pozyskiwania MW. Polegają one na poszukiwaniu nowych bardziej wydajnych, ekonomicznych, bezpieczniejszych, bardziej stabilnych i możliwych do realizacji na dużą skalę metod syntezy dotychczas stosowanych MW [36-38]. Ponadto prowadzone są badania zmierzające do znalezienia nowych bardziej efektywnych i nietoksycznych zamienników dotychczas stosowanych składników MW, między innymi dotyczące stałych heterogenicznych paliw raketowych nie zawierających chloranu(VII) amonu (AP) (ang. *Ammonium Perchlorate*) [39]. Postęp techniki wymusza także konieczność opracowania nowych typów miotających MW [40]. Jednocześnie poszukuje się nowych sposobów zagospodarowania MW, polegających na możliwie najefektywniejszym odzysku zmagazynowanych w ich wiązaniach chemicznych zasobów energii [2, 4, 11, 41-44] poprzez:

- a) stosowanie MW pochodzących z wycofywanej amunicji do produkcji górniczych środków wybuchowych [45-48],
- b) odzyskiwanie z wycofywanych materiałów bojowych wartościowych MW, jak np. nitroamin (heksogen (RDX), oktogen (HMX)) [49-53], tanich ale trudnych do ekologicznej utylizacji substancji, jak np. AP [54] lub możliwych do ponownego zastosowania, jak np. trotyl [55],
- c) reformulacji MW o przeznaczeniu militarnym [56] i cywilnym [57],
- d) wykorzystanie elementów z wycofywanych wyrobów w nowych rozwiązaniach [58].

Alternatywnym rozwiązaniem jest zastępowanie dotychczas stosowanych MW nowymi, korzystniejszymi pod względem osiągniętych efektów [59].

2. Idea zrównoważonego rozwoju

Powszechnie akceptowanym rozwiązaniem problemów ekologicznych jest idea zrównoważonego rozwoju, której założenia przedstawiono w opublikowanym w roku 1987 Raporcie ONZ pt.: *Nasza wspólna przyszłość* (ang. *Our Common Future*) [60-63]. W opublikowanej w roku 1998 w monografii [1] Anastas i Warner przedstawili ideę zrównoważonego rozwoju (ang. *sustainable development*) oraz główne kierunki działań zmierzające do jej realizacji, ujęte w dwunastu zasadach „zielonej chemii” dotyczących:

- 1) Prewencji – (ang. *Prevention*) ponieważ korzystniej jest zapobiegać generowaniu odpadów niż je później neutralizować, poddawać recyklingowi lub likwidować.
- 2) Przestrzegania ekonomii atomów (ang. *Atom Economy*) – substraty użyte do syntezy powinny zostać w możliwie największym stopniu wbudowane do finalnego produktu.
- 3) Stosowania bezpiecznych rozpuszczalników i materiałów pomocniczych (ang. *Less Hazardous Chemical Syntheses*) – tj. wykazujących możliwie najmniejsze toksyczne oddziaływanie na ludzi i środowisko przyrodnicze.
- 4) Ograniczenia do koniecznego minimum ilości stosowanych rozpuszczalników i materiałów pomocniczych (ang. *Designing Safer Chemicals*).
- 5) Bezpieczeństwa produktu, który nie powinien oddziaływać toksycznie na ludzi i środowisko przyrodnicze (ang. *Safer Solvents and Auxiliaries*).
- 6) Oszczędzania energii (ang. *Design for Energy Efficiency*) – nakład użytej do realizacji określonego procesu energii winien być możliwie najmniejszy.
- 7) Stosowania do syntezy odnawialnych substratów (ang. *Use of Renewable Feedstocks*).
- 8) Ograniczenia do niezbędnego minimum liczby pośrednich etapów syntezy (ang. *Reduce Derivatives*) – tj. derywatywacji (wieloetapowości).
- 9) Stosowania procesów katalitycznych i biochemicznych pozwalających na realizację procesu przy niższym

nakładzie energii, efektywniej i selektywniej (ang. *Catalysis*).

10) Doboru do syntezy bezpiecznych substratów i materiałów pomocniczych, które nie powinny stanowić zagrożenia dla ludzi i środowiska przyrodniczego (ang. *Design for Degradation*).

11) Analitycznej kontroli realizowanego procesu na każdym z jego etapów (ang. *Real-time analysis for Pollution Prevention*).

12) Zachowania bezpieczeństwa procesowego (ang. *Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention*).

O aktualności przedstawionych problemów ekologicznych w odniesieniu do MW świadczy m.in. fakt przyznania w roku 2016 Technologicznego Nobla amerykańskiej propagatorce „zielonej biochemii” prof. Frances H. Arnold z Kalifornijskiego Instytutu Technologicznego (CliTech). Wdrożona technologia wykorzystuje opracowany enzym pozwalający na konwersję materiału odnawialnego, którym są cukry roślinne do izobutanolu stosowanego do zasilania silników samolotów odrzutowych i jako paliwo raketowe [64]. Owocem takiego spojrzenia na rozwój MW są tzw. „zielone MW” (ang. *Green Energetic Materials*, GEMs) [65].

Jednym z istotnych instrumentów Systemu Zarządzania Środowiskiem (SZŚ) opartego na normach ISO serii 14000 odnoszących się do określonego produktu jest jego Analiza Cyklu Życia, LCA (ang. *Life Cycle Assessment*). Jednym z jej podstawowych założeń jest badanie aspektów środowiskowych i potencjalnych wpływów na środowisko przyrodnicze określonego produktu w całym okresie jego życia) „od kołyski aż po grób” tj. od momentu pozyskania surowców, poprzez jego produkcję, później użytkowanie do momentu zużycia, gdy staje się on odpadem [66-68]. LCA składa się z czterech następujących faz:

- a) określenie celu i zakresu analizy,
- b) analiza zbioru wejść i wyjść LCI (ang. *Life Cycle Inventory*),
- c) ocena wpływu produktu LCIA (ang. *Life Cycle Impact Assessment*),
- d) interpretacja uzyskanych danych.

W odniesieniu do LCA zainteresowanie ośrodków naukowych dotyczą między innymi procesu utylizacji MW, wytwarzania emulsyjnych MW oraz określania wpływu małokalibrowej amunicji na środowisko przyrodnicze [69-71]. Analiza LCA określonego produktu jest przykładem zastosowania modelowania matematycznego w ochronie środowiska przyrodniczego pozwalającego na dokonanie oceny systemu gospodarki odpadami. Opracowane programy matematyczne pozwalają na optymalizację techniki zarządzania odpadami. Jednym z nich jest program oznaczony akronimem IWM-PI (ang. *Integrated Waste Management*), stanowiący pierwszą dostępną w języku polskim aplikację umożliwiającą opracowanie systemu zarządzania odpadami i oszacowanie ich wpływu na środowisko przyrodnicze [41].

Jednym z pierwszych udokumentowanych działań wykorzystujących technikę LCA były badania dotyczące sposobów efektywnego pozyskiwania energii. Współcześnie, technika LCA jest stosowana powszechnie, przykłady kompleksowego spojrzenia na cykl życia MW można wskazać zarówno w odniesieniu do MW stosowanych w górnictwie [72], wyrobów pirotechnicznych [73], amunicji [74, 75] jak i MW kruszących i miotających [76]; także w aspekcie ekonomicznym np. analizy krajowe [77-79].

3. Substancje chemiczne stosowane w wieloskładnikowych mieszaninach wybuchowych

MW to indywidualne związki chemiczne lub ich mieszaniny charakteryzujące się dużą gęstością energii. Oprócz związków chemicznych mających zdolność do detonacji, mieszaniny wybuchowe wieloskładnikowe zawierają rozmaitego rodzaju dodatki polepszające ich parametry użytkowe, ułatwiające ich przetwórstwo, a nawet takie które dodaje się jedynie w celu ich wykrycia i identyfikacji. Przyczyną stosowania znaczników, jako nośników informacji o obecności i rodzaju MW w danym miejscu oraz o jego pochodzeniu wynika z zagrożenia atakami terrorystycznymi i aktami kryminalnymi z użyciem MW. W tym celu wprowadza się do plastycznych MW lotne dodatki, np. 2,3-dimetylo-2,3-dinitrobutan, a do lontów detonujących – nitki. Jako znaczniki wprowadza się też drobne wielowarstwowe płytki rozpraszane w momencie wybuchu [80]. Nie wszystkie substancje mogą być użyte w każdym rodzaju wieloskładnikowego MW, między innymi ze względu na koszty wdrożenia.

MW stosowane do celów militarnych charakteryzują się bardzo wysokimi standardami wobec stosowanych

w nich składników, gdyż wymagany okres ich przydatności do użycia może być liczony w dziesiątkach lat. Ostatecznie, o zastosowaniu danego składnika w wyrobie wybuchowym o przeznaczeniu wojskowym decydują koszty doprowadzenia do osiągnięcia założonego celu, tj. zniszczenia jednostki uzbrojenia lub siły żywej wroga. Niekiedy korzystniejsze są zmiany rozwiązań stosowanych w modułach niewybuchowych niż modyfikowanie MW, czy też zastąpienie w łańcuchu ogniowym modułu wybuchowego modułem niezawierającym MW. Przykładami są, odpowiednio:

- a) Ładunki kumulacyjne, których wymagane efekty procesu detonacji (uformowanie strumienia kumulacyjnego zdolnego do przebicia maksymalnie grubej płyty pancernej) uzyskiwane są dzięki odpowiednio ukształtowanym i skonstruowanym elementom metalowym (wkładkom kumulacyjnym), a nie przez wprowadzanie nowych MW. Bardziej perspektywiczne wydaje się być zastosowanie ładunków EFP oraz wielowarstwowych wkładek kumulacyjnych [81], niż nowych MW wprawdzie przewyższających parametrami obecnie stosowane, ale znacznie droższych, chociaż i takie rozwiązania brane są pod uwagę, np. 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazatetracyklo[5,5,0,0^{3,11}0^{5,9}]dodekan (CL-20, HNIW) czy 1,2,3,4,5,6,7,8-oktanitrokuban.
- b) Elektrodetonatory typu EBW (ang. *Exploding Bridge Wire*) i EFI (ang. *Exploding Foil Initiator*). Opracowuje się je głównie z myślą o amunicji małowrażliwej, gdyż zapoczątkowanie ich działania realizowane jest przez oddziaływanie fali uderzeniowej powstałej w wyniku elektrowybuchu przewodnika elektrycznego, co pozwala na wyeliminowanie klasycznej spłonki zapalającej i pobudzającej w zapalniku, tzn. istotnie zwiększa jego odporność na bodźce zewnętrzne [82].

Klasyczne organiczne składniki o właściwościach wybuchowych można podzielić na trzy grupy nitrozwiązków [83]:

- a) O-nitrozwiązki: azotan(V) celulozy (nitroceluloza, bawełna strzelnicza, NC, piroksyliny), triazotan(V) gliceryny (nitrogliceryna, NG) i diazotan(V) glikolu etylenowego (nitroglikol), tetraazotan(V) penetaerytrytu (pentryt, nitropenta, ten, PETN),
- b) C-nitrozwiązki: 2,4,6-trinitrotoluen (trotyl, TNT), 1-hydroksy-2,4,6-nitrobenzen (kwas pikrynowy, melinit, szimoza, TNF), 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB), 1,1'-diamino-2,2'-dinitroeten (FOX-7), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO),
- c) N-nitrozwiązki: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazycykloheksan (heksogen, Hx, RDX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazycyklooktan (oktogen, HMX), CL-20, czy sól amonowa dinitroaminy (ADN).

Oprócz wymienionych powyżej wysokoenergetycznych komponentów, które są *clou* wybuchowych mieszanin wykorzystywanych w technice wojskowej, stosowane są lepiszcza i plastyfikatory:

- a) Aktualnie stosowanymi lepiszczami są: poliuretany, różnego typu kauczuki czy tworzywa fluorowe. Jednymi z nich są spolimeryzowane ciekłe kauczuki zawierającego rozmaite grupy funkcyjne, jak np.: kopolimer butadienu z kwasem o-akrylowym i akrylonitrylem (PBAN), polibutadien zakończony grupami karboksylowymi (CTPB), polibutadien zakończony hydroksylowymi grupami funkcyjnymi (HTPB), które w nowoczesnych paliwach raketowych pełnią zarówno rolę lepiszcza jak i paliwa [2, 3, 11, 84, 85] i są stosowane także w plastycznych materiałach wybuchowych, jako lepiszcza. Również w plastycznych MW jako lepiszcza są stosowane tworzywa fluorowe takie jak: kopolimer trifluorochloroetyleny i chlorku winilidenu (Exon), politrifluorochloroeten (Kelf) czy kopolimer heksafluoropropylenu i fluorku winilidenu (Viton) [83]. Ich zastosowanie umożliwia utrzymanie MW typu PBX (ang. *Plastic Bonded Explosives*) zawierających maksymalne stężenia kruszącego materiału wybuchowego.
- b) Popularnymi plastyfikatorami są estry: ftalan dioktylu, ftalan dibutyłu, adypinian dioktylu czy sebacynian dibutyłu.

Z kolei spośród składników nieorganicznych należy wyróżnić następujące substancje:

- a) Utleniacze nieorganiczne, stosowane w heterogenicznych stałych paliwach raketowych typu AP czy azotanu(V) amonu oznaczanego skrótem AN (ang. *Ammonium Nitrate*), który jest dodawany w zmodyfikowanej formie nie ulegającej przemianie krystalograficznej w temperaturze 32 °C [86]. Natomiast w mieszaninach pirotechnicznych wykorzystywane są chlorany(V) i (VII) potasu (KClO₃, KClO₄), tlenki metali (Fe₃O₄, MnO₂, BaO₂, PbO₂, Pb₃O₄) oraz azotany(V) sodu (Na), potasu (K) i baru (Ba).

- b) Proszki metaliczne i półmetaliczne stosowane w różnych postaciach, również o wymiarze nano, pełniące w MW rolę składników palnych i czynników modyfikujących m.in. [2, 3, 5, 20, 87-92]:
- strukturę MW, jak np. glin (Al), magnez (Mg), bor (B), beryl (Be),
 - szybkość palenia MW, takie jak glin (Al), ołów (Pb), tytan (Ti), bor (B),
 - jakościowy i ilościowy skład produktów detonacji, deflagracji lub palenia.

Specyficzną grupą substancji stosowanych zarówno w wyrobach wojskowych jak i stosowanych w górniczych środkach strzałowych są materiały wybuchowe inicjujące takie jak: piorunian rtęci ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) ulegający rozkładowi do tlenku węgla, (CO), tlenku azotu(II) (NO) i par metalicznej rtęci (Hg) oraz, azydek ołowiu ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$) rozkładający się do azotu cząsteczkowego (N_2) i par ołowiu (Pb) czy też trinitrorezorcynian ołowiu [2, 3, 10, 11]. Wykorzystywane są one w sponkach zapalających i pobudzających.

MW stosowane w przemyśle wydobywczym (MWG) są układami typu utleniacz-składnik. Tego rodzaju MW charakteryzują się okresem dopuszczenia do stosowania wynoszącym do dwunastu miesięcy i po jego zakończeniu nie prowadzone są badania umożliwiające ich dalsze zastosowanie. Barierą wprowadzenia nowego składnika do składu MWG jest jego cena i dostępność. Z tego względu azotan(V) amonu, nieprzydatny w MW kruszących o przeznaczeniu wojskowym, pomijając okres wojny i jego zastosowania specjalne [93], jest praktycznie niezastąpionym składnikiem MWG. Jego atutami są bardzo niskie koszty produkcji, możliwość wykorzystania poza rynkiem MW (głównie w rolnictwie) i łatwa – chociaż obecnie ograniczana ze względu na zagrożenia terrorystyczne – dostępność w ilościach znacznie przewyższających zapotrzebowanie rynku MW. W przypadku górniczych materiałów wybuchowych można wyróżnić 10 grup (od **SI** do **SX**) składników mających wspólne wybrane cechy budowy chemicznej [94]:

- SI** – Sole nieorganiczne tlenowe (np. azotany(V), chlorany(VII)).
- SII** – Sole nieorganiczne beztlenowe, niewybuchowe.
- SIII** – Składniki nieorganiczne niewybuchowe, inne niż zaliczone do grup **SI** i **SII**, (np. siarczany(VI), fosforany(V), chromiany(VI), węglany(IV), szczawiany, tlenki metali oraz mikrosfery szklane, woda).
- SIV** – Sole organiczne metali, niewybuchowe (np. stearyniany wapnia, cynku).
- SV** – Składniki elementarne – pierwiastki (przede wszystkim glin w postaci pyłu aluminiowego oraz węgiel w postaci sadzy lub grafitu).
- SVI** – Składniki zawierające grupy eksplozoforowe (związki $-\text{C}-\text{NO}_2$ i $-\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$).
- SVII** – Składniki organiczne niewybuchowe – praktycznie węglowodory inne niż zaliczone do grupy **SIX** (np. oleje, parafiny, woski, gacze).
- SVIII** – Składniki organiczne niewybuchowe – pochodzenia naturalnego, inne niż zaliczone do grupy **SVII** (np. węgiel drzewny, mączka guarowa, mączka drzewna, pochodne celulozy).
- SIX** – Składniki wielcząsteczkowe organiczne, niewybuchowe – (polimery syntetyczne, tworzywa sztuczne, w tym węglowodorowe, np. polistyren).
- SX** – Składniki małącząsteczkowe organiczne, niewybuchowe – nie zawierające grup eksplozoforowych – inne niż zaliczone do grup **SIV**, **SVII** oraz **SVIII**.

4. Produkty rozkładu MW

Detonacja, deflagracja lub palenie MW prowadzi do jego rozkładu z jednoczesnym uwolnieniem z dużą szybkością znacznych ilości [3, 10, 11, 42]:

- a) energii cieplnej,
- b) energii promienistej,
- c) mieszaniny gorących gazów, których jakość i objętość określa głównie rodzaj i proporcje atomów składających się na dany MW.

Zazwyczaj produkty rozkładu MW zawierają atomy [3, 11]:

- a) węgla (C), w postaci szarego lub czarnego dymu (sadzy, grafitu a nawet diamentu), cząsteczek mono- (CO), i ditlenku węgla (CO_2),
- b) wodoru (H), w postaci wodoru cząsteczkowego (H_2) i wody (H_2O),

- c) azotu (N), w postaci azotu cząsteczkowego (N₂), tlenków azotu(II) i azotu(IV),
 d) chloru (Cl), w postaci HCl.

Istotnym wskaźnikiem z punktu widzenia bezpieczeństwa stosowania MW i ochrony środowiska przyrodniczego jest jakość i ilość występujących w produktach ich wysokoenergetycznego rozkładu toksycznych składników. Podstawowym czynnikiem określającym skład chemiczny tych produktów jest bilans tlenowy MW (OB_{MW}) [42]

$$OB_{MW} = \frac{(a - b)M_O}{M_{MW}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- *a*, liczba atomów tlenu konieczna do całkowitego utlenienia pierwiastków palnych obecnych w materiale,
- *b*, liczba występujących w materiale atomów tlenu,
- (*a - b*), różnica wskazująca na nadmiar (+) lub niedomiar (-) atomów tlenu (O) wymaganych do całkowitego utlenienia składników palnych występujących w MW,
- *M_O*, masa atomowa tlenu (O),
- *M_{MW}*, masa cząsteczkowa MW.

Wartość liczbową OB_{MW} określa relację pomiędzy masą pierwiastków palnych (C i H) a masą tlenu (O) zawartą w jednostce masy MW (100 g) wyrażaną w procentach masowych. Jest to bardzo istotny wskaźnik ponieważ determinuje zarówno, jakość jak i objętość produktów rozkładu określonego MW. Różnica pomiędzy rzeczywistą i stechiometryczną liczbą atomów tlenu w mieszaninie oraz wymaganą do całkowitego utlenienia jej składników opisywana jest odpowiednim znakiem (0), (+) lub (-). W przypadku, gdy jest ona [3, 11, 42]:

- zerowa, OB_{MW} = 0%, to liczba atomów tlenu w materiale odpowiada stechiometrycznej ilości potrzebnej do utlenienia wszystkich składników materiału do najwyższego stopnia (C do CO₂). Przykładem związku z OB_{MW} = 0% jest nitroglikol (CH₂(ONO₂)₂),
- dodatnia, OB_{MW} > 0%, to liczba atomów tlenu jest większa niż jest to wymagane do całkowitego utlenienia wszystkich składników materiału do produktów w postaci gazu, głównie węgla do CO₂ i wodoru do H₂O, np. nitrogliceryna (C₃H₅(ONO₂)₃) – OB_{MW} = +3,52%,
- ujemna, OB_{MW} < 0%, to liczba atomów tlenu jest mniejsza od koniecznej do pełnego utlenienia składników MW, np. trotyl ((NO₂)₃C₆H₂CH₃) – OB_{MW} = -78%.

Materiały charakteryzujące się dodatnim OB mogą wśród produktów ich rozkładu zawierać tlenki azotu (NO_x) [42].

Wprowadzenie glinu (Al) w postaci płatków lub pyłu powoduje zmniejszenie objętości gazowych produktów rozkładu MW. Ponadto jego obecność prowadzi do zmniejszenia średnicy krytycznej detonacji ładunków niektórych MW amonowosaetrzanych oraz zwiększenia ilości uwalnianego ciepła wybuchu, a tym samym i wzrostu zdolności MW do wykonania pracy [3, 11, 91, 92].

5. Skutki oddziaływania produktów rozkładu MW na środowisko przyrodnicze

Wśród produktów rozkładu MW zazwyczaj występuje mono- i ditlenek węgla, (CO, CO₂) oraz tlenki azotu(II) i (IV) (NO i NO₂) stanowiące zagrożenie zarówno dla zdrowia ludzi jak i dla środowiska przyrodniczego, intensyfikujące takie negatywne zjawiska jak: efekt cieplarniany (CO, CO₂, HC, cząstki sadzy), zubożanie stratosferycznego ozonu (NO, NO₂, HCl), kwasowy opad atmosferyczny (HCl) [3, 4, 11, 20, 63, 66, 95, 96]. Wymienione w p. 3 substancje pochodzenia nieorganicznego są źródłem toksycznych metali ciężkich (Hg, Pb, Fe, Mn, Ti, Mo, Zn), tlenków węgla (CO, CO₂) i azotu (NO_x), metanu (CH₄), atomów chloru (Cl•) (HCl) i tlenków siarki (SO_x) [62, 63].

W literaturze przedmiotu pojawia się coraz więcej publikacji, w których ich autorzy zwracają uwagę na zagrożenia wynikające z negatywnego oddziaływania MW i produktów ich detonacji lub spalania uwalnianych do środowiska przyrodniczego na terenie poligonów, strzelnic i w najbliższym ich otoczeniu. Wyniki badań prowadzonych we wszystkich elementach biosfery (powietrzu, glebie, roślinności, w wodach powierzchniowych

i gruntowych) wskazują, że MW:

- a) zaburzają bioróżnorodność gatunków [97],
- b) są źródłem skażenia produktami rozkładu MW w tym metalami ciężkimi (Pb, Cu, Zn) powietrza, wód powierzchniowych i gruntowych oraz gleby [63, 98],
- c) produkty rozkładu paliw raketowych, amunicji itp. są źródłem zanieczyszczeń środowiska glebowego [99-102].

Na przykład wysoka reaktywność chemiczna AP sprawia, że w przypadku gdy pełni on rolę utleniacza w paliwie raketowym to resurs tego typu paliw jest znacznie krótszy niż np. paliw homogenicznych (opartych na NC i NG), co powoduje większą częstotliwość badań pozwalających na określenie możliwości dalszego stosowania w wyrobach o przeznaczeniu militarnym, a ostatecznie także większe koszty utylizacji [20, 103]. Ponadto problemem ekologicznym jest też uwalnianie wskutek rozkładu AP chlorowodor (HCl) i produktu jego rozpadu w troposferze, którym jest wysoko reaktywny wolny rodnik chloru (Cl^{\bullet}) [63, 95, 96].

Produkty gazowe generowane podczas detonacji MW przeznaczonych do użytku cywilnego, stosowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych, mogą zawierać jedynie takie ilości tlenu węgla (CO), tlenków azotu (NO_x), innych gazów, par lub stałych składników, które nie wpływają ujemnie na ludzkie zdrowie. Istotnym osiągnięciem przemysłu górniczych środków strzałowych było wprowadzenie emulsyjnych MW niezawierających w swoim składzie takich wybuchowych składników jak nitrogliceryna, czy TNT. Zastosowano w nich emulsje typu O/W (w której fazą ciągłą była woda (W)), a później typu odwrotnego (W/O), gdzie fazą ciągłą był olej (O). Środki te są bardziej przyjazne dla środowiska i bezpieczniejsze w użyciu (wykazują praktycznie brak wrażliwość na tarcie i uderzenie) [3, 86, 104-106].

6. Przegląd metod utylizacji MW

Zazwyczaj proponowane są następujące sposoby utylizacji MW wycofywanych z użycia, polegające na [4, 107]:

- a) Konwersji chemicznej np. wskutek hydrolizy [4, 108].
- b) Składowaniu w podziemnych składowiskach, które traktowane jest jako rozwiązanie paliatywne, ponieważ uwalniane produkty ich rozkładu stanowią potencjalne źródło skażenia wód gruntowych [4, 109]. Po II wojnie światowej zatopiono ogromne ilości MW i broni chemicznej w morzach i oceanach, w tym w Morzu Bałtyckim.
- c) Kontrolowanym rozkładzie MW na drodze fizycznochemicznej powodowanym:
 - oddziaływaniem wody (H_2O) w stanie nadkrytycznym (tj. występującej w czwartym stanie skupienia), której wysoka reaktywność powoduje rozkład prowadzący w końcowej fazie do mineralizacji MW [4, 110],
 - działaniu nadtlenkiem wodoru (H_2O_2), który wprowadza się do wód zanieczyszczonych MW (kruszącymi, paliwami raketowymi, itp.), którego rozkład inicjowany jest oddziaływaniem promieniowania ultrafioletowego (UV); istotną wadą tej metody jest wysoki koszt jej realizacji [4, 111],
 - katalitycznej fotodegradacji prowadzącej do całkowitej mineralizacji MW; powyższa metoda demonstrowana jest na przykładzie 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO), którego grupa nitrowa ($-NO_2$) ulega redukcji w wyniku oddziaływania promieniowania UV ($\lambda > 290$ nm), zaś obecność ditlenku tytanu (TiO_2) sprawia, że próbka ulega mineralizacji [4, 112].
- d) Bezpośrednim spalaniu lub detonacji na otwartej przestrzeni; są to aktualnie najczęściej stosowane metody utylizacji jakkolwiek z praktycznego punktu widzenia należałoby zrezygnować z ich stosowania zarówno ze względów ekonomicznych (bezpowrotna utrata energii) jak i negatywnego wpływu produktów wysokoenergetycznej reakcji na ludzi i środowisko przyrodnicze [4, 113].
- e) Rozkładzie na drodze biologicznej przy współdziałaniu rozmaitego rodzaju mikroorganizmów; metoda ta pozwala na likwidację MW w środowisku glebowym i wodnym; produktami tego wieloetapowego rozkładu w postaci gazu jest diazot (N_2) i ditlenek węgla (CO_2), zaś w postaci stałej jest szlam; na przykładzie trotylu wykazano, że w niektórych przypadkach w produktach rozkładu mogą występować połączenia wykazujące właściwości toksyczne i/lub mutagenne [114].

- f) Recyklingu, czyli ponownym wykorzystanie MW pochodzenia militarnego, którego najlepszym przykładem jest wytopianie trotylu z głowic bojowych, który wykorzystuje się do przygotowania cywilnych środków strzałowych stosowanych w przemyśle wydobywczym; dotychczasowa praktyka wskazuje, że jest to optymalna metoda z ekonomicznego punktu widzenia i co istotne przyjazna dla środowiska przyrodniczego [4, 115].

7. Podejmowane kierunki badań MW

Analiza prac monograficznych, dostępnych publikacji i opisów patentowych dotyczących MW wskazuje że aktualnie prowadzone badania skupiają się nad:

1. Udoskonalaniem metod syntezy dotychczas stosowanych materiałów wybuchowych polepszających ich właściwości użytkowe; poprzez dobór optymalnej procedury syntezy, użycia odpowiednich substratów i/lub medium reakcji.
 - a) Użycie nowych substratów do produkcji LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropyrazyny-1-oksyd) pozwoliło na [116]:
 - zwiększenie wydajności finalnego produktu (do 43,4%),
 - uzyskanie produktu o wyższej czystości,
 - zwiększenie bezpieczeństwa podczas jego produkcji,
 - obniżenie kosztów jego wytwarzania,
 - możliwość stosowania z pominięciem jego uprzedniej rekrytalizacji.
 - b) Opracowanie nowych procedur syntezy 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1*H*-imidazolu (TNBI), poprawiających jego właściwości energetyczne [14].
 - c) Propozycje nowych kompozycji bezpiecznych i efektywnych układów utleniacz/energetyczny wypełniacz dla stałych heterogenicznych paliw raketowych, które umożliwiają uzyskanie szeregu korzyści udokumentowanych licznymi przykładami przedstawiono w pracy przeglądowej [20].
2. Opracowanie nowych bardziej wydajnych metod syntezy możliwych do realizacji procesu przy niższym nakładzie finansowym, bezpieczniej i w odpowiedniej do zapotrzebowania skali.
 - a) Zastosowanie do syntezy energetycznych kompozytów CL-20 i lepszy metodą sol-żel pozwoliło na uzyskanie nanostrukturalnych produktów finalnych MW o lepszych parametrach użytkowych [117].
 - b) Stosując rozmaite metody syntezy ADN wskazano w roku 2015 na najbardziej bezpieczną i pozwalającą na otrzymywanie finalnego produktu w skali przemysłowej [17], przy czym warto podkreślić, że osiągnięcie tego sukcesu w warunkach krajowych zajęło kilka lat (co najmniej od roku 2011 [118]).
 - c) Zaproponowano nowe cztery drogi syntezy TNBI, wskazując na możliwe do uzyskania korzyści użytkowe [14].
3. Poszukiwaniem bardziej efektywnych i nietoksycznych zamienników dotychczas stosowanych MW.
 - a) 1-[2-E)-3-(1*H*-tetrazol-5-yl)triaz-2-en-1-ylideno]metanodiamina oznaczana skrótem MTX-1 została zaproponowana jako zamiennik wodzianu 1-amino-1-(2*H*-tetrazol-5-ylodiazonylo)guanidyny znanego pod handlową nazwą jako Tetrazen. MTX-1 charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną, większą wydajnością i ponadto jest bardziej bezpieczna jako MW inicjujący [119].
 - b) ADN został zaproponowany jako substytut AP w stałych paliwach raketowych; zamiennik ten ze względu na uwalnianie przyjazne dla środowiska przyrodniczego produkty spalania został określony mianem ekologicznego [17].
 - c) Dotychczas powszechnie stosowane takie utleniacze jak AN i AP próbuje się zastąpić np. chloranem(VII) litu (LiClO₄) [20, 120].
 - d) Potrzeba opracowania nowych zamienników składników dotychczas stosowanych w paliwach raketowych sprawiła, że w ostatniej dekadzie najwięcej uwagi skupiono na badaniu w tej roli: ADN, RDX, CL-20 oznaczanego też skrótem HNIW, HNF [(N₂H₅)⁺(C(NO₂)₃)⁻], poliazydku glicydyłu (GAP) [121-125].
4. Istotnym sposobem zwiększenia parametrów energetycznych stałych i ciekłych MW jest częściowa wymiana

w ich składzie atomów tlenu (O) na atomy fluoru (F); stwierdzono że najlepsze efekty uzyskano w wyniku częściowej zamiany grup funkcyjnych $-\text{NO}_2$ na grupy $-\text{NF}_2$ w utleniaczach lub w innych składnikach. Stwierdzono podwyższenie parametrów energetycznych wraz ze stopniową zamianą grup $-\text{NO}_2$ na $-\text{NF}_2$ [126].

5. Wprowadzeniem do praktycznego stosowania nowych MW:

- a) Otrzymano nowe nieorganiczne połączenia koordynacyjne charakteryzujące się dużą efektywnością energetyczną i czułością, pod kątem zastosowania jako MW inicjujące, takie jak:
 - chlorany(VII) karbohydrazydów ziem alkalicznych (ang. *Alkaline-Earth Carbohydrazide Perchlorates*) o wzorze ogólnym $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$, gdzie: $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$, CHZ – bogaty w azot ligand – karbohydrazyd $\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$ [127],
 - chloran(VII) karbohydrazidu żelaza(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ sygnowany jako FeCP, który spośród prezentowanych wyżej połączeń koordynacyjnych wyróżnia się czułością i gęstością energii [26].
- b) Prowadzone są badania nad aminonitronaftalenami jako nową klasą MW po odkryciu potencjalnie dużej gęstości energii wykazywanej przez FOX-7 [3-5, 10, 27].
- c) Realizowane są badania nad połączeniami typu soli jonowych, których przykładem jest ADN o dużym potencjale praktycznego stosowania i przyjazny dla środowiska [128].

6. Pojawiają się propozycje nowych rozwiązań technologicznych i stosowanych metod badawczych wprowadzenia do praktycznego stosowania nowych MW:

- a) Zsyntezowano oktanitrokuban (ONC), $\text{C}_8(\text{NO}_2)_8$, który okazał się połączeniem o największej dotychczas znanej gęstości energii rokujące praktyczne zastosowanie w przyszłości; jego synteza to złożony i bardzo kosztowy wieloetapowy proces [129-131].
- b) ADN, HNF i HAN (azotan hydroksyloamoni) są rozpatrywane jako potencjalne przyszłościowe składniki materiałów wybuchowych miotających [27].
- c) Opracowano nowy reaktor plazmowy z ruchomym łukiem typu TAPR (ang. *Transferred Arc Plasma Reactor*) pozwalający na otrzymanie wysokiej jakości nano proszku aluminium (NAP, ang. *Nano Aluminum Powder*) [132].

Ponadto dążenie do spełnienia wymagań określonych przez zasady zrównoważonego rozwoju oraz konieczność spełnienia zobowiązań określonych w aktach legislacyjnych sprawiają, że:

- a) Podejmowane są badania nad możliwością zwiększenia efektywności dotychczas stosowanych jak i opracowania nowych efektywnych metod zagospodarowania MW, zaś szczególnie pozyskiwania zmagazynowanej w ich wiązaniach energii, spełniających [2, 5, 11, 12, 107, 133]:
 - obowiązujące akty prawne,
 - zasady bezpieczeństwa,
 - uwarunkowania ekonomiczne.
- b) Udoskonalane są sposoby zarządzania MW, które od dekady są przedmiotem szczególnej uwagi, wobec konieczności przestrzegania ograniczeń wynikających z obowiązujących krajowych i międzynarodowych aktów prawnych. Zagadnienie to omówiono w p. 2 na przykładzie LCA.

8. Podsumowanie

Analiza dostępnych materiałów obejmujących oryginalne prace naukowe, prace monograficzne, sprawozdania z konferencji naukowych i opisy patentowe dotyczące materiałów wysokoenergetycznych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- a) Obecnie zainteresowania badaczy skupione są na udoskonalaniu znanych MW wykazujących dużą gęstość energii, polegają na zwiększaniu efektywności działania i ograniczaniu ich wrażliwości na bodźce termiczne i mechaniczne.
- b) Nowe MW pozyskiwane są zazwyczaj na drodze modyfikacji znanych cząsteczek MW poprzez dodanie nowych lub modyfikację już istniejących podstawników i prowadzą do poprawy ich właściwości użytkowych.

- c) Istnieje pilna potrzeba zintensyfikowania badań nad znalezieniem nowych lub zwiększających efektywność dotychczas stosowanych sposobów zagospodarowania MW, zaś szczególnie pozyskiwania zmagazynowanej w ich wiązaniach energii, spełniających:
- obowiązujące akty prawne,
 - zasady bezpieczeństwa,
 - uwarunkowania ekonomiczne.
- d) Na uwagę zasługuje potrzeba przeprowadzenia kompleksowych badań wpływu jakości i ilości dodatku wysokoenergetycznego pochodzącego z deelaboracji na optymalizację istniejących i projektowanie nowych MW stosowanych w górnictwie.
- e) Opracowując nowe MW należy korzystać z 12-tu zasad „zielonej chemii”, w tym z najnowszych osiągnięć syntezy organicznej pozwalających na ograniczenie do minimum derywatywacji, a tym samym i negatywnego wpływu na środowisko przyrodnicze procesu ich pozyskiwania.
- f) Produkty detonacji i palenia MW winny w możliwie najmniejszym stopniu generować problemy ekologiczne.
- g) Należy dokonywać kompleksowej oceny wpływu określonego produktu w tym także i MW na środowisko przyrodnicze wykorzystując ideę oceny ich cyklu życia LCIA.
- h) Utylizacja zbędnych wyrobów wybuchowych przynosząca zysk ekonomiczny i zgodna z wymogami ochrony środowiska przyrodniczego winna obejmować przerób jego wszystkich elementów składowych.

Literatura

- [1] Anastas T. Paul, Warner C. John. 1998. *Green Chemistry, Theory and Practice*. New York : Oxford University Press.
- [2] Agrawal Prakash Jai. 2010. *High energy materials: Propellants, explosives and pyrotechnics*. Weinheim : Wiley-VCH.
- [3] Maranda Andrzej. 2010. *Przemysłowe materiały wybuchowe*. Warszawa : Wyd. Wojskowa Akademia Techniczna.
- [4] Lipińska Katarzyna, Lipiński Marek, Maranda Andrzej. 2009. Utylizacja odpadowych materiałów wysoko-energetycznych. W: *Odpady i opakowania – nowe regulacje prawne i obowiązki*. (Wachowski Leszek, red.) Poznań : Wyd. Forum.
- [5] Olah G.A., Squire D.R.. 1991. *Chemistry of energetic materials*. New York : Academic Press., Inc.
- [6] Nienartowicz Marek. 2006. Stan realizacji programu utylizacji zbędnych środków bojowych w resorcie Obrony Narodowej. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (98): 25-30.
- [7] Polyakov L. 2005. *Aging stocks of ammunition and SALW in Ukraine: Risks and challenges*. Bonn International Center for Conversion, Paper 41, Bonn.
- [8] Boulay Rodrigue, Kotobelli Arben. 2006. *The demilitarization of small arms and light weapons ammunition in Albania – A NATO PFP Trust Fund Project*, NAMSA.
- [9] Sałaciński Tomasz. 2014. Źródła danych o wypadkach oraz zdarzeniach niebezpiecznych związanych z materiałami wybuchowymi. *Materiały Wysokoenergetyczne* 6: 64-71.
- [10] Urbański Tadeusz. 1984. *Chemistry of technology of explosives*. Vol. 4, Oxford : Pergamon Press.
- [11] Klapotke M. Thomas. 2012. *Chemistry of high-energy materials*. Berlin : Walter de Gruyter.
- [12] Sikder A.K., Sikder N.A. 2004. A review of advanced high performance, Intensive and Thermal Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications. *J. Hazard. Mater. A* 112: 1-15.
- [13] Wu Jin-Ting, Zhang Jian-Guo, Zhang Tong-Lai, Yang Li. 2015. Energetic nitrogen-rich salt. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (3): 417-437.
- [14] Szala Mateusz, Lewczuk Rafał. 2015. New synthetic methods for 4,4',5,5'-tetranitro-2,2;-bi-1H-imidazole (TNBI). *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (2): 261-270.
- [15] Sabate Miro C., Delalu H. 2014. 2-Tetrazene derivatives as new energetic materials; synthesis, thesis, characterization and energetic properties. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 11 (4): 515-537.

- [16] Bayat Yadollah, Zarandi Maryam, Khadiv-Parsi Parisa, Salimi Beni Aireza. 2015. Statistical optimization of the preparation HNIW nanoparticles via oil in water microemulsions. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (3): 459-472.
- [17] Gołofit Tomasz, Maksimowski Paweł, Kotlewski Arkadiusz. 2015. Safety of ammonium dinitramide. Synthesis vs. of a commercial production scale. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (4): 817-830.
- [18] Pang. S.P., Yu Y.Z., Zhao X.Q. 2005. A Novel synthetic route to Hexanitro-heksa-iso-wurtzitane. *Propellants, Explos Pyrotech.* 30 (6): 442-444.
- [19] Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. 2009. Influence if heat release value and gaseous combustion products content on energetic parameters of solid composite propellants. *The Theory and Practice of Energetic Materials* 8: 234-243.
- [20] Dey Abhijit, Sikder Arun Kanti, Talawar B. Mahadev, Chottopadhyay Santanu. 2015. Towards new directions in oxidizers/energetic fillers for composite propellants: an Overview. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (2): 377-399.
- [21] Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Y.I., Strunin V.A. 2003. *Thermal Decomposition and combustion of explosives and propellants*. New York : Taylor & Francis Inc.
- [22] Trzciniński W. Andrzej, Cudziło Stanisław, Paszula Józef. 2007. Studies of free field and confined explosions of aluminium enriched RDX compositions. *Propellants Explos. Pyrotech.* 32 (6): 502-508.
- [23] Trzciniński W. Andrzej, Cudziło Stanisław, Paszula Józef. 2008. Study of the effect of additive particle size on non-ideal explosive performance. *Propellants Explos. Pyrotech.* 33 (3): 227-235.
- [24] Srinivasan P., Kumaradhas P. 2013. Crystal density prediction, charge density distribution and the explosive properties of highly energetic molecule 2-methy-5-nitramino-tetrazole: and DFT and AIM study. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 10 (1): 53-68.
- [25] Cubero E., Orozco A.I., Luque F.J. 1998. Theoretical study of azidotetrazole isomerism; Effect of solvent and substituents and mechanism of isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* 120: 4723-4731.
- [26] Liu R., Zou Z., Qi S., Yang L., Wu B., Huang H., Zhang T. 2013. Synthesis, crystal structure, and properties of a novel, highly sensitive energetic, coordination compound: iron(II) carbonylhydrazide perchlorate. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 10 (1): 17-36.
- [27] Śliwa W. 1977. *Wybrane działy chemii dla studentów Wydziału Górniczego*. Wrocław : Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej: 235-246.
- [28] Wojewódka Andrzej. 1999. O toksyczności dinitro- i trinitrotoluenu. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, Seria Konferencje (Mat. Konferencji Bezpieczeństwo Robót Strzałowych w Górnictwie, Ustroń 12-14.05.1999)* 28: 239-245.
- [29] Lewis T.A., Newcombe D.A., Crawford R.L. 2004. Bioremediation of soils contaminated with explosives. *Journal of Environmental Management* 70 (4): 291-307.
- [30] Kuczyńska Bożena, Maranda Andrzej. 2011. Toksyczne oddziaływanie wybranych materiałów wybuchowych na organizmy żywe. *Materiały Wysokoenergetyczne* 3: 90-99.
- [31] Maranda Andrzej, Gołębek Barbara, Kasperski Johann. 2008. *Materiały wybuchowe emulsyjne*. Warszawa : WNT.
- [32] Maranda Andrzej, Kuczyńska Bożena. 2010. Zarządzanie środowiskowe materiałami wybuchowymi. W: *Materiały wysokoenergetyczne. Tom 2.* (Maranda Andrzej, Sałaciński Tomasz, Lewandowska Agnieszka, red.) Warszawa : Wyd. Instytut Przemysłu Organicznego.
- [33] Velsko C.A., Watkins B.E., Pruneda C.O., Stephens J.R., Lipkin J. 1999. *Emissions Characterization in the Contained Underground Demilitarization Laboratory at the Nevada Test Site*. UCRL-JC-126887, LLNL USA.
- [34] *Explosion inside an underground storage of explosives 2 November 1992. „Steingletscher”, Swiss Alps Switzerland*. French Ministry for Sustainable Development – DGPR/SRT/BARPI, ARIA No 37776.
- [35] Figurski Jan. 2006. Informatyczny system zarządzania procesami recyklingu i utylizacji środków bojowych. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (98): 31-42.
- [36] Bayat Yadollah, Hajjghasemali Fatemeh. 2016. Synthesis of CL-20 by a Greener Method Using

- Nitroguanidine/HNO₃. *Propellants Explos. Pyrotech.* 41 (1): 20-23.
- [37] Badgujar M. Dilip, Talawar B. Mahadev, Mahulikar P. Pramod. 2016. Review on greener and safer synthesis of nitro compounds. *Propellants Explos. Pyrotech.* 41 (1): 24-34.
- [38] Szala Mateusz, Sałaciński Tomasz. 2015. 2,4,6-Trinitrotoluen jako źródło nowoczesnych materiałów wybuchowych. Przegląd. *Materiały Wysokoenergetyczne* 7: 125-143.
- [39] Florczak Bogdan. 2006. Stan obecny i perspektywy rozwoju stałych paliw raketowych. W: *Materiały wybuchowe. Badania – Zastosowania – Bezpieczeństwo*. Tom I. (Maranda Andrzej, Sałaciński Tomasz, Waszkiewicz Iwona, red.) Warszawa : Wyd. Instytut Przemysłu Organicznego.
- [40] Leciejewski K. Zbigniew, Cudziło Stanisław. 2011. Kierunki rozwoju miotających materiałów wybuchowych w aspekcie wymagań przyszłościowej broni palnej. *Materiały Wysokoenergetyczne* 3: 64-71.
- [41] *Ocena systemu gospodarki odpadami. Część 2. Praktyczne zastosowania*. 2011. (Kraszewski Andrzej, Pietrzyk-Sokulska Elżbieta, red.). Kraków : Wyd. IGSMiE PAN.
- [42] Politzer Politzer, Murray S. Jane. 2014. The role of products composition in determining detonation velocity and detonation pressure. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 11 (4): 459-474.
- [43] Clark P. Ross, Grens B. Walter, Machacek Oldrich, Eck R. Gary. 1997. *Beneficial use of energy-containing waste*. Patent USA 5612507.
- [44] Wieciński Włodzimierz. 2010. Utylizacja w świetle zmian w gospodarowaniu zbiorami zbędnej amunicji. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (115): 85-90.
- [45] Rez J., Kouba M.. Utilization of demilitarized energy materials (DEM) as one of the raw materials for production of industrial explosives. 2008. *Conference Proceedings Blasting Techniques 2008*, Slovak Republic, Stara Lesna 29-30.05.2008.
- [46] Lipińska Katarzyna, Lipiński Marek, Maranda Andrzej, Sobala Jacek, Badura Edward. 2002. Analiza możliwości zastosowania wycofywanych z wojsk stałych homogenicznych paliw raketowych w górniczych środkach strzałowych. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa (Seria Konferencje, Bezpieczeństwo Robót Strzałowych w Górnictwie)* 43: 185-189.
- [47] Lipińska Katarzyna, Lipiński Marek, Maranda Andrzej. 2005. Demilitarized double base propellants as ingredients of commercial explosives. *Cent. Eur. J. Energ. Mat.* 2 (1): 69-78.
- [48] Wendong W., Jianhong L., Zhibin Z. 2003. Study and application of emulsion explosive and water gel explosives containing waste propellant. *Explosive Materials* 5 (32): 13-16.
- [49] Cao Z., Kovenklioglu S., Kalyon D.M., Yazici R. 1997. Dissolution study of BAMO/AMMO thermoplastic elastomers for the recycling and recovery of energetic materials. *Journal of Energetic Materials* (15): 73-107.
- [50] Spencer F. Arthur, Hartline F. David. 1999. *Recovery of secondary explosives from explosive compositions*. Patent USA 5977354.
- [51] Phillips S. Randall, Cain W. Andrew, Schilling, Thomas J., Miks Michael. 2003. *Recovering nitramines and reformulation of by-products*. Patent USA 6653506.
- [52] Cannizzo Louis, Huntsmann Lew. 2002. *Extraction and recovery of nitramines from propellants, explosives, and pyrotechnics*. Patent USA 6414143.
- [53] Warner F. Kirstin, Cannizzo F. Louis, Hajik M. Robert. 2003. *Method for recovery of nitramines from aluminized energetic materials*. Patent USA 6610156.
- [54] Melvin S. William, Graham F. James. 1989. *Method to demilitarize extract, and recover ammonium perchlorate from composite propellants using liquid ammonia*. Patent USA 4854982.
- [55] Borkowski A. Józef, Borkowski J. Przemysław, Bielecki Michał, Maranda Andrzej, Borkowski Jacek, Danielewicz Dariusz, Warchoń Radosław. 2011. Laboratoryjne i poligonowe badania hydrostrumieniowego wyplukiwania TNT z pocisków artyleryjskich. *Materiały Wysokoenergetyczne* 3: 40-56.
- [56] Lee E. Kenneth. 2005. *Reformulation of composition C-4 explosive*. Patent USA 6887324.
- [57] Mcnicol Adam Melvin. 1997. *Broken-emulsion and process for recycling emulsion explosives*. Patent USA 5700970.

- [58] Sapija Dariusz, Śliwiński Janusz, Wojciechowski Andrzej, Ludas Michał, Madej Wiesław, Czuby Łukasz, Krysiak Piotr, Strzałkowski Daniel. 2014. Wykorzystanie wycofywanych z eksploatacji min przeciwpiechotnych w procesie opracowywania środków alternatywnych dla min lądowych. *Problemy Mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa* 5 (1): 81-90.
- [59] Chyłek Zbigniew, Szala Mateusz. 2015. Przegląd potencjalnych wysokoenergetycznych komponentów do wytwarzania nowoczesnych plastycznych materiałów wybuchowych. *Materiały Wysokoenergetyczne* 7: 144-155.
- [60] Wachowski Leszek, Domka F. 2007. Zielona chemia w zrównoważonym rozwoju środowiska przyrodniczego. W: *Odpady i opakowania – nowe regulacje prawne i obowiązki*, (Kubera H., red.), Poznań : Wyd. Forum, rozdz. 2/1.1. : 1-29.
- [61] Wachowski Leszek, Kirszensztejn Piotr. 2003. DDT i jego pochodne. W: *Odpady i opakowania – nowe regulacje prawne i obowiązki*. (Urbaniak Wł., red.), Poznań : Wyd. Forum, rozdz.3/3.10 : 1-23.
- [62] O'Neill Peter. 1997. *Chemia środowiska*. Wydanie I. Warszawa-Wrocław : PWN.
- [63] vanLoon W. Gary, Duffy J. Stephen. 2007. *Chemia środowiska – w perspektywie globalnej*. [translation into Polish of "Environmental Chemistry"] Warszawa : PWN.
- [64] *Enzyme engineering for fuels and chemicals*. Project realised by the Arnold F.H. research group CaliTech, USA.
- [65] Talwar B.M., Sivabalan R., Mukundan T., Muthurajan H., Sikder K.A., Gandhe R.B., Subhananda Rao A. 2009. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *J. Hazard Mater.* 161: 589-607.
- [66] Foltynowicz Zenon, Wachowski Leszek. 2009. *Towaroznawcze i ekologiczne aspekty wprowadzania zamienników freonów i halonów*. Poznań : Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.
- [67] Kaim A. *Symulacja komputerowa procesów technologicznych programem CHMCAD*. Materiały ćwiczeniowe z Zakładu Dydaktycznego Technologii Chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.
- [68] Greg Spahlinger. *Recent advances in high nitrogen energetic materials*. <http://findpdf.top/advances/recent-advances-in-high-nitrogen-energetic-materials.html> [strona dostępna 12.12.2016].
- [69] Ferreira C., Ribeiro J., Freire F. 2015. Life-Cycle Assessment applied to military systems: overview of the work developed in the ERM project. Conference Greener and Safer Energetic and Ballistic Systems, Bucharest.
- [70] Amirhossein Mehrkesh, Arunprakash T. Karunanithi. 2012. Environmental life cycle assessment of new energetic materials. *Conference 12 American Institute of Chemical Engineers, Annual Meeting, Pittsburgh USA*, 174e.
- [71] Amirhossein Mehrkesh, Arunprakash T. Karunanithi. 2013. Energetic ionic materials: How green are they? A comparative life cycle assessment study. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1 (4): 448-455.
- [72] Kuczyńska Bożena, Maranda Andrzej. 2011. Analiza zbioru wejść i wyjść (LCI) procesów produkcji wybranych górniczych materiałów wybuchowych. *Materiały Wysokoenergetyczne* 3: 122-135.
- [73] Raport ARCSL-EA-83004 *Programmatic life cycle environmental assessment for smoke/obscurants*.: a). *Volume 2: Red, white and plasticized phosphorus*.; b) *Volume 4: Cichowicz J.J., HC Smoke*.
- [74] Alverbro K., Björklund A., Finnveden G., Hochschorner E., Hägvall J. 2009. A life cycle assessment of destruction of ammunition. *J. Hazard Mater.* 170 (2-3): 1101-1109.
- [75] Figsurski Jan, Fonrobert Piotr, Mazur Izabela, Ignaciuk Agnieszka. 2013. Cykl życia amunicji. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (128): 87-97.
- [76] Hoffman D.M., Hawkins T.W., Lindsay, G.A., Wardle Robert B., Manserd Gerald D. 1994. Clean, agile alternative binders, additives and plasticizers for propellant and explosive formulations. *Conference Life Cycles of Energetic Materials*. Del Mar, CA, December 11-16.1994.
- [77] Figsurski Jan, Kostrow Ryszard, Milewski Eugeniusz. 2008. Wyznaczanie kosztów w cyklu życia systemu uzbrojenia i sprzętu wojskowego. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (108): 29-40.
- [78] Milewski Eugeniusz, Figsurski Jan. 2010. Zabezpieczenie ekonomiczne cyklu życia systemów uzbrojenia

- i sprzętu wojskowego. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (115): 91-97.
- [79] Morawa Ryszard, Barański Krzysztof. 2013. Analiza kosztów środków strzałowych przy różnym sposobie inicjowania w metodzie strzelania długimi otworami. *Materiały Wysokoenergetyczne* 5: 45-58.
- [80] *Taggants in explosives*. 04.1980, NTIS PB80-192719.
- [81] Zygmunt Bogdan, Wilk Zenon, Koślik Piotr. 2014. Koncepcja technologii spiekanych wkładek metalicznych do ładunków EFP. *Problemy Mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa* 5 (2): 63-76.
- [82] Bazela Rafał, Krysiński Bogdan, Nita Marcin, Warchoń Radosław. 2015. Cechy charakterystyczne zapalników do amunicji małowrażliwej. *Problemy Mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa* 6 (4): 83-94.
- [83] Cudziło Stanisław, Maranda Andrzej, Nowaczewski Jerzy, Trębiński Radosław, Trzciniński Waldemar Andrzej. 2000. *Wojskowe materiały wybuchowe*. Częstochowa : Wyd. Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej.
- [84] Florczak Bogdan, Bogusz Rafał, Skupiński Wincenty, Chmielarek Michał, Dzik Arkadiusz. 2015. Study of the effect of nitrated hydroxyl-terminated polybutadiene (NHTPB) on the properties of heterogenous rocket propellants. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (4): 841-854.
- [85] *Stale heterogeniczne paliwa raketowe na bazie kauczuku HTPB*. 2016, (Florczak Bogdan, red.) Warszawa : Wyd. Instytut Przemysłu Organicznego.
- [86] Zygmunt Bogdan, Maranda Andrzej, Buczkowski Daniel. 2010. *Materiały wybuchowe trzeciej generacji*. Warszawa: Wyd. Wojskowa Akademia Techniczna.
- [87] Zygmunt Bogdan. 2009. Detonation parameter of mixture containing ammonium nitrate and aluminium. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 6 (1): 57-66.
- [88] Xu H., Pang W., Guo H., Zhao F., Wang. Y., Sun Z. 2014. Combustion characteristics and mechanism of boron-based, fuel rich propellants with agglomerated boron powder. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 11 (4): 575-587.
- [89] Vadhe P.P., Pawar R.B., Sinha R.K., Asthana S.N., Subhamanda Rao A. 2008. Cast aluminized explosives. (Review), *Combust. Explos. Shock Waves* 44: 461-467.
- [90] Sazaki Takahiro, Date Shingo, Satoh Jun-ichi. 2004. Study on the effects of addition of boron particles to RDX-based PBX regarding prevention of Neumann Effect. *Mater. Sci. Forum* (465-466): 195-200.
- [91] Babar Zaheer-ud-din, Malik Abdul Qadeer. 2015. Thermal decomposition, ignition and kinetic evaluation of magnesium and aluminum fuelled pyrotechnic compositions. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (3): 579-592.
- [92] Zohari N., Keshavarz M.H., Seyedsajadi S.A. 2013. The advantages and shortcomings of using non-sized energetic materials. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 10 (1): 135-147.
- [93] Florczak Bogdan. 2011. Azotan(V) amonu – perspektywiczny utleniacz materiałów wysokoenergetycznych. *Przemysł Chemiczny* 90 (4): 597-601.
- [94] Sałaciński Tomasz. 2014. Nowy sposób opisu składu materiałów wybuchowych. *Materiały Wysokoenergetyczne* 6: 72-77.
- [95] Wachowski Leszek. 2009. *Chemiczne zagrożenia środowiska*. W: Kompendium wiedzy o ekologii. (Strzałko J., Mossor-Pieraszevska T., red.), Warszawa: PWN.
- [96] Manaham S.E. 1991. *Environmental Chemistry*. Chelsea : Lewis Publishers, Inc..
- [97] Warren D. Steven, Holbrook W. Scott, Dale A. Debra, Whelan L. Nathaniel, Elyn Martin, Grimm Wolfgang, Jentsch Anke. 2007. Biodiversity and heterogeneous disturbance regime on military training lands. *Restor. Ecol.* 15 (4): 606-612.
- [98] Martel R., Mailloux M., Gabriel U., Lefebvre R., Thiboutot S., Ampleman G. 2009. Behavior of energetic materials in ground water at an anti-tank range. *J. Environ. Qual.* 38: 75-92.
- [99] Walsh M.R., Walsh M.E., Ampleman G., Thiboutot S., Brochu S., Jenkins T.F. 2012. Munitions propellants residue deposition rates on military training ranges. *Propellants Explos. Pyrotech.* 37 (4): 393-406.
- [100] Walsh M.R., Walsh M.E., Hevitt A.D. 2010. Energetic residue from field disposal of gun propellants.

- J. Hazard. Mater.* 173 : 115-122.
- [101] Sanderson Peter, Naidu Ravi, Bolan Nanthi. 2014. Ecotoxicity of chemically stabilised metal(loid)s in shooting range soils. *Ecotox. Environ. Safe.* 1000: 201-208.
- [102] Petre Razvan, Rotariu Traian, Zecheru Teodora, Petrea Nicoleta, Bajenaru Sorina. 2016. Environmental long term impact on a Romanian military testing range. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 13 (1): 3-19.
- [103] Ariz A., Ali W.K.W. 2011. Effect of oxidizer-fuel mixture ratio to the pressure exponent of ammonium perchlorate based composite propellant. *Appl. Mech. Mat.* (1380-1386): 110-116.
- [104] Szastok Michał. 2015. Wpływ podwyższonej temperatury na wybrane parametry użytkowe i bezpieczeństwa materiałów wybuchowych. *Materiały Wysokoenergetyczne* 7: 106-109.
- [105] Papliński Andrzej, Maranda Andrzej. 2015. Investigation of the influence of cooling salts upon the explosive performance of emulsion explosives. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (3): 523-535.
- [106] Maranda Andrzej. 2004. Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich. *Górnictwo i Geoinżynieria* 28 (3/1): 349-360.
- [107] Mathieu J., Stucki H. 2004. Military high explosives. *Chimia* 58 (6): 383-389.
- [108] Heilman H.M., Wiessman U., Stenstrom M.K. 1996. Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX solutions and adsorbed to activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5): 1485-1492.
- [109] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.* Dz. U. 2015 r., poz. 1277.
- [110] Kritzer Peter. 2004. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *J. Supercritical Fluids* 29 (1-2): 1-29.
- [111] Munter Rein. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 50 (2): 59-80.
- [112] Bulusu S.N. 1990. *Chemistry of Energetic Materials.* Kluwer Academic Publishers, 21-49.
- [113] Smoleński Dionizy, Heger Ludomir, 1964. Spalanie i detonacja. W: *Podstawowe problemy współczesnej techniki.* tom IX, Warszawa : PWN.
- [114] Panikov N.S., Sizova M.V., Ros D., Christodoulatos C.J., Balas W., Nicolich S. 2007. Biodegradation kinetics of the nitramine explosive CL-20 in soil and microbial cultures. *J. Biodegr.* 18 (3): 317-332.
- [115] Lewis D.H., Wong E.Y., English W.D. 1994. Utilization of alternate propellants to reduce stratospheric ozone depletion. Space and Missile Systems Center El Segundo, California.
- [116] Jing Suming, Liu Yucun, Liu Dengcheng, Guo Jiahu. 2016. Research on a new synthesis of LLM-105 using N-nitroso-bis(cyanomethyl)amine. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 13 (1): 21-33.
- [117] Wardle R.B., Hinshaw J.C., Braithwaite P., Rose M., Johnstonn G., Jones R., Poush K. 1996. Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20). *Proc. 27th Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany,* 1-10.
- [118] Gołofit Tomasz, Książczak Andrzej. 2011. Zastosowanie metod DSC i DTA do szacowania parametrów bezpieczeństwa materiałów wysokoenergetycznych na przykładzie soli amonowej dinitroaminy. *Problemy mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa* 5 (3): 31-42.
- [119] Fronabarger W. John, Williams D. Michael, Stern G. Alfred, Parrish A. Damon. 2016. MTX-1 – A potential replacement for tetrazene in primers. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 13 (1): 33-52.
- [120] Ross M.H., Edward H.M. 1958. *Solid Composite propellant containing lithium perchlorate and polyamide polymers.* Patent USA 3094444.
- [121] Li Jun, Brill T.B. 2006. Nanostructural energetic composites of CL-20 and binders synthesized by sol-gel methods. *Propellants Explos. Pyrotech.* 31 (1): 61-69.
- [122] Badgujar D.M. Talawar M.B., Asthama S.N., Mashulikar P.P. 2008. Advances in science and technology of modern energetic materials, An overview. *J. Hazard Mater.* 151: 295-305.
- [123] Nagamachi M.Y., Oliveira J.I.S, Kawamoto A.M. 2009. ADN – The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant. *J. Aeroesp. Technol. Manage.* 1 (2): 153-160.
- [124] Frankel M.B., Grant L.R., Flanagan J.E. 1992. Historical development of glycidyl amine polymer. *J. Propuls Power* 8: 560-563.

- [125] Mohan Y.M., Raju M.P., Raju K.M. 2004. Synthesis spectral and DSC analysis of glycidyl azide polymers containing different initiating diol un. *J. Appl. Polym. Sci.* 93: 2157-2163.
- [126] Lempert B. David, Dorofeenko M. Ekaterina. 2015. Quantitative variations resulting from the gradual replacement of NO₂ with NF₂-fragments in energetic materials. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (1): 35-46.
- [127] Liu Ying, Zhang Rui, Feng Chang-Gen, Yang Li, Zhang Tong-Lai. 2015. Predicted crystals structures, analysis, impact sensitivities and morphology of solid high-energy complexes: Alkaline-earth carbonylazide perchlorates. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (2): 229-248.
- [128] Singh R.P., Verma R.D., Meshri D.T., Shreeve J.M. 2006. Nitrogen-rich salts for ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45: 3584-3601.
- [129] Eaton P.E., Zhang M.X., Gilardi R. 2002. Octanitrocubane: a new nitrocarbon. *Propellants Explos. Pyrotech.* 27 (1): 1-6.
- [130] Griffin G.W., Marchand A.P. 1989. Synthesis and chemistry of cubanes. *Chem. Rev.* 89.
- [131] Marchand A.P. 1989. Synthesis of new high energy/high density monomers and polymers. Synthesis of D3-hexa-nitro-tris-homocubane. *Proc. Naval Workshop on Energetic Crystalline Materials*, Publication Office of Naval Research, Maryland.
- [132] Pant Arti, Seth Tanay, Raut B. Varsha, Gajbhiye Vandana Prakash, Newale Shireeshkumar Pralhad, Nandi Amiya Kumar, Prasanth Hima, Pandey Raj Kishore. 2016. Preparation of nano aluminium powder (NAP) using a thermal plasma: Process development and characterization. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 13 (1): 53-71.
- [133] Murawski J. Rebecca, Ball W. David. 2015. Aminonitronaphthalenes as possible high energy density materials. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (1): 3-12.

Received: June 6, 2017

Revised: December 15, 2017

Published: December 27, 2017