

## ХРОМАТОГРАФСКО ИСПИТУВАЊЕ НА АМОНИУМНИТРАТНИТЕ ЕКСПЛОЗИВИ ШТО СЕ УПОТРЕБУВААТ ВО СТОПАНСТВОТО

Р. СМILESКИ, А. ТРАЈКОВСКА-ПЕТКОСКА и О. ПОПОВСКИ  
Воена академија „Генерал Михаило Апостолски“ - Скопје  
– Катедра за воено машинство и технологија –

**Апстракт:** Во иџродој се вршени испитувања на амониумнитратниите експлозиви.

Испитувањата се вршени со цел да се ојредели заубајта во маса на амониумнитратој низ забрзано стареење на експлозивната материја на зголемени температури. По иреширањето на зголемени температури, заубајта во маса е ојределувана со помош на течна хроматографија. Со иримена на други методи (метод на ојределување на бризантноста, брзина на дејонација, осетливоста на иницирање) добиените резултати може да се искористат за итврдување на староста и на иотребливоста на експлозивната материја.

**Клучни зборови:** Стојански експлозиви, бризантни експлозиви, амониумнитрат, 2,4,6-тринитробензен (тринитротолуен).

## CHROMATOGRAPHIC STUDY OF THE AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES USED IN THE ECONOMY

**Abstract:** In this study deals with researches of ammonium nitrate explosives.

The examinations were carried out to determine the decrease in mass of ammonium nitrate through accelerating the ageing process due to higher temperatures. After a treatment by using higher temperatures the decrease of mass was determined by liquid chromatography. By applying other methods (method for determining Brisance, speed of detonation, sensitivity to initiation) the gained results can be used to determine the age and the usage of the explosive substance.

**Key words:** ammonium nitrat, brisance explosives, 2,4,6 trinitrobenzene.

## 1. Увод

Задржувањето на почетните перформанси на експлозивните материи зависи, пред сè, од нивниот хемиски состав. Меѓутоа, кај стопанските експлозиви е карактеристично спонтаното разложување на основните компоненти (амониумнитрат и тринитротолуен), а со тоа и губење на почетните карактеристики, како што се: брзина на детонација, бризантност, осетливост на иницирање и др. Брзината на губење на овие карактеристики е директно зависна од брзината на декомпозицијата на амониумнитратот. Од литературата е познато дека на собна температура тој спонтано се разложува на амонијак и на азотна киселина (равенка 1), а растворливоста на тринитротолуенот (ТНТ) во азотната киселина е релативно голема и нормално, во такви услови доаѓа до квалитативна и до квантитативна промена на составот на експлозивната материја.

Амонијакот ослободен од разложувањето на амониумнитратот, гради комплексни соединенија со ТНТ [1]. Но, можно е и ослободување на амонијакот од експлозивната материја или апсорпција на влага од атмосферата, со што доаѓа до квантитативна промена на експлозивот, т.е. промена на неговата маса. Како последица на ова, векот на употреба на стопанските експлозиви е релативно кус.

Еден од начините за следење на загубата во маса е преку забрзано стареење (третирање на зголемена температура) и квантитативно определување на преостанатата маса на една или на повеќе компоненти во составот на експлозивната материја [2]. За таа цел е применет методот на течна хроматографија, кој овозможува работа со мали количества и прецизно определување на концентрацијата на определена компонента во експлозивната материја.

## 2. Видови експлозиви и нивни физичко-хемиски карактеристики

Стопанските експлозиви спаѓаат во групата бризантни експлозивни материи. Покрај стопанските експлозиви, во оваа група спаѓаат и воените. Основна разлика помеѓу воените бризантни експлозивни материи и стопанските е во времето на задржување на почетните перформанси. Кај воените експлозивни материи тоа време изнесува и повеќе од 30 години, а кај бризантните, се употребуваат за стопански цели, тоа време е ограничено најчесто од 3-12 месеци.

Со оглед на фактот што кај повеќето стопански експлозивни материи како основна компонента се сретнува амониумнитратот, во трудов е направен обид за негово следење, како критериум за исправноста, односно неисправноста на одреден експлозив.

Амониумнитратот ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) е откриен во 1654 година, а во стопанските експлозиви се употребува од 1867 година. Во почетокот имало поделени мислења дали е тоа експлозивна материја или не, но по неколкуте несреќни случаи<sup>1</sup> оваа дилема е надмината.

<sup>1</sup> За време на една од најголемите експлозии на сите времиња во Опау (СР Германија), кога експлодирале 4.000 тони амониумнитрат, во земјата останал кратер со пречник од 120 m и длабочина од 27 m.

Амониумнитратот претставува безбојна кристална материја, отпорна на удар и на триење. Другите физичкохемиски карактеристики на амониум нитратот се дадени во табела 1 [3].

ТАБЕЛА 1. Физичкохемиски карактеристики на  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

својство	вредност
моларна маса [kg/mol]	80.1
биланс на кислород [%]	19.98
содржина на азот [%]	34.98
густина [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.725
топлина на создавање [kJ/g]	4.60
топлина на согорување [kJ/g]	2.62
топлина на експлозија [kJ/g]	1.60
температура на топење [K]	442.75
температура на вриење [K]	483.15
топлина на растворање во вода [kJ/g]	-0.33
енергија на активирање [kJ/mol]	165
специфична топлина [kJ/mol]	75
специфичен волумен на гасови [l/kg]	980
брзина на детонација (при густина $0.98 \text{ g/cm}^3$ ) [m/s]	2700
притисок на детонација (при густина $0.98 \text{ g/cm}^3$ ) [GPa]	1.100
температура на согорување [K]	1773.15
релативна енергија во однос на ТНТ (ТНТ=100)	75
релативна осетливост на удар во однос на ТНТ (ТНТ=100)	219
хигроскопност на $20^\circ\text{C}$ и 90 % р.в.в. (по 8 часа) [%]	156
температура на самозапалување [K]	473.15

Основен недостаток на амониумнитратот е неговата хигроскопност, а како последица на тоа доаѓа до спојување на кристалите и нивно згрутчување. Затоа се трансформира во гуски или во порозни гранули и како таков се вградува во стопанските експлозивни или му се додаваат хидрофобни агенси, најчесто калциум стеарат, при што му се зголемува отпорноста на вода [2].

На собна температура доаѓа до спонтано разложување на амониумнитратот (ендотермен процес):



Амониумнитратот се јавува во повеќе алотропски модификации и тоа: во кубичен, во ромбодарски, во тетрагонален и во друг кристален облик. Премиот од еден во друг кристален облик е проследен со зголемување или со намалување на волуменот и со ослободување топлина.

Основна примена на амониумнитратот е во стопанските експлозиви, за изработка на воени експлозивни смеси и како оксиданс во композитните ракетни горива.

Значи, амониумнитратот е основна компонента на гранулираните (ANFO) и на кашестите експлозиви.

### 2.1 Гранулирани експлозиви

Составот за овие експлозиви е даден во табела 2. Тие можат да се употребуваат и со сензибилизатор, на пример, тринитротолуен (ТНТ).

ТАБЕЛА 2. Физичкохемиски карактеристики на гранулирани експлозиви

својство	вредност
амониум нитрат [% mas.]	90
карбоксиметилцелулоза [% mas.]	1.0
дизел-гориво [% mas.]	2.0
биланс на кислород [%]	0.5
топлина на експлозија [kJ/g]	1.69
температура на експлозија [K]	2913.15
специфичен волумен на гасови [l/kg]	945
брзина на детонација (при густина 1 g/cm <sup>3</sup> ) [m/s]	3300
релативна енергија во однос на ТНТ (ТНТ=100)	116
релативна осетливост на удар во однос на ТНТ (ТНТ=100)	266

Гранулираните стопански експлозиви или *амониумни прајни маслени експлозиви* (*Ammonium Nitrate Fuel Oil - ANFO*) покрај  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , како сензибилизатор содржат дизел-гориво или смеса на нафта, јаглена прашина или карбоксиметилцелулоза.

Иницирањето се врши со помош на детонаторска каписла или со детонаторски (пентолитски-ТНТ и пентрит) засилувач. Се употребуваат за минирање средно-тврди и меки карпи. На местото на употребата заради поголема сигурност и безбедност при транспортот се транспортираат одвоено (неактивни компоненти), а во дупките се налеваат пневматски.

## 2.2 Кашести водопластични експлозиви

Составот на кашестите експлозиви е даден во табела 3.

ТАБЕЛА 3. Физичкохемиски карактеристики на кашести експлозиви

својство	вредност
амониум нитрат [% mas.]	40
натриумнитрат [% mas.]	20
алуминиум во прав [% mas.]	15
тринитротолуен [% mas.]	15
вода [% mas.]	10
средство за желатинизирање [% mas.]	0.5-2.0
биланс на кислород [%]	3.0
топлина на експлозија [kJ/g]	3.36
температура на експлозија [K]	3183.15
специфичен волумен на гасови [l/kg]	770
брзина на детонација (при густина 1 g/cm <sup>3</sup> ) [m/s]	5500

Овие експлозиви покрај вообичаениот состав содржат вода (10-15 %) и средство за желатинизирање на експлозивната маса, што на експлозивната смеса ѝ дава кашесто-пластична конзистенција со голема густина. Присуството на вода ја намалува осетливоста на удар, но неопходно е да се користат засилувачи.

Денес најчесто употребувани експлозивни материи на база на амониум-нитрат се смесите познати под следниве комерцијални називи: амонекс, амонит, метански експлозиви, експлозиви на база на нитроглицерин, амонали, аматоли и др.

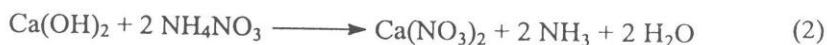
*Амонексој* претставува прашест стопански експлозив на база на  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ТНТ, средства против стврдување и влага. Постојат неколку типови на амонекс-смеси со различен сооднос на компонентите, а со тоа и различни експлоатациони перформанси.

*Мешанскиите експлозиви* и *експлозивните за општа намена* претставуваат стопански прашести експлозиви кои во својот состав содржат  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ТНТ, дрвено брашно итн.

Метанските експлозиви се употребуваат при минирање во рудниците за јаглен, во коишто постои можност за појава на метан и на опасна јагленова прашина, а пак експлозивите за општа намена се употребуваат за минирање под и над земја, за средно-тврди и меки карпи во рудниците.

Исто така, забележана е извесна нестабилност што потекнува од дејството на амонијакот врз ТНГ, при што се создаваат комплексни соединенија и други продукти, меѓу кои и нестабилни нитрити.

Амонијакот настанува од  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  во присуство на алкални хидроксиди:



Поради ваквите споредни реакции на компонентите во составот на стопанските експлозивни или, пак, поради нивната хигроскопност, рокот на употреба е релативно кус (три месеца).

Својанските експлозивни на база на нитроглицерин во својот состав содржат  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и нитроглицерин (од 5-95%). Во оваа група експлозивни спаѓаат: желатините, пластичните и прашестите експлозивни.

Желатините содржат нитроцелулоза и нитроглицерин (или смеса нитроглицерин-нитрогликол). Се употребуваат за минирање тврди гранитни карпи над и под земја, односно вода. Во овој тип спаѓаат: Витезит, Желатиндинамит, (ЧССР), Гоми ХС (Франција), Полар Бластик (Англија). Нивниот век на употреба е ограничен до 12 месеци.

Пластичните експлозивни по состав се слични на претходните, различен сооднос на компонентите и се употребуваат за подземни и за надземни минирања. Не се погодни за подводни минирања. Во оваа група на експлозивни спаѓаат: Витезит, Ветер Барберит (Германија), Полар динамит, Полар желатин и Полар ајакс (Англија), Динамит (Русија) итн.

Прашкестите експлозивни, што во својот состав содржат нитроглицерин се користат при рударски подземни минирања. Постојани се на температурни промени, но се хигроскопни, како и останатите амониумнитратни експлозивни, што го скратува векот на употреба.

### 3. Експериментален дел

Испитувањата се вршени на стопански експлозивни со непозната дата на производство, и тоа на: амонекс и амониумнитрат + тринитротолуен. Паралелно, истите експлозивни материи термички се третираны на  $100^\circ\text{C}$  во време од 12 и од 24 часа.

Во текот на испитувањата се користени растворувачи од фирмата „Мерк“.

Анализите се вршени со помош на течен хроматограф на фирмата „Вариан“ со УВ детектор и колона RP C18 со димензии  $4.6 \times 250 \text{ mm}$  (стационарна фаза „бондесил“ со големина на честици од  $5 \mu\text{m}$ ). Во согласност со карактеристиките дадени од производителот, на хроматографот оваа колона е најсоодветна за наведените испитувања на експлозивните материи [6].

Постапката за работа е стандардизирана со стандард DIN бр. 32645 [7]. Примероците од експлозив се раствораат во растворувач (метанол) и со микролитарски шприц од растворот е земена проба за анализа во количина од 20  $\mu$ l.

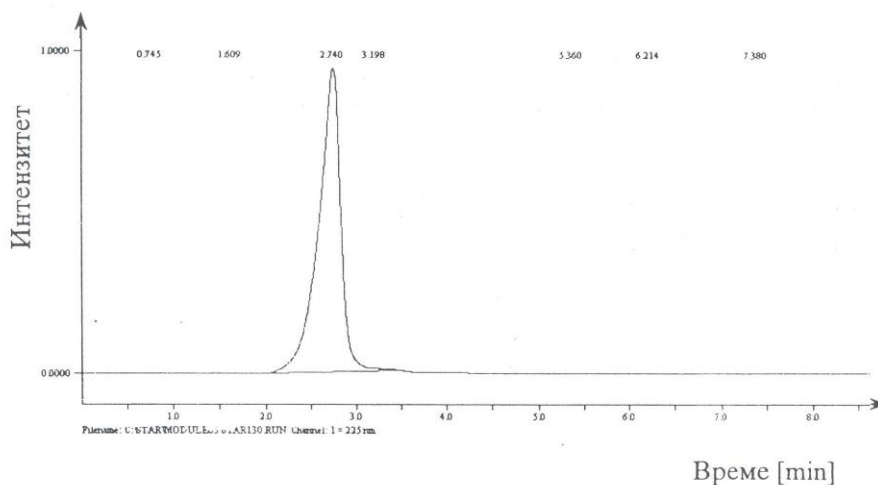
Сите мерења се вршени на собна температура, при бранова должина од 225 nm. При оваа бранова должина осетливоста е најдобра поради апсорпција. Соодносот на растворувачите на течната фаза беше 53% метанол и 47% вода, со проток од 0.7 ml/min [7]. Секој експеримент е повторуван по неколку пати, со цел да се потврди репродуцибилноста и точноста на резултатот. Добиените резултати не се разликуваат за повеќе од 1%, па истите може да се сметаат за репродуцибилни.

Резултатите од експериментите се добиени во вид на хроматограми (слика 1, 2, 3 и 4).

### 3.1 Резултати и дискусија

На сликата 1 е даден хроматограм на чист амониумнитрат.

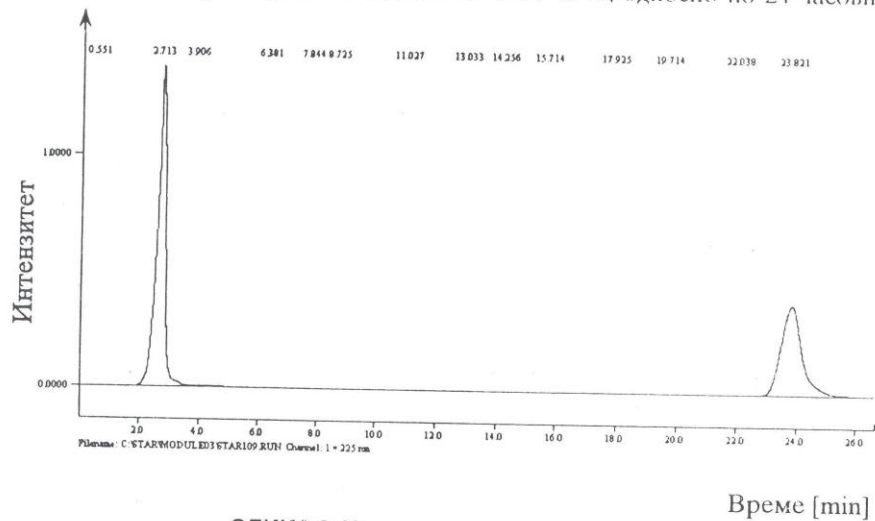
Од дијаграмите прикажани на сликата 2, 3 и 4 е забележливо дека како основни компоненти во стопанските експлозиви се појавуваат амониумнитрат и ТНТ. Амониумнитратот се појавува на околу 2,5 минути, додека ТНТ на околу 24 минути.



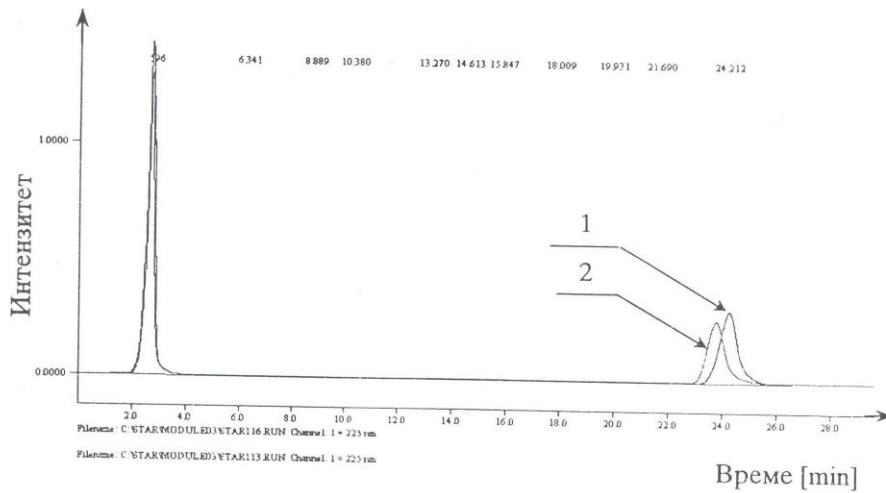
СЛИКА 1. Хроматограм на чист амониумнитрат

Дијаграмите прикажани на слика 2 и 3 покажуваат дека кај термички нетретираниот експлозив, масената застапеност на амониумнитратот изнесува

78%, а на ТНТ 20%. Оваа масена застапеност е определена со помош на претходно изготвена баждарна крива. По 12-часовно термичко третирање, застапеноста на амониумнитратот е 84%, а на ТНТ 15%, односно по 24-часовно



СЛИКА 2. Хроматограм на амонекс  
Амониумнитрат 78%, ТНТ 20%



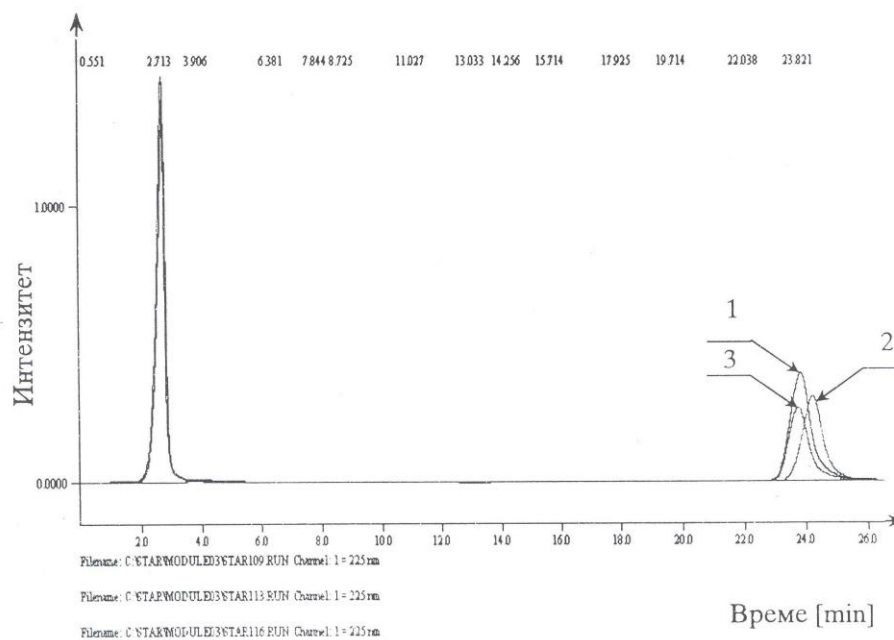
СЛИКА 3. Хроматограми на амонекс  
1 – По 12 часа термички третман; 2 – По 24 часа термички третман



6/7  
^ )

третирање уделот на амониумнитратот е 74%, а на ТНТ е 13%. Оваа разлика најверојатно се должи на присутната влага во експлозивот, која е апсорбирана од страна на амониумнитратот. Сигурно со загревањето, влагата се отстранува од експлозивот, но истовремено се одвива и процесот на деградација на основните компоненти во експлозивот. Во прво време, доминантно е отстранувањето на влагата, што се забележува од порастот на уделот на амониумнитратот во единица експлозивна маса. Со понатамошно загревање процесот на деградација станува доминантен. Уделот на ТНТ, пак, опаѓа, бидејќи тој не апсорбира влага, туку постепено само се деградира. Деградацијата на ТНТ во овој случај е последица на дејството на азотната киселина и на амонијакот, што потекнуваат од деградацијата на амониумнитратот [1].

Дијаграмите на слика 4 се однесуваат на експлозив со основни компоненти амониумнитрат (69%) и ТНТ (18%). Во поглед на термичкото третирање и овој експлозив покажува резултати слични на претходно третираниот експлозив.



СЛИКА 4. Хроматограми на амонекс

1 – Без термички третман; 2 – По 12 часа термички третман; 3 – По 24 часа термички третман

15

#### 4. Заклучок

Врз основа на податоците од литературата и од добиените резултати од испитувањата со помош на течна хроматографија може:

- да се следи степенот на разложување на експлозивната материја преку количеството на заостанат амониумнитрат и на ТНТ;
- да се донесе заклучок за староста на експлозивната материја, а со тоа да се утврди и нејзината употребливост.

#### 5. ЛИТЕРАТУРА:

1. P. Maksimovic, Eksplozivne materije, VIZ, Beograd, 1985
2. Standard SNO 8069/91
3. M. Hristovski, Eksplozivne materije, NIU „Vojska“, Beograd, 1994
4. D. Pavlovic, A. Duilo, Osnovi konstrukcije artiljeriskog naoruzanja, SSNO, Beograd, 1983
5. P. Смилески, муниција и експлозивни материи – теоретски основи, Маринг, Скопје, 1998
6. Prof. Tanaka, Kyoto Institute of Technology, J. Chrom. Sci. 27, 725, 1989
7. Standard DIN broj 32645