

ХРОМАТОГРАФСКО ИСПИТУВАЊЕ НА АМОНИУМНИТРАТ И ТРИНИТРОТОЛУЕН ВО БРИЗАНТНИТЕ ЕКСПЛОЗИВНИ МАТЕРИИ КОИ СЕ УПОТРЕБУВААТ ВО СТОПАНСТВОТО

Р. Смилески, О. Појовски, А. Трајковска
Воена академија "Генерал Михаило Ајосџолски"-Скопје
- Катедре за вооружување и муниција -

Апстракт: Во трудот се вршени испитувања на бризантните експлозивни материи кои се употребуваат во стопански цели, популарно познати под името стопански експлозиви.

Испитувањата се вршени со цел квалитативно и квантитативно да се определи присуството на амониумнитратот во одредени стопански експлозиви, од причина што тој е компонента со доминантно присуство, а воедно ги диктира и посебните својства на овие експлозиви.

Ваквиот пристап овозможува следење и прогнозирање на исправноста и употребливоста на стопанските експлозиви.

1. Теоретски дел

Стопанските експлозиви спаѓаат во групата на бризантни експлозивни материи. Покрај стопанските експлозиви во оваа група спаѓаат и воените. Основна разлика помеѓу воените бризантни експлозивни материи и стопанските е во поглед на времето на задржување на почетните перформанси. Кај воените експлозивни материи тоа време изнесува и повеќе од 30 години, а кај бризантните кои 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 (NH_4NO_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⁽¹⁾ оваа дилема е надмината.

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

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

Табела 1. Физико-хемиски карактеристики на NH_4NO_3

својство	вредност
моларна маса [kg/mol]	80.1
биланс на кислород [%]	19.98
содржина на азот [%]	34.98
густина [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 растварање 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 g/cm^3) [m/s]	2700
притисок на детонација (при густина 0.98 g/cm^3)	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°C и 90 % р.в.в. (по 8 часа) [%]	156
температура на samozапалување [K]	473.15

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



⁽¹⁾ 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.

Примероците од експлозив се раствараат во растворувач (метанол). Потоа со помош на микролитарски шприц (Hamilton), од растворот се зема проба за анализа во количина од 20 μ l.

Сите мерења се вршени на собна температура, при бранова должина од 225 nm. Соодносот на растворувачите на течната фаза беше 53% метанол и 47% вода, со проток од 0.7 ml/min [3]. Секој експеримент е повторуван по неколку пати, со цел да се потврди репродуцибилноста и точноста на резултатот.

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

3. 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 минута, додека ТНТ на околу 24 минута.

Дијаграмите прикажани на слика 2 и 3 покажуваат дека кај термички нетретирираниот експлозив, масената застапеност на амониумнитратот изнесува 78%, а на ТНТ 20%. По 12 часовно термичко третирање, застапеноста на амониумнитратот е 84%, а на ТНТ 15%, односно после 24 часовно 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 одстранува 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 доминантен постанува процесот на деградација. 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 амонијакот, кои потекнуваат од деградацијата на амониумнитратот [4].

Дијаграмите на слика 4 кои 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 третирираниот експлозив.

Амонијакот настанува од NH_4NO_3 во присуство на алкални хидроксида:



Поради ваквите споредни реакции на компонентите во составот на стопанските експлозиви или пак поради нивната хигроскопност, рокот на употреба е релативно кус (3 месеци).

Својанскиите експлозиви на база на нитроглицерин во својот состав содржат NH_4NO_3 и нитроглицерин (од 5 – 95 %). Во оваа група на експлозиви спаѓаат: желатините, пластичните и прашкастите експлозиви.

Желатините содржат нитроцелулоза и нитроглицерин (или смеса нитроглицерин-нитрогликол). Се употребуваат за минирање на тврди гранитни карпи над и под земја, односно вода. Во овој тип спаѓаат: Vitezit, Gelatindinamit (CSSR), Gomne HS (Francija), Polar Blastig (Anglija). Нивниот век на употреба е ограничен до 12 месеци.

Пластичните експлозиви по состав се слични на претходните, различен сооднос на компонентите и се употребуваат за подземни и надземни минирања. Не се погодни за подводни минирања. Во оваа група на експлозиви спаѓаат: Vitezit, Wetter barberit (Germanija), Polar dynamit, Polar gelatin и Polar ajax (Anglija), Dinamit (Rusia) итн.

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

2. Експериментален дел

Испитувањата се вршени на стопански експлозиви со непозната дата на производство и тоа на: амонекс и амониумнитрат + тринитротолуен. Паралелно, истите експлозивни материи термички се третирали на 100°C во време од 12 и 24 часа.

Користени се стандардни растворувачи од фирмата Merck. Анализите се вршени со помош на течен хроматограф на фирмата Varian со UV детектор и колона RP C18 со димензии 4.6 x 250 mm (стационарна фаза Bondesil со големина на честичи од 5 μm).

Постапката за работа е стандардизирана со стандард DIN бр. 32645.

б) Кашасати водопластични експлозивни

Составот на кашасти експлозивни е даден во табела 3.

Табела 3. Физико-хемиски карактеристики на кашасти експлозивни

својство	редност
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 ³) [m/s]	5500

Овие експлозивни покрај вообичаениот состав содржат вода (10–15 %) и средство за желатинизирање на експлозивната маса, што на експлозивната смеса и дава кашасто-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 амониумнитрат се смесите познати под следниве комерцијални називи: амонекс, амонит, метански експлозивни, експлозивни на база на нитроглицерин, амонали, аматоли и др.

Амонексои претставува прашкаст стопански експлозив на база на NH_4NO_3 , ТНТ, средства против стврднување и влага. Постојат неколку типови на амонекс-смеси со различен сооднос на компонентите, а со тоа и различни експлоатациони перформанси.

Мејанскиите експлозивни и експлозивни за ојштва намена претставуваат стопански прашкасти експлозивни кои во својот состав содржат NH_4NO_3 , ТНТ, дрвено брашно итн.

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

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

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

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

Значи, амониумнитратот е основна компонента на гранулираните (AN-FO) и кашестите експлозивни.

а) Гранулирани експлозивни

Составот за овие експлозивни е даден во табела 2. Истите можат да се употребуваат и со сензибилизатор, на пример ТНТ.

Табела 2. Физико-хемики карактеристики на гранулирани експлозивни

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 ³) [m/s]	3300
релативна енергија во однос на ТНТ (ТНТ=100)	116
релативна осетл.т на удар во однос на ТНТ (ТНТ=100)	266

Гранулираните стопански експлозивни или *амониумни пра-ини маслени експлозивни (Ammonium Nitrate Fuel Oil - ANFO)* покрај NH₄NO₃, 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 на средно-тврди и меки карпи. На местото на употребата заради поголема сигурност и безбедност при транспортот се транспортираат одвоено (неактивни компоненти), а во дупчотините се налеваат пневматски.

4. Заклучок

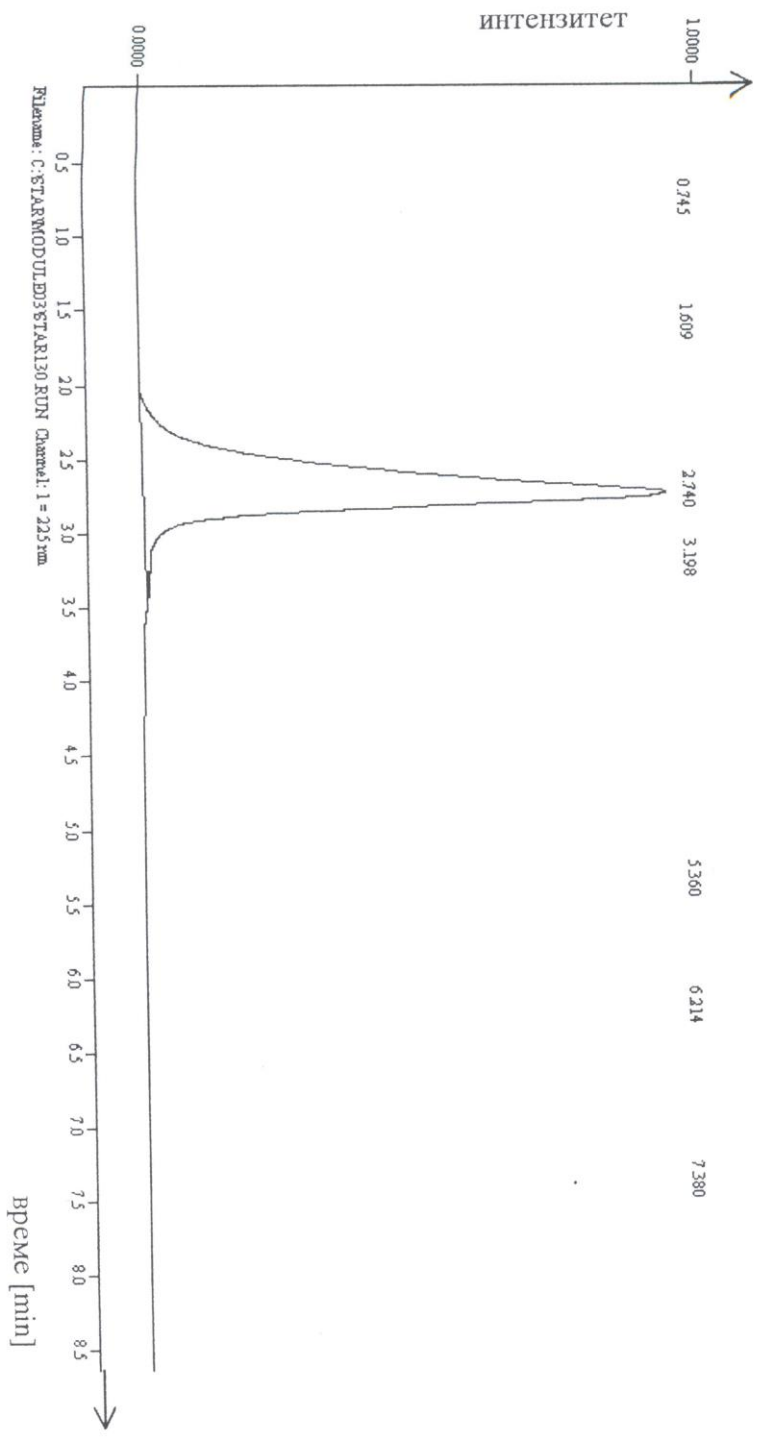
Задржувањето на почетните перформанси на експлозивната материја зависи пред сè од нејзиниот хемиски состав. Меѓутоа кај стопанските експлозиви е карактеристично спонтаното разложување на основните компоненти (амониумнитрат и ТНТ), а со тоа и губење на почетните карактеристики. Брзината на губење на овие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

Амонијакот ослободен од разложувањето на амониумнитратот, гради комплексни соединенија со ТНТ [4]. 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.

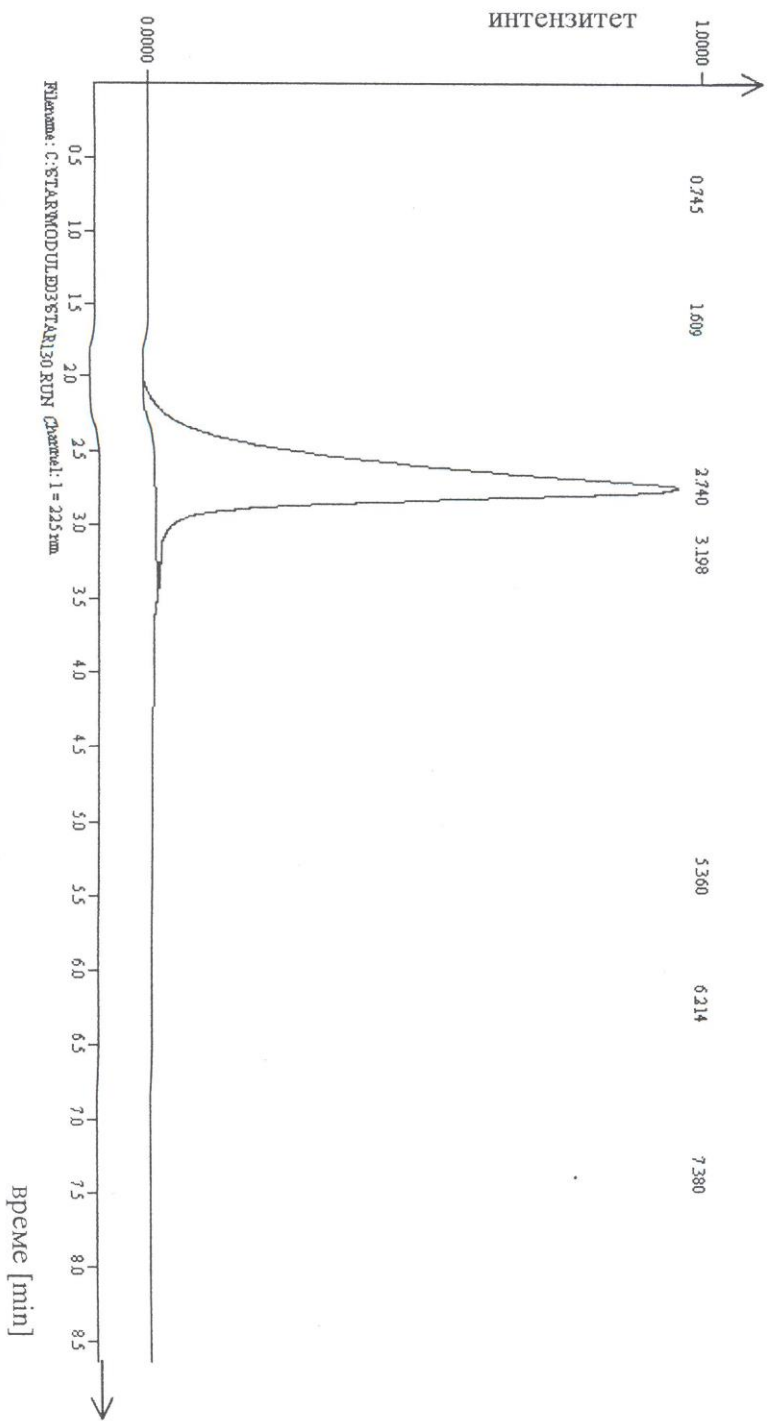
Врз основа на податоците од литературата и добиените резултати од испитувањата со помош на течна хроматографија, може да се следи степенот на разложување на експлозивната материја преку количеството на заостанат амониумнитрат и ТНТ. Од добиените резултати може да се донесе заклучок за староста на самата експлозивна материја, а со тоа да се утврди и нејзината употребливост.

5. Литература

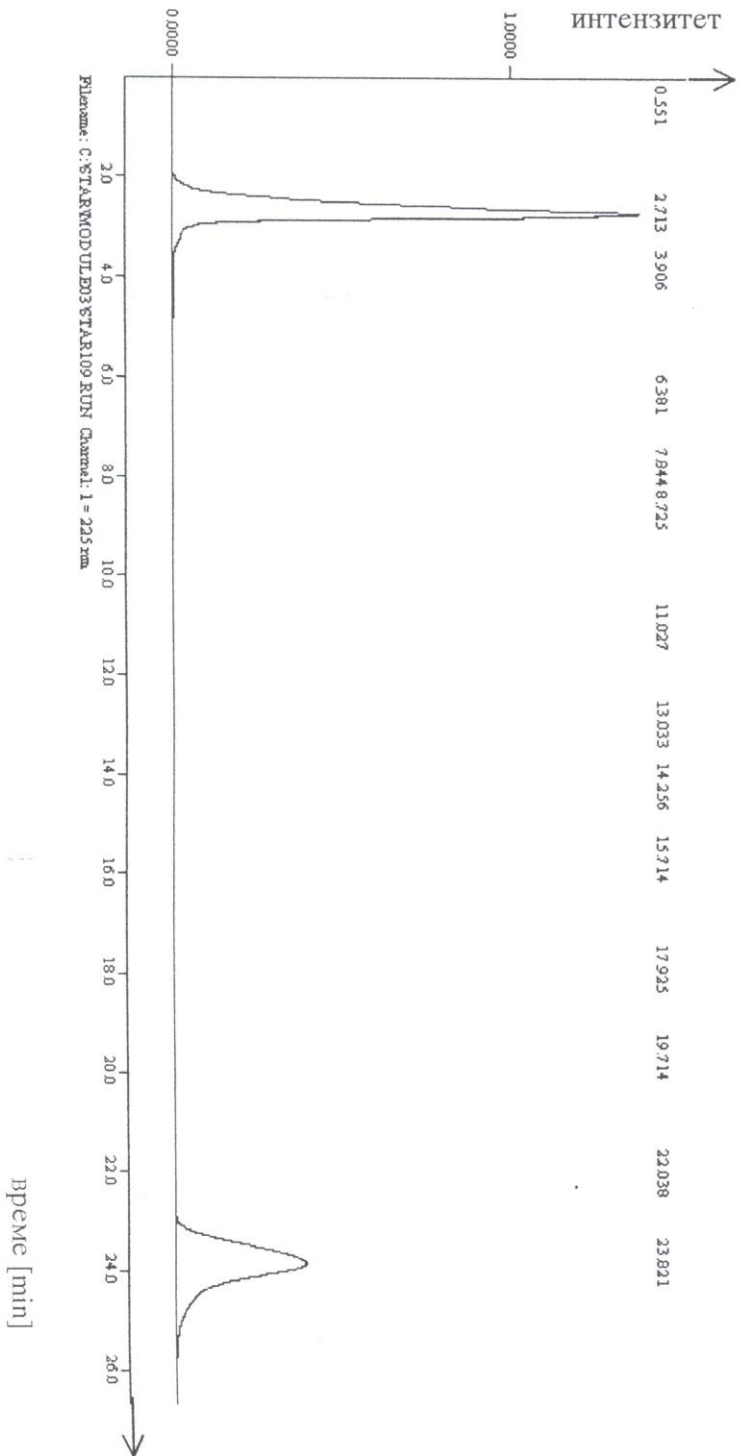
1. M. Hristovski, Eksplozivne materije, NIU "Vojska", Beograd, 1994
2. D. Pavlović, A. Duilo, Osnovi konstrukcije artiljeriskog naoružanja, SSNO, Beograd, 1983
3. P. Смилески, Муниција и експлозивни материи – теоретски основи, Маринг, Скопје 1998
4. P. Maksimović, Eksplozivne materije, VIZ, Beograd, 1985
5. Standard DIN broj 32645



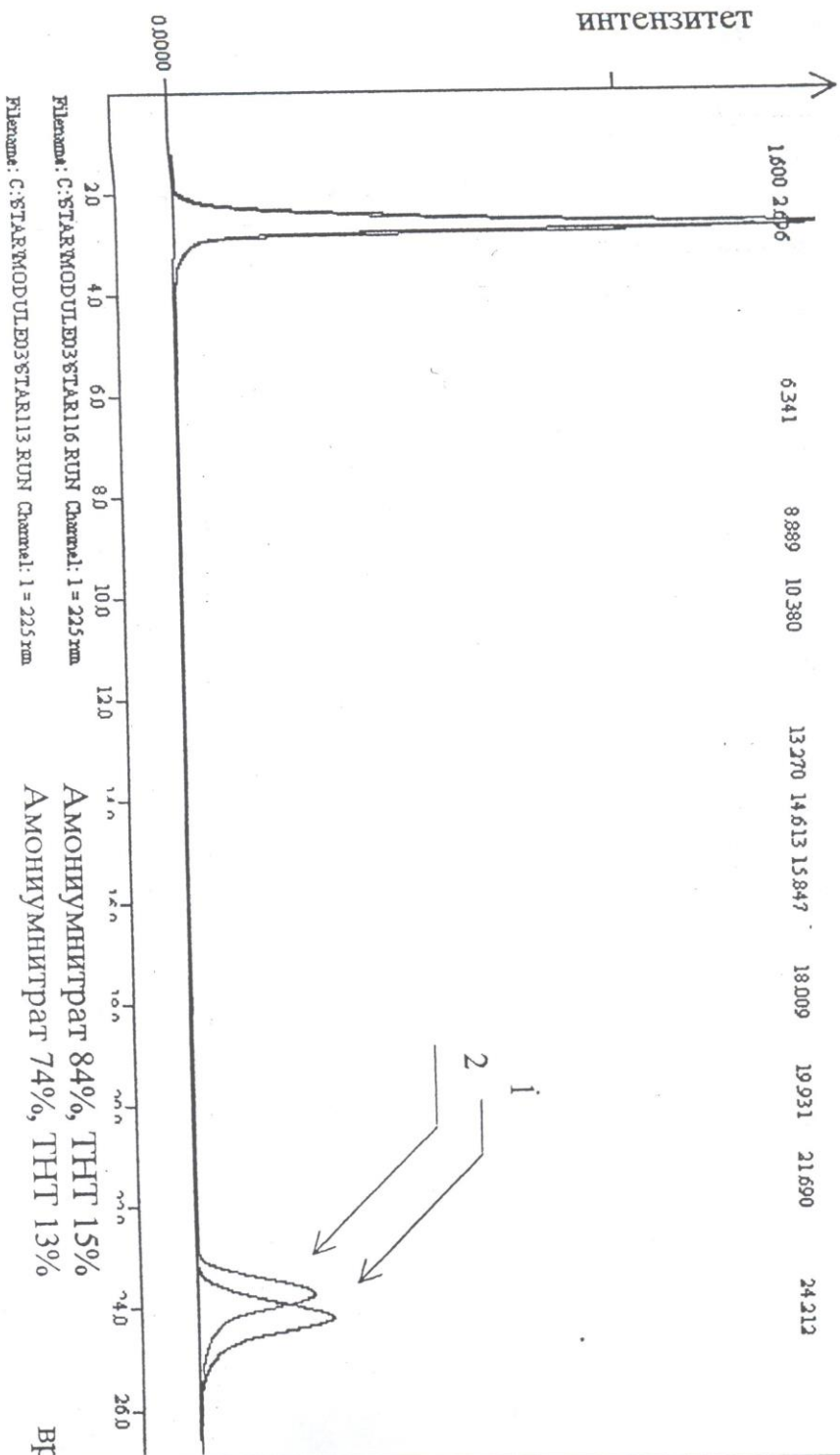
Слика 1. Хроматограм на чист амониумнитрат



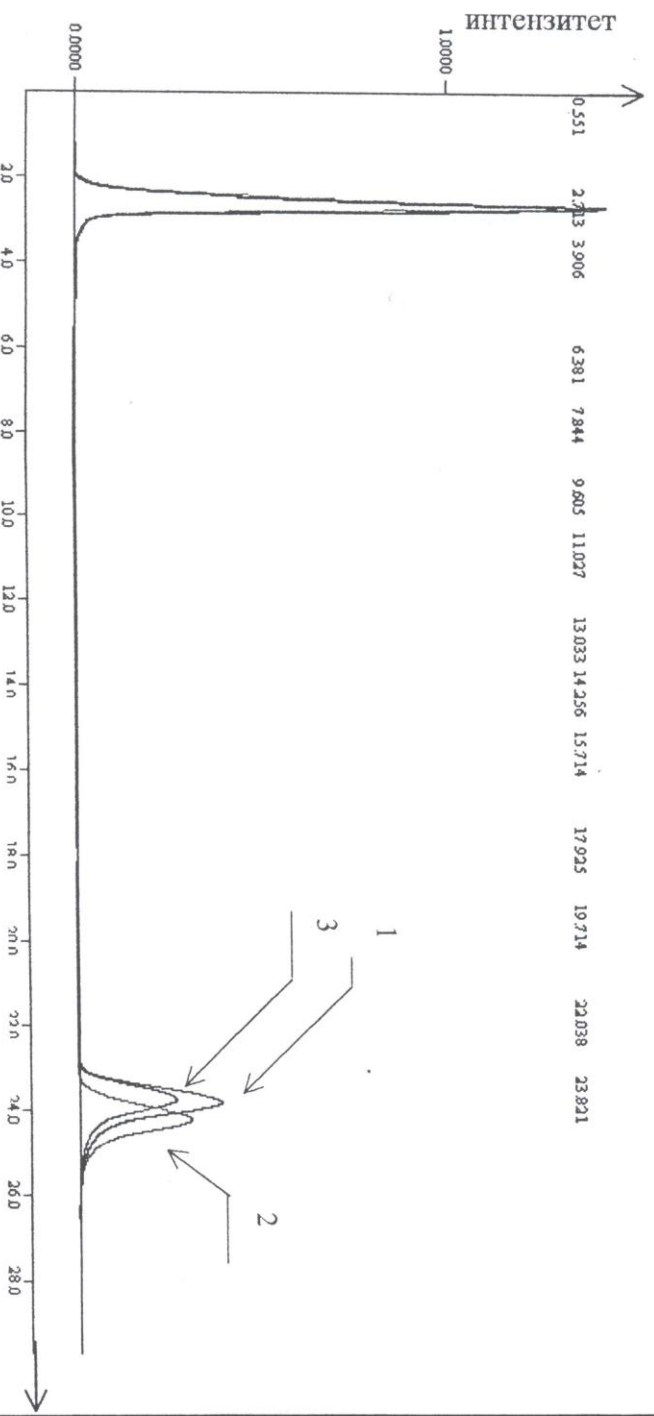
Слика 1. Хроматограм на чист амониумнитрат



Слика 2. Хроматограм на амонекс
Амониумнитрат 78%, ТНГ 20%



Слика 3. Хроматограми на амонекс
 1 - по 12 часа термички третман; 2 - по 24 часа термички третман



Плоскост: C:\STAR\MOD\UL\ED3\STAR\109.RUN Скалене: 1 = 225 nm
 Плоскост: C:\STAR\MOD\UL\ED3\STAR\116.RUN Скалене: 1 = 225 nm
 Плоскост: C:\STAR\MOD\UL\ED3\STAR\113.RUN Скалене: 1 = 225 nm

Амониумнитрат 78%, ТНТ 20%
 Амониумнитрат 84%, ТНТ 15%
 Амониумнитрат 74%, ТНТ 13%

Слика 4. Хроматограми на амонекс

1 - без термички третман; 2 - по 12 часа термички третман; 3 - по 24 часа термички третман