

Badanie wpływu pestycydów na parametry detonacyjne materiałów wybuchowych typu saletrole i amonale

Andrzej MARANDA, Andrzej NASTAŁA – Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa; Daniel BUCZKOWSKI, Waldemar WITKOWSKI* – Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 1, 23–28

Wstęp

Pestycydy są substancjami syntetycznymi lub naturalnymi, stosowanymi do zwalczania organizmów szkodliwych lub niepożądanych. Stosowane są głównie do ochrony roślin uprawnych, lasów, zbiorników wodnych, zwierząt, ludzi i produktów żywnościowych. Używane są także do zwalczania żywych organizmów, uznanych za szkodliwe, w budynkach inwentarskich, mieszkalnych, szpitalnych i magazynach. Pestycydy powinny być toksyczne wybiórczo, ale w praktyce ich stosowanie wpływa negatywnie na środowisko. Ich toksyczność wobec organizmów żywych jest zróżnicowana i zależy m.in. od rodzaju organizmu, warunków środowiskowych i formy stosowania. Najbardziej toksyczne są pestycydy chloroorganiczne. Dostają się one do organizmów głównie drogą pokarmową. Natomiast pestycydy z grupy triazyn są bardzo toksyczne w stosunku do fitoplanktonu. Zakłócają one proces fotosyntezy, powodując zmniejszenie populacji ryb i skorupiaków. Badania ujawniły niebezpieczne skutki zatruc przewlekłych wywołanych obecnością pestycydów w środowisku wodnym. Ujawniono zaburzenia w rozmnażaniu się i zmiany w kodzie genetycznym aligatorów, żyjących kilkadziesiąt kilometrów od fabryki produkującej popularny DDT [1]. Innym przykładem szkodliwego stosowania DDT jest jego wpływ na grubość skorupy ptasich jaj – na badanym obszarze zaobserwowano ok. 10% zmniejszenie się grubości skorupy jaja. Wywołane przez pestycydy zmiany w biocenozie danego siedliska powodują, że organizmy, których liczebność nie przekraczała progów szkodliwości ekonomicznej, stają się nowymi szkodnikami wskutek wyniszczenia naturalnych wrogów. Znamiennymi przykładami wpływu pestycydów na ekosystem są informacje o masowym wymieraniu pszczół. Ujawnione w 2006 r. na terenie USA i Kanady przypadki, dotyczyły zatrucia pszczół imidachlopydem z grupy neonikotynoidów [2÷5].

Stosowane metody utylizacji pestycydów

Wobec zagrożeń środowiskowych wywołanych przez pestycydy, opracowano kilka metod ich utylizacji:

- składowanie w mogilnikach
- metody termiczne (spalanie w piecach, spalanie w warunkach plazmy wodorowej, katalizowany rozkład termiczny, dodawanie do mieszanin wybuchowych [6, 7])
- metody biologiczne (retencyjno-ewaporacyjne, kompostowanie)
- chemiczne i fotochemiczne (rozkład przy użyciu silnych kwasów lub zasad, redukcja wodorem, oddziaływanie promieniowaniem ultrafioletowym lub mikrofalowym, metody utleniania i ozonowania, metody stosujące tzw. reakcję Fentona, fotodegradacja).

W pracach [6, 7] zaproponowano utylizację pestycydów poprzez wykorzystanie ich jako paliwa w mieszaninach materiałów wybuchowych.

Badania eksperymentalne

Składy i przygotowanie mieszanin

Zbadano parametry detonacyjne mieszanin zawierających saletrę amonową, olej mineralny, pył aluminiowy i dwa pestycydy. Do badań wytypowano:

- pestycyd ciekły o nazwie handlowej PENDIGAN 330EC, będący mieszaniną pendimetaliny ($C_{13}H_{19}N_3O_4$) i dimetylobenzenu (C_8H_{10})
- pestycyd stały o nazwie handlowej EKONOM 72WP, stanowiący mieszaninę metalaktylu ($C_{15}H_{21}NO_4$) i mankozebu – $MnZn(C_4H_6N_2S_4)_2$.

Mieszaniny wybuchowe przygotowano wg dwóch następujących schematów (ilości w procentach masowych):

- porowata granulowana saletra amonowa (94%), olej mineralny (od 6% do 0%), pestycyd ciekły (od 0% do 6% odpowiednio) – razem siedem mieszanin
- mielona saletra amonowa (SA), pył aluminiowy (Al), pestycyd stały (PS) w następujących proporcjach:

| | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| SA | 94% | 89% | 84% | 79% | 74% |
| Al | 6% | 6% | 6% | 6% | 6% |
| PS | 0% | 5% | 10% | 15% | 20% |

Analiza sitowa wykazała następujący skład granulometryczny mielonej saletry:

| | |
|----------------------------------|-------|
| frakcja powyżej 2 mm | 1,7% |
| frakcja pomiędzy 0,8 mm a 2,0 mm | 98,0% |
| frakcja poniżej 0,8 mm | 0,3%. |

Przygotowanie mieszanin polegało na dokładnym wymieszaniu odpowiednich ilości składników.

Pomiar prędkości detonacji mieszanin zawierających pestycyd ciekły

Przygotowane mieszaniny umieszczano w stalowych rurach o wymiarach: długość 250 mm, średnica wewnętrzna 43 mm i grubość ścianki 5 mm. Ładunki inicjowano pobudzaczami wybuchowymi wykonanymi z 14 g flegmatyzowanego heksogenu (HC-14); pobudzacz był inicjowany zapalnikiem górniczym. Pomiarów prędkości detonacji dokonywano na trzech bazach pomiarowych metodą czujników zwarciovych. Wyniki pomiarów podano w Tablicy I.

Tablica I

Prędkość detonacji mieszanin zawierających pestycyd ciekły

| Nr mieszaniny | Saletra amonowa % | Olej % | PENDIGAN 330EC % | Prędkość detonacji m/s |
|---------------|-------------------|--------|------------------|------------------------|
| 0 | 94 | 6 | 0 | 2950 |
| 1 | 94 | 5 | 1 | 2910 |
| 2 | 94 | 4 | 2 | 3030 |
| 3 | 94 | 3 | 3 | 2950 |
| 4 | 94 | 2 | 4 | 3040 |
| 5 | 94 | 1 | 5 | 3010 |
| 6 | 94 | 0 | 6 | 3090 |

Łatwo zauważyć, że zastąpienie oleju pestycydem nie powodowało zmniejszenia się prędkości detonacji mieszaniny.

Autor do korespondencji:
Dr inż. Waldemar WITKOWSKI, e-mail: witkowski@ipo.waw.pl

Pomiar prędkości detonacji mieszanin zawierających pestycyd stały

Przygotowane jw. mieszaniny umieszczano w rurach wykonanych z PCV o wymiarach: długość 250 mm, średnica wewnętrzna 46 mm i grubość ścianki 4 mm. Środkiem inicjowania był zapalnik górniczy. Pomiarów prędkości detonacji dokonywano w sposób opisany wcześniej. Wyniki pomiarów podano w Tabelcy 2.

Tabela 2

Prędkość detonacji mieszanin zawierających pestycyd stały

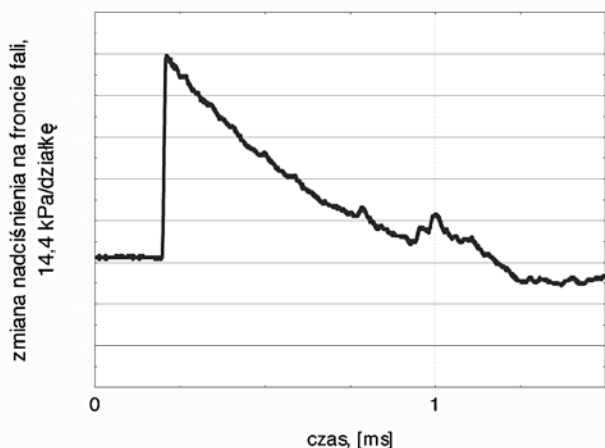
| Nr mieszaniny | Saletra amonowa % | Pył aluminiowy % | EKONOM 72WP % | Prędkość detonacji m/s |
|---------------|-------------------|------------------|---------------|------------------------|
| 0 | 94 | 6 | 0 | 2780 |
| 1 | 89 | 6 | 5 | 2950 |
| 2 | 84 | 6 | 10 | 2830 |
| 3 | 79 | 6 | 15 | 2800 |

Podobnie jak dla mieszanin z pestycydem ciekłym, dodatek pestycydu stałego nie powodował znaczących zmian prędkości detonacji mieszanin. Największe wartości prędkości detonacji otrzymano dla mieszanin zawierających 5% i 10% pestycydu stałego.

Pomiar intensywności fali podmuchu, generowanej detonacją mieszanin zawierających pestycyd stały

Mieszaniny wybuchowe (mielona saletra amonowa, pył aluminiowy i pestycyd stały) w ilości 240 g, umieszczano w rurach wykonanych z PCV. Do inicjowania detonacji stosowano zapalnik górniczy. Ładunki i czujnik ciśnienia umieszczono 1,5 m nad gruntem. Odległość pomiędzy ładunkiem, a czujnikiem ciśnienia wynosiła również 1,5 m. W badaniu stosowano czujnik piezoelektryczny firmy PCB, wykonany w wersji „ołówkowej” [8].

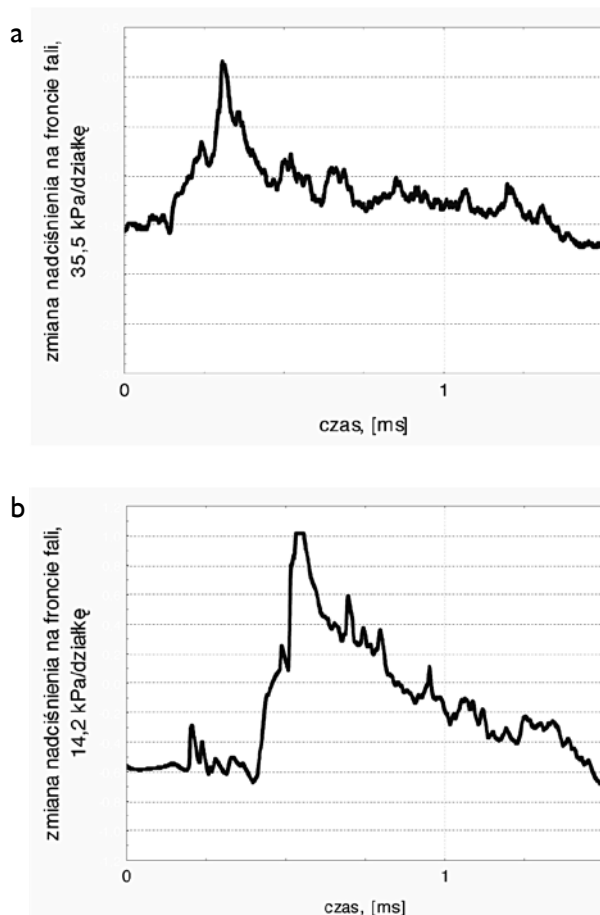
Dla sprawdzenia poprawności działania toru pomiarowego, najpierw przeprowadzono doświadczenie z użyciem 70 g prasowanego heksogenu, wykonanego w postaci wydłużonego ładunku – przebieg nadciśnienia w funkcji czasu jest przedstawiony na Rysunku 1. Na kolejnym (Rys. 2) pokazano przebiegi nadciśnień zarejestrowanych podczas detonacji mieszanin zawierających kolejno 10 i 20% pestycydu stałego.



Rys. 1. Profil fali podmuchu po detonacji heksogenu

Na wykresie nadciśnienia zarejestrowanym podczas detonacji heksogenu można zauważyć bardzo szybki wzrost ciśnienia do wartości maksymalnej, a następnie długi okres stabilnego spadku ciśnienia. Przebieg taki jest typowy dla silnych materiałów wybuchowych.

Dla obu mieszanin zawierających pestycyd stały zaobserwowano nietypowy i nieregularny kształt frontu fali podmuchu. Taki profil zmian nadciśnienia wskazuje na występowanie intensywnych reakcji chemicznych w otoczeniu detonującego ładunku. Zjawiska tego typu są obserwowane po detonacji mieszanin zawierających składniki, których całkowite utlenienie nie następuje w strefie reakcji chemicznej związanej z frontem fali detonacyjnej.



Rys. 2. Profile fali nadciśnienia dla mieszanin zawierających a) 10% pestycydu stałego i b) 20% pestycydu stałego

Wnioski

- Składniki palne amonowosaetrzanych materiałów wybuchowych, takie jak aluminium lub olej mineralny, mogą być zastępowane utylizowanymi pestycydami.
- Mieszaniny zawierające pestycydy posiadają zdolność do detonacji w ładunkach o średnicy kilkudziesięciu milimetrów, a część z nich detonuje po zainicjowaniu standardowym zapalnikiem górniczym.
- Optymalizacja składów, odpowiednia średnica ładunku, sposób inicjowania lub obecność specyficznego składnika mogą przyspieszać rozkład pestycydu w strefie reakcji związanej z frontem detonacyjnym i zapobiegać procesom „dopalania się” w otoczeniu detonującego ładunku

Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. M. Biziuka: *Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
2. Różański L.: *Vademecum pestycydów*. Wyd. Agra-Enviro Lab, Poznań 1997–1998.
3. Suchail S., Guez D., Belzunces L.P.: *Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in Apis mellifera*. Environ. Toxicol. Chem. **20**: 2482–2486, 2001.
4. Moncharmont F.D., Decourtye A., Hantier C.H. Pons O.: *Statistical analysis of honeybee survival after chronic exposure to insecticides*. Environ. Toxicol. Chem. **22**(12), 3088–3094, 2003.

5. Decourtye A., Metayer M., Pottiau H., Tisseur M., Odoux J.F., Pham-Delegue M.H.: *Impairment of olfactory learning performances in the honeybee after long-term ingestion of imidacloprid*, In *Hazards of Pesticides to Bees*. INRA, Paris 1999.
6. Biegańska J.: *Ocena możliwości zastosowania odpadowych środków ochrony roślin jako składników palnych w górniczych materiałach wybuchowych*. Politechnika Śląska 2003.
7. Biegańska J.: *Unieszkodliwianie odpadowych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania*. Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska. Politechnika Śląska 2003.
8. Witkowski W., Powła D., Orzechowski A., Maranda A.: *Influence of alcohol in nitrocellulose on the safety of its use in manufacture of paints and varnishes*. Conference Proceedings from the International Conference Stará Lesná 24-25.05.2012.

Prof. dr hab. inż. Andrzej MARANDA ukończył studia w roku 1971 Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Obecnie pracuje w Wojskowej Akademii Technicznej oraz w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, ochrona środowiska. Jest autorem i współautorem pięciu monografii, 20. patentów oraz ponad 500. publikacji zamieszczonych w czasopismach naukowych oraz prezentowanych na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.
e-mail: amaranda@wat.edu.pl, tel. 22 683 75 41

Inż. Andrzej NASTAŁA ukończył studia I stopnia na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej - specjalność materiały wybuchowe i pirotechnika. Aktualnie kontynuuje studia II stopnia

Dr inż. Daniel BUCZKOWSKI jest absolwentem Wydziału Mechaniczno-Technologicznego Politechniki Warszawskiej (1983). Doktorat w Wojskowej Akademii Technicznej (2006). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego. Zainteresowania naukowe: badania właściwości wybuchowych materiałów i substancji o właściwościach wybuchowych, modyfikowanie właściwości wybuchowych saletry amonowej, przemysłowe materiały wybuchowe. Jest współautorem dwóch rozdziałów w monografii, autorem lub współautorem kilku artykułów w prasie naukowo-technicznej, licznych referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz autorem projektu normy i współautorem dwóch patentów.
e-mail: buczkowski@ipo.waw.pl, tel. 22 811 12 31 wew. 301

* Dr inż. Waldemar WITKOWSKI jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej (1996). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. Pracę zawodową i publikacje skupia na badaniach z zakresu oddziaływania fal uderzeniowych na otoczenie w aspekcie bezpieczeństwa.
e-mail: witkowski@ipo.waw.pl, tel. 603 300 484

Aktualności z firm

News from the Companies

ZMIANY PERSONALNE

Zmiany w PETROLINVEST SA

Zarząd PETROLINVEST SA informuje, że pismem z dnia 3 grudnia 2013 r. Spółka została zawiadomiona o rezygnacji przez Pana Ryszarda Krauze z pełnienia funkcji Przewodniczącego i Członka Rady Nadzorczej PETROLINVEST SA, ze skutkiem na dzień złożenia oświadczenia. Rezygnacja została złożona z przyczyn osobistych.

Jednocześnie Prokom Investments SA z siedzibą w Gdyni złożył oświadczenie o wyznaczeniu z dniem 3 grudnia 2013 r. Pana Marcina Dukaczewskiego, dotychczasowego Wiceprzewodniczącego RN Spółki, na Przewodniczącego RN Spółki bieżącej kadencji oraz Pana Macieja Grelowskiego, Członka RN Spółki, na Wiceprzewodniczącego RN Spółki bieżącej kadencji. (kk)

(<http://www.petroinvest.pl>, 4.12.2013)

RYNEK

Grupa Azoty i Pflaierer podpisali umowy

9 stycznia 2014 r. Grupa Azoty oraz Grupy Pflaierer Grajewo SA zawarły umowy o współpracy w zakresie dostaw mocznika stanowiącego jeden z podstawowych surowców do produkcji aminowych żywic klejowych wykorzystywanych w przemyśle przetwórstwa drewna. Umowy zawarte pomiędzy Grupą Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, Grupą Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA a kędzierzyńską spółką Silekol Sp. z o.o. należącą do Grupy Pflaierer Grajewo SA zostały zawarte na 5 lat i regulują warunki handlowe pomiędzy stronami do 2018 r. z możliwością przedłużenia tej współpracy. Łączna szacunkowa wartość zawartych umów wynosi 910 mln PLN, z czego blisko 700 mln PLN stanowi kontrakt kędzierzyńskich Spółek. Grupa Azoty oraz Grupy Pflaierer Grajewo SA to wieloletni partnerzy handlowi w zakresie przetwórstwa melaminy i mocznika. (em)

(Komunikat prasowy Grupy Azoty SA, 9 stycznia 2014 r.)

Selvita SA – Chiesi Farmaceutici SpA

Selvita SA, Polska innowacyjna firma biotechnologiczna z siedzibą w Krakowie, oferująca usługi badawczo-rozwojowe dla firm farmaceutycznych i biotechnologicznych, przedłużyła współpracę w obszarze usług syntezy chemicznej w zakresie odkrywania nowych leków z włoską firmą Chiesi Farmaceutici. Współpraca pomiędzy Chiesi a Selvitą rozpoczęła się w 2011 r. od pojedynczych zleceń w zakresie syntezy chemicznej. Po bardzo udanym zakończeniu kolejnych projektów, przekształciła się w regularną współpracę w latach 2012–2013. Projekty wykonywane przez Selvitę w ramach współpracy są skupione na takich obszarach terapeutycznych, jak choroby dróg oddechowych, choroby sercowo-naczyniowe czy medycyna specjalna. (kk)

(<http://biotechnologia.pl>, 10.01.2014)

Synthos SA łączy siły z Harwick Standard Distribution Corporation

Synthos SA, jeden z największych europejskich producentów kauczuku syntetycznego ogłosił strategiczny sojusz handlowy z Harwick Standard Distribution Corporation z siedzibą w Ohio, USA na dystrybucję kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) i kauczuku butadienowego (BR) Synthos na obszarze Stanów Zjednoczonych i Kanady. (kk)

(<http://synthosgroup.com>, 19.12.2013)

PROZAP – umowa o współpracy z PKCh

PROZAP Sp. z o.o. i Grupa Azoty Polskie Konsorcjum Chemiczne sp. z o.o. (PKCh) podpisały porozumienie o współpracy. Współdziałanie dwóch znaczących podmiotów Grupy Azoty umożliwi bardziej kompleksową realizację inwestycji w ramach grupy kapitałowej oraz poza nią, w kraju i za granicą. (kk)

(<http://www.prozap.com.pl>, 10.12.2013)

dokończenie na stronie 28