

Взривни аварии с амониев нитрат

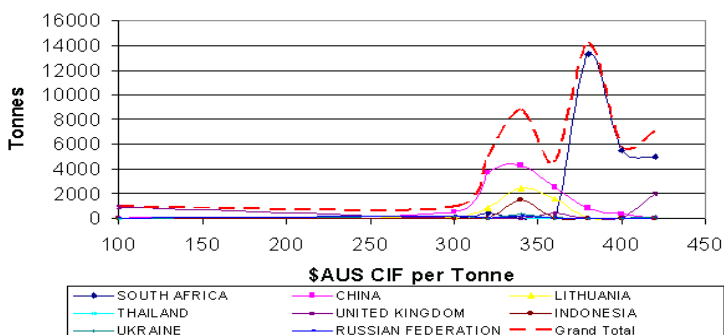
Ради Ганев

Abstract: The report examined the use of ammonium nitrate and its thermal stability. It presents a history of the most famous corporate failures in the world, destruction and casualties.

Key words: Ammonium nitrate, AN, Accidents

ВЪВЕДЕНИЕ

Амониев нитрат (АН) е един от най-разпространените азотни торове в света (Фиг. 1.). Той е универсален тор който се съдържа в амонячна и нитратна форма. Отнася се към физиологичните кисели торове. Съдържа 34-34,5 азот и е концентриран азотен тор [1,2].



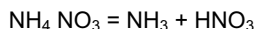
Фиг.1. Съотношение на внос и цени за АН на Австралия за 2002г.

Намира самостоятелно приложение, като компонент за получаване на течни азотни и комплексни, смесени и сложно-смесени торове.

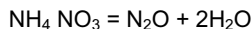
Изключително голямо е използването му и като нискокалориен окислител в производство на промишлени експлозиви.

I. ТЕРМИЧНА СТАБИЛНОСТ НА АМОНИЕВ НИТРАТ

Основен показател, от който зависи създаване на условия за аварии [4,5,6]. При нагряване на АН над 110°C, започва да се разлага по реакцията:



При повишаване на температурата над 170-210°C, уравнението протича:

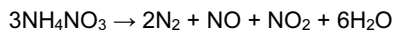
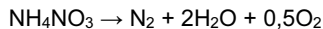


Разлагането на АН при нагряване се благоприятства от наличието на органични вещества: масла, парафини, финнодисперсни метални прахове: никел, цинк, мед, олово, кадмий, минерални киселини: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl . В присъствието на $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, термичната деструкция се ограничава. В производствени условия, дори при повишаване на температурата на стопилка от NH_4NO_3 до 230°C има незначително разлагане и загубите не превишават 0,2–0,5%.

II. НАЙ ГОЛЕМИ АВАРИИ С АМОНИЕВ НИТРАТ.

II.1. Взривно разлагане на АН.

В затворено пространство и при голяма, плътна, сбита маса процесът на разлагане на АН при нагряване е съпроводен и с протичане на вторични реакции, при които първоначално отделеният NH_3 се окислява до елементарен азот. В този случай процесът се изразява сумарно с реакциите:



Всички тези реакции са екзотермични и протичането им води до рязко нарастване на налягането на образуващата се газова смес, при което разлагането на АН завършва с взрив.

В присъствие на примеси от органични вещества, прахообразни метали и други съединения, при нагряване АН може да се самовъзпламени. В някои случаи това става дори под действието на слънчеви лъчи. На наличието на примеси се дължат наблюдаваните случаи на пожари на ж.п. вагони, автомобилен транспорт с готова продукция (Фиг. 2.).



Фиг.2. Аварии с товари от АН на автомобилен и воден транспорт

При по-голяма маса в закрити корабни трюмове, възникналите пожари могат да завършат с взрив. Едно от основните изисквания за пожарна и взривна безопасност е предпазването от замърсяване и проветряване на помещенията за съхранение и съдовете за транспортиране. При спазване на необходимите изисквания за производство, транспорт и използване, АН е напълно безопасна.

II.2. Хронология и разрушения от взривове с АН.

Най-големите разрушения [7] подредени по хронологичен ред са следните:

1. Morgan, New Jersey, 1918 (Now Sayreville)
2. Krieweld, Germany, 1921
3. Oppau, Germany, 1921
4. Nixon, New Jersey, 1924 (Now Edison Township)
5. Muscle Shoals, Alabama, 1925
6. Rouen, France, 1940
7. Miramas, France, 1940

8. Tessengerlo, Belgium, 1942
9. Texas City, United States, 1947
10. Brest, France, 1947
11. Red Sea, 1954
12. Roseburg, Oregon, 1959
13. Kansas City, Missouri, 1988
14. Toulouse, France, 2001
15. Barracas, Spain, 2004
16. Ryongchon, North Korea, 2004

Основни категории инциденти, водещи до експлозии:

- Първи случай - взривът се получава по ударния механизъм т.е. възниква детонационна верига с всички компоненти и завършваща с взрив в готовата продукция. Съдебни разследвания и примери са Kriewald, Morgan, Orpau, Tessengerlo и Traskwood [8].

- Втори случай - експлозията е резултат от пожар, който се разпространява в АН от самосебе си: Тексас Сити, Брест, Oakdale или в смес на амониев нитрат с горивни материали по време на пожар, случай в Repauno, Cherokee [9].

АН е стабилен и ще спира да се разлага, след като източника на огнен импулс се отстрани, но когато са налице катализатори: запалими материали, киселини, метални йони, хлориди, реакцията може да стане самоподдържаща се. Известни са няколко случая за изгорели кораби при тези условия.

Опит за смесване АН за производство на промишлени експлозиви на 21 септември 1921г. в химически завод BASF, Орпау, Германия завършва с взрив и е причинило смъртта на 450 души и унищожаване на 700 къщи (Фиг. 3.). Суровината е била 50:50 амониев нитрат и амониев сулфат. Във фабриката са работили по технологичната операция над 20 000 пъти без инциденти.



Фиг. 3. Снимка на разрушения след взрив на амониев нитрат, Орпау, 1921г.

Приема се, че некачествено смесването е довело до взрив на част от основната суровина АН. Само 450t избухват от всички 4500t торове, съхранявани в складове.

Пожар на борда на товарен кораб SS Grandcamp закотвен в Texas City, United States, през 14 април 1947 взривява 2 300t АН, и бризантни взривни вещества (Фиг. 4.).



Фиг. 4. Взривна картина и спасителни операции в Texas City, 14 април 1947г.

Експлозията сваля два самолета от въздуха и предизвиква верижна реакция, която взривява рафинерии и съседните товарни кораби с 1000t амониев нитрат. Убити са около 600 души и ранени над 3500. Определя се за най-голяма промишлена авария в историята на САЩ. Въздействието на експлозията съборя хора на 10 мили в Галвестън, разбити са прозорци на 40 мили далеч в Хюстън и взривовете са регистрирани на сеизмологична станция в Колорадо.

На 21 септември 2001г. в 10:15h, при експлозия в цех 221 от завода за торове AZF, (Азоте дьо Франс), на 3km от Тулуза (Фиг. 5.). AZF е специализиран в производството на торове. Експлозиите са станали в склад за суровини, където са съхранявани нестандартни гранули, разделени с леки преградни стени. Приема се, че 200-300t са се взривили.



Фиг. 5. Поражения от взрива в завод AZF за торове в Тулуза, Франция

В резултат на експлозията 31 души са загинали и 2442 ранени. Взривната вълна разбива прозорците до 3km. Размерите на кратера са 10m дълбочина и 50m ширина. Точната причина остава неизвестна. Материалните щети се изчисляват на 2,3 милиарда евро.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многообразните условия на приложение и специалните изисквания към АН, налагат той да има различен състав, физични и взривни свойства

Ефективността и безопасността при производство, транспорт и работа, зависи в значителна степен от неговото качество и личния състав, който работи с АН. Спазването на изискванията на нормативните документи предпазва от аварии с взривове и човешки жертви.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Chemical Safety Card 0216
2. Storing and Handling Ammonium Nitrate, UK Health and Safety Executive publication INDG230 (1986)
3. <http://www.cbc.ca/canada/story/2010/06/09/f-faq-ammonium-nitrate.html>.
4. Properties: UNIDO and International Fertilizer Development Center (1998), Fertilizer Manual, Kluwer Academic Publishers, ISBN 0-7923-5032-4.
5. Police Seek Clues In KC Blast, Atchison Daily News (via GenDisasters), December 1, 1988.
6. Inquiry Report Department of Mining and Petroleum, Government of Papua New Guinea 1994
7. EPA Chemical Accident Investigation Report Terra Industries, Inc., Nitrogen Fertilizer Facility, Port Neal, Iowa (PDF available for download at this website)
8. Exponent Engineering & Scientific Consulting Process Plant Explosion
9. McKinley, James C., Truck Explosion in Mexico Kills 37, New York Times, September 10, 2007.

За контакти:

Доц. д-р инж. Ради Ганев, ВСУ "Л. Каравелов", ул. Суходолска 175, 1373 София

Докладът е рецензиран.