

Ammoniumnitrat als Gefahrstoff

H. Michael-Schulz
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Fachgruppe II.2

Kurzfassung

Die Diskussionen mit Fachleuten im Rahmen der Änderung der Seveso-II-Richtlinie [1] haben gezeigt, dass sowohl Prüfergebnisse als auch Erfahrungen mit Ammoniumnitrat und ammoniumnitrathaltigen Zubereitungen im Laufe der Zeit in Vergessenheit geraten sind.

Die geänderte Seveso-II-Richtlinie berücksichtigt nunmehr bei den Eintragungen für Ammoniumnitrat und ammoniumnitrathaltige Zubereitungen und den damit verbundenen Mengenschwellen deren gefährliche Eigenschaften.

Auf nationaler und internationaler Ebene werden immer wieder Diskussionen bezüglich der gefährlichen Eigenschaften dieser Produkte, den Einflussfaktoren, den Prüfmethode und deren Aussagefähigkeit geführt.

Im folgenden sollen einige Prüfmethode und Einflussgrößen auf die gefährlichen Eigenschaften von Ammoniumnitrat und ammoniumnitrathaltigen Zubereitungen vorgestellt werden.

Einleitung

Ammoniumnitrat ist ein chemisch vielseitig genutzter Stoff, der im großen Maßstab industriell hergestellt und verarbeitet wird. Millionen von Tonnen werden für die Herstellung von Düngemitteln und die Herstellung von gewerblichen Sprengstoffen benötigt.

Die Verwendung bei der Herstellung von Düngemitteln resultiert zum einen aus dem hohen Stickstoffanteil im Molekül und zum anderen aus seiner guten Wasserlöslichkeit.

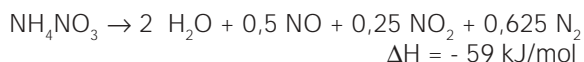
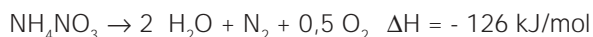
Wegen des Vorhandenseins von NH_4 -Wasserstoff und NO_3 -Sauerstoff ist Ammoniumnitrat jedoch auch zu exotherm verlaufenden intramolekularen Verbrennungsreaktionen unter Bildung von Wasser, Stickstoff und diversen Stickoxiden bzw. Sauerstoff befähigt. Hieraus ergeben sich gefährliche Eigenschaften wie die Detonationsfähigkeit und die Fähigkeit zur selbstunterhaltenden fortlaufenden thermischen Zersetzung. Im folgenden sollen die Prüfmethode und die Einflussfaktoren auf die gefährlichen Eigenschaften des Ammoniumnitrats und ammoniumnitrathaltiger Zubereitungen an einigen Beispielen beschrieben werden.

Eigenschaften von Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat ist ein weißer kristalliner Feststoff, der stark hygroscopisch ist und sich gut in Wasser löst. In den Handel kommt er kristallin für die Lachgasherstellung und als Prill bzw. Granulat für die Herstellung von Düngemitteln und Sprengstoffen. Der Schmelzpunkt von reinem Ammoniumnitrat liegt bei 169 °C. Unterhalb des Schmelzpunktes durchläuft Ammoniumnitrat beim Abkühlen fünf Kristallumwandlungsphasen. Von besonderer Bedeutung ist die Phasenumwandlung bei 32 °C, da diese mit einer Volumenänderung von ca. 4 % einhergeht. Diese Volumenänderung kann z. B. bei Prills und Granulaten zur vollständigen Zerstörung des Korns führen.

Thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat

Die exotherm verlaufenden Reaktionen von Ammoniumnitrat benötigen eine hohe Aktivierungsenergie von ca. 170 kJ/mol.

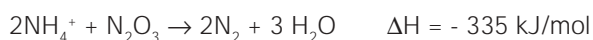


Oberhalb des Schmelzpunktes verläuft die endotherme Dissoziation:



Wird reines Ammoniumnitrat über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird zunächst Energie für die endotherme Dissoziation verbraucht; mit Ansteigen der Temperatur nehmen die exothermen Reaktionen zu. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat und der Überlagerung von exothermen und endothermen Reaktionen kommt es zu einer sogenannten druckabhängigen Selbstbegrenzungstemperatur, die bei „kontrollierten“ Zersetzungen bei ca. 292 °C liegt. Wird das Abströmen der Zersetzungsgase jedoch verhindert und erfolgt weitere Energiezufuhr, beginnt ab ca. 300 °C die „unkontrollierte“ thermische Zersetzung, d. h. die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt rapide zu und kann in die Detonation¹⁾ übergehen.

Durch katalytisch wirkende Substanzen, wie z. B. Säuren, Halogenide und Schwermetalle, wird bereits in der Schmelze ein Überschuss an HNO_3 bzw. der Reduktions-/Zerfallsprodukte NO , NO_2 , NOCl gebildet, die unter Beteiligung von



stark exotherm reagieren.

Die BAM untersuchte die exotherme Zersetzung von Ammoniumnitrat-Schmelzen (AN-Schmelzen) bei Zugabe von katalytisch wirksamen Stoffen, z. B. Chloriden und Schwermetallen wie Kupfer. Diese Schmelzen (jeweils 1 000 g) wurden in ein oben offenes Dewargefäß gefüllt und bei einer vorgegebenen Temperatur über einen längeren Zeitraum gelagert. Der Temperaturverlauf der Schmelzen wurde zeitabhängig verfolgt.

Abb. 1 zeigt den thermischen Verlauf einer reinen AN-Schmelze im Vergleich zu AN-Schmelzen, die mit unterschiedlichen Anteilen an Chloriden versetzt wurden. Bei der AN-Schmelze mit 0,15 % Cl wurde bei einer Lagertemperatur von 180 °C ein Temperaturmaximum von 216 °C bestimmt. Die katalytische Wirkung der Chloride basiert auf der Bildung von leichtflüchtigen Chlorid-Verbindungen wie HCl , NOCl . Diese können bei geringeren Konzentrationen im Laufe der Zersetzung vollständig ausgasen, der katalytische

¹⁾ Umsetzung, bei der die chemische Reaktion mit einer Stoßwelle gekoppelt ist; hohe Druck- und Temperatursprünge leiten momentane chemische Umsetzungen ein.

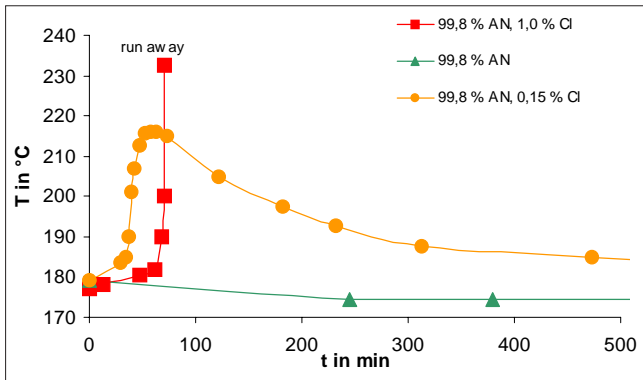


Abb. 1
Thermische Zersetzung von AN bei Zugabe von Chloriden

Effekt wird verringert und die Temperatur der Schmelze sinkt. Eine vollständige Zersetzung der Schmelze wurde nicht beobachtet. Bei höheren Chlorid-Konzentrationen steigt die Geschwindigkeit der exothermen Reaktionen so schnell an, dass sich die gesamte Schmelze in einer durchgehenden Reaktion (run away) zersetzt.

Auch Schwermetalle wie Kupfer können in der Lage sein, die thermische Zersetzung in Richtung stärkerer exothermer Reaktionen zu verschieben. Kupfer-Ionen katalysieren in Gegenwart von Chlorid-Ionen die exotherme Zersetzung stärker als nur Chlorid-Ionen. In den Untersuchungen konnte kein gravierender katalytischer Effekt der Kupfer-Ionen innerhalb des Messzeitraums bei Abwesenheit von Chlorid-Ionen beobachtet werden.

Die Beispiele zeigen, dass durch Zusätze (auch in kleinen Mengen, im Bereich von Kontaminationen) der Verlauf der thermischen Zersetzungen beschleunigt und vor allem stark exotherme Reaktionen im Ammoniumnitrat initiiert werden können. Solche stark exothermen Zersetzungen können, wenn der Abzug der Zersetzungsgase verhindert wird und es dadurch zum Druckaufbau kommt, in eine Detonation übergehen.

Beispiel: 1947 Texas City, in einem Schiff ging Ammoniumnitrat durch ein Feuer in einem der Laderäume in die thermische Zersetzung über. Da die Luken geschlossen wurden, konnte sich der Druck im Inneren weiter aufbauen, die exothermen Zersetzungen nahmen zu und es kam zur Detonation mit mehr als 600 Toten.

Geprüft wird das unterschiedliche thermische Verhalten von AN-haltigen Zubereitungen im sogenannten Trog-Test, be-

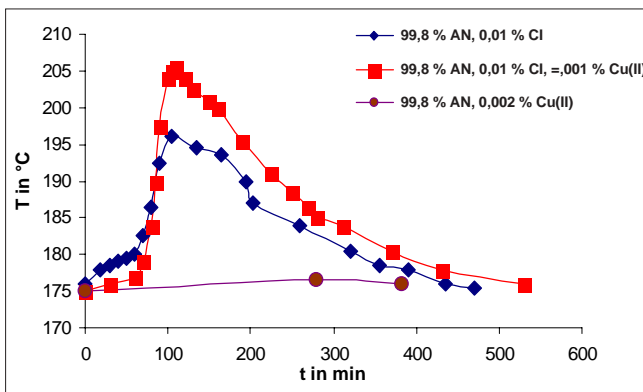


Abb. 2
Thermische Zersetzung von AN mit Chloriden und/oder Kupfer

schrieben als Testserie S.1 in den internationalen Transportbestimmungen [2].

Die ammoniumnitrat-haltigen Zubereitungen werden in einen Trog (150 mm x 150 mm x 500 mm) gefüllt und mit einer Heizplatte von 250 W Leistung auf einer Fläche von 200 cm² zwei Stunden lang erhitzt. Anschließend wird die Heizplatte ausgeschaltet und die Temperaturänderungen verfolgt. Die Zersetzungsfront wird mit Hilfe von sechs Thermoelementen und anhand der Schwelstrecke bestimmt. AN-haltige Zubereitungen, bei denen auch nach Abschalten der Heizquelle die thermische Zersetzung weitergeht, so dass die gesamte Masse im Trog zersetzt wird, sind zur selbstunterhaltenden fortlaufenden thermischen Zersetzung fähig.

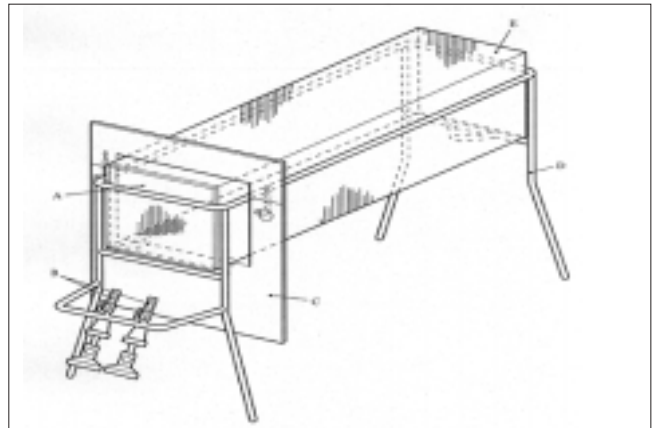


Abb. 3
A) Stahlplatte, B) Gasbrenner bzw. Heizplatte, C) Hitzeschild, D) Gestell, E) Drahtnetz

Diese Prüfmethode gestattet es, Zubereitungen entsprechend der Fähigkeit zur selbstunterhaltenden thermischen Zersetzung zu klassifizieren und entsprechende Anforderungen an den Umgang, die Lagerung und den Transport zu stellen.

Detonationsfähigkeit von Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat ist kein explosionsgefährlicher Stoff ²⁾ im Sinne des Sprengstoffgesetzes [3] und der Prüfmethode A14 der Richtlinie 92/69/EWG [4].

Ammoniumnitrat ist jedoch ein detonationsfähiger Stoff, der bei Initiierung durch einen entsprechend starken Detonationsstoß detonieren kann. Die Detonationsfähigkeit hängt dabei von einer Vielzahl von Faktoren ab, z. B. der Zusammensetzung (vor allem dem Anteil an AN und verbrennlichen Bestandteilen), der Dichte, der Stärke des Detonationsstoßes, dem Einschluss und dem Ladungsdurchmesser. Die Sprengwirkung von reinem Ammoniumnitrat ist zu gering, so dass reines Ammoniumnitrat nicht als gewerblicher Sprengstoff verwendet wird. Ammoniumnitrat ist jedoch ein Hauptbestandteil vieler gewerblicher Sprengstoffe.

²⁾ Als explosionsgefährlich gelten Stoffe, die bei einer nicht außergewöhnlichen mechanischen, thermischen oder anderen Beanspruchung zur Explosion gebracht werden können. Die Explosionsgefährlichkeit wird mittels BAM-Fallhammer, BAM-Reibapparat und Koenen-Test geprüft. Explosionsgefährlich sind Stoffe, die bei einem der drei Prüfverfahren (Fallhammer bei einer Schlagenergie ≤ 40 J, Reibapparat bei einer Reibstiftbelastung von ≤ 360 N, Stahlhülstest (Koenen-Test) bei einer Düsenöffnung von ≥ 2 mm) zur Reaktion kommen.

Tabelle 1

	Trauzel-Test[5] Nitropenta- Sprengkapsel Nr. 8	Weiterleitung der Detonation im 50/60-Stahlrohr [6] mit 50 g Hexogen Booster + Zünder	Weiterleitung der Detonation im 50/60-Stahlrohr nur mit Zünder
reines AN	178 ml/dag	ja	nein
AN + 5,5 % Öl Korngröße 0,5 mm bis 1,0 mm	286 ml/dag	ja	ja
AN + 5,5 % Öl Korngröße kleiner 0,5 mm	353 ml/dag	ja	ja
TNT	300 ml/dag	ja	ja

Die genauen Beschreibungen der Prüfmethode sind der angegebenen Literatur zu entnehmen.

Die Sprengwirkung von AN kann durch Zugabe von ca. 6 % eines verbrennlichen Bestandteils (z. B. Diesel- oder Spindelöl) so gesteigert werden, dass derartige Zubereitungen als sogenannte ANFO-Sprengstoffe (**A**mmonium **N**itrate **F**uel **O**il) z. B. im Kalibergbau gewerblich genutzt werden können.

Die *Tabelle 1* zeigt die Sprengwirkung (Trauzel-Test) und die Fähigkeit zur Detonationsweiterleitung von reinem AN und Zubereitungen von AN und Öl im 50/60-Stahlrohr bei unterschiedlich starkem Detonationsstoß. Ammoniumnitrat mit mehr als 0,2 % verbrennlichen Bestandteilen wird nach den internationalen Transportvorschriften der Klasse 1 zugeordnet und unterliegt in der Bundesrepublik Deutschland dem Sprengstoffgesetz.

Die Entwicklung einer geeigneten Prüfmethode musste zum einen die geringere Empfindlichkeit gegenüber einem Detonationsstoß und zum anderen den relativ großen kritischen Durchmesser AN-haltiger Zubereitungen berücksichtigen.

Bei Ladungen, die einen bestimmten Durchmesser unterschreiten wird eine Detonationsfront nicht ausgebildet und die Detonation reißt ab. Man nennt diesen Durchmesser den kritischen Durchmesser [7].

Sowohl auf nationaler als auch auf internationaler Ebene wird für die Prüfung auf Detonationsfähigkeit von AN und AN-

haltigen Zubereitungen der sogenannte 4-Zoll-Stahlrohr-Test verwendet, der im folgendem genauer vorgestellt werden soll.

Die Düngemittel werden in einem 4-Zoll-Stahlrohr eingeschlossen und dem Detonationsstoß einer Verstärkungsladung unterworfen. Die Verstärkungsladung besteht aus 500 g Plastiksprenstoff und wird mittels eines 10 g Hexogen-Presskörpers zentral initiiert. Die Detonationsfortpflanzung wird aufgrund des Grades der Stauchung einer Serie von sechs Bleizylindern (Höhe jeweils 10 cm) bestimmt, auf denen das Stahlrohr zur Prüfung waagrecht auflag [8].

In der *Tabelle 2* sind die Ergebnisse von Prüfungen in 2-Zoll-(50/60-Stahlrohr) und 4-Zoll-Stahlrohren dargestellt. Reines kristallines Ammoniumnitrat zeigt im 50/60-Stahlrohr nur eine teilweise Weiterleitung der Detonation, ist im 4-Zoll-Stahlrohr bei einem stärkeren Detonationsstoß jedoch zur vollständigen Weiterleitung der Detonation fähig.

Für die Detonationsweiterleitung ist neben dem Durchmesser und der Stärke des Detonationsstoßes auch der Einschluss von Bedeutung. Versuche in Stahlrohren mit 4-Zoll-Innendurchmesser und einer Verstärkungsladung von 500 g Plastiksprenstoff zeigen, dass bei stärkerem Einschluss (Wanddicke 8 mm) eine vollständige Weiterleitung beobachtet wird, während bei einer Wanddicke von 5,5 mm die Detonation nicht vollständig weitergeleitet wird (s. *Tabelle 3*).

Die Detonationsfähigkeit von AN bzw. AN-haltigen Zubereitungen wird auch von der Schüttdichte beeinflusst. Dieser Einfluss soll im folgenden an den Prüfergebnissen einer auskristallisierten Schmelze, bestehend aus 97 % AN und 3 % Wasser, verdeutlicht werden (s. *Tabelle 4*). Im ersten Versuch wurde die auskristallisierte Schmelze mechanisch zerkleinert, in einem 4-Zoll-Stahlrohr eingeschlossen und dem Detonationsstoß einer Verstärkungsladung unterworfen. Im zweiten Versuch wurde die Zubereitung aufgeschmolzen, im Stahlrohr auskristallisiert und dem Detonationsstoß einer Verstärkungsladung unterworfen. Die Verstärkungsladung bestand in beiden Versuchen aus 500 g Plastiksprenstoff und wurde mittels eines 10 g Hexogen-Presskörpers zentral initiiert.

Die Detonationsfähigkeit von AN und AN-haltigen Zubereitungen ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Das Prüfverfahren auf Detonationsfähigkeit stellt einen Kompromiss dar, indem versucht wurde, möglichst viele kritische Faktoren zu vereinen. Vor der Prüfung wird das Prüfmuster

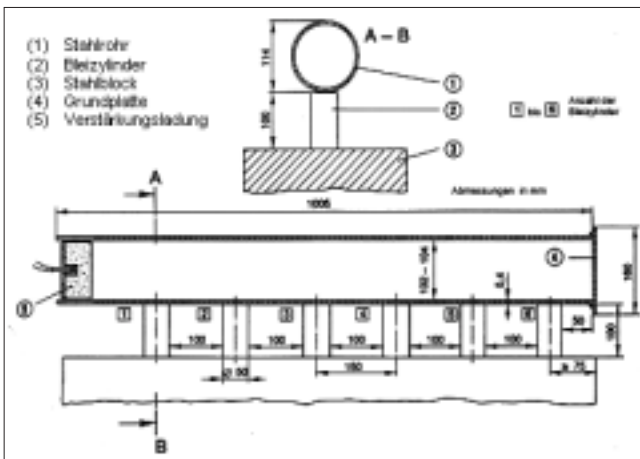


Abb. 4 Versuchsaufbau, genaue Beschreibung in den Unterlagen zu den Versuchsvorfürungen

Tabelle 2

	50/60-Stahlrohr mit 50 g Hexogen-Booster	4-Zoll-Stahlrohr mit Verstärkungsladung
AN kristallin	 <p>vollständige Detonationsweiterleitung</p>	Versuch wurde nicht durchgeführt, da im 4-Zoll-Stahlrohr nur eine vollständige Weiterleitung zu beobachten gewesen wäre.
AN porös, extra	 <p>teilweise Detonationsweiterleitung</p>	 <p>vollständige Detonationsweiterleitung</p>

Tabelle 3

	Wanddicke (8 ± 0,4) mm						Wanddicke (5,5 ± 0,2)					
	Stauchung der Pb-Zylinder in mm						Stauchung der Pb-Zylinder in mm					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
AN, 99,2 %, 0,3 % H ₂ O	33	36	36	35	36	37	15	0	0	0	0	0
	Rohrrest 0 cm nicht reagierte Substanz 0 cm						Rohrrest 39 cm nicht reagierte Substanz 38 cm					

Tabelle 4

	mechanisch zerkleinerte Schmelze	im Stahlrohr auskristallisierte Schmelze
Ladedichte	0,7 g/cm ³	1,4 g/cm ³
Rohr erhalten	0 cm	58 cm
Höhe nicht reagierter Substanz	0 cm	67 cm
Bewertung	vollständige Weiterleitung der Detonation	keine Weiterleitung

einem fünfmaligen Temperaturzyklus unterworfen: Erwärmen auf 50 °C und anschließend Abkühlen auf 25 °C. Die Prüfmuster durchlaufen somit fünfmal den kritischen Kristallphasenumwandlungspunkt von 32 °C, die Porosität wird erhöht und ggf. damit die Dichte verringert. Es wird, da AN und AN-haltige Zubereitungen nur mit einem starken Detonationsstoß zur detonativen Umsetzung kommen, eine Verstärkungsladung von 500 g und ein Stahlrohr mit einem 4-Zoll-Innendurchmesser, Wanddicke 5,0 mm bis 6,5 mm,

verwendet. Bei Verwendung größerer Verstärkungsladungen und größer Innendurchmesser würde ggf. die eine oder andere AN-haltige Zubereitung zur Detonationsweiterleitung fähig sein. Hier musste jedoch eine Abwägung getroffen werden, zumal große Massen an Prüfmustern manuell schwer zu handhaben sind und der Bau geeigneter Prüfeinrichtungen Probleme bereiten dürfte.

Die Prüfung auf Detonationsfähigkeit im 4-Zoll-Stahlrohr dient der Unterscheidung zwischen einem Detonationsstoß empfindlicheren und unempfindlicheren AN-haltigen Zubereitungen.

Zusammenfassung

Generell werden im Anhang V Nr. 2 der Gefahrstoffverordnung alle AN-haltigen Zubereitungen geregelt, die einen Ammoniumnitratgehalt von mehr als 10 % haben. Entsprechend den jeweiligen Gefährlichkeitsmerkmalen werden sie in Gruppen eingeteilt.

AN-haltige Zubereitungen, die mehr als 70 % Ammoniumnitrat bzw. 45 % Ammoniumnitrat mit Ammoniumsulfat ent-

halten, werden prinzipiell als detonationsfähig betrachtet (Gruppe A). Bei der Lagerungen müssen Schutzabstände zur Öffentlichkeit eingehalten werden und es dürfen nur Teilmengen von maximal 25 t gelagert werden. Zubereitungen, die den 4-Zoll-Stahlrohr-Test bestehen, können erleichternde Bedingungen in Anspruch nehmen, z. B. Reduzierung des Schutzabstandes um die Hälfte und Erhöhung der Teilmenge auf 100 t.

AN-haltige Zubereitungen, die zur fortlaufenden selbstunterhaltenden thermische Zersetzung fähig sind, werden der Gruppe B zugeordnet. Für die Gruppe B werden besondere Maßnahmen zum Schutz vor thermischer Beanspruchung und bezüglich des Brandschutzes gefordert.

Besonderer Dank gilt Herrn *Kebben*, Frau *Fourier* und Herrn *Sommermeier* für die Durchführung der Versuche.

Literatur

- [1] Richtlinie 2003/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2003 zur Änderung der Richtlinie 96/82/EG des Rates zur Beherrschung der Gefahren von schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen
- [2] Testserie S.1, UN-Prüfhandbuch (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, Fourth Revised Edition, New York and Geneva 2003)
- [3] Sprengstoffgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. September 2002 BGBl. I S. 3518
- [4] Anhang zur Richtlinie 92/69/EWG vom 31. Juli 1992 (Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 383 A, vom 29. Dezember 1992, S. 87), Methode A.14 „Explosionsgefahr“
- [5] Testserie F3, UN-Prüfhandbuch (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, Fourth Revised Edition, New York and Geneva 2003)
- [6] Testserie A1, UN-Prüfhandbuch (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, Fourth Revised Edition, New York and Geneva 2003)
- [7] Thum, W.: Sprengtechnik im Steinbruch- und Baubetrieb, unter Mitwirkung von Alfons Hettwer, Wiesbaden, Berlin: Bauverlag (1978)
- [8] Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel, Anhang III