

História výroby výbušnín na Slovensku

Karol Jesenák

*Katedra anorganickej chémie
Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
jesenak@fns.uniba.sk*

Úvod

Téma výroby výbušnín vo vzťahu k vyučovaniu chémie sa právom môže zdať ako veľmi kontroverzná. Väčšinou totiž ide o látky, ktorých najväčšou „úžitkovou hodnotou“ je vo väčšine prípadov počet mŕtvych a zranených v dôsledku ich explózií a spôsobenie čo najväčších materiálnych škôd. I keď experimentovanie s týmito látkami na školách je úplne vylúčené, nemožno poprieť, že chémia a fyzika výbušnín sú mimoriadne zaujímavé a poskytujú aj niekoľko možností, ako žiakom a študentom priblížiť niektoré tradičné chemické témy. Jeden z mimoriadne závažných dôvodov, prečo ignorovať výrobu výbušnín nemožno, je pre Slovensko špecifický. Táto výroba je totiž spojená s existenciou najvýznamnejších chemických podnikov na území dnešného Slovenska, pričom dôsledky tejto výroby hranice tohto územia výrazne prekračovali.

Stručná informácia o výbušninách

Výbušniny sú látky, ktoré sa v čase mieru v najväčšom rozsahu používajú najmä pri ťažbe nerastných surovín a v stavebníctve, napríklad pri stavbe tunelov a demolácii starých stavebných objektov. Ďalším ich mierovým využitím je zábavná pyrotechnika, zvyšovanie atraktivity rôznych filmových scén a likvidácia veľkých požiarov. Historicky najnovšie ich využíva automobilový priemysel v airbagoch, kde zabezpečujú ich pohotovú nafúknutie pri náraze vozidla. Uvedené spôsoby využitia sa však v čase veľkých vojenských konfliktov stávajú vedľajšími a hlavným dôvodom ich výroby je použitie vo vojenskej technike.

Najvýznamnejšou vlastnosťou väčšiny výbušnín je ich deštruktívny účinok. Ten je výsledkom tlakovej vlny, ktorá vzniká v dôsledku veľmi rýchlych exotermických reakcií, pri ktorých sa tuhé alebo kvapalné látky premieňajú na látky plynne. Táto premena zvyšuje ich pôvodný objem približne o štyri poriadky. Obrovská zmena objemu súvisí predovšetkým s tým, že látky v plynnom stave majú približne tisíckrát vyšší objem ako v stave tuhom a zároveň s tým, že objem plynov sa s teplotou zvyšuje (približne päťkrát na každých 1000 °C). Tá je pri výbuchu vysoká a pohybuje sa v intervale 2500 °C až 5000 °C.

Príkladom zvýšenia objemu výbušnín nad rámec obvyčajnej fázovej premeny tuhej alebo kvapalnej látky na plynnú je explózia nitroglycerínu. Pri nej štyri móly východiskovej látky vytvárajú v prvej fáze 35 mólov plyných produktov:



Následne sa oxidáciou oxidu uhoľnatého na CO_2 zníži tento počet na 29 mólov:



Iným príkladom je explozívny rozklad „obyčajného“ poľnohospodárskeho hnojiva dusičnanu amónneho, ktorý je častou zložkou priemyselných trhavín:



Tu síce nárast látkového množstva nie je tak veľký, avšak vznikajúci kyslík zvyšuje oxidáciou horľavej zložky výbušniny množstvo plynných látok znova.

Vysoké teploty a veľké tlaky sú zároveň aj príčinou explozívneho priebehu reakcií, pretože teplo a tlak vznikajúce v prvých fázach reakcie výrazne urýchľujú zreagovanie zostávajúcej časti výbušnín. V mnohých prípadoch však nevyhnutnou podmienkou je, aby výbušniny boli uzavreté v malých priestoroch, ako sú napríklad úzke štrbiny v horninách alebo priestory v nábojniciach a explozívnych projektiloch zbraní.

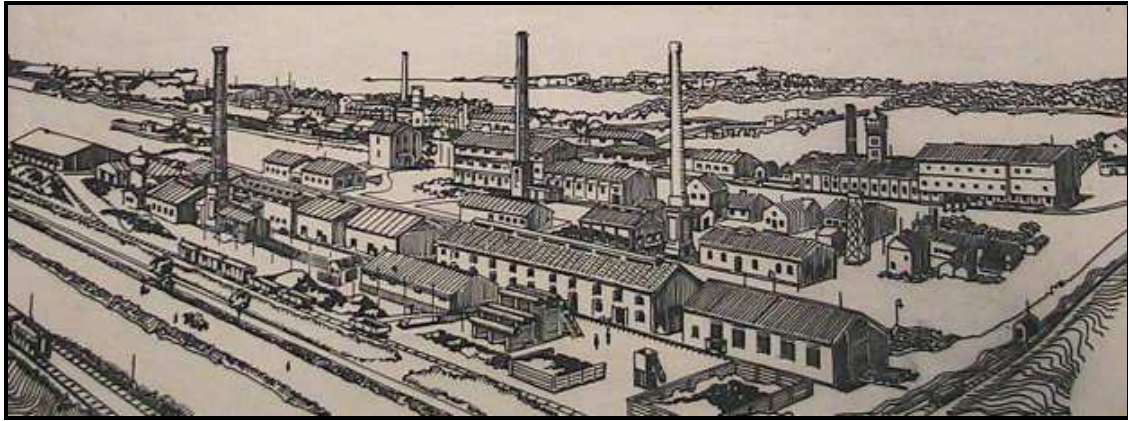
Pri tejto príležitosti možno spomenúť, že na deštrukciu krehkých objektov s nízkou objemovou rozťažnosťou, ako sú napríklad niektoré kompaktné horniny alebo silikátové materiály (napríklad betón), nie je nutné využívať výbušniny s veľkým nárastom objemu plynných splodín. Stačí na to nepatrná zmena objemu vyvolaná fázovou premenou alebo chemickou reakciou. Prvý príklad reprezentuje zväčšenie objemu kvapalnej vody pri jej zamrznutí. To sa v minulosti využívalo pri ťažbe niektorých hornín. (Pre pedagogickú ilustráciu tohto spôsobu možno nechať zničiť sklenenú nádobu v mrazničke po jej naplnení vodou.) Druhý príklad reprezentuje zmena objemu produktov pri hydratácii práškoveho oxidu vápenatého a následnej premene Ca(OH)_2 na CaCO_3 , ktorá sa často používa pri ťažbe hornín a demolácii stavebných objektov dodnes.

Pre vyvolanie explózie výbušnín vytvárajúcich tlakovú vlnu sa však používa iný typ výbušnín. Sú to traskaviny, látky veľmi citlivé napríklad na náraz alebo zvýšenú teplotu. Zvyčajne je to azid olovnatý, $\text{Pb(N}_3)_2$ alebo fulminát ortuťnatý, Hg(CNO)_2 . Ich účinok je založený na vytvorení nadzvukovej rázovej vlny, ktorá spôsobuje deštrukciu molekúl výbušniny v celom jej objeme a okamžitú následnú reakciu. To znamená, že nedochádza k jej horeniu iba v priestorovo obmedzenej frontálnej línii tak, ako to poznáme pri obyčajnom horení látok.

Na rozdiel od výbušnín používaných v pyrotechnike a pri filmových scénach, kde sa dôraz kladie predovšetkým na svetelný a zvukový efekt, u skutočných výbušnín sa ich zloženie optimalizuje tak, aby sa väčšina energie uvoľnená pri ich explózii využila na vznik čo najväčšej tlakovej vlny s vysokou rýchlosťou vznikajúcich plynov. V konkrétnych aplikáciách sa zvyčajne rieši aj usmernenie úniku týchto plynov v požadovanom smere. Dost' kurióznym využitím výbušnín je likvidácia požiarov na ropných poliach, kde plamene hasí jednak tlaková vlna, ale zároveň aj lokálne vytvorený deficit kyslíka, ktorý sa prednostne spotrebováva v oxidačných reakciách explózie. Bohužiaľ, tento deficit, spolu s nedýchatelnými splodinami explózie, patria k menej známym dôsledkom bombardovania, ktoré museli znášať napríklad obyvatelia Londýna, Drážd'an a iných miest počas II. svetovej vojny.

Začiatok výroby výbušnín pred I. svetovou vojnou

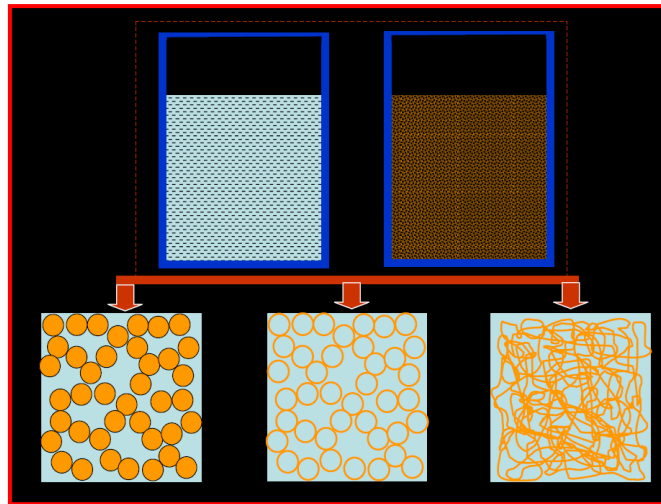
História výroby výbušnín začala pri Bratislave (vtedy Pozsony alebo Pressburg) ešte počas Rakúsko-Uhorska. V rokoch 1873 až 1875 bola na močariskách severovýchodne od vtedajšej Bratislavy postavená jedna z mnohých tovární spoločnosti Alfreda Nobela. Volala sa Dynamit Nobel a ľudovo sa jej hovorilo Dynamitka. Bola prvou veľkou chemickou fabrikou na území dnešného Slovenska a vo vtedajšej monarchii v poradí druhou patriacou spoločnosti A. Nobela. Prvá stála od roku 1870 v Zámkoch pri Prahe, avšak z hľadiska veľkosti a úrovne technológie zďaleka nemohla bratislavskému podniku konkurovať. Spočiatku sa výroba výbušnín pri Bratislave orientovala na výrobu banských a stavebných trhavín na báze nitroglycerínu (glyceríntrinitrátu). Tento produkt sa nazýval dynamit.



Obr. 1. Obrázok ukazuje fabriku Dynamit Nobel na konci 19.storočia.
Zdroj: <<https://www.biosynth.com/sk/company/tau-chem/tau-chem.html>>
(Primárny zdroj nie je známy.)

Dynamitka patrila k jedným z mnohých podnikov vo svete, ktoré využívali patenty A. Nobela. Obrovský obchodný úspech, z ktorého dnes prostredníctvom Nobelových cien priamo alebo nepriamo profitujú vedci z rôznych vedných odborov, mal korene vo vynáleze, ktorým sa podarilo nájsť spôsob, ako transformovať už dávno známy a takmer nepoužiteľný nitroglycerín na prakticky využiteľnú výbušninu. Problém spočíval v tom, že táto olejovitá kvapalina je mimoriadne explozívna a každá manipulácia s ňou je veľmi nebezpečná. Podstatou riešenia bolo, že nitroglycerín sa zmiešaním s práškovou anorganickou látkou stabilizoval do formy tuhej látky, ktorá už netrpela klasickým „neduhom kvapaliny“. Tým je jej pohyb v dôsledku vonkajšieho mechanického impulzu vytvoreného napríklad zmenou polohy transportnej nádoby. Podstata riešenia spočívala predovšetkým v rozdelení kvapaliny do veľmi malých kvapôčok uzatvorených v kavitách pórovitej štruktúry tuhej látky. Tou bola spočiatku sedimentárna hornina diatomit, tvorená kremíťmi schránkami jednobunkových rias rozsievok (latinsky *diatomaceae*). Vtedajší nemecký názov tejto horniny bol spočiatku aj súčasťou názvu výbuštiny (Kieselgur – Dynamite). Podstata premeny uvedenej kvapaliny na tuhú látku je však o niečo komplikovanejšia, ako naznačuje tento text. Princíp uvedenej stabilizácie kvapalných výbušnín sa používa až doteraz s tým rozdielom, že pôvodný, pri explózii neaktívny anorganický substrát, ktorý spolu s malým množstvom Na_2CO_3 predstavoval približne štvrtinu hmotnosti dynamitu, sa nahrádza látkami, ktoré sa sami podieľajú na explozívnej reakcii.

Továrň pri Bratislave mala niekoľko podporných technológií, predovšetkým výrobu koncentrovanej kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej, ktoré sa tradične používajú na nitráciu glycerolu. Neskôr sa tu vyrábali okrem dynamitu aj ďalšie výbušniny, napr. kyselina pikrová (ekrazit), bezdymový pušný prach na báze nitrocelulózy a takzvaný želatínový dynamit, čo bola želatínová hmota, vznikajúca rozpustením nitrocelulózy v nitroglyceríne. Tá sa miešala s drevnými pilinami, práškovým uhlím a dusičnanom amónnym. Práve tieto látky nahradzovali pôvodný diatomit.



Obr. 2. Schéma znázorňujúca všeobecný princíp stabilizácie nitroglycerínu alebo iných výbušných kvapalín (obrázok vľavo hore) pórovitými substrátmi (vpravo hore).

Dynamitka počas takmer celej svojej histórie nepredstavovala iba výrobný závod. Tento podnik mal mnoho odborníkov v rôznych špecializovaných oblastiach, ktorí sa často podieľali aj na budovaní závodov v iných miestach sveta. Najväčším z nich bol obrovský závod na výrobu dynamitu a kyanidu sodného v južnej Afrike. Jeho činnosť však už skoro ukončil začiatok II. Búrkej vojny v roku 1899.

Dynamit a stavba Gotthardského tunela

Peknou nedávnou spomienkou na civilizované použitie dynamitu, bol film *Gotthard*, natočený vo švajčiarsko-nemecko-rakúskej koprodukcii v roku 2016. Táto, podľa jeho tvorcov filmová dráma, ukazovala stavbu prvého Gotthardského železničného tunela medzi mestami Göschenen a Airolo. Tento 15 km dlhý alpský tunel sa hĺbil v rokoch 1873 až 1882 práve pomocou dynamitu. Ako to už v podobných filmoch býva, za jeho dokončenie môže najmä veľká láska „Janka a Marienky“, v tomto prípade stavebného inžiniera Maxa a hostinského dcéry Anny. Napriek tomu, vo filme dostali priestor aj niektoré odborné informácie. K nim patrili aj opatrenia staviteľov, chrániace krabice s dynamitom pred nízkymi teplotami. Súviseli s tým, že technický nitroglycerín, ktorý má teplotu tuhnutia 8 °C, v dynamite zamrzá a následne sa po rozmrznutí uvoľňuje v podobe pôvodnej nebezpečnej kvapaliny.

Výroba výbušnín po I. svetovej vojne

Na konci 19. storočia zamestnávala Dynamitka približne 600 ľudí, avšak počas I. svetovej vojny, keď sa výroba obmedzila takmer výlučne na výbušniny do zbraní, mala fabrika 3000 zamestnancov. „Úžasná prosperita“ Dynamitky, a najmä jej majiteľov a akcionárov, bola vykúpená miliónmi vyhasnutých ľudských životov v celej Európe. Podobnú zásluhu na tom mal aj bratislavský zbrojársky veľkopodnik Patrónka, ktorý vtedy už vyrábala takmer výlučne iba delostreleckú a inú vojenskú muníciu. Žiadne iné priemyselné podniky na Slovensku nemôžu poslúžiť ako lepší príklad závratného technologického rozvoja, ktorý bol výsledkom vojnového konfliktu.

Po vzniku prvej Československej republiky bola výroba výbušnín v Dynamitke ukončená. Bolo to v roku 1923. Technologické zariadenia boli následne presťahované do obce Semtín neďaleko vonkajšej hranice vtedajších Pardubíc. Tam už v roku 1920 bola založená *Československá akciová továrna na látky výbušné*, ktorá sa v roku 1934

premenovala na akciovú spoločnosť *Explosia*. (Táto firma existuje aj dnes a okrem mnohých iných vyrába aj známu skupinu plastických trhavín Semtex.) História zastavenia výroby výbušnín v Bratislave a jej presunutie do českej časti vtedajšej republiky, bola mimoriadne dramatická a zároveň aj veľmi zaujímavá. Najobsažnejším dokumentom o tomto období je kniha historika Romana Holeca z roku 2011 s názvom *Dejiny plné dynamitu*. Hlavné argumenty v prospech presunu výroby výbušnín z Bratislavy do Semtína boli dva. Prvým bola bezprostredná blízkosť hraníc nového štátu s Maďarskom a Rakúskom, pričom najmä vzťahy s Maďarskom boli mimoriadne napäté. Do prijatia Trianonskej mierovej zmluvy v roku 1920, bolo Československo s Maďarskou republikou rád vo vojnovom konflikte. Tu možno spomenúť, že výber lokality pre budovanie Dynamitky v roku 1873 výrazne ovplyvnila aj skutočnosť, že vtedajší Pressburg sa nachádzal v centrálnej časti Rakúsko-Uhorska, čo znamenalo, že podnik nemohol byť bezprostredne ohrozovaný zo strany susedných štátov. Druhý dôvod presunu bol ten, že vedenie Dynamitky bolo takmer výlučne nemecké a podnik tiež bol v rukách nemeckého kapitálu. Pred I. svetovou vojnou bola centrála Dynamitky vo Viedni, avšak po vojne sa presunula do Bratislavy. Rozhodujúce slovo vo vedení podniku však stále mali bratislavskí Nemci. Napriek tomu, že veľká časť vedenia podniku prijala jeho občianstvo, prirodzene sa stále nepovažovala za lojálna k novému štátu.

Vďaka zastaveniu výroby výbušnín sa Dynamitka dostala do veľkých ekonomických problémov. Dokumentuje to takmer desaťnásobný pokles počtu jej zamestnancov. Zlepšenie nastalo až začiatkom 30. rokov 20. storočia, keď sa vo fabrike začalo s produkciou rôznych chemikálií, z ktorých niektoré nadväzovali na výrobu látok predtým potrebných na výrobu výbušnín. Bola to napríklad kyselina sírová, umelé hnojivá a tzv. bieliaca hlinka na báze ílovej horniny bentonitu, ktorá sa používala na rafináciu kvapalných potravinárskych produktov. Zastavenie výroby výbušnín však nebolo definitívne. Pred II. svetovou vojnou Dynamitku ovládol nemecký koncern I. G. Farbenindustrie a výroba výbušnín sa s novou technológiou obnovila v roku 1940. Počas vojny bol však v roku 1942 v Dynamitke vybudovaný aj najmodernejší závod na výrobu viskóзовého vlákna v Európe.

Dynamitka a Bratislava

Dynamitka patrila k tým podnikom, ktoré výrazne prispeli k rozvoju Bratislavy. Bolo to napríklad budovaním ciest, železničných spojení, výstavbou elektrárne a aj rôznych civilných stavieb. K posledným patrí doteraz existujúca obytná štvrť so školou, vybudovaná v tesnej blízkosti pôvodného závodu. Tá sa postupne stala súčasťou Bratislavy. Tejto štvrti a zároveň aj technickým pamiatkam Dynamitky sa venuje aj časť zaujímavej knižky z roku 2009 od historičky Viery Obuchovej *Priemyselná Bratislava*. Bohužiaľ, táto časť Bratislavy sa najmä po II. druhej svetovej vojne stala z hľadiska kvality ovzdušia najhrôzostrašnejšou časťou Bratislavy a pravdepodobne aj celého Slovenska. Únik pred zapáchajúcimi exhalátmi takmer neexistoval, pretože v prípade výnimočne priaznivých poveternostných podmienok „úlohu“ tohto závodu prebral neďaleký podnik na výrobu jedlých tukov a olejov. Ten tu stál už od roku 1920. Naopak, v prípade nepriaznivých podmienok sa k jeho exhalátom pripojili aj exhaláty z petrochemického podniku Slovnaft.

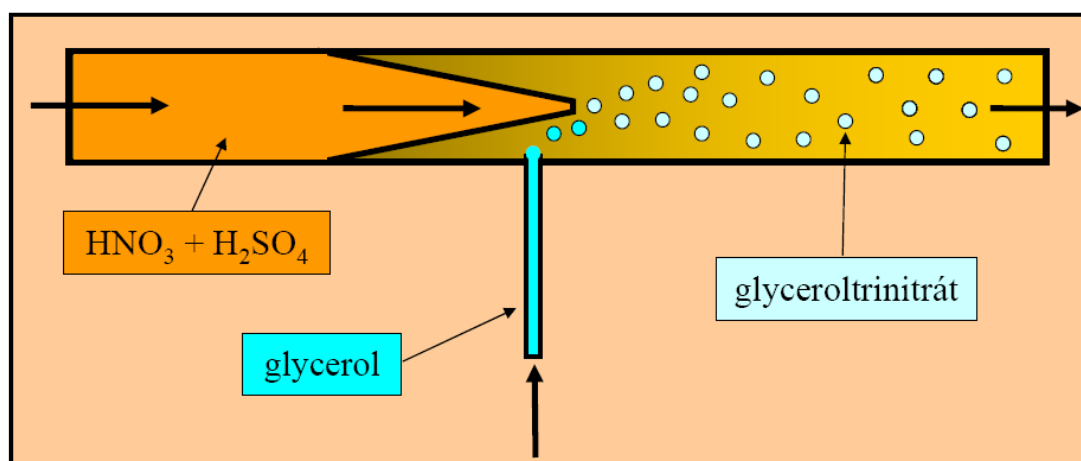
Výroba po II. svetovej vojne

Ku koncu II. svetovej vojny bola Dynamitka terčom útokov spojeneckých vojsk, ktoré ju vážne poškodili. Avšak hneď po vojne výroba výbušnín (presnejšie trhavín), znova pokračovala. Nové, politicky dosadené diletantské vedenie podniku tu spôsobilo niekoľko vážnych havárií, po ktorých sa urobili mnohé opatrenia výrazne zvyšujúce bezpečnosť

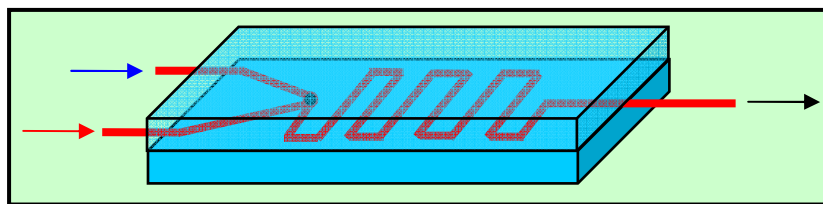
výroby. Problém s dlhoročným rizikom nitrácie glycerolu vo veľkokapacitných nádobách sa však podarilo vyriešiť až začiatkom druhej polovice 20. storočia, kedy sa do prevádzky zaviedla licenčná technológia malého prietokového reaktora. Tá presunula riziká výroby do nasledujúcich etáp miešania jednotlivých zložiek trhavín. Bolo to niekoľko typov výbušnín označovaných ako Danubity. Obsahovali približne desať rôznych látok. V nich sa však obsah nitroglycerínu už pohyboval iba na úrovni 5 až 10 hmotnostných percent.

Nový štátny podnik, ktorý vznikol po vojne, dostal názov po najznámejšom bulharskom komunistovi *Jurajovi (Georgiovi) Dimitrovovi*. Výber názvu pravdepodobne súvisel s predpokladom, že už dlhoročne fixovaný názov Dynamitka sa bude v hlavách obyvateľov Bratislavy ľahšie meniť na názov, ktorý má aspoň trochu podobný začiatok (Dimitrovka). Chemické závody Juraja Dimitrova sa postupom času stali najväčším chemickým podnikom na Slovensku. V čase svojej najväčšej slávy zamestnával okolo 7000 ľudí. Okrem výbušnín vyrábala aj agrochemikálie, viskózne vlákna, gumárske aditíva a iné produkty. Práve tieto technológie sú zodpovedné za stále pretrvávajúci vysoký stupeň kontaminácie mnohých priestorov podniku a jeho blízkeho okolia.

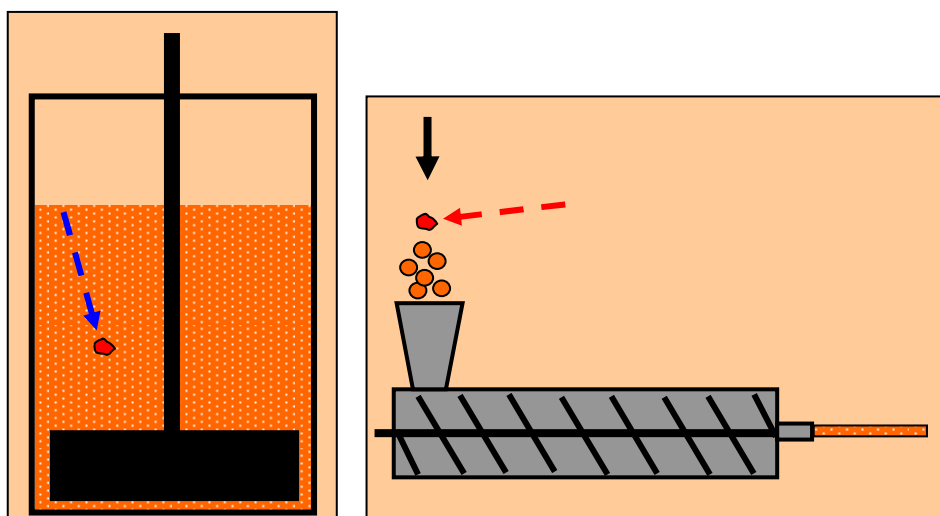
Po roku 1989 začal tento podnik (už pod novým názvom Istrochem) upadať. Posledná z dvoch ešte výnosných prevádzok vyrábala práve trhaviny a vojenské výbušniny. Koniec výroby nastal v roku 2009. Tým sa skončila takmer jeden a pol storočná história výroby výbušnín v Bratislave s 12 rokov trvajúcim prerušením po I. svetovej vojne. Pozoruhodným spôsobom nám ju približuje napríklad chemik Tomáš Dérer vo svojej knihe *Vzostup a pád bratislavskej Dynamitky* vydanej v roku 2012.



Obr. 3. Princíp výroby nitroglycerínu v malom prietokovom reaktore, ktorá začiatkom druhej polovice 20. storočia nahradila v bratislavskom podniku pôvodné veľkoobjemové a mimoriadne rizikové zariadenie. Glycerol je tu v dôsledku zníženého tlaku za dýzou nasávaný do trubice, kde zreaguje s nitračnou zmesou. Nitroglycerín je následne unášaný vo forme emulzie do separačného zariadenia. Miniaturný, približne 20 cm dlhý reaktor zvládol za jednu pracovnú zmenu vyrobiť približne 5 ton tejto kvapalnej výbušniny.



Obr. 4. V súčasnosti však možno pri veľkých prietokoch reaktantov pripraviť za jeden deň niekoľko kilogramov nitroglycerínu v kapiláre v plastovej doštičke s dĺžkou približne desať centimetrov.



Obr. 5. Veľké riziká havárie pri výrobe výbušnín sú pri takých mechanických operáciách, ako je napríklad homogenizácia a dávkovanie pomocou slimákových dávkovačov. Hlavné riziko spočíva v tom, že ak sa do týchto zariadení dostane v dôsledku nejakej poruchy nejaká tvrdá častica, napríklad zrno piesku alebo uvoľnená súčiastka, je takmer isté, že v dôsledku trenia dôjde k explózii.



Obr. 6. Vagón niekdajšej Dynamitky s cisternami pre transport kyseliny dusičnej. Je jedinou pamiatkou na tento podnik. Nachádza sa v Železničnom múzeu SR v Bratislave.

Záver

Predchádzajúci text a sprievodná prednáška je pokusom poukázať na pedagogické využitie niekdajšej najvýznamnejšej chemickej výroby na území dnešného Slovenska. Autor tohto textu bude vďačný za akýkoľvek názor na to, do akej miery bol tento pokus úspešný.

Žiaci a študenti sa môžu o vyššie uvedenej téme dozvedieť v jednom z budúcich tohoročných čísel časopisu Quark.

Poznámky:

1. V tomto texte sa používa triviálny názov nitroglycerín pre látku, ktorej správny chemický názov je 1,2,3-tris-nitroxy-propán alebo propán-1,2,3-triyl trinitrát.

2. Text tohto príspevku bude paralelne zverejnený aj na tejto adrese:

<<https://fns.uniba.sk/pracoviska/chemicka-sekcia/kag/zamestnanci-a-doktorandi/jesenak/prispevky-na-konferenciach-a-seminaroch-pre-ucitelov-chemie/>>

Autor:

Prof. Ing. Karol Jesenák, CSc.

Prírodovedecká fakulta

Univerzita Komenského

Ilkovičova 6

842 15 Bratislava,

jesenak@fns.uniba.sk



UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA
Chemická sekcia



organizuje odborný seminár

Súčasn \acute{e} problémy vo vyučovan \acute{e} chemie XXII

Termín konania: **1. júl 2019**

Miesto konania: Prírodovedecká fakulta UK, Ilkovičova 6, Bratislava, CH1-2

PROGRAM:

- 8.30 – 9.00** Registrácia účastníkov
- 9.00 – 9.10** Otvorenie seminára
- 9.10 – 9.50** **prof. RNDr. Miroslav URBAN, DrSc.**
Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie PriF UK
**Ako by teória relativity pomohla Mendelejevovi
usporiadať niektoré prvky v jeho tabuľke**
- 9.50 – 10.20** **Mgr. Tibor PEŇAŠKA, PhD.**
Katedra organickej chémie PriF UK
Po stopách Markovnikova
- 10.20 – 11.00** **prof. Ing. Karol JESENÁK, PhD.**
Katedra anorganickej chémie PriF UK
História výroby výbušnín na Slovensku
- 11.00 – 11.15** **Prestávka**
- 11.15 – 11.45** **Mgr. Michal MARTINKA, PhD.**
Katedra fyziológie rastlín PRIF UK
Depozície a funkcie kremíka v rastlinách
- 11.45 – 12.15** **RNDr. Martin URÍK, PhD.**
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, PRIF UK
**Od van Helmontovho "experimentu s vrbou" po phlogiston
– dve inšpirujúce tragédie vedy**
- 12.15** **Záver, obed**