

Analiza wybranych parametrów saletroli i emulsyjnych materiałów wybuchowych

Ramona SITKIEWICZ-WOŁODKO, Andrzej MARANDA* – Zakład Materiałów Wybuchowych, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Nauk, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 1, 3–18

Wprowadzenie

Rozwój górniczych materiałów wybuchowych (MW) jest związany z modyfikacją form użytkowych saletry amonowej (SA). Jest ona stosowana w postaci rozdrobnionej (amonity, karbonity, metanity, dynamity, barbaryty), granulowanej (saletrole), nasyconego roztworu wodnego (MW zawieszinowe) lub wodnego roztworu przesyconego (MW emulsyjne). Najpopularniejszymi górniczymi materiałami wybuchowymi są aktualnie materiały wybuchowe typu ANFO (saletrole) oraz emulsyjne materiały wybuchowe (MWE). Ilość zastosowanych w przemyśle materiałów wybuchowych w Polsce w ostatnich latach znacznie wzrosła. W 2004 r. sumaryczne zużycie wynosiło: 10035973 kg, a w 2013 r. – 37642694 kg [1]. Zużycie MWE oraz materiałów wybuchowych typu ANFO w podziemnych oraz odkrywkowych zakładach górniczych przedstawiono w Tabelicy I. Szczególnie wyraźny jest wzrost zastosowania MWE, których stopień wykorzystywania w krajowym górnictwie odkrywkowym wyniósł: w 2004 r. – 34,7%, a w 2013 r. – 43,6%.

Tabelica I

Zużycie materiałów wybuchowych w zakładach górniczych w latach 2009–2013 [2]

Rok	Materiał wybuchowy, kg	
	Saletrole	MWE
2009	8 737 938	19 032 914
2010	8 623 477	20 683 608
2011	11 364 684	24 497 504
2012	18 898 015	21 683 689
2013	7 028 406	23 512 587

Emulsyjne materiały wybuchowe oraz materiały typu ANFO, ze względu na swoje zalety są przedmiotem zainteresowania wielu naukowych zespołów wyspecjalizowanych w dziedzinie badań nowoczesnych środków strzałowych. Pomimo że są znane od kilkudziesięciu lat, w czasopiśmie naukowych pojawiają się w dalszym ciągu nowe wyniki eksperymentów i szacowań numerycznych dotyczących ich właściwości. W niniejszym artykule zostały przedstawione, najważniejsze, wg jego autorów, publikacje z lat 2010-2014.

Saletrole

Saletrole zawierające granulowaną saletrę amonową, zostały opatentowane w 1955 r. w USA. Od tego czasu rozpoczęły się prace, polegające głównie na doborze odpowiedniego ciekłego paliwa, modyfikacji struktury granulki saletry amonowej i zwiększeniu ich wodoodporności. Chociaż pierwsze odmiany saletroli opracowano już w latach 50. XIX w., wymienione powyżej kierunki badań spo-

wodowały, że niektóre ich formy można zaliczyć do grupy nowoczesnych MW. Dotyczy to głównie tych typów saletroli, które zawierają saletrę amonową o wysokim stopniu porowatości. O znaczeniu tej właściwości saletry amonowej, jak i dominującej roli nowoczesnych odmian saletroli w odkrywkowym przemyśle wydobywczym, świadczą publikacje prezentowane w ostatnich latach na znaczących konferencjach dotyczących tematyki górniczych MW i techniki strzelniczej. Poprzez odpowiednie operacje technologiczne uzyskuje się saletrę amonową o rozwiniętej zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni. Struktura granulki saletry amonowej, oprócz wpływu na właściwości fizykochemiczne saletroli, decyduje o ich zdolności do detonacji oraz wielkościach parametrów detonacyjnych – prędkości detonacji i zdolności do wykonania pracy [3].

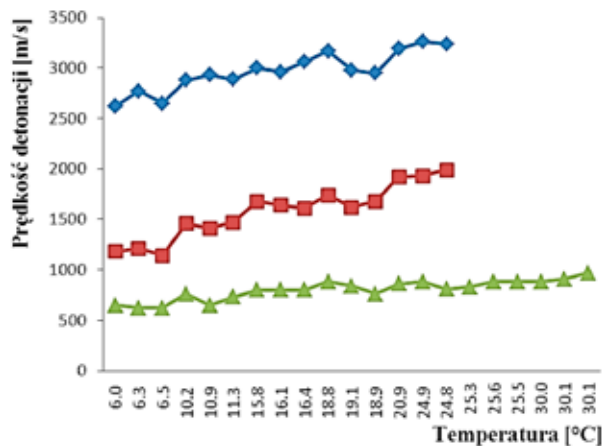
Wpływ różnych czynników na parametry detonacyjne saletroli

Olbrymie znaczenie w aspekcie skuteczności działania materiałów wybuchowych typu ANFO przy urabianiu górotworu, odgrywa stopień porowatości saletry amonowej. Gęstość azotan(V) amonu w temp. 25°C wynosi 1,66 g/cm³ [1]. Granule SA porowatej mają gęstość 1,4-1,5 g/cm³, a ich gęstość nasypowa wynosi 0,75-0,85 g/cm³. Tekstura porowatej saletry amonowej zawiera pory zewnętrzne i wewnętrzne. Porowatość zewnętrzna zabezpiecza możliwość wchłonięcia przez granule saletry amonowej takiej ilości ciekłego paliwa organicznego, która pozwala uzyskać mieszaniny o maksymalnych parametrach termodynamicznych i detonacyjnych. Umożliwia formować stabilną fizycznie i makroskopowo homogeniczną mieszaninę wybuchową, którą można transportować na duże odległości, i mającą przedłużony okres składowania. Natomiast porowatość wewnętrzna jest podstawowym czynnikiem decydującym o gęstości finalnej mieszaniny wybuchowej. Pory wewnętrzne odgrywają rolę „gorących punktów”, decydujących o inicjacji reakcji chemicznych, przechodzących w detonację.

Badania parametrów detonacyjnych saletroli opisano w artykułach [4÷7]. W pracy [4] wyznaczono prędkości detonacji saletroli (azotan(V) amonu/olej 94,6/5, o gęstości 0,823 g/cm³) w rurach stalowych 55/65 mm stosując jako inicjatory spłonki wzorcowe zawierające: 0,25 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g i 1,0 g pentrytu. Pomiar prowadzono na czterech dystansach (każdy 100 mm). Na ostatnim odcinku pomiarowym przy masie pentrytu 0,25 g uzyskano 956 m/s, a przy masie 1,0 g – 2353 m/s. Na podstawie wyników eksperymentów można stwierdzić, że prędkość detonacji rośnie wraz ze zwiększaniem masy pentrytu w spłonce. Bohanek i inni [4] również przy stosowaniu jako inicjatorów, pobudzczy wykonanych z pentrytu o masie: 20 g, 50 g i 100 g, uzyskali wyższe prędkości detonacji wraz ze zwiększaniem masy pobudzacza, odpowiednio: 3043 m/s, 3205 m/s i 3456 m/s.

W badaniach [5] wykonanych dla ładunków saletroli (azotan(V) amonu/olej 94/5,5, o gęstości 0,823 g/cm³) umieszczonych w rurach stalowych o średnicy 52/57 mm i 23,5/27,5 mm oraz od różnych środków inicjujących (zapalnik elektryczny zawierający 0,72 g pentrytu, pobudzacza o określonej masie MW) zaobserwowano, że ze wzrostem temperatury, wzrasta prędkość detonacji. Również rodzaj środka inicjującego ma wpływ na mierzony parametr (Rys. 1).

Autor do korespondencji:
Prof. dr hab. inż. Andrzej MARANDA, e-mail: amaranda@wat.edu.pl



Rys. 1. Wpływ temperatury na prędkości detonacji ładunku saletroli: \blacklozenge – rura 52/57 mm, pobudzacze \blacksquare – rura 52/57 mm, zapalnik, \blacktriangle – rura 23,5/27,5 mm, zapalnik, [5]

W niektórych technikach strzałowych stosowane są saletrole o obniżonych parametrach detonacyjnych, które można uzyskać stosując jako komponent materiał o niskiej gęstości nasypowej. W pracy [6] jako środek obniżający gęstość heavy-ANFO (mieszanina saletroli i matrycy MWE) stosowano ekspandowany polistyren o rozmiarze granulek w zakresie 1,5-3,5 mm i gęstości nasypowej 0,019 g/cm³. Saletrol zawierał 94,4% azotanu(V) amonu i 5,6% oleju, a matryca MWE miała skład, %: utleniacze – 80,07, faza organiczna – 5,73, woda – 14,20. Stosunek objętościowy saletroli do matrycy MWE wynosił 90/10. Pomiar prędkości detonacji prowadzono, dla mieszanin zawierających zmienne ilości ekspandowanego polistyrenu, w rurach stalowych o średnicy wewnętrznej 20 mm i długości 150 mm. Wyniki eksperymentów przedstawiono w Tabelcy 2.

Tabelca 2
Prędkości detonacji mieszanin heavy-ANFO z polistyrenem [6]

Materiał wybuchowy	Stosunek objętościowy	Gęstość, g/cm ³	Prędkość detonacji, m/s
(ANFO+matryca)/polistyren	90/10	0,801	1999
(ANFO+matryca)/polistyren	80/20	0,714	1777
(ANFO+matryca)/polistyren	70/30	0,628	1602
(ANFO+matryca)/polistyren	60/40	0,541	1562
(ANFO+matryca)/polistyren	50/50	0,454	1520
(ANFO+matryca)/polistyren	40/60	0,367	1260
(ANFO+matryca)/polistyren	30/70	0,280	804
(ANFO+matryca)/polistyren	20/80	0,193	524

Uzyskane wyniki świadczą o monotonicznym spadku prędkości detonacji testowanych mieszanin wraz ze zmniejszaniem się gęstości – zwiększeniem zawartości ekspandowanego polistyrenu. Polistyren nie tylko zmniejsza gęstość, ale również przesuną bilans tlenowy wybuchowych mieszanin w stronę wielkości ujemnych, co ma niekorzystny wpływ na parametry termodynamiczne.

Wpływ dodatku pyłu aluminiowego na parametry detonacyjne i zawartość szkodliwych składników w produktach wybuchowych saletroli

Podczas detonacji MW formowana jest bardzo duża ilość gazowych produktów wybuchu. Część z nich, głównie monotlenek węgla i tlenki azotu, jest szkodliwa dla zdrowia górników przebywających w obrębie prowadzenia prac strzałowych oraz oddziałuje niekorzystnie na środowisko. Dlatego dla materiałów wybuchowych sto-

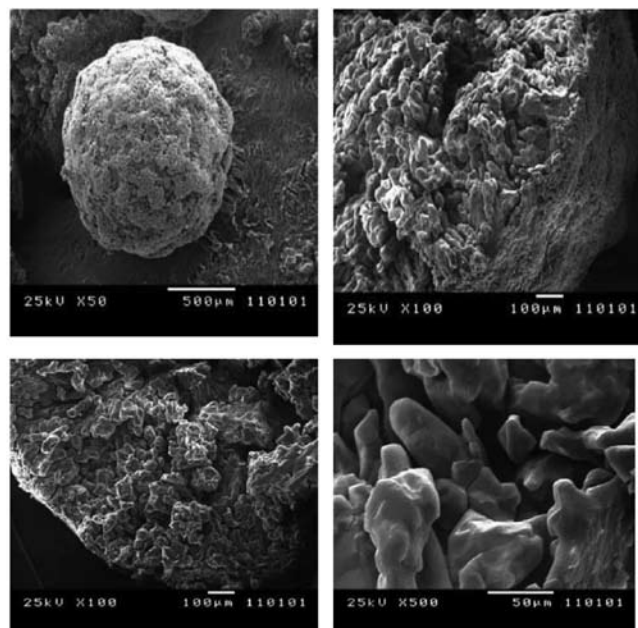
sowanych w zakładach podziemnych prowadzone są badania zawartości toksycznych składników emitowanych podczas ich detonacji. W Głównym Instytucie Górnictwa, we współpracy z Wojskową Akademią Techniczną i Instytutem Przemysłu Organicznego, wykonano badania wpływu pyłu aluminiowego na stężenie toksycznych gazów powybuchowych [8]. Eksperymenty przeprowadzono dla alumini-zowanych saletroli o bilansie tlenowym zbliżonym do zera, których składy przedstawiono w Tabelcy 3.

Tabelca 3

Składy badanych alumini-zowanych saletroli [8]

Składniki, %	Materiał wybuchowy		
	ANFO-AI-1	ANFO-AI-2	ANFO-AI-3
NH ₄ NO ₃ porowaty	91,85	88,71	85,23
Pył aluminiowy płatkowany	3,64	7,27	12,12
Olej FLEX401	4,51	4,02	2,65

W celu wyeksponowania mikromorfologii badanych próbek saletry amonowej wykonano badania zewnętrznej i wewnętrznej struktury metodą SEM. Strukturę próbki SA przedstawiono na Rysunku 2. Badana saletra amonowa ma strukturę porowatą z wieloma widocznymi otworami na zdjęciach SEM. Granule mają bardzo regularny kulisty kształt i średnicę ok. 1 mm, a wielkość porów ~50 μm. Chłonność oleju FLEX 401 wynosiła do ok. 9,5% mas.



Rys. 2. Mikrostruktura porowatej saletry amonowej typu „Extra” [8]

Wyniki badań zawartości toksycznych gazów w produktach wybuchowych saletroli zestawiono w Tabelcy 4.

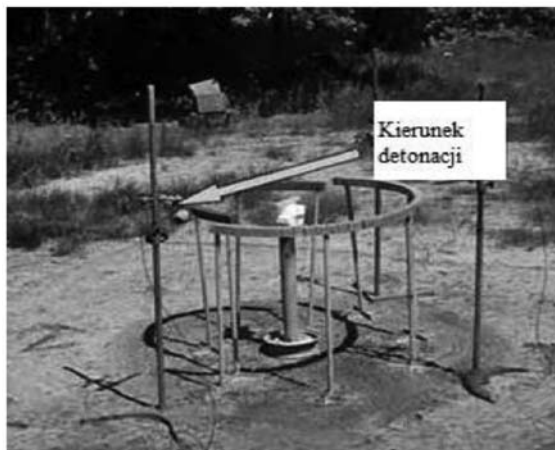
Tabelca 4

Wpływ zawartości płatkowanego pyłu aluminiowego na stężenie toksycznych produktów wybuchowych [8]

Składnik	Materiał wybuchowy		
	ANFO-AI-1	ANFO-AI-2	ANFO-AI-3
	Zawartość, 1/kg		
CO	5,53	8,67	7,43
NO	5,22	3,75	0,93
NO ₂	2,17	1,69	0,47
NO _x	7,39	5,45	1,40
CO+NO _x	20,31	19,56	10,23

Wzrost zawartości płatkowanego pyłu aluminiowego, z 3,64% do 12,12%, powodował dwukrotny spadek stężenia toksycznych produktów wybuchowych. Wynika to z faktu, że zwiększanie ilości pyłu aluminiowego powoduje wzrost temperatury w strefie reakcji chemicznych związany z wysokim ciepłem spalania glinu, umożliwiającą pełniejsze przereagowanie składników wybuchowej mieszanki.

W [8] przedstawiono również wyniki pomiarów zdolności aluminizowanych saletroli do wykonania pracy, przeprowadzone metodą Helda (Rys. 3).



Rys. 3. Stanowisko badawcze do testu Helda [8]

W Tabelcy 5 przedstawiono maksymalne i uśrednione wartości impulsu gęstości uzyskanych dla trzech typów saletroli. Impuls gęstości I_D wyznaczono ze wzoru:

$$I_D = l/A = (m \cdot V)/A = (F \cdot t)/A \quad (1)$$

gdzie: l – impuls, kg·m/s;

A – powierzchnia napędzanej kostki, cm²;

F – siła, N;

m – masa kostki, kg;

V – prędkość, m/s;

t – czas, s.

Tabelca 5

Maksymalne i średnie wartości gęstości impulsu dla badanych ANFO-AI [8]

MW	Promień 0,5 m, kostka stalowa				Promień 0,75 m, kostka aluminiowa			
	I_D , 10 ⁵ Pa·s		I_{D_s} , 10 ⁵ Pa·s/kg ^{-1/3}		I_D , 10 ⁵ Pa·s		I_{D_s} , 10 ⁵ Pa·s/kg ^{-1/3}	
	Maks.	Średnie	Maks.	Średnie	Maks.	Średnie	Maks.	Średnie
ANFO-AI 1	1,06 E-002	3,82 E-003	1,44 E-002	5,19 E-003	6,86 E-003	2,35 E-003	9,31 E-003	3,18 E-003
ANFO-AI 2	8,43 E-003	3,60 E-003	1,14 E-002	4,88 E-003	6,64 E-003	2,75 E-003	9,02 E-003	3,69 E-003
ANFO-AI 3	1,16 E-002	3,95 E-003	1,58 E-002	5,36 E-003	7,47 E-003	2,96 E-003	1,01 E-002	4,02 E-003

Z danych (Tab. 5) wynika, że wzrost zawartości pyłu aluminiowego płatkowanego zwiększa gęstość impulsu, a więc podnosi zdolność saletroli do wykonania pracy. Zmianą zawartości pyłu aluminiowego można regulować parametry termodynamiczne saletroli, dopasowując do właściwości mechanicznych urabianego górotworu.

Emulsyjne materiały wybuchowe

Podstawowymi składnikami MWE są: utleniacze, paliwa, woda, emulgatory, środki uczulające i modyfikujące. Jako utleniacze stosuje się azotany(V), chlorany(V) i chlorany(VII) amonu metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych. Najczęściej stosowany jest azotan(V)

amonu, także w mieszaninie z azotanami(V) sodu lub wapnia. Zawartość utleniaczy w MWE osiąga prawie 90%. Paliwa stosowane w MWE można podzielić na 3 grupy:

- organiczne ciecze tworzące z wodą roztwory;
- organiczne ciecze nietworzące z wodą roztworów;
- paliwa stałe, jak węgiel, siarka, pył aluminiowy o różnym stopniu rozdrobnienia, zmielone ziarna zbóż; są one stosowane jako paliwa dodatkowe, a ich zawartość w MWE osiąga do 15% [3].

Woda jest bardzo istotnym teksturotwórczym składnikiem MWE. Jej zawartość zależy od rodzaju stosowanego emulgatora i ma istotny wpływ na zdolność do detonacji, gęstość i właściwości wybuchowe. Podstawą MWE jest emulsja typu „woda w oleju”, zwana matrycą. Matryca ma gęstość ok. 1,4 g/cm³. Nie ma właściwości wybuchowych, więc żeby uzyskać materiał wybuchowy należy ją uczulić. W tym celu do matrycy dodawane są wysokoenergetyczne MW lub formowane są w niej mechaniczne albo chemiczne pęcherzyki gazowe, które spełniają rolę tzw. gorących punktów.

Duża liczba publikacji [9 ÷ 28] dowodzi, że zainteresowanie emulsyjnymi materiałami wybuchowymi na przestrzeni ostatnich lat jest ciągle wysokie, pomimo że ich pierwsze wersje zostały opracowane w 1969 r. [1]. Główne kierunki prowadzonych badań dotyczyły stabilności matryc MWE [9 ÷ 12] oraz podstawowych parametrów detonacyjnych emulsyjnych materiałów wybuchowych [13 ÷ 29].

Stabilność matrycy

Stabilność materiałów wybuchowych można zdefiniować jako zdolność do zachowania niezmiennych właściwości fizycznych i chemicznych przez dłuższy czas. Trwałość fizyczna zależy od właściwości składników mieszanin wybuchowych oraz stabilności formowanej przez nie struktury. Górnicze materiały wybuchowe, w porównaniu z materiałami wybuchowymi stosowanymi w wojsku, charakteryzują się względnie małą stabilnością. Właściwość tę determinuje m.in. higroskopijność podstawowego składnika górniczych MW, którym jest azotan(V) amonu. W przypadku MWE mogą zachodzić procesy powodujące zmiany szczególnie w ich strukturze (odwrócenie emulsji powodujące wykryształizowanie utleniaczy), które bezpośrednio będą negatywnie oddziaływać na ich parametry detonacyjne, a szczególnie na zdolność do detonacji. Z rezultatów przeprowadzonych badań wynika, że wysoką stabilność matryc MWE, osiąga się przy zachowaniu takich warunków, jak: wybór odpowiedniego emulgatora lub mieszanki emulgatorów (emulgatory na bazie polimerów zwiększają stabilność), stosowanie wysokiej jakości komponentów fazy organicznej, używanie czystych surowców w nieciągłej fazie, odpowiedni reżim procesu technologicznego, właściwa metoda sensybilizacji, odpowiednia do metody stosowania MWE [12].

W pracy [13] przedstawiono badania wpływu jonów $Fe[(NO_3)_4]$ na stabilność termiczną azotanu(V) amonu oraz emulsyjnych materiałów wybuchowych. Okazało się, że azotan(V) żelaza(III) ma właściwości katalizujące, które powodują zmniejszenie temperatury początkowej rozkładu azotanu(V) amonu o 60,16°C oraz matryc MWE o 30,33°C. Temperatura krytyczna emulsyjnych MW w obecności jonu $Fe[(NO_3)_4]$ spadła nawet o 22,6% (Tab. 6).

Tabelca 6

Temperatura początkowa rozkładu azotanu(V) oraz matryc MWE czystych i z dodatkiem azotanu(V) żelaza(III) i chlorku amonu metodą ARC [13]

Lp.	Próbka	Masa, g	Temperatura, °C
1	Azotan(V) amonu	0,497	241,066
2	Azotan(V) amonu/azotan(V) żelaza(III)	0,496	180,911
3	Azotan(V) amonu/chlorek amonu	0,501	181,033
4	Matryca MWE	0,200	241,18
5	Matryca MWE/azotan(V) żelaza(III)	0,200	210,85
6	Matryca MWE/chlorek amonu	0,210	230,75

Prędkość detonacji i zdolność do wykonania pracy

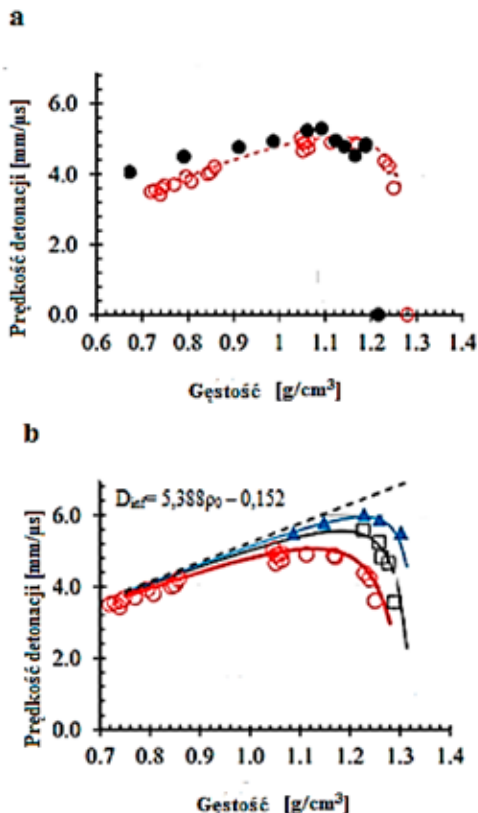
Jednym z parametrów materiałów wybuchowych, najczęściej opisywanym w literaturze, jest prędkość detonacji, którą definiuje się jako prędkość propagacji strefy reakcji chemicznej w detonującym materiale wybuchowym. Jej charakterystycznymi cechami są stacjonarność i maksymalna wielkość w danych warunkach. Prędkość detonacji danego materiału wybuchowego nie jest wielkością stałą. Na prędkość detonacji materiałów wybuchowych istotny wpływ mają: gęstość, średnica i otoczka ładunku, rozdrobnienie kryształów oraz w przypadku mieszanin zawartość składników i struktura kompozycji. Drugim bardzo ważnym parametrem jest zdolność do wykonania pracy, która decyduje o efektywności urabiania górotworu lub stopniu fragmentacji skorupy pocisku.

Wpływ gęstości na parametry detonacyjne MWE zbadano w pracy [14]. Gęstość matrycy, o składzie, %: azotan(V) amonu – 64,4; azotan(V) sodu – 14,6; faza organiczna – 6,0 i woda – 15,0, regulowano poprzez dodatek mikrobalonów 092 DE 120 30. Zwiększanie zawartości sensybilizatora od 0,6% do 3,4% spowodowało spadek gęstości w zakresie 1,07–0,55 g/cm³ którego efektem było obniżenie prędkości detonacji, mierzonej w rurach o średnicy 50 mm, z 4870 m/s do 3110 m/s, i było szczególnie intensywne w pierwszej fazie zmniejszania gęstości.

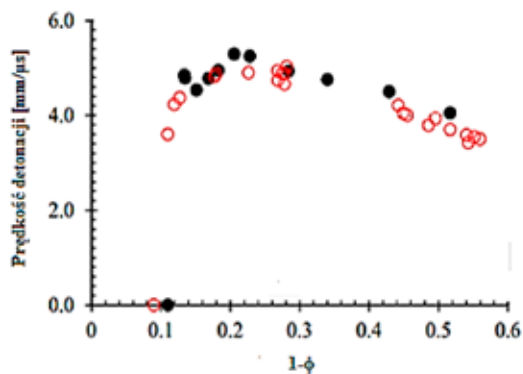
Przeprowadzono również badania porównawcze, które dotyczyły wpływu dodatku szklanych mikrosfer (HGMB), polimerowych mikrobalonów (HPMB) [15] na prędkość oraz ciśnienie detonacji emulsyjnych materiałów wybuchowych. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na Rysunku 4, a na Rysunku 5 zilustrowano zależność prędkości detonacji od porowatości, która jest definiowana równaniem

$$\Phi = (\rho_M - \rho_o) / (\rho_M - \rho_{MB}) \quad (2)$$

gdzie: ρ_M – gęstość matrycy;
 ρ_o – gęstość MWE;
 ρ_{MB} – gęstość uczulacza.

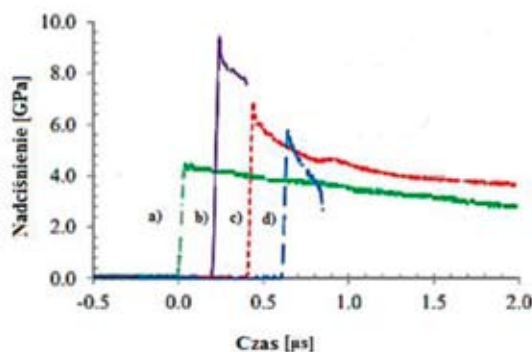


Rys. 4. Wpływ gęstości na prędkość detonacji MWE uczulanych: A) ○ – HGMB, ● – HPMB, B) EMW uczulony HGMB o średnicy ładunków: 10 ○ – 25 mm, □ – 52 mm, ▲ – 102,5 mm [15]



Rys. 5. Prędkość detonacji MWE uczulonych ○ – HGMB, ● – HPMB w funkcji 1-Φ [15]

Na Rysunku 6 zestawiono profile nadciśnienia wykonane dla materiałów wybuchowych emulsyjnych uczulanych szklanymi mikrosferami o różnych porowatościach.



Rys. 6. Przebieg nadciśnienia dla MWE uczulanych HGMB dla różnych porowatościach: a) 0,12, b) 0,25, c) 0,39, d) 0,51 [15]

Prędkość detonacji MWE uczulanych HPMB rośnie liniowo ze wzrostem gęstości ładunku i jest wyższa od prędkości detonacji MWE uczulanych HGMB. Również porowatość ma tu ogromne znaczenie, ze wzrostem porowatości ładunku zaobserwowano spadek prędkości detonacji, dla MWE uczulanych HGMB i HPMB. Krytyczna gęstość, przy której detonacja zanika odpowiada porowatości 0,11 oraz 0,09.

Badane MWE były uczulane fizycznie poprzez dodatek mikrosfer szklanych lub wykonanych z tworzywa sztucznego. Inną formą sensybilizacji jest nagazowanie chemiczne, które można uzyskać m. in. przez dodatek do matrycy MWE wodoru magnezu, ulegającemu w niej dekompozycji, której towarzyszy wydzielanie mikropęcherzyków wodoru [16, 17]. W [16] przeprowadzono porównawcze badania MWE, których matryca zawierała, %: azotan(V) amonu – 75; azotan(V) sodu – 10; faza organiczna – 7; woda – 8. Stosowano trzy rodzaje uczulaczy: szklane mikrosfery (SM), mieszaninę SM i pyłu aluminowego oraz wodorek magnezu. Składy MWE oraz wyznaczone eksperymentalnie i oszacowane teoretycznie ciepła wybuchu zestawiono w Tabelcy 7.

Tabelca 7

Składy i ciepła wybuchu [16]

Matryca, %	Sensybilizator, %			Ciepło wybuchu, kJ/kg	
	SM	Al	H ₂ Mg	eksperymentalne	teoretyczne
100	4	-	-	2728	3297
	4	4	-	3028	3684
	-	-	2	3574	3530

Dla zestawionych mieszanin (Tab. 7) przeprowadzono pomiary prędkości detonacji. Eksperymenty wykonano w rurach plastikowych

48,5/50,5 mm. Wykonano również pomiary kruszności metodą Hessa (masa próbki 50 g) i wrażliwości na bodźce mechaniczne. Rezultaty badań przedstawiono w Tablicy 8.

Tablica 8

Parametry MWE uczulanych różnymi substancjami [16]

Rodzaj uczulacza	Gęstość, g/cm ³	Prędkość detonacji, m/s	Kruszność, mm	Wrażliwość na tarcie, N	Odporność na temperaturę, K
SM	1,21	4434	16,1	>358	>503
SM/Al	1,24	4389	16,2	>358	>503
H ₂ Mg	1,29	5552	19,1	>358	>503

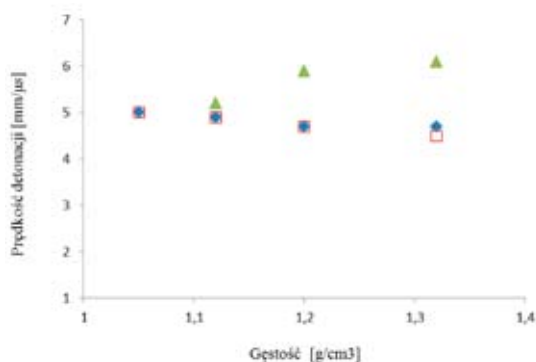
Rezultaty porównawczych badań MWE uczulanych różnego typu sensybilizatorami (Tab. 6 i 7) pokazują, że najwyższe wielkości prędkości detonacji, kruszności i ciepła wybuchu uzyskano dla mieszanin uczulanych wodorkiem magnezu. Może to wynikać m.in. z faktu, że szklane mikrosfery są dodatkiem inercyjnym.

Często używanym modyfikatorem parametrów detonacyjnych i termochemicznych MWE jest pył aluminiowy [18÷20]. W pracy [18] matryca MWE składała się z, %: azotan(V) amonu, wody i fazy olejowej w stosunku masowym 84/10/6 i miała gęstość 1,40 g/cm³. Matryca uczulana była szklanymi mikrosferami (DHMB) o wielkości ziaren 70 μm oraz zawierała pył aluminiowy o średniej wielkości sferycznych cząstek 6 μm w ilościach, %: 0, 10, 20 i 30 (Tab. 9). Wyniki pomiarów prędkości detonacji w rurkach PVC 25/33 mm przedstawiono na Rysunku 7.

Tablica 9

Składy i gęstości badanych MWE uczulanych DHMB [18]

Lp.	Skład MWE, %		Gęstość, g/cm ³
	Matryca + 5% DHMB	Pył aluminiowy	
1	100	0	1,05
2	90	10	1,12
3	80	20	1,20
4	70	30	1,32



Rys. 7. Wyznaczone eksperymentalnie i obliczone prędkość detonacji MWE: ♦ – wyniki eksperymentów, ▲ – pył aluminiowy 100% aktywny, □ – pył aluminiowy 100% inercyjny [18]

Z danych (Rys. 7) wynika jednoznacznie, że dodatek pyłu aluminiowego w warunkach przeprowadzonych eksperymentów powoduje spadek prędkości detonacji MWE. Wyniki doświadczeń pokrywają się z rezultatami obliczeń uzyskanymi przy założeniu 100% inercji pyłu aluminiowego.

W pracy [18] wyznaczono również profile ciśnienia detonacji dla czterech kompozycji różniących się zawartością pyłu aluminiowego.

Wykonano najpierw pomiary wykorzystując czujnik manganinowy umieszczony na końcu ładunku pomiędzy dwoma warstwami teflonu o grubości 0,4 mm (od strony MW) i 25 mm. Następnie profile ciśnienia wyznaczono za pomocą równania Goranssona (3):

$$P_{ex}(t) = \frac{P_{tef}(t) (\rho U_s)_{tef} + (\rho D)_{ex}}{2 (\rho U_s)_{tef}} \quad (3)$$

gdzie:

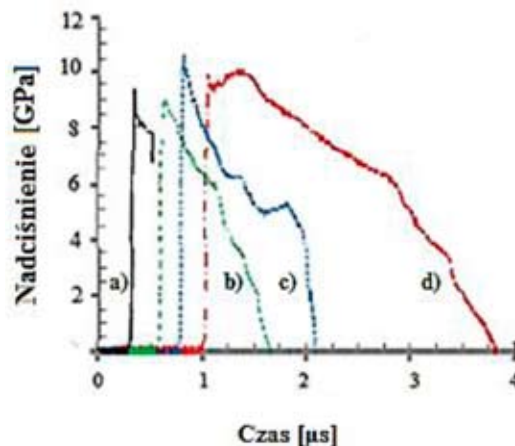
D – prędkość detonacji;

P_{tef} – ciśnienie w przegrodzie teflonowej;

ρ_o – gęstość MWE;

U_s – prędkość fali uderzeniowej w teflonie.

Wyniki obliczeń wykonanych na podstawie danych eksperymentalnych przedstawiono na Rysunku 8.



Rys. 8. Profile ciśnienia detonacji MWE zawierających różne ilości pyłu aluminiowego: a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30% [18]

Z rezultatów (Rys. 8) wynika, że maksymalną wielkość nadciśnienia osiągnięto przy zawartości 20% pyłu aluminiowego, pomimo że wcześniej stwierdzono spadek prędkości detonacji wraz ze wzrostem zawartości metalicznego dodatku. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że wraz ze zwiększeniem ilości pyłu aluminiowego w mieszaninie wybuchowej, następuje rozciągnięcie piku nadciśnienia, co świadczy o procesie dopalania się glinu poza strefą reakcji chemicznej fali detonacyjnej.

W pracy [22] badano mieszaniny 50/50 matrycy MWE (skład, %: azotan(V) amonu – 72,0; azotan(V) sodu – 9,6; paliwo organiczne i emulgator – 7,4; woda – 11,0) z trotylem (TNT) o różnym stopniu rozdrobnienia. Pomiar prędkości detonacji prowadzono w cienkościennych rurkach plastikowych o średnicy 37 mm. Wyznaczono również „siłę wybuchu” metodą wahała balistycznego, w porównaniu z żelatyną wybuchową (ZW) zawierającą 90,75% nitroestrów. Rezultaty eksperymentów zestawiono w Tablicy 10.

Tablica 10

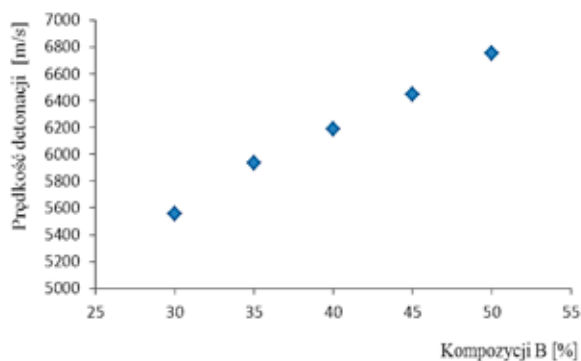
Parametry detonacyjne MWE zawierających trotyl [22]

Rozmiar ziaren TNT, μm	Gęstość MWE, g/cm ³	Prędkość detonacji, m/s	Siła wybuchu w stosunku do ŻW, %
<200	1,45	5948	86,5
200-400	1,42	5887	89,0
400-800	1,39	5727	-
800-1600	1,43	5697	83,2
1600-4000	1,40	5452	85,5
>4000	1,40	5549	85,5

W kolejnej pracy [23] wyznaczono prędkość detonacji dla mieszanin matrycy MWE z kompozycją B (zawartość komponentów, %: TNT – 46,0; heksogen – 43,0; organiczne dodatki – 11,0 o rozmiarze ziaren: 94% poniżej 2 mm i 78% poniżej 1 mm. Skład matrycy był taki sam, jak w cytowanej wcześniej pracy [22]. Wyniki pomiarów prędkości detonacji w rurce polietylenowej o średnicy 37 mm oraz „sily wybuchu”, wyznaczonej analogicznie jak w pracy [22], zestawiono w Tablicy 11 i na Rysunku 9.

Tablica 11
Zależność prędkości detonacji (D) oraz „sily wybuchu” (RS) od zawartości kompozycji B [23]

Skład, %		Zmierzone i obliczone parametry			
Matryca	Kompozycja B	D, m/s	ρ_0 , kg/m ³	$\rho_0 D^2$, GPa	RS, %
100	0	5160	1130	30,0	88,7
70	30	5559	1450	44,8	89,0
65	35	5932	1460	51,4	90,9
60	40	6189	1470	56,3	90,6
55	45	6449	1480	61,6	92,5
50	50	6749	1490	67,9	91,9



Rys. 9. Zależność prędkości detonacji MWE od zawartości kompozycji B [23]

Tablica 12
Nadciśnienie i impuls nadciśnienia fali podmuchowej generowanych w wyniku detonacji MWE-M uczulanych mikrobalonami 461DET40d25 oraz ich prędkość detonacji [26]

Skład, %	Materiał wybuchowy			
	MWE-MB-0	MWE-MB-10	MWE-MB-20	MWE-MB-30
Matryca	99,2	89,2	79,2	69,2
Mikrobaloony 461DET40d25	0,8	0,8	0,8	0,8
Chlorek sodu	-	10,0	20,0	30,0
Nadciśnienie, kPa w odległości:				
2,0 m	93,77	89,73	71,51	73,87
2,5 m	60,37	51,96	45,67	46,72
Impuls nadciśnienia, Pa·s w odległości:				
2,0 m	39,30	35,52	32,37	26,59
2,5 m	31,24	28,12	25,21	22,05
Gęstość, g/cm ³	1,04	1,05	1,08	1,08
Prędkość detonacji, m/s	5090	4780	4480	4080

W pracy [26] badanie zdolności MWE do wykonywania pracy przeprowadzono metodą Helda i określono intensywność powietrznej fali podmuchowej. MWE uczulone były dodatkiem 0,8% mikrobalonów 461DET40d25 lub 461DET80d25 i zawierały, %: 0, 10, 20 i 30 chlorku sodu. Matryca, zawierająca, %: utleniacze – 79,2; faza

organiczna – 6,0; woda 14,8; uzupełniała skład do 100%. Ładunki miały masę 400 g, długość 180 mm, gęstość 1,13 g/cm³ i umieszczone były w rurach winidurowych 46/50 mm. W badanym układzie umieszczano dwa czujniki ciśnienia PCB, w odległości 2,0 m, 2,5 m od ładunku MW. Ładunki pobudzano za pomocą zapalnika elektrycznego typu ERG. Wyniki pomiarów prędkości detonacji oraz intensywności powietrznej fali podmuchowej zestawiono w Tablicach 12 i 13.

Tablica 13
Nadciśnienie i impuls nadciśnienia fali podmuchowej generowanych w wyniku detonacji MWE-M uczulanych mikrobalonami 461DET80d25 oraz ich prędkość detonacji [26]

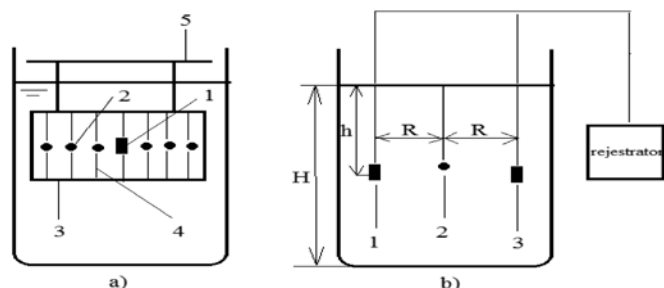
Skład, %	Materiał wybuchowy			
	MWE-MB-0	MWE-MB-10	MWE-MB-20	MWE-MB-30
Matryca	99,2	89,2	79,2	69,2
Mikrobaloony 461DET80d25	0,8	0,8	0,8	0,8
Chlorek sodu	-	10,0	20,0	30,0
Nadciśnienie, kPa w odległości:				
2,0 m	91,98	86,35	63,25	65,53
2,5 m	56,17	53,58	44,63	43,55
Impuls nadciśnienia, Pa·s w odległości:				
2,0 m	38,09	35,17	31,11	26,79
2,5 m	31,16	27,68	23,88	22,44
Gęstość, g/cm ³	0,97	0,95	1,04	1,05
Prędkość detonacji, m/s	4770	4540	4270	3900

Z rezultatów zrealizowanych eksperymentów wynika, że zdolność do wykonania pracy i prędkość detonacji materiałów wybuchowych zależą od ilości składników aktywnych, które decydują o wielkości energii generowanej podczas wysokoenergetycznych reakcji pomiędzy utleniaczami i składnikami palnymi. Dodatek chlorku sodu, jako czynnika chłodzącego (inercyjnego), zmniejsza ciepło wybuchu, ponieważ związek ten nie brał udziału w egzotermicznych reakcjach chemicznych. Jednocześnie ziarna chlorku sodu znajdujące się w strefie reakcji chemicznej, uzyskując równowagę termiczną z produktami wybuchu, odbierają od nich ciepło. Spowodowało to spadek temperatury produktów wybuchu oraz ich ciśnienia, a zatem także obniżenie mierzonych parametrów detonacyjnych.

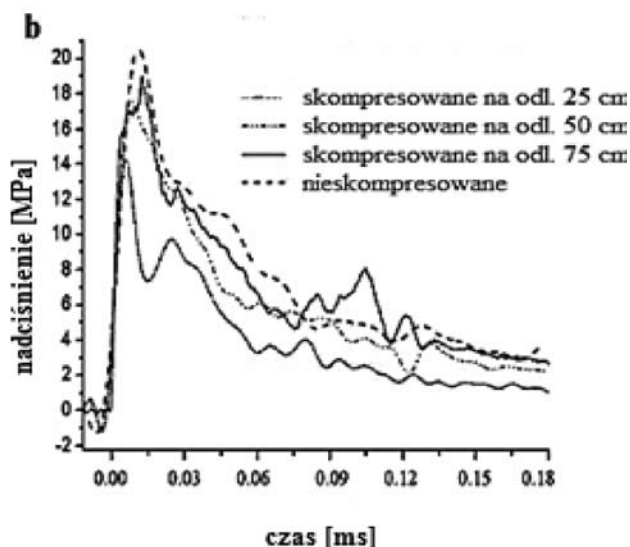
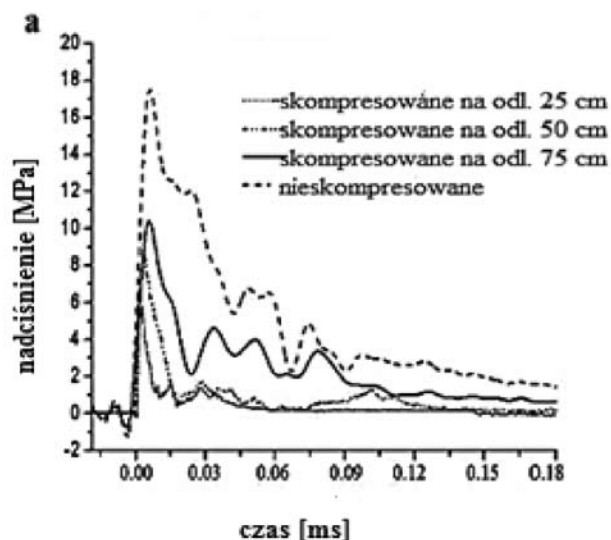
Desensybilizacja MWE pod wpływem obciążania falą uderzeniową

Wysoka zdolność do detonacji MWE wynika z ich struktury polegającej na maksymalnej homogenizacji utleniaczy i składników palnych zapewniającej ich maksymalny stopień przereagowania w strefie reakcji chemicznej fali detonacyjnej oraz dodatków nagonowych formujących w niewybuchowej matrycy „gorące punkty”, w których inicjowane są wysokoenergetyczne przemiany. Wniknięcie w MWE fali uderzeniowej, która nie zainicjuje w obciążonym materiale procesu detonacji, może spowodować jego częściową lub całkowitą desensybilizację, w wyniku odwrócenia emulsji (krystalizację utleniaczy [29]) lub deformacji gorących punktów. Y.F. Cheng, ze współpracownikami [17] badali efekty obciążania falami wybuchowymi o różnej intensywności ładunków MWE uczulanych szklanymi mikrosferami (zawartość – 4%, rozmiar ziaren – 55

μm , gęstość nasypowa – $0,25 \text{ g/cm}^3$) oraz H_2Mg (zawartość – 2%, rozmiar ziaren – $3 \mu\text{m}$, gęstość nasypowa – $1,45 \text{ g/cm}^3$). Próbki MWE o masie 30 g umieszczone w pojemniku z wodą, w różnych odległościach od pobudzacza heksogenowego (heksogen/wosk: 95/5, gęstość – $1,45 \text{ g/cm}^3$) o masie 10 g (Rys. 10a). Następnie obciążone próbki były inicjowane zapalnikiem i wyznaczano przebieg nadciśnienia, wykorzystując metodę testu podwodnego; schemat układu pomiarowego (Rys. 10b), a uzyskane przebiegi nadciśnienia (Rys. 11a i b).



Rys. 10. Układy doświadczalne, a) do obciążania MWE falą uderzeniową: 1 – pobudzacze heksogenowy, 2 – testowany MWE, 3 – stalowa rama, 4 – drut stalowy, 5 – wspornik, b) do pomiaru nadciśnienia metodą testu podwodnego: 1, 3 – czujniki, 2 – testowany ładunek MWE [16]



Rys. 11. Przebiegi krzywych nadciśnienia w czasie dla MWE uczulonych: a) szkłanymi mikrosferami, b) H_2Mg [16]

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że maksymalne wartości pików nadciśnienia dla MWE uczulonych H_2Mg , w porównaniu do uczulonych GHMB, są znacznie wyższe (Tab. 14).

Tablica 14

Średnie piki nadciśnienia fal uderzeniowych generowanych w wyniku inicjacji MWE uczulonych szklanymi mikrosferami i H_2Mg [16]

Odległość z jakiej był obciążony ładunek MWE, cm	Średni pik nadciśnienia fali uderzeniowej generowanej w wyniku detonacji wcześniej obciążonego ładunku, MPa	
	MWE+szklane mikrosfery	MWE+ H_2Mg
25	5,81	14,77
40	7,63	17,66
50	8,42	18,63
60	9,16	18,87
75	10,36	18,68

Wychodząc z uzyskanych wielkości maksymalnych nadciśnień, autorzy pracy [16] oszacowali stopień desensybilizacji (S_d) (Tab. 15) obciążonych MWE na podstawie wzoru (4):

$$S_d = (P_0 - P_1) / (P_0 - P_d) \quad (4)$$

gdzie:

P_0 – pik nadciśnienia nieobciążonego MWE;

P_1 – pik nadciśnienia obciążonego MWE;

P_d – pik nadciśnienia zapalnika.

Tablica 15

Stopień desensybilizacji dwóch rodzajów materiałów wybuchowych emulsyjnych w funkcji odległości od detonującego pobudzacza [16]

Odległość z jakiej był obciążony ładunek MWE, cm	Wskaźnik desensybilizacji, %	
	MWE+szklane mikrosfery	MWE+ H_2Mg
25	100	38,97
40	86,41	18,89
50	79,82	12,11
60	73,67	10,45
75	63,64	11,76

Z danych (Tab. 15) jednoznacznie wynika, że materiały wybuchowe emulsyjne uczulane dodatkiem wodoru magnezu, są znacznie bardziej odporne na działanie desensybilizującej fali uderzeniowej. Autorzy pracy [16] uzyskane wyniki interpretują w następujący sposób: pod wpływem fali uderzeniowej część mikrosfer szklanych ulega rozkruszeniu i tracą one właściwości uczulające; natomiast w przypadku wodoru magnezu, pęcherzyki wodoru są elastyczne i po ściśnięciu mogą wrócić do postaci wyjściowej. Uważają również, że po dodaniu do matrycy reaguje tylko część wodoru magnezu. Pozostały wodorek magnezu może przereagować w wyniku oddziaływania fali uderzeniowej (wzrost temperatury), i w takim przypadku mamy do czynienia z tzw. dynamicznym uczulaniem.

Podsumowanie

Pomimo braku znaczącej ewolucji w dziedzinie górniczych materiałów wybuchowych, w ostatnich latach przeprowadzono szereg badań dotyczących najczęściej stosowanych górniczych środków strzałowych: saletrolu i materiałów wybuchowych emulsyjnych. Szczególnie duża liczba prac dotyczy parametrów materiałów wybuchowych emulsyjnych. Związane jest to z faktem, że na przykład w porównaniu z saletrolami, które są maksimum trójskładnikowymi mieszaninami o prostej strukturze, MWE zawierają wiele komponentów formujących bardzo

subtelną metastabilną strukturę zapewniającą wysokie parametry detonacyjne. Wieloskładnikowość MWE powoduje, że na ich parametry detonacyjne oraz zdolność do detonacji, wpływa wiele czynników, których poznanie jest celem prowadzonych prac eksperymentalnych, a ich wyniki pozwolą wniknąć w mechanizm detonacji MWE

Literatura

- Maranda A., Gołąbek B., Kasperski J.: *Materiały wybuchowe emulsyjne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2008.
- Informacje Wyższy Urząd Górniczy, Katowice, luty 2014.
- Maranda A.: *Przemysłowe materiały wybuchowe*. Wyd. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2010.
- Dobrilovič M., Bohenek V., Škrelec V.: *Influence of the initiation energy on the velocity of detonation of ANFO explosive*. Central European Journal of Energetic Materials 2013, **10**, 4, 555-568.
- Dobrilovič M., Bohenek V., Žaganec S.: *Influence of explosive charge temperature on the velocity of detonation of ANFO explosives*. Central European Journal of Energetic Materials 2014, **11**, 2, 191-197.
- Dobrilovič M., Bohenek V., Škrelec V.: *Velocity of detonation of low density ANFO mixture*. Proc. 16th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 10-12, 2013, vol. II, 543-554.
- Žaganec S., Dobrilovič M., Bohenek V.: *Borehole velocity of detonation of ANFO and heavy ANFO explosives*. Proc. 17th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 9-11, 2014, vol. II, 1080-1085.
- Maranda A., Paszula J., Zawadzka-Małota I., Kuczyńska B., Witkowski W., Nikolczuk K., Wilk Z.: *Aluminum powder influence on ANFO detonation parameters*. Proceedings of the 14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 13-15, 2011, vol. II, 822-832.
- Wang L., Fang J.: *Rheological properties and water-in-oil structure stability of emulsion matrixes*. Central European Journal of Energetic Materials 2013, **10**, 1, 87-102.
- Wang L.Q., Wang N.F., Fang J.: *Rheology of typical emulsifiers and effects on stability of emulsion explosives*. Journal of Beijing Institute of Technology 2011, **20**, 3, 295-300.
- Ligong W., Jie F.: *Relationship between rheological properties and stability of emulsion matrix*. Proc. 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 18-20, 2012, vol. I, 321-331.
- Zhou H. S., Xie X.H., Xu K.: *Stability test of emulsion matrix in the emulsifier*. Advanced Materials Research 2015, **1082**, 26-29.
- Xu Z., Liu D., Hu Y., Ye Z., Wei Y.: *Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate and emulsion explosives*. Central European Journal of Energetic Materials 2010, **7**, 1, 77-93.
- Maranda A., Paszula J., Drobysz B.: *Badania parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowych emulsyjnych o niskiej gęstości modyfikowanej mikrobalonami*. CHEMIK 2014, **68**, 1, 17-22.
- Mendes R., Ribeiro J., Plaksin I.: *Differences between the detonation behavior of emulsion explosives sensitized with glass or with polymeric microballoons*. Journal of Physics: Conference Series 2014, **500**, 5, 520-530.
- Cheng Y.F., Ma H.H., Shen Z.W.: *Detonation characteristics of emulsion explosives sensitized by H₂Mg*. Combustion, Explosion and Shock Waves 2013, **49**, 5, 614-619.
- Cheng Y. F., Ma H.H., Liu R., Shen Z.W.: *Pressure desensitization influential factors and mechanism of magnesium hydride sensitized emulsion explosives*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2014, **39**, 2, 267-274.
- Mendes R., Ribeiro J., Plaksin I., Campos J.: *Non ideal detonation of emulsion explosives mixed with metal particles*. AIP Conference Proceedings 2012, **1426**, 267-270.
- Wang L., Wang N., Zhang L.: *Study on key factors affecting energy output of emulsion explosives in underwater explosion*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2012, **37**, 1, 83-92.
- Hagfors M., Saavalainen J.: *Underwater explosions-particle size effect of Al powder to the energy content of emulsion explosives*. Proc. 36th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, Orlando, Florida, USA 7-10 February 2010, vol. I, 191-206.
- Mendes R., Ribeiro J., Plaksin I., Campos J., Farinha R.: *Non monotonic detonation velocity and pressure behavior of emulsion explosive*. Proc. 13th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 21-23, 2010, vol. I, 221-228.
- Němec O., Jungová M., Zeman S.: *Fortification of W/O Emulsions by Demilitarized Explosives*. Central European Journal of Energetic Materials 2011, **8**, 3, 193-209.
- Němec O., Jungová M., Zeman S.: *Modification of W/O emulsions by demilitarized Composition B*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2013, **38**, 2, 142-146.
- Němec O., Novotný M., Jungová M., Zeman S.: *Preliminary verification of fortification of W/O type emulsions with demilitarized explosives based on TNT*. Proc. 14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 13-15, 2011, vol. II, 877-885.
- Němec O., Jungová M., Pelikan V., Zeman S.: *Note on determination of relative explosive strength of fortified W/O emulsions by means of ballistic mortar*. Proc. 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Pardubice, Czech Republic, April 18-20, 2012, vol. I, 248-253.
- Maranda A., Paszula J., Nikolczuk K., Wilk Z.: *Materiały wybuchowe emulsyjne zawierające chlorek sodu uczulane mikrobalonami*. Przemysł Chemiczny 2011, **90**, 6, 1254-1259.
- Huang W.Y., Wu H.B., Yan S.L.: *Relationship research between crystallization quantity of emulsion explosive and desensitization degree under dynamic pressure*. Biotechnology, Chemical and Materials Engineering 2012, **393**, 1389-1393.
- Wang L., Wang N., Zhang L.: *Study on key factors affecting energy output of emulsion explosives in underwater explosion*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2012, **37**, 1, 83-92.
- Huang W., Wu H., Yan S.: *Relationship research between crystallization quantity of emulsion explosive and desensitization degree under dynamic pressure*. Advanced Materials Research 2012, **393-395**, 1389-1393.

*Prof. dr hab. inż. Andrzej MARANDA ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (1971). 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, 21 patentów oraz ponad 580 publikacji zamieszczonych w czasopismach naukowych oraz prezentowanych na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.
e-mail: amaranda@wat.edu.pl, tel.: +48226837541

Mgr inż. Ramona SITKIEWICZ-WOŁODKO ukończyła studia magisterskie na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej – specjalność Materiały wybuchowe i pirotechnika (2012). Aktualnie kontynuuje naukę na studiach doktoranckich w macierzystej uczelni. Jest współautorką dwóch artykułów.