This article is available in PDF-format, in colour, at: www.wydawnictwa.ipo.waw.pl/materialy-wysokoenergetyczne.html

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, ***2017***, *9, 145 − 158; DOI: 10.22211/matwys/0153*
ISSN 2083-0165
Copyright 2017 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Praca doświadczalna / Research paper

Wpływ dodatków odpadowych tworzyw sztucznych na parametry energetyczne materiałów wybuchowych typu ANFO
Effect of plastic waste additives on the energetic parameters of ANFO explosives

Jolanta Biegańska,[*)] Krzysztof Barański[**)]

Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, AGH - Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, PL
E-mails: *) biega@agh.edu.pl; **) baranski@agh.edu.pl

Streszczenie: *W artykule przeprowadzono symulację wpływu dodatków wybranych odpadowych tworzyw sztucznych na właściwości strzałowe materiałów wybuchowych typu ANFO (saletrol, ang. Ammonium Nitrate-Fuel Oil) za pomocą programu do obliczeń termodynamicznych ZMWCyw. Zaproponowano modyfikację składu chemicznego saletrolu poprzez zastępowanie jego składników wybranymi odpadowymi tworzywami sztucznymi w różnych proporcjach. Przedstawiono wyniki obliczeń parametrów termodynamicznych zmodyfikowanych w ten sposób ANFO. Określono efektywność energetyczną nowo powstałych mieszanek w celu wyboru optymalnego składu nowo powstałego materiału wybuchowego.*

Abstract: *In this article, the influence of additives of selected waste plastics on ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil) type explosives was investigated using the thermodynamic calculation program ZMWCyw. It was proposed to modify the chemical composition of ANFO by replacing its components with selected plastic waste in varying proportions. Results of calculations of the thermodynamic parameters modified in this way are presented. The energy efficiency of the newly formed blends was determined to select the optimum composition of the newly created explosive.*

Słowa kluczowe: *ANFO, odpadowe tworzywa sztuczne, parametry termodynamiczne, materiały wybuchowe, program ZMWCyw*
Keywords: *ANFO, waste plastics, thermodynamic parameters, explosives, ZMWCyw program*

1. Wprowadzenie

Materiały wybuchowe (MW) typu ANFO są prostymi dwuskładnikowymi mieszaninami stosowanymi powszechnie od lat 50-tych XX wieku. Próby ulepszeń ich składu w celu poprawy parametrów strzałowych, energetycznych oraz użytkowych prowadzone są od dawna. Celem prac jest korygowanie właściwości tych materiałów oraz eliminowanie ich wad (np. uzyskanie wodoodporności poprzez dodanie mączki guarowej). Zastosowanie jako modyfikatorów właściwości tworzyw sztucznych w odpowiednich proporcjach mogłoby spowodować poprawę parametrów energetycznych otrzymanych w ten sposób saletroli. Wydaje się także dobrym sposobem na utylizację części polimerów, mających czas rozkładu liczony w tysiącach lat, których sumaryczny udział w strukturze odpadów jest wysoki.

2. Ogólna charakterystyka polimerów

Polimery to związki chemiczne zbudowane głównie z węgla i wodoru. Niekiedy w ich strukturze występują tlen, azot i chlor [1]. Polimery są przestrzennie strukturami jedno-, dwu- lub trójwymiarowymi. Są one otrzymywane ze związków małocząsteczkowych poprzez syntezę chemiczną monomerów zawierających w sobie co najmniej dwie grupy funkcyjne np. –OH, NH_2 albo COOH, wiązania wielokrotne C=C lub pierścieniowe. Uzyskiwane są w wyniku procesu polimeryzacji, która może mieć charakter łańcuchowy lub stopniowy. Związki te można ogólnie zaklasyfikować do: grup, klas i rodzin ze względu na strukturę fizyczną i chemiczną [2] co przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Chemiczne i fizyczne struktury wybranych rodzin tworzyw polimerowych [2]

Typ	Budowa	Forma	Morfologia	Rodzina
I	L	S	A	Polistyren (PS), Polichlorek winylu (PCV)
II	L	S	C	Polietylen dużej gęstości (PE-HD) Polietylen małej gęstości (PE-LD) Liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD)
III	L	M	A	
IV	L	M	C	Poliuretan (PU)
V	X	S	A	Polietylen (PE)
VI	X	S	C	Usieciowany polietylen (PE-X)
VII	X	M	A	
VIII	X	M	C	Poliuretan (PU)

Oznaczenia: L – liniowa budowa; C – polimer częściowo krystaliczny; S – polimer jednofazowy; A – faza amorficzna; M – układ wielofazowy

Ze względu na bardzo szerokie zastosowanie tworzyw sztucznych w różnych dziedzinach gospodarki stanowią one także duży udział w strukturze odpadów zarówno domowych jak i przemysłowych. Tworzywa sztuczne są czwartą grupą odpadów, za odpadami biodegradowalnymi, szkłem oraz zmieszanymi odpadami opakowaniowymi. Procentowy udział produkcji oraz udział w odpadach tworzyw sztucznych przedstawia tabela 2.

Tab. 2. Udział w produkcji i wytwarzaniu odpadów podstawowych rodzajów tworzyw sztucznych [1]

Rodzaj tworzywa	Produkcja [%]	Udział w odpadach tworzyw sztucznych [%]
Polietylen	30-34	40-47
Polipropylen	12-15	12-19
Polistyren	8-10	13-17
Politereftalan etylenu	2-5	5-12
Poliuretan	5-7	4-8
Polichlorek winylu	19-22	10-11
Inne termoplasty	7-12	8-9
Pozostałe	7-20	6-11

3. Ogólna charakterystyka MW typu ANFO

Materiały wybuchowe stosowane do celów górniczych powinny cechować się odpowiednimi parametrami energetycznymi oraz użytkowymi aby można było je wykorzystywać do prac strzałowych. Górniczy materiał wybuchowy powinien cechować się [3]:

a) bezpieczeństwem użytkowania w warunkach określonych przez producenta,

b) parametrami użytkowymi warunkującymi efektywność jego działania w aspekcie urabiania górotworu.

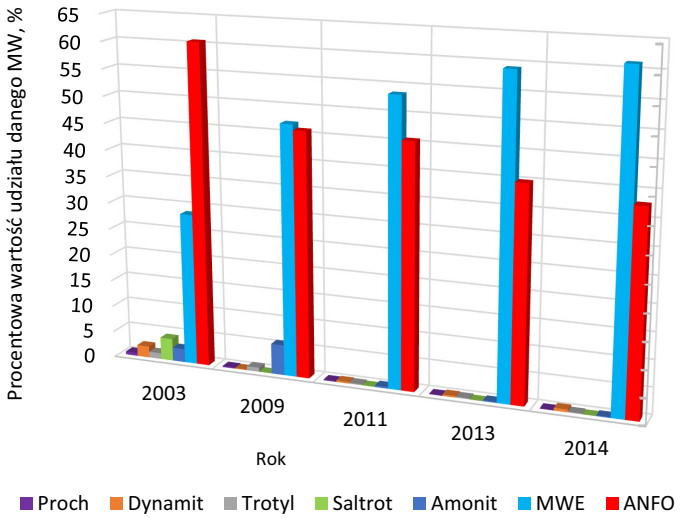
Ponadto ze względów bezpieczeństwa takie MW muszą się charakteryzować:

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

a) dostateczną stałością (fizyczną i chemiczną) w warunkach określonych przez producenta,
b) niską wrażliwością na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie),
c) zdolnością do detonacji od typowych środków inicjujących.

Ze względów ekonomiczno-rynkowych górniczy MW powinien być:
a) tani w produkcji – aby zachować jego konkurencyjność na rynku,
b) produkowany z komponentów, które są powszechnie dostępne – celem zabezpieczenia ciągłości produkcji.

Materiały wybuchowe typu ANFO spełniają wszystkie wyżej wymienione kryteria. Saletrole (ANFO) są mieszaninami saletry amonowej i ciekłych składników palnych głównie oleju napędowego w stosunku najczęściej: 94% saletry amonowej i 6% oleju. Jest to jeden z popularnych materiałów wybuchowych stosowanych w górnictwie będący najprostszą mieszaniną dzięki czemu stosunkowo łatwo go wyprodukować.
Saletra amonowa występuje w górniczych MW w postaci: krystalicznej mielonej, granulowanej mielonej, granulowanej mikroporowatej. Ta ostatnia forma jest typowa dla współczesnych saletroli. Wykorzystuje się także różne oleje: wrzecionowy, maszynowy, opałowy oraz napędowy.
Saletra amonowa będąca głównym składnikiem saletroli (ANFO) cechuje się przy rozkładzie dodatnim bilansem tlenowym wynoszącym około +20%, przez co pełni funkcję utleniacza w mieszaninie gotowego MW, niską temperaturą detonacji około 1500 °C, prędkością detonacji wynoszącą 1500-2300 m/s, bardzo małą wrażliwością, dużą higroskopijnością – brakiem wodoodporności, co jest wadą tego typu MW [4, 5]. Duże znaczenia ma postać chemiczna saletry stosowanej do produkcji saletrolu. Najlepsze właściwości ma saletra granulowana mikroporowata gdyż ze względu na dużą zdolność sorpcyjną formuje stabilny fizycznie układ z olejem, dzięki czemu ANFO uzyskuje optymalne parametry strzałowe. W przypadku innych form saletry obserwuje się proces oddzielania się oleju, który spływa grawitacyjnie w dolne części MW, co może prowadzić do niewypałów lub pogorszenia parametrów strzałowych materiału wybuchowego. Olej stanowi składnik palny mieszaniny zwiększający ciepło właściwe MW: ma ujemny bilans tlenowy około -300% przez co nie może być dodawany w dużych ilościach [3].



Rys. 1. Zestawienie asortymentu zużytych w odkrywkowych zakładach górniczych materiałów wybuchowych w latach 2003, 2009, 2011, 2013 i 2014 [6]

MW typu ANFO mogą być produkowane luzem i sprzedawane w 25 kg i 50 kg workach stosowanych do ręcznego załadunku, najczęściej jednak wytwarzane są przez systemy mieszalniczo-załadowcze na miejscu ich zużycia. Przykładowe systemy to [3, 7]:
a) MLS Mac Kissic produkcji Westspreng GmbH, (Maxam),

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

b) ANFO UM1 produkcji Nitrochemie EPC Groupe (Explominex EPC Groupe),
c) AMIX25 oraz zespół komór ANOL CC 1000 firmy Dynonobel.

Obecnie stosowane konstrukcje systemów produkcyjno-załadowczych mają otwartą konstrukcję dzięki czemu stosunkowo łatwo je rozbudować o dodatkowe komory dzięki, którym możliwa byłaby mechanizacja procesu produkcyjnego zmodernizowanych MW typu ANFO.

Pomimo pewnych wad oraz upowszechniania nowoczesnych emulsyjnych materiałów wybuchowych saletrole zajmują drugą pozycję w strukturze wykorzystania materiałów wybuchowych do celów cywilnych w górnictwie odkrywkowym, co pokazuje rys. 1. Obecnie obserwowany trend pokazuje, że saletrole pomimo, że mogą wydawać się już technologicznie przestarzałe w dalszym ciągu są istotną grupą materiałów wybuchowych, dlatego próby modyfikacji ich składu chemicznego lub uszlachetniania dodatkami wydają się zasadne i perspektywiczne.

4. Opis metodyki obliczeń parametrów energetycznych modyfikowanych MW

Celem wykonanych obliczeń było wyznaczenie wpływu dodatków odpadowych tworzyw sztucznych na parametry energetyczne saletrolu o zmodyfikowanym w ten sposób składzie. Do symulacji wytypowano pięć polimerów: polietylen (PE), poliuretan (PU), polichlorek winylu (PVC), polipropylen (PP), polistyren (PS). Jako kryterium doboru przyjęto ich wysoki udział w strukturze odpadów pochodzących z tworzyw sztucznych. Obliczenia właściwości termodynamicznych materiałów wybuchowych wykonane zostały w programie komputerowym ZMWCyw opracowanym przez Wojskową Akademię Techniczną [8, 9]. Program realizuje obliczenia na podstawie normy [10]. Obliczenia bilansu tlenowego wykonano w oparciu o normę [11]. W tym przypadku zastosowano arkusz kalkulacyjny Excela. Sprawdzano jak zmienia się: energia standardowa, ciśnienie wybuchu, temperatura wybuchu, ciepło wybuchu w stałej objętości, siła wybuchu, objętość gazów w warunkach standardowych oraz bilans tlenowy podczas modyfikacji składu saletrolu dodatkiem danego polimeru. Jako stan wyjściowy do wszystkich obliczeń przyjęto standardowy saletrol o składzie: 94% saletry amonowej i 6% oleju. Wykonano dwa warianty obliczeń. W pierwszym przyjęto stałą zawartość saletry amonowej a dodany polimer zastępował olej. W wariancie drugim ilość składnika palnego pozostawała stała zmniejszała się natomiast zawartość saletry kosztem stosowanego tworzywa sztucznego. Wybrane polimery dodawano w ilościach 0,5-2,0% stosując postęp 0,5%. Zestawienie danych do wszystkich przeprowadzonych symulacji przedstawiają tabele 3 i 4.

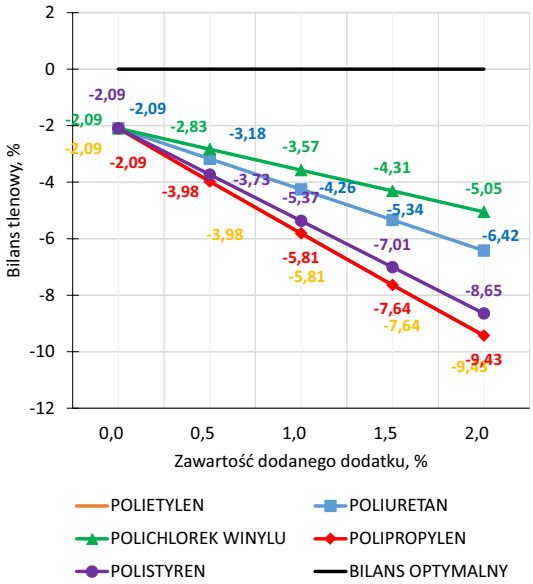
Tab. 3. Skład chemiczny oraz wykaz oznaczeń modyfikowanych mieszanin ANFO zawierających wybrane polimery w ilości od 0,0% do 2,0% przy stałej zawartości saletry amonowej wynoszącej 94%

Nazwa składnika	**Zawartość składnika [%]**				
Saletra amonowa	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0
Olej	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
Polimer	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Zastosowany polimer	**Oznaczenie MW**				
Polietylen	ANFO	ANFO PE0,5/SA	ANFO PE1,0/SA	ANFO PE1,5/SA	ANFO PE2,0/SA
Poliuretan	ANFO	ANFO PU0,5/SA	ANFO PU1,0/SA	ANFO PU1,5/SA	ANFO PU2,0/SA
Polichlorek winylu	ANFO	ANFO PVC0,5/SA	ANFO PVC1,0/SA	ANFO PVC1,5/SA	ANFO PVC2,0/SA
Polipropylen	ANFO	ANFO PP0,5/SA	ANFO PP1,0/SA	ANFO PP1,5/SA	ANFO PP2,0/SA
Polistyren	ANFO	ANFO PS0,5/SA	ANFO PS1,0/SA	ANFO PS1,5/SA	ANFO PS2,0/SA

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Tab. 4. Skład chemiczny oraz wykaz oznaczeń modyfikowanych mieszanin ANFO zawierających wybrane polimery w ilości od 0,0% do 2,0% przy stałej zawartości oleju wynoszącej 6%

Nazwa składnika	**Zawartość składnika [%]**				
Saletra amonowa	94,0	93,5	93,0	92,5	92,0
Olej	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Polimer	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Zastosowany polimer	**Oznaczenie MW**				
Polietylen	ANFO	ANFO PE0,5/OL	ANFO PE1,0/OL	ANFO PE1,5/OL	ANFO PE2,0/OL
Poliuretan	ANFO	ANFO PU0,5/OL	ANFO PU1,0/OL	ANFO PU1,5/OL	ANFO PU2,0/OL
Polichlorek winylu	ANFO	ANFO PVC0,5/OL	ANFO PVC1,0/OL	ANFO PVC1,5/OL	ANFO PVC2,0/OL
Polipropylen	ANFO	ANFO PP0,5/OL	ANFO PP1,0/OL	ANFO PP1,5/OL	ANFO PP2,0/OL
Polistyren	ANFO	ANFO PS0,5/OL	ANFO PS1,0/OL	ANFO PS1,5/OL	ANFO PS2,0/OL



Rys. 2. Wykres zmian bilansu tlenowego dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów w wariancie stałej zawartości oleju i zmniejszającej się ilości saletry amonowej

Wzory sumaryczne oraz energię tworzenia saletry amonowej i oleju przyjęto z tabeli znajdującej się w normie – dane te znajdują się w bazie programu ZMWCyw [10]. W przypadku polimerów dane pozyskane zostały z tabel termochemicznych prezentowanych na stronie Internetowej Purdue University w West Lafayette w stanie Indiana (USA) [12]. Dla obliczeń wykonywanych na podstawie normy BN-80/6091-42 potrzebną liczbę gramoatomów poszczególnych pierwiastków przypadających na 1 kg MW przeliczono ze wzoru strukturalnego danego polimeru, wartości dla saletry i oleju odczytano z odpowiedniej tabeli znajdującej się w normie [11].
Do przeprowadzenia obliczeń przyjęto pewne uproszczenie stosując stałą gęstość dla wszystkich MW wynoszącą 0,82 g/cm^3 przyjętą według karty charakterystyki przykładowego MW typu ANFO [5]. Ponieważ polimery zastępujące olej mają podobną gęstość co zastępowany składnik zmiany gęstości finalnych MW są

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

nieznaczne (rzędu tysięcznych części). Dlatego przyjęte uproszczenie nie wpływa w znaczący sposób na wynik przeprowadzonych obliczeń.

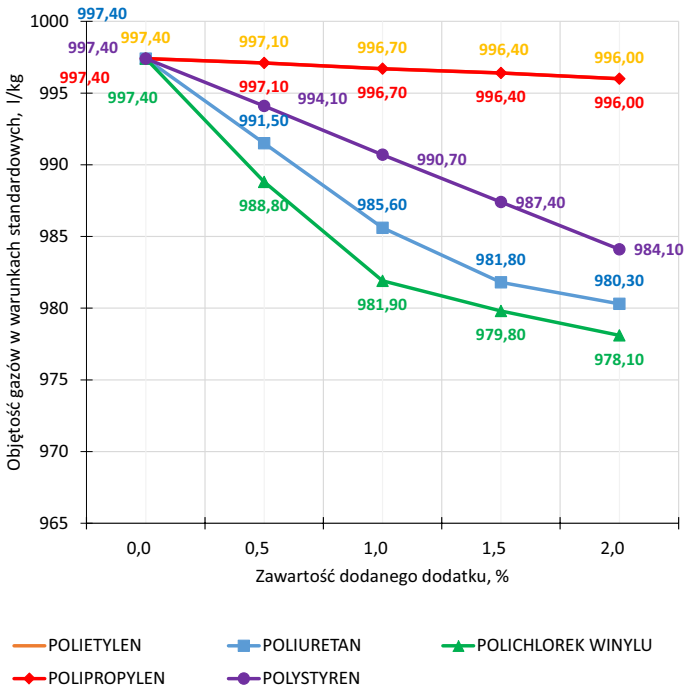
Obliczenia wykonane w wariancie stałej zawartości składnika palnego oraz malejącej ilości saletry amonowej kosztem dodatku danego polimeru wykazały bardzo niskie wartości bilansu tlenowego obniżającego się wraz z ilością dodanego tworzywa sztucznego. W przypadku każdego polimeru następuje liniowy spadek wartości bilansu tlenowego (rys. 2) dla:

a) polichlorku winylu do wartości -5,05 (ANFO PVC2,0/OL),
b) poliuretanu do wartości -6,42 (ANFO PU2,0/OL),
c) polistyrenu do wartości -8,65 (ANFO PS2,0/OL),
d) polipropylenu i polietylenu do wartości: -9,43 (ANFO PE2,0/OL oraz ANFO PP2,0/OL).

Takie ujemne wartości bilansu tlenowego wykluczają użycie takich materiałów do celów cywilnych w górnictwie dlatego w dalszej części artykułu opisane zostaną wyniki obliczeń parametrów termodynamicznych realizowanych w wariancie stałej zawartości saletry amonowej i zmniejszającej się ilości oleju kosztem dodatku wybranego polimeru.

5. Interpretacja wyników obliczeń parametrów termodynamicznych wykonanych w programie ZMWCyw (PN-EN 13631-15 2007) oraz na podstawie normy BN-80 6091-42 dla wybranych polimerów

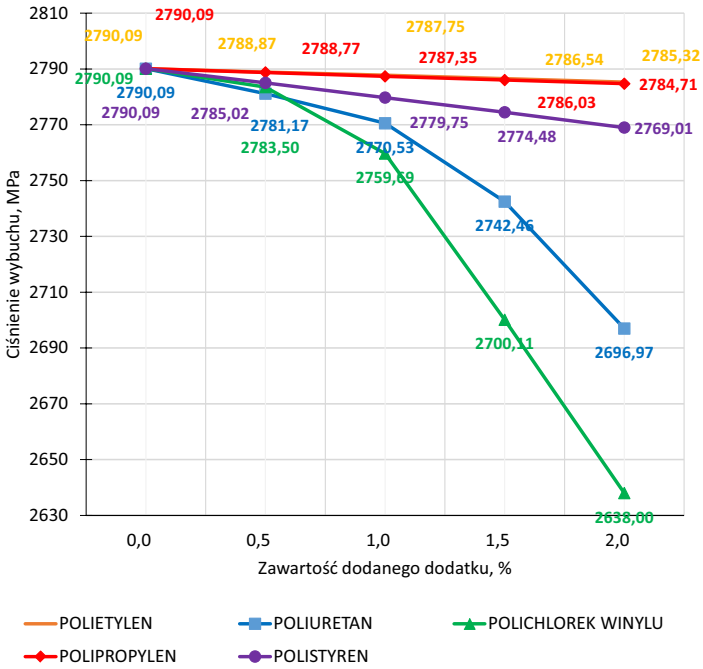
Objętość produktów gazowych definiowana jest jako objętość zajmowana przez gazowe produkty detonacji, wyliczona z chemicznej równowagi składu dla wybuchu w stałej objętości, w określonych warunkach ciśnienia i temperatury [10, 11]. Objętość produktów gazowych jest jednym z parametrów warunkujących zdolność do wykonania pracy mechanicznej MW. Większa ilość gazu wytworzona przez MW oznacza wyższe ciśnienie początkowe wywierane na otaczający ośrodek a tym samym jego lepsze parametry energetyczne.



Rys. 3. Wykres zmian objętości produktów gazowych dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

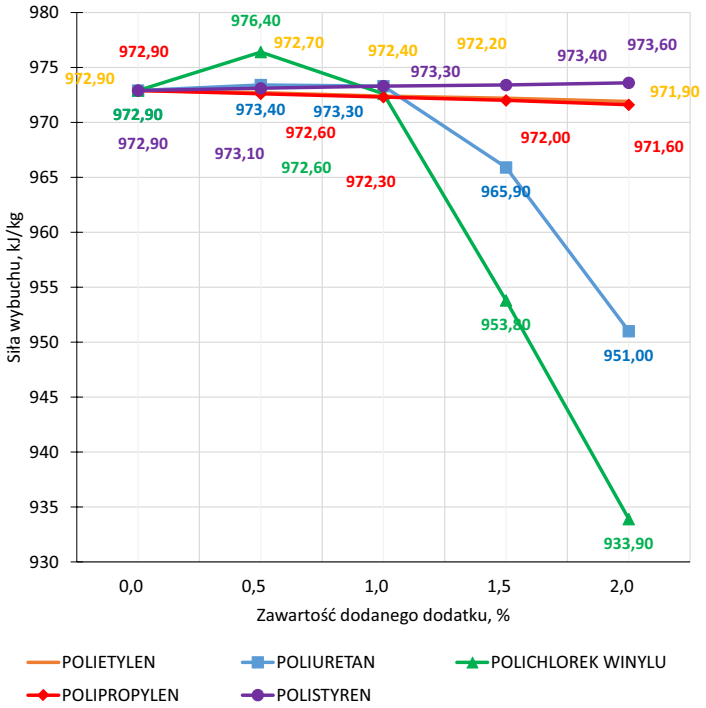
W przypadku zastosowania dodatku wszystkich analizowanych polimerów obserwowany jest spadek wartości tego parametru wraz ze wzrostem ilości danego dodatku w porównaniu do wyjściowego ANFO (rys. 3). W przypadku polistyrenu spadek ma charakter liniowy. Dla polichlorku winylu ilość gazów wytwarzanych z 1 kg MW zmniejsza się liniowo aż do zawartości 2,0% tego składnika w mieszaninie uzyskując wartość 978,1 l/kg (ANFO PVC2,0/SA). Podobnie dla poliuretanu występuje spadek objętości gazów gdy zawartość polimeru rośnie osiągając wartość minimalną przy 2,0% zawartości tworzywa wynoszącą 980,30 l/kg (ANFO PU2,0/SA). W przypadku dodatku polietylenu i polipropylenu w przedziale (0,0 ÷ 2,0)% ilość gazów powstający w wyniku reakcji rozpadu utrzymuje się na stałym poziomie niezależnie od zawartości tych składników.
Ciśnienie wybuchu powiązane jest z objętością produktów gazowych reakcji MW, wyższe ciśnienie wywierane na otaczający ośrodek skalny przekłada się bezpośrednio na wyższą zdolność do jego urabiania. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wykres zmian ciśnienia wybuchu dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów

Dodanie polichlorku winylu prowadzi do znacznego spadku ciśnienia wybuchu. Wartość uzyskana przy zawartości 2,0% PVC równa 2638,0 MPa (ANFO PVC2,0/SA) jest znacząco niższa w porównaniu do wartości wyjściowej. Podobny spadek obserwowany jest podczas próby modyfikacji składu ANFO poliuretanem. Minimalna wartość ciśnienia wybuchu 2696,7 MPa uzyskiwana jest przy 2,0% zawartości tworzywa sztucznego (ANFO PU2,0/SA). Dodanie polistyrenu powoduje linowy spadek ciśnienia wybuchu do wartości 2769,01 MPa dla ANFO PS2,0/SA. Dla MW o składzie modyfikowanym polietylenem lub polipropylenem w przedziale (0,0 ÷ 2,0)% ciśnienie wybuchu niezależnie od zawartości tych składników charakteryzuje się podobną wartością do ANFO niemodyfikowanego.
Siłę wybuchu należy rozumieć jako ilość energii wytwarzanej w wyniku przemiany wybuchowej 1 kg MW. Im wartość jej jest wyższa tym większa jest potencjalna zdolność do wykonania pracy przez MW. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 5.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland



Rys. 5. Wykres zmian siły wybuchu dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów

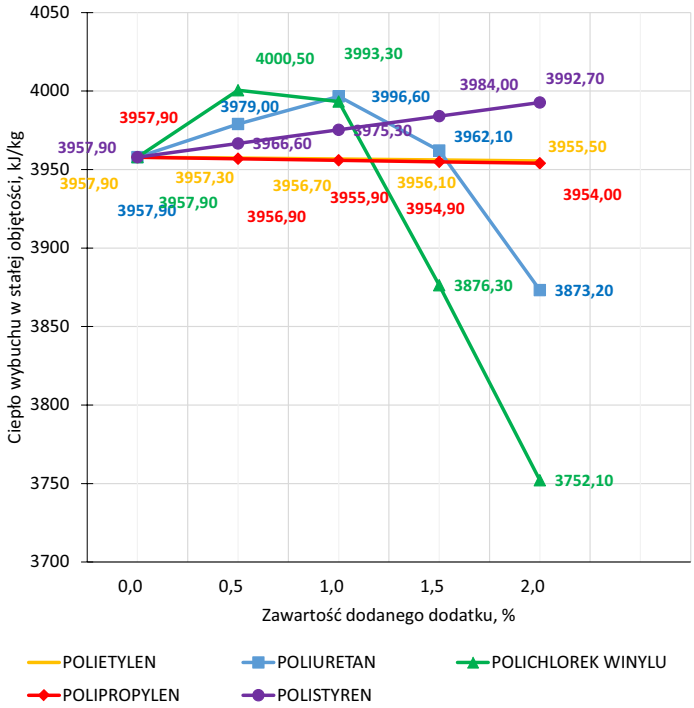
W przypadku modyfikacji składu MW polistyrenem obserwowany jest niewielki liniowy wzrost siły wybuchu osiągający wartość maksymalną wynoszącą 973,6 kJ/kg, gdy składnik ten zastępuje 2% oleju napędowego (ANFO PS2,0/SA). Podobnie niewielki wzrost siły wybuchu w stosunku do wartości wyjściowej do wartości 973,4 kJ/kg obserwowany jest w przypadku poliuretanu, przy zawartości 0,5% tego tworzywa sztucznego (ANFO PU0,5/SA). Jednakże, gdy zawartość składnika stanowi (1,5 ÷ 2,0)% mieszaniny następuje duży spadek siły wybuchu do wartości 951,0 kJ/kg (ANFO PU2,0/SA). Zastępując olej polichlorkiem winylu przy zawartości 0,5% polimeru siła wybuchu początkowo rośnie osiągając wartość maksymalną wynoszącą 976,4 kJ/kg (ANFO PCV0,5/SA). Zwiększanie zawartości PCV powyżej tej wartości prowadzi do spadku siły wybuchu aż do wartości 933,9 kJ/kg przy zawartości 2,0% PCV(ANFO PVC2,0/SA).W przypadku zastępowania oleju polietylenem lub polipropylenem w przedziale (0,5 ÷ 2,0)% siła wybuchu stabilizuje się na stałym poziomie niezależnie od zawartości domieszek tych tworzyw sztucznych.

Ciepło wybuchu to energia uwolniona podczas reakcji chemicznej materiału wybuchowego, gdy skład produktów reakcji jest taki sam jak dla wybuchu w stałej objętości [10]. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 6.

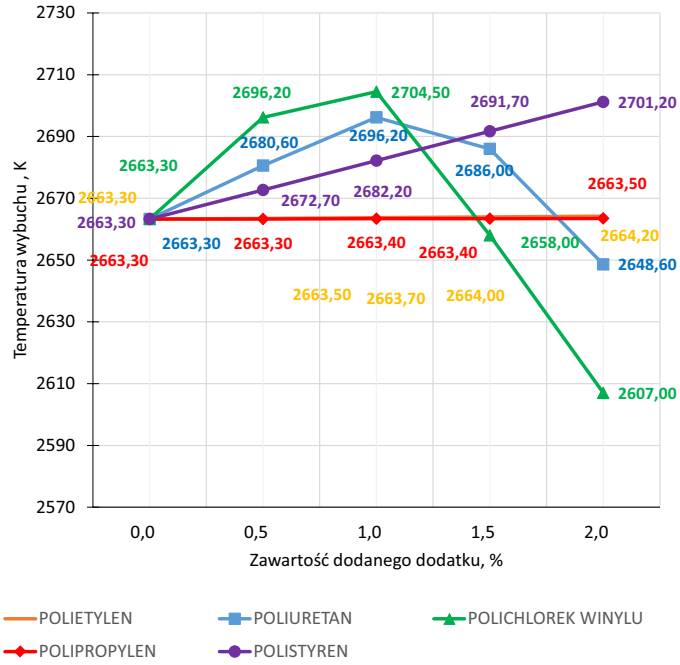
W przypadku dodatku polistyrenu ciepło właściwe wybuchu rośnie liniowo osiągając wartość maksymalną 3992,7 kJ/kg (ANFO PS2,0/SA) przy zawartości 2,0% tego modyfikatora. Dodatek 0,5% polichlorku winylu powoduje wzrost ciepła wybuchu do wartości 4000,5 kJ/kg (ANFO PVC0,5/SA), jednak zwiększenie ilości PVC powyżej 1,5% w kompozycji MW powoduje znaczny spadek parametru do wartości 3752,1 kJ/kg (ANFO PVC2,0SA). W przypadku dodatku poliuretanu najwyższa wartość ciepła wybuchu obserwowana jest przy 1,0% zawartości tego polimeru i wynosi 3996,6 kJ/kg (ANFO PU1,0/SA). Dalsze wzbogacanie składu MW poliuretanem prowadzi do obniżenia ciepła wybuchu. Dla MW o składzie modyfikowanym polietylenem lub polipropylenem w przedziale (0,5 ÷ 2,0)% ciepło wybuchu utrzymuje się na stałym poziomie niezależnie od zawartości tych składników w mieszaninie.

Temperatura wybuchu jest parametrem powiązanym z ciepłem wybuchu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 7.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland



Rys. 6. Wykres zmian ciepła wybuchu dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów

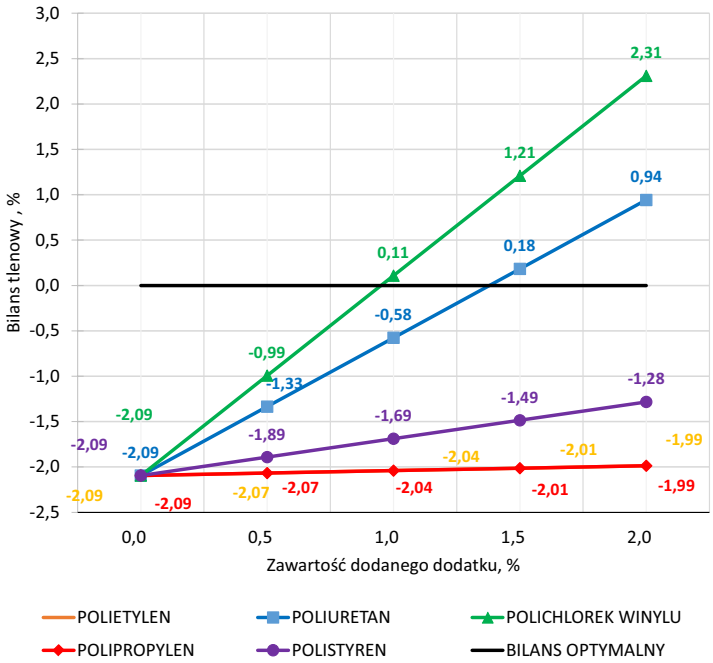


Rys. 7. Wykres zmian temperatury wybuchu dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

W przypadku dodatku polistyrenu obserwowany jest liniowy wzrost temperatury wybuchu do wartości 2701,2 K przy zawartości 2,0% polimeru (ANFO PS2,0/SA). Dodatek 1,0% poliuretanu powoduje wzrost temperatury wybuchu do wartości maksymalnej wynoszącej 2696,2 K (ANFO PU1,0/SA), a następnie spadek do wartości 2648,6 K przy 2,0% zawartości poliuretanu (ANFO PU2,0/SA). Najwyższą wartość temperatury wybuchu można zaobserwować dla MW modyfikowanego 1,0% zawartością PCV i wynosi ona 2704,5 K (ANFO PVC1,0/SA); dodając PVC powyżej 1% uzyskuje się obniżenie temperatury wybuchu do wartości 2607,0 K (ANFO PVC2,0/SA). Dla MW o składzie modyfikowanym polietylenem lub polipropylenem w przedziale od 0,0% do 2,0%, temperatura wybuchu utrzymuje się na stałym poziomie niezależnie od zawartości tych składników.

Reakcje zachodzące w materiałach wybuchowych szybko działających polegają na rozpadzie struktury cząsteczkowej z utworzeniem nowych powstałych atomów i cząsteczek. Bilans tlenowy definiowany jest jako ilość tlenu dostępnego w materiale wybuchowym potrzebnego do związania węgla do CO_2 i wodoru do H_2O. Nadmiar lub niedobór tlenu nazywa się bilansem tlenowym reakcji chemicznej. Materiał wybuchowy ma dodatni bilans tlenowy, gdy ilość znajdującego się tlenu w jego strukturze jest większa niż to jest wymagane do całkowitego związania węgla w CO_2 i wodoru w H_2O. Ta nadmiarowa ilość tlenu wchodzi w reakcje chemiczne z azotem dając trujące tlenki azotu, co jest bardzo niepożądane. Reakcje wybuchowe materiału o ujemnym bilansie tlenowy prowadzą do powstawania produktów stałych i/lub trującego związku – czadu (CO). Tlen całkowicie wiąże wodór do wody, ale jest go za mało, aby związać cały węgiel do postaci CO_2, dlatego oprócz CO_2 powstaje CO, a nawet węgiel pierwiastkowy. Większość górniczych MW cechuje się zerowym lub lekko ujemnym balansem tlenowym. Optymalna wartość tego parametru wynosi „0”, gdyż podczas przemiany wybuchowej nie wydzielają się substancje trujące, a także energia detonacji jest największa. Wyniki obliczeń bilansu tlenowego przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Wykres zmian bilansu tlenowego dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów w wariancie stałej zawartości saletry amonowej i zmniejszającej się ilości oleju

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Wyjściowy bilans tlenowy dla standardowego ANFO zamodelowanego w programie komputerowym ZMCyw wynosi -2,09%. W przypadku dodania polistyrenu zauważalny jest linowy wzrost bilansu tlenowego do wartości -1,28% przy 2,0% zawartości polimeru (ANFO PS2,0/SA). Wzbogacenie składu ANFO polichlorkiem winylu powoduje liniowy wzrost wartości bilansu tlenowego do wartości 2,31% (ANFO PVC2,0/SA). Optymalna wartość zerowego bilansu tlenowego odczytana z zależności liniowej zostałaby osiągnięta gdy zawartość polichlorku winylu wynosi około 0,90%. Bardzo zbliżoną wartość 0,11% osiągnięto przy 1,0% zawartości PCV (ANFO PVC1,0/SA). Zastępowanie oleju poliuretanem prowadzi do linowego wzrostu bilansu tlenowego. Wartość optymalna bilansu tlenowego odczytana z korelacji osiągana jest przy zawartości około 1,35% tego dodatku. Dla badanych mieszanin najlepszą wartość bilansu otrzymano przy 1,5% dodatku poliuretanu (ANFO PU1,5/SA) i wynosi ona +0,18.W przypadku dodatku polipropylenu i polietylenu w ilościach (0,5 ÷ 2,0)% bilans tlenowy nowo otrzymanych mieszanin utrzymuje się na stałym poziomie. Należy zwrócić uwagę, że wartości bilansu tlenowego uzyskane dla wszystkich mieszanin są akceptowalne z punktu widzenia zasad tworzenia nowych MW.

Zestawienie zmian poszczególnych parametrów z zaznaczeniem wartości optymalnych przedstawia tabela 5.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Tab. 5. Dynamika zmian parametrów energetycznych modyfikowanych MW typu ANFO przy zawartości wybranych polimerów w przedziale (0,0 ÷ 2,0)%

Nazwa polimeru	Parametr	Tendencja zmian wartości parametru/ Zawartość polimeru [%]				
		0,0%	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%
Polietylen (PE)	Objętość gazów w warunkach standardowych [l/kg]	W (972,9)	0	0	0	0
	Ciśnienie wybuchu [MPa]	W (2790,0)	0	0	0	0
	Siła wybuchu [kJ/kg]	W (972,9)	0	0	0	0
	Ciepło wybuchu w stałej objętości [kJ/kg]	W (3957,9)	0	0	0	0
	Temperatura wybuchu [K]	W (2663,3)	0	0	0	0
	Bilans tlenowy [%]	W (-2,09)	0	0	0	0
Poliuretan (PU)	Objętość gazów w warunkach standardowych [l/kg]	W (972,9)	(-)	(-)	(-)	(-)
	Ciśnienie wybuchu [MPa]	W (2790,0)	(-)	(-)	(-)	(-)
	Siła wybuchu [kJ/kg]	W (972,9)	(+)(973,4)	(-)	(-)	(-)
	Ciepło wybuchu w stałej objętości [kJ/kg]	W (3957,9)	(+)	(+)(3996,0)	(-)	(-)
	Temperatura wybuchu [K]	W (2663,3)	(+)	(+)(2696,2)	(-)	(-)
	Bilans tlenowy [%]	W (-2,09)	(+)	(+)	(+)(0,18)	(+)
Polichlorek winylu (PVC)	Objętość gazów w warunkach standardowych [l/kg]	W (972,9)	(-)	(-)	(-)	(-)
	Ciśnienie wybuchu [MPa]	W (2790,0)	(-)	(-)	(-)	(-)
	Siła wybuchu [kJ/kg]	W (972,9)	(+)(976,40)	0	(-)	(-)
	Ciepło wybuchu w stałej objętości [kJ/kg]	W (3957,9)	(+)(4000,5)	(-)	(-)	(-)
	Temperatura wybuchu [K]	W (2663,3)	(+)	(+)(2704,5)	(-)	(-)
	Bilans tlenowy [%]	W (-2,09)	(+)	(+)(0,11)	(+)	(+)
Polipropylen (PP)	Objętość gazów w warunkach standardowych [l/kg]	W (972,9)	0	0	0	0
	Ciśnienie wybuchu [MPa]	W (2790,0)	0	0	0	0
	Siła wybuchu [kJ/kg]	W (972,9)	0	0	0	0
	Ciepło wybuchu w stałej objętości [kJ/kg]	W (3957,9)	0	0	0	0
	Temperatura wybuchu [K]	W (2663,3)	0	0	0	0
	Bilans tlenowy [%]	W (-2,09)	0	0	0	0
Polistyren (PS)	Objętość gazów w warunkach standardowych [l/kg]	W (972,9)	(-)	(-)	(-)	(-)
	Ciśnienie wybuchu [MPa]	W (2790,0)	(-)	(-)	(-)	(-)
	Siła wybuchu [kJ/kg]	W (972,9)	(+)	(+)	(+)	(+)(973,6) (973,60)
	Ciepło wybuchu w stałej objętości [kJ/kg]	W (3957,9)	(+)	(+)	(+)	(+)(3992,7)
	Temperatura wybuchu [K]	W (2663,3)	(+)	(+)	(+)	(+)(2701,2)
	Bilans tlenowy [%]	W (-2,09)	(+)	(+)	(+)	(+)(-1.28)

LEGENDA

(+) - Wzrost wartości parametru

0 - Brak istotnych zmian wartości parametru

(-) - Spadek wartości parametru

W**(972,9)** - Wartość wyjściowa („zwykły" ANFO)

(967,4) - Wartość optymalna danego parametru

6. Wnioski i podsumowanie

Modyfikacja składu saletroli poprzez zastępowanie jego składników wybranymi polimerami powoduje zmianę parametrów termodynamicznych materiału wybuchowego. Przeprowadzone obliczenia i symulacje pokazują, że

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

aby zachować optymalny bilans tlenowy modyfikacja składu saletroli powinna odbywać się poprzez zastępowanie oleju wybranym tworzywem sztucznym. Ponieważ oleje mają bilans tlenowy około -300% a saletra amonowa około +20% potrzeba znacznie większych ilości utleniacza by równoważyć wpływ niewielkiej ilości oleju na całkowity bilans tlenowy finalnego MW. Tym samym wszystkie obliczenia polegające na zastępowaniu części saletry dowolnym polimerem powodowały znaczny spadek bilansu tlenowego gotowego MW.

Analizując wyniki wszystkich obliczonych parametrów przy dodatku polietylenu lub polipropylenu widać, że ich udział w strukturze MW w zakresie (0,5 ÷ 2,0)% nie spowodował istotnej zmiany parametrów energetycznych nowopowstałych środków strzałowych. Jest to spowodowane podobnymi właściwościami oleju i zastępujących ich polimerów. Energia tworzenia oleju znajdującego się w bazie programu ZMWCyw wynosi -1828 kJ/kg jest zbliżona do polietylenu -1896,62 kJ/kg oraz polipropylenu -1971,9 kJ/kg. Gęstość oleju wynosi w przybliżeniu 0,84 g/cm^3 natomiast polimery mają gęstość wynoszącą około 0,90 g/cm^3. Olej posiada także podobną proporcję stosunku cząsteczek węgla do wodoru wynikającą ze wzoru stechiometrycznego, która wynosi 0,471 a w przypadku polietylenu i polipropylenu 0,500. Można na tej podstawie wnioskować, że wzbogacanie ANFO tymi polimerami jest bezzasadne. Jednak biorąc pod uwagę ochronę środowiska tworzenie saletroli na bazie polietylenu lub polipropylenu może być skutecznym sposobem na utylizację części tych związków.

W przypadku ANFO modyfikowanych polichlorkiem winylu jako dodatek w ilościach (0,5 ÷ 2,0)% masowych najwyższe wartości ciepła wybuchu (4000,50 kJ/kg) oraz siły wybuchu (967,40 kJ/kg) uzyskano przy 0,5% zawartości tworzywa (ANFO PVC0,5/SA). Optymalną temperaturę wybuchu (2704,50 K) odnotowano przy 1,0% dodatku PVC (ANFO PVC1,0/SA). Zerowy bilans tlenowy uzyskuje się przy zawartości około 0,9% polimeru a przy wartości 1,0% wynosi on +0,11% (ANFO PVC1,0/SA). Na tej podstawie można wnioskować, że ANFO zmodyfikowany domieszką (0,5 ÷ 1,0)% PCV będzie wykazywał lepsze parametry energetyczne niż „zwykły" saletrol. Niestety biorąc pod uwagę strukturę produktów gazowych powstałych w wyniku detonacji MW z dodatkiem polichlorku winylu bardzo niekorzystne jest tworzenie się chlorowodoru na skutek łączenie chloru występującego w składzie PVC z wodorem. Część chloru pozostaje też w postaci gazowej. Taki niekorzystny skład produktów gazowych wyklucza zastosowanie PVC jako modyfikatora właściwości ANFO.

Zastosowanie poliuretanu jako składnika ANFO w ilości 0,5% powoduje wzrost siły wybuchu do wartości 973,40 kJ/kg (ANFO PU0,5/SA). Temperatura wybuchu oraz ciepło wybuchu osiągają wartości maksymalne wynoszące odpowiednio: 2696,20 K oraz 3996,00 kJ/kg przy 1% zawartości polimeru (ANFO PU1,0/SA). Bilans tlenowy przy 1,5% zawartości poliuretanu wynosi +0,18% natomiast optymalna zawartość polimeru potrzebna do uzyskania zerowego bilansu szacowana jest na 1,35%. Tym samym można wnioskować, że zastosowanie poliuretanu w ilościach (1,0 ÷ 1,5)% poprawi parametry energetyczne MW.

Stosując 2,0% dodatek polistyrenu parametry: siły wybuchu, ciepła wybuchu, temperatury wybuchu osiągają wartości najwyższe wynoszące odpowiednio: 973,60 kJ/kg, 3992,70 kJ/kg oraz 2659,8 K, (ANFO PS2,0/SA). Bilans tlenowy ANFO wzbogaconego 2,0% polistyrenem będzie miał wartość -1,28%, która nie jest optymalna jednak jest akceptowalna gdyż obecnie stosowane są MW o niższych od tej wartości bilansach tlenowych. Ponieważ olej z technologicznego punktu wytwarzania ANFO oraz konsystencji jest składnikiem niezbędnym w procesie przekazywania ciepła poprzez nasycenia granulek saletry amonowej nie powinno się obniżać jego zawartości poniżej progu 4%.

Wykonane obliczenia i symulacje mają charakter jedynie teoretyczny. Parametry energetyczne wytypowanych w ten sposób zmodyfikowanych ANFO powinny zostać sprawdzone w badaniach *in situ*. Należy także określić jak zmienią się parametry użytkowe (m.in. wrażliwość na tarcie, wrażliwość na uderzenie, mrozoodporność) tych materiałów wybuchowych.

Literatura

[1] Biegańska J., Olek J., Brodowiak J. 2004. *Możliwość wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych jako źródła energii*. W: Termiczne unieszkodliwianie odpadów. Procesy termiczne w gospodarce odpadami w regionach przyrodniczo-cennych. (Wandrasz W. Janusz, red.) Poznań : Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

[2] Szlezyngier W., Brzozowski Z. 2012. *Tworzywa sztuczne, tworzywa ogólnego zastosowania. Tom I.* Rzeszów : Wydawnictwa Oświatowe FOSZE.
[3] Morawa R., Onderka Z. 2013. *Górnicze środki strzałowe i sprzęt strzałowy*. Kraków : Art-Tekst Agencja Wydawnicza, Mariusz Sierpień.
[4] Sitkiewicz-Wołodko R., Maranda A. 2016. Analiza wybranych parametrów saletroli i emulsyjnych materiałów wybuchowych. *Chemik* 70 (1): 3-18.
[5] Strona Internetowa firmy Orica, informacje na temat MW typu ANFO: ExanBulk. http://www.oricaminingservices.com/au/en/product/products_and_services/bulk_systems/page_bulk_systems/anfo/37 [strona dostępna 5.09.2017].
[6] Rawicki Z., Krzelowski J., Maj A., *Bezpieczeństwo robót strzałowych w odkrywkowych zakładach górniczych.* Materiały konferencyjne Technika Strzelnicza w Górnictwie i Budownictwie, Ustroń 7-9.10.2015.
[7] Maranda A., Gołąbek B., Kasperski J. 2008. *Materiały wybuchowe emulsyjne*. Warszawa : Wydawnictwo WNT.
[8] Grys S., Trzciński W. A. 2010. ZMWCyw – Program do obliczeń właściwości termodynamicznych materiałów wybuchowych do użytku cywilnego, Norma PN-EN 13631-15. Instrukcja WAT Warszawa.
[9] Grys S., Trzciński A.W. 2001 Obliczanie właściwości termodynamicznych materiałów wybuchowych. Przegląd górniczy 66 (11): 118-125.
[10] PN-EN 13631-15:2007P. *Materiały wybuchowe kruszące - Część 15: Obliczanie właściwości termodynamicznych.*
[11] BN-80/6091-42. *Górnicze materiały wybuchowe. Obliczanie parametrów użytkowych.*
[12] Purdue University (West Lafayette, Indiana, USA), tabele termochemiczne. https://engineering.purdue.edu/~propulsi/propulsion/comb/propellants.html [strona dostępna 5.09.2017].

Received: September 6, 2017
Revised: December 22, 2017
Published: December 22, 2017

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland