

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, 2018, 10, 5 – 12; DOI: 10.22211/matwys/0164
ISSN 2083-0165

Copyright 2018 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Article is available under the Creative Commons Attribution-Noncommercial-NoDerivs 3.0 license CC BY-NC-ND 3.0.

Praca doświadczalna / Research paper

Wpływ dodatku tworzyw sztucznych na skład produktów gazowych powstałych po detonacji materiału wybuchowego typu ANFO

Influence of the addition of plastics on the content of post-detonation gaseous products of ANFO explosive

Jolanta Biegańska^{01,*}), Krzysztof Barański^{02,**}), Ganbold Tumen-Ulzii^{***})

Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, PL
O - <https://orcid.org/>: 1) 0000-0003-2356-3247; 2) 0000-0001-7238-3934

E-mails: *) biega@agh.edu.pl; **) baranski@agh.edu.pl; ***) bold_4277@yahoo.com

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki analizy termodynamicznej saletroli modyfikowanych dodatkiem tworzyw sztucznych. Analiza wykonana została w oparciu o program komputerowy ZMWCyw. Zaprezentowano zmiany składu powstałych produktów gazowych w zależności od procentowego dodatku wybranego polimeru. Dokonano analizy ilościowej oraz jakościowej pierwotnych gazów postrzałowych powstałych w wyniku detonacji zmodyfikowanych kompozycji ANFO.

Abstract: The results of the analysis of thermodynamic ANFO explosive material modified with the addition of plastics, is presented. The analysis was made in the ZMWCyw computer program. Changes in the content of the resulting gaseous products depending on the percentage of the selected polymer are presented. Quantitative and qualitative analysis of primary gaseous products resulting from the detonation of modified ANFO compositions was performed.

Słowa kluczowe: ANFO, tworzywa sztuczne, obliczenia termodynamiczne

Keywords: ANFO, plastics, thermodynamic calculations

Symbole i skróty

ANFO	– saletrol (ang. <i>Ammonium Nitrate Fuel Oil</i>)
MW	– materiał wybuchowy
PE	– polietylen
PP	– polipropylen
PS	– polistyren
PU	– poliuretan
PVC	– polichlorek winylu
SA	– azotan(V) amonu (saletra amonowa)

1. Wprowadzenie

W artykule przedstawiono wyniki obliczeń termodynamicznych modyfikacji materiałów wybuchowych (MW) typu ANFO wybranymi tworzywami sztucznymi: polietylenem (PE), polipropylenem (PP), poliuretanem (PU),

polichlorkiem winylu (PVC), polistyrenem (PS). W literaturze krajowej można znaleźć wiele publikacji dotyczących badania parametrów użytkowych saletroli oraz wpływu różnych dodatków na jego właściwości użytkowe, m.in. [1-3]. Obliczenia wykonano w programie komputerowym ZMWCyw [4]. Program ten pozwala obliczyć najważniejsze parametry termodynamiczne materiałów wybuchowych takie jak: energia standardowa, ciśnienie wybuchu, temperatura wybuchu, ciepło wybuchu w stałej objętości, siła wybuchu, objętość gazów w warunkach standardowych. Ponadto oszacowano bilans tlenowy poszczególnych mieszanek wybuchowych posługując się arkuszem kalkulacyjnym Microsoft Office Excel wykorzystując w tym celu algorytm opisany w normie BN-80/6091-42 [5]. Obliczenia wykonywane były w wariancie zastępowania oleju wybranym polimerem w przedziale 0-2% ze stałym krokiem zmiany pojedynczej iteracji wynoszącym 0,5%. Parametry te zostały obliczone i przedstawione w artykule [6].

Jedną z ważnych funkcji programu ZMWCyw jest określenie przybliżonego składu produktów gazowych powstałych w wyniku detonacji. Program dostarcza tym samym istotnych informacji na temat składu jakościowego i ilościowego powstających produktów wybuchu. Poza ilością tworzących się gazów ważny jest również ich skład chemiczny oraz ewentualna ilość i rodzaj produktów w stanie ciekłym lub stałym. Na etapie projektowania nowego materiału wybuchowego lub modyfikacji właściwości już istniejącego MW ważne jest sprawdzenie, nie tylko jego potencjalnych parametrów energetycznych oraz użytkowych, ale również przewidywanego składu pierwotnych produktów wybuchu w celu określenia ich szkodliwości dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Dla wyników obliczeń termodynamicznych zaprezentowanych w pracy [6] dokonano analizy ilościowej i jakościowej struktury gazów postrzałowych tworzących się w wyniku detonacji MW typu ANFO zawierających domieszki polimerów w różnych proporcjach.

2. Metodyka wykonania obliczeń

Zawartości produktów gazowych dla poszczególnych symulacji wykonanych dla każdego polimeru pokazano na wykresach graficznych. W interpretacji wyników posłużono się nazewnictwem wprowadzonym w artykule [6]. Wykaz przyjętych oznaczeń przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Skład chemiczny modyfikowanych mieszanin ANFO zawierających wybrane polimery w ilości od 0,0% do 2,0% przy stałej zawartości saletry amonowej wynoszącej 94% [6]

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 (PE)	ANFO	ANFO PE0,5/SA	ANFO PE1,0/SA	ANFO PE1,5/SA	ANFO PE2,0/SA
Polipropylen (PP)	ANFO	ANFO PP0,5/SA	ANFO PP1,0/SA	ANFO PP1,5/SA	ANFO PP2,0/SA
Poliuretan (PU)	ANFO	ANFO PU0,5/SA	ANFO PU1,0/SA	ANFO PU1,5/SA	ANFO PU2,0/SA
Polichlorek winylu (PVC)	ANFO	ANFO PVC0,5/SA	ANFO PVC1,0/SA	ANFO PVC1,5/SA	ANFO PVC2,0/SA
Polistyren (PS)	ANFO	ANFO PS0,5/SA	ANFO PS1,0/SA	ANFO PS1,5/SA	ANFO PS2,0/SA

Dane termodynamiczne przyjętych do obliczeń, pozyskane zostały z tabel termochemicznych prezentowanych na stronie internetowej amerykańskiego uniwersytetu: Purdue University w West Lafayette (USA, stan Indiana) [7]. Zestawienie przyjętych do obliczeń wartości zaprezentowano w tabeli 2.

Wykorzystano również dane termodynamiczne podstawowych składników bazowego ANFO znajdujących się w bazie programu ZMWCyw oraz normie PN-EN 13631-15 2007 [8].

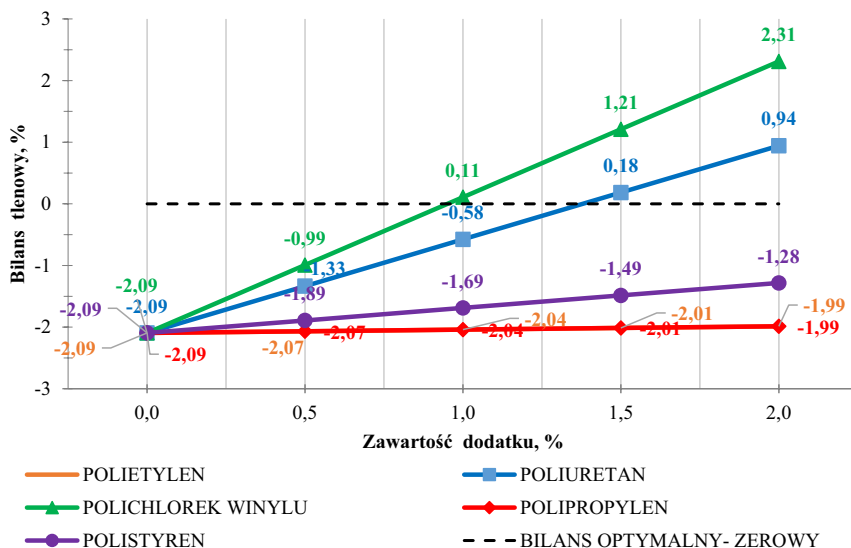
Tab. 2. Zestawienie wartości energii wewnętrznej, gęstości, bilansu tlenowego oraz wzorów chemicznych polimerów wprowadzonych do bazy programu ZMWCyw (Opracowanie własne na podstawie [6])

Nazwa polimeru	Wzór chemiczny monomeru	Wzór chemiczny do programu ZMWCyw*	Standardowa energia wewnętrzna [cal/g]	Standardowa energia wewnętrzna [kJ/kg]	Gęstość [g/cm ³]	Bilans tlenowy [%]
Polietylen (PE)	CH ₂ -CH ₂	C,2,H,4	-453,00	-1896,62	0,90	-342,86
Poliuretan (PU)	[O-CO-NH]	C,536,H,987, N,12,O,140	-910,00	-3809,98	1,05	-196,41
Polichlorek winylu (PCV)	[CH ₂ CHCl]	C,2,H,3,Cl,1	315,75	1322,00	1,00	-128,00
Polipropylen (PP)	[CH ₂ CH(CH ₃)]	C,3,H,6	-471,00	-1971,98	0,90	-342,86
Polistyren (PS)	[CH ₂ CH(C ₆ H ₅)]	C,8,H,8	106,00	443,80	1,05	-307,68

*przy wprowadzaniu wzoru chemicznego do bazy programu nie stosuje się indeksowania wartości a poszczególne pierwiastki i liczby cząsteczek oddziela się przecinkiem.

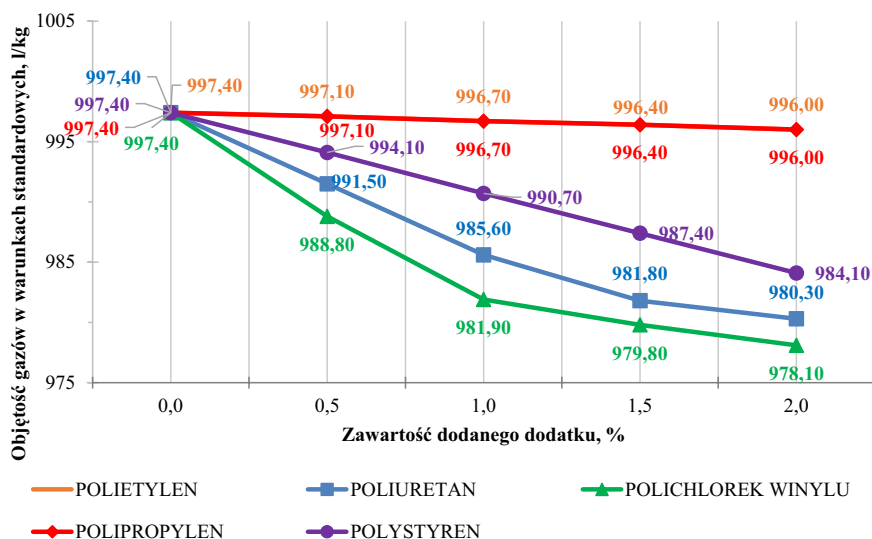
3. Ilościowa i jakościowa analiza zmian zawartości produktów gazowych dla poszczególnych MW typu ANFO modyfikowanych polimerami

W interpretacji wyników odniesiono się do wartości bilansu tlenowego poszczególnych mieszanin (rys. 1) oraz objętości produktów gazowych (rys. 2). Komentarze i uwagi do tych wykresów zostały zwarte w publikacji [6]. Całkowitą ilość moli gazowych powstałych w wyniku detonacji 1 kg MW dla różnych wariantów obliczeń przedstawia tabela 3. Zestawienie ilościowe i jakościowe produktów gazowych dla poszczególnych symulacji obliczeń przedstawiają rys. 3-7. Wartości na wykresach zostały przedstawione z notacją naukową. Z powodu dużego rozrzutu danych wykresy przedstawiono w skali logarytmicznej.

**Rys. 1.** Wykres zmian bilansu tlenowego dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów w wariancie stałej zawartości oleju i zmniejszającej się ilości saletry amonowej [6]

Tab. 3. Całkowita ilość moli gazowych powstałych po detonacji 1 kg MW typu ANFO o składzie chemicznym modyfikowanym polimerami

Nazwa polimeru	Zawartość polimeru [%]				
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
ANFO PE(0,5-2,0)/SA	4,394E+01	4,392E+01	4,391E+01	4,389E+01	4,388E+01
ANFO PU(0,5-2,0)/SA	4,394E+01	4,368E+01	4,342E+01	4,325E+01	4,319E+01
ANFO PVC(0,5-2,0)/SA	4,394E+01	4,356E+01	4,326E+01	4,316E+01	4,309E+01
ANFO PP(0,5-2,0)/SA	4,394E+01	4,392E+01	4,391E+01	4,389E+01	4,388E+01
ANFO PS(0,5-2,0)/SA	4,394E+01	4,379E+01	4,364E+01	4,350E+01	4,335E+01



Rys. 2. Wykres zmian objętości produktów gazowych dla MW typu ANFO z dodatkiem wybranych polimerów [6]

3.1. Polietylen i polipropylen

Analiza wykresów składu gazów postrzałowych oraz zmian objętość produktów gazowych MW typu ANFO modyfikowanych polietylenem i polipropylenem w przedziale 0,0-2,0% wskazuje na niewielkie zmiany ilościowe i jakościowe powstających produktów w stosunku do składu gazów bazowego ANFO. Saletrole modyfikowane tymi polimerami będą również cechować się podobnym bilansem tlenowym w stosunku do wyjściowego składu oraz zbliżoną objętością produktów gazowych.

W wariacie zmiennej ilości oleju polimer zastępuje olej będący związkiem o podobnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Polietylen i polipropylen wykazują duże podobieństwa do oleju:

a) podobna energia tworzenia:

- olej: –1828,00 kJ/kg,
- polietylen: –1896,62 kJ/kg,
- polipropylen: –1971,98 kJ/kg;

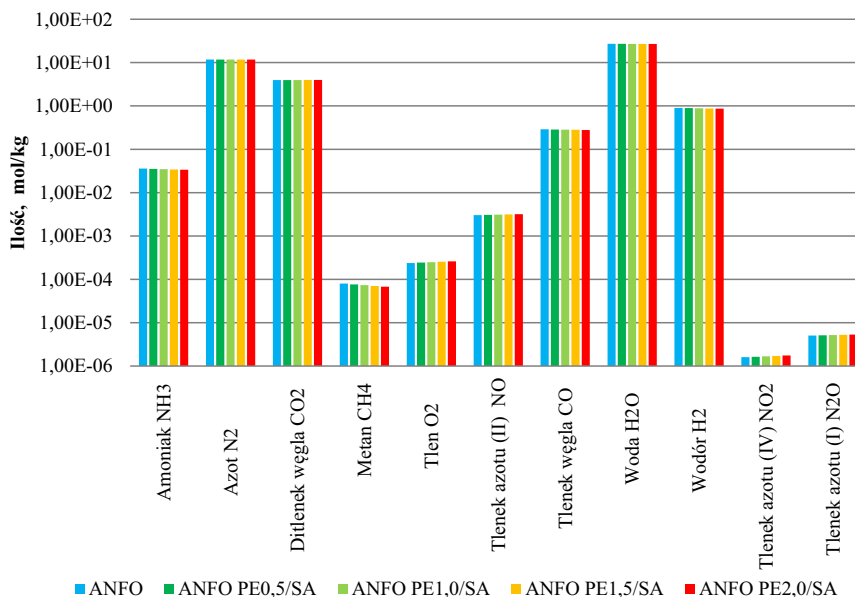
b) zbliżona gęstość:

- olej: 0,84 g/cm³,
- polietylen: 0,90 g/cm³,
- polipropylen: 0,90 g/cm³;

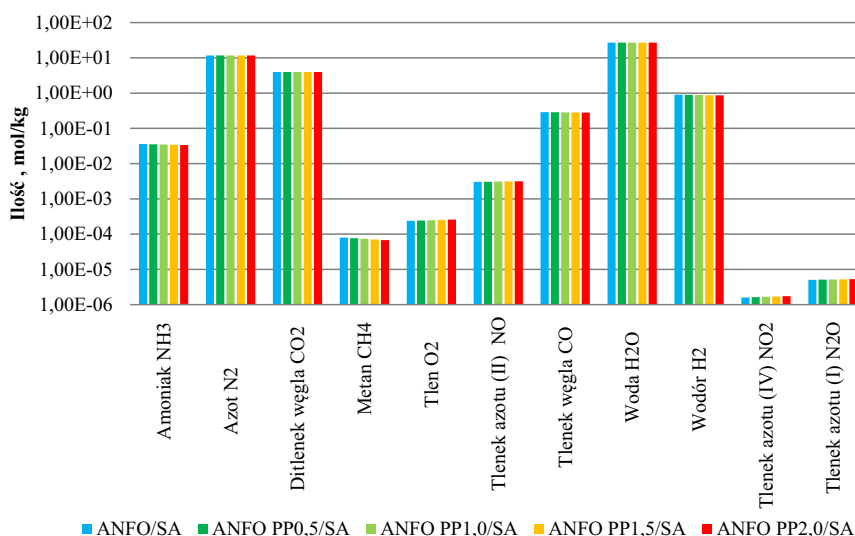
c) podobny jakościowo skład atomowy: zarówno olej, jak i polietylen i polipropylen są związkami węgla i wodoru,

d) Podobny stosunek atomów węgla do atomów wodoru, który wynosi:

- dla oleju: C-32,00% do H-68,00%. (współczynnik 0,32),
- dla polietylenu: C-33,33% do H-66,66% (współczynnik 0,33) – rys. 3.
- dla polipropylenu: C-33,33% do H-66,66% (współczynnik 0,33) – rys. 4.



Rys. 3. Wykres ilościowych i jakościowych zmian składu produktów gazowych MW typu ANFO o składzie chemicznym modyfikowanym polietylenem w ilościach 0,0-2,0%

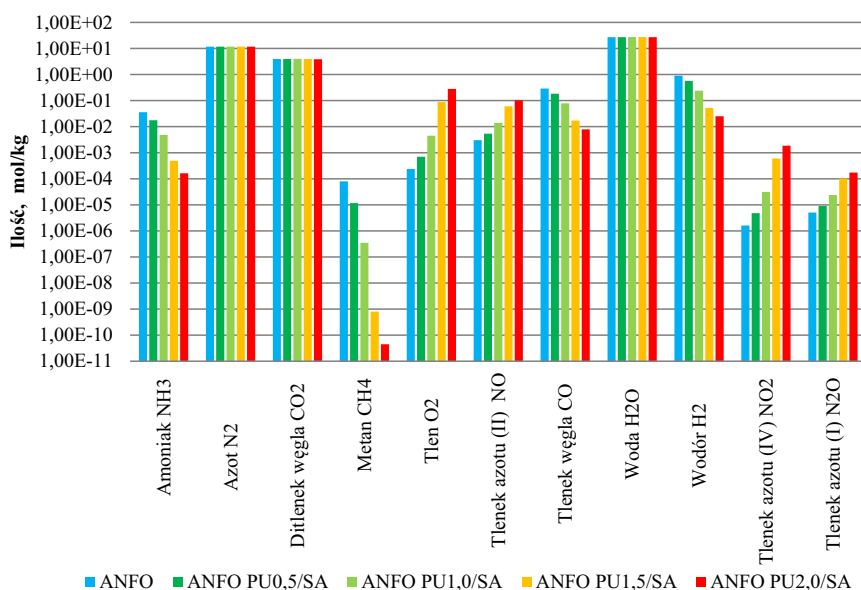


Rys. 4. Wykres ilościowych i jakościowych zmian składu produktów gazowych MW typu ANFO o składzie chemicznym modyfikowanym polipropylenem w ilościach 0,0-2,0%

3.2. Poliuretan

Wraz ze wzrostem zawartości poliuretanu w składzie ANFO maleje objętość produktów gazowych. Zawartość podstawowych produktów gazowych tj. diazotu (N_2), ditlenku węgla (CO_2), oraz pary wodnej (H_2O) pozostają na stałym poziomie niezależnie od zawartości poliuretanu. Poliuretan ze względu na zawartość tlenu w swojej strukturze ma mniej ujemny bilans tlenowy ($-196,41\%$) od oleju ($-352,47\%$) dlatego na skutek zastępowania oleju tym polimerem wzrasta finalny bilans tlenowy mieszaniny. Wartość zerowego bilansu tlenowego uzyskiwana jest przy około 1,5% zawartości PU w mieszaninie. Wzrost ilości tlenu w mieszaninie prowadzi do:

- zwiększenia ilości tlenków azotu (NO_2 , N_2O oraz NO),
 - zmniejszenia ilości tlenku węgla (CO) oraz, co jest z tym związane, zwiększenie ilości wolnego tlenu (O_2).
- Ponieważ poliuretan nie wprowadza nowych pierwiastków do struktury ANFO jakościowy skład zmodyfikowanych saletroli nie ulega zmianie (nie powstają nowe produkty gazowe – rys. 5).

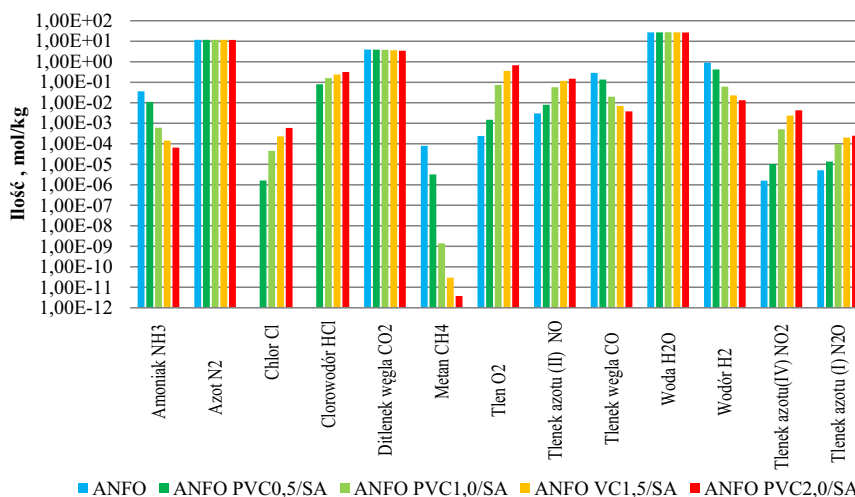


Rys. 5. Wykres ilościowy i jakościowy zmian składu produktów gazowych MW typu ANFO o składzie chemicznym modyfikowanym poliuretanem w ilościach 0,0-2,0%

3.3. Polichlorek winylu

Najwyższe właściwości energetyczne uzyskuje się przy zastępowaniu oleju 0,5% polichlorkiem winylu, gdyż polimer ten ma także najwyższy spośród analizowanych związków bilans tlenowy ($-128,00\%$); niestety obecny w jego strukturze chlor podczas detonacji jest odpowiedzialny za niekorzystną strukturę jakościową gazów postrzałowych. Wysoka reaktywność chloru dodatkowo przyczynia się do wzrostu parametrów energetycznych ANFO zawierającego PVC – rys. 6.

Wraz ze wzrostem zawartości polichlorku winylu w strukturze ANFO maleje objętość produktów gazowych. Zawartość podstawowych produktów gazowych tj. diazotu (N_2), ditlenku węgla (CO_2), oraz pary wodnej (H_2O) pozostaje na stałym poziomie niezależnie od zawartości polichlorku winylu. Ze względu na zawartość chloru w strukturze tego polimeru podczas detonacji dochodzi do istotnej zmiany jakościowej składu produktów wybuchu: powstaje chlorowodór HCl w postaci gazowej, którego ilość zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości PVC ponadto duża część chloru nie wchodzi w żadne reakcje chemiczne z pozostałymi składnikami ANFO przechodząc przemianę fazową bezpośrednio do fazy gazowej (sublimacja).



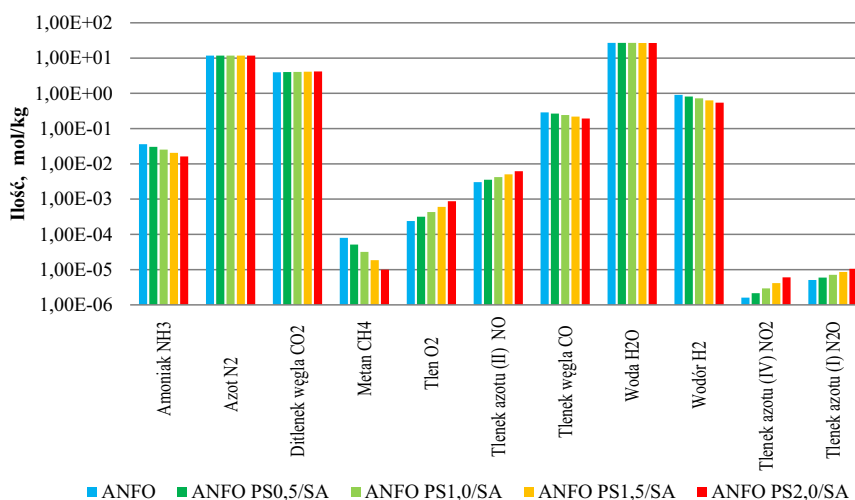
Rys. 6. Wykres ilościowy i jakościowy zmian składu produktów gazowych MW typu ANFO o składzie chemicznym modyfikowanym polichlorkiem winylu w ilościach 0,0-2,0%

3.4. Polistyren

Wraz ze wzrostem zawartości polistyrenu w składzie ANFO maleje objętość produktów gazowych. Zawartość podstawowych produktów gazowych tj. diazotu (N_2), ditlenku węgla (CO_2), oraz pary wodnej (H_2O) pozostają na stałym poziomie niezależnie od zawartości polistyrenu. Polistyren ma niewiele korzystniejszy bilans tlenowy ($-307,16\%$) od oleju ($-352,47\%$) dlatego na skutek zastępowania oleju tym polimerem finalny bilans tlenowy mieszaniny cechuje się niższą dynamiką wzrostu niż w przypadku poliuretanu i polichlorku winylu.

Niewielki wzrost ilości tlenu w mieszaninie prowadzi do:

- stopniowego, powolnego zwiększenia ilości tlenków azotu (NO_2 , N_2O oraz NO),
- stopniowego, powolnego zmniejszenia ilości tlenku węgla (CO) oraz, co jest z tym związane, wolnego tlenu (O_2) – rys. 7.



Rys. 7. Wykres ilościowy i jakościowy zmian składu produktów gazowych MW typu ANFO o składzie chemicznym modyfikowanym polistyrenem w ilościach 0,0-2,0%

4. Podsumowanie

Wykonane analizy wykazały, że w przypadku modyfikacji składu MW typu ANFO w żadnym przypadku obliczeń nie stwierdzono obecności produktów w stałym lub ciekłym stanie skupienia co jest bardzo korzystne. Wykazano bardzo duże podobieństwo polietylenu i polipropylenu co tłumaczy brak istotnych zmian parametrów termodynamicznych w przypadku wymiennego stosowania tych polimerów z olejem w dowolnych proporcjach. Ponieważ te dwa polimery nie wprowadzają do składu MW nowych pierwiastków w stosunku do oleju nie ulegnie zmianie jakościowy skład gazów postrzałowych w porównaniu do podstawowego ANFO. Tym samym stosowanie polietylenu i polipropylenu zamiast części oleju może być sposobem na utylizację tych tworzyw sztucznych, których duże ilości zalegają na składowiskach odpadów. Przy obecnie stosowanej mechanizacji produkcji i załadunku MW wprowadzenie tych składników do struktury ANFO wymagałoby dużego rozdrobnienia uzyskanego na etapie kruszenia tych związków i równomiernego rozprowadzania w materiale wybuchowym. Taki zabieg stosowany na skalę przemysłową wymagałby usprawnienia procesu technologicznego produkcji ANFO lub dostosowania istniejących urządzeń do tego zadania. Przy bardzo dużym rozdrobnieniu możliwe jest uzyskanie bardzo dobrego stopnia wymieszania polimerów z pozostałymi składnikami MW. Korzyści ze stosowania poliuretanu oraz polistyrenu wynikają z mniej ujemnego, w stosunku do oleju, bilansu tlenowego tych związków chemicznych. Przygotowując MW typu ANFO o zawartości 0,5% poliuretanu oraz 2,0% polistyrenu można uzyskać zerowy bilans tlenowy oraz poprawić parametry energetyczne MW. Przy takim udziale tych polimerów w składzie ANFO wnioski przedstawione dla polietylenu oraz polipropylenu mają również zastosowanie w tym przypadku.

Najwyższe parametry energetyczne oraz cieplne spośród wszystkich analizowanych tworzyw sztucznych wykazuje polichlorek winylu. Niestety chlor obecny w jego budowie podczas detonacji jest odpowiedzialny za niekorzystny skład gazów postrzałowych przez co uznanie PVC jako ekologicznego składnika wydaje się bardzo dyskusyjną kwestią i pomimo jego korzystnego wpływu na parametry energetyczne ANFO dyskwalifikuje zastosowanie tego tworzywa jako korektora właściwości saletroli.

Podziękowanie

Praca została zrealizowana z pracy statutowej AGH Nr 11.11.100.597.

Literatura

- [1] Buczkowski D., Zygumt B., Pągowski W. 2004. Wpływ dodatku substancji nieorganicznych na obniżanie wybuchowości saletry amonowej. *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej* 53 (2-3): 95-107.
- [2] Maranda A., Cichosz Ł. 2010. Badanie wpływu różnych dodatków na prędkość detonacji saletroli. *Materiały Wysokoenergetyczne* 2: 106-113.
- [3] Sitkiewicz-Wołodko R., Maranda A. 2016. Analiza wybranych parametrów saletroli i emulsyjnych materiałów wybuchowych. *Chemik* 70 (1): 3-18.
- [4] Grys S., Trzciniński W. A. 2010. *ZMWCyw - Program do obliczeń właściwości termodynamicznych materiałów wybuchowych do użytku cywilnego. Norma PN-EN 13631-15*. Instrukcja WAT Warszawa.
- [5] BN-80/6091-42. *Górnictwo materiały wybuchowe. Obliczanie parametrów użytkowych*.
- [6] Biegańska J., Barański K. 2017. Wpływ dodatków odpadowych tworzyw sztucznych na parametry energetyczne MW typu ANFO. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 145-158.
- [7] Purdue University (West Lafayette, Indiana, USA), tabele termochemiczne. <https://engineering.purdue.edu/~propulsi/propulsion/comb/propellants.html> [strona dostępna 15.06.2018].
- [8] PN-EN 13631-15:2007P. *Materiały wybuchowe kruszące – Część 15: Obliczanie właściwości termodynamicznych*.

Received: June 28, 2018

Revised: October 23, 2018

Published: December 14, 2018