Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, **2018**, 10, 59 – 68; DOI: 10.22211/matwys/0163
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

Badanie wpływu dodatku azotanu(V) amonu na właściwości wybuchowe masy aktywnej Rocksplittera

Study of the ammonium nitrate(V) additive effect on the explosive properties of Rocksplitter active mixture

Andrzej Maranda^{1,01,*}, Józef Paszula^{1,02}, Maciej Grądział¹, Victor Zrobok²

1) Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. W. Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa, PL

2) CEBAR DG Sp. z o.o., al. Jerozolimskie 99/8, 02-001 Warszawa, PL

O - <https://orcid.org/>: 1) 0000-0003-3543-6587; 2) 0000-0003-1908-6804

*E-mail: andrzej.maranda@wat.edu.pl

Streszczenie: Mieszanina aktywna wyrobu Rocksplitter, której składnikami są chloran(V) sodu i olej walcowniczy, charakteryzuje się brakiem zdolności do detonacji i jednocześnie obecnością w produktach wybuchu (PW) stałych cząstek chlorku sodu obniżających objętość gazowych PW. O ile pierwsza cecha jest zaletą, to druga w pewnych warunkach może być wadą zmniejszającą efektywność oddziaływania PW na obciążany górotwór, co powoduje ograniczenie zakresu jego stosowania. Zastąpienie części chloranu(V) sodu azotanem(V) amonu, którego produkty wysokoenergetycznego rozkładu nie zawierają substancji stałych, powinno ograniczyć wyżej wymienioną wadę.

W ramach pracy przeprowadzono badania wybranych parametrów detonacyjnych i wybuchowych trójskładnikowych mieszanin: chloran(V) sodu-azotan(V) amonu-olej. W przypadku azotanu(V) amonu dodatkową zmienną była wielkość jego ziaren. Stosowano azotan(V) amonu granulowany i mielony. Wyznaczono zdolność do detonacji, prędkość detonacji i intensywność powietrznych fal podmuchowych w funkcji zawartości poszczególnych komponentów.

Abstract: The Rocksplitter's active mixture, which consists of sodium chlorate(V) (SC) and oil, is characterized by the lack of detonation capability and the presence of solid sodium chloride particles in the explosion products that reduce the volume of gas. The reduction of gaseous explosion products under certain conditions may be a disadvantage, reducing the effectiveness of Rocksplitter's impact on the loaded rock mass, which may be a significant limitation in the use of this product. Replacing some of the sodium(V) chlorate(V) with ammonium nitrate(V) (AN) should partly eliminate this disadvantage. In this work, the results of research on selected detonation and explosive parameters of tertiary mixtures of SC - AN - oil are presented. The influence of grain size of AN was also investigated. AN was used granulated and ground. The ability to detonate, velocity of detonation and intensity of air blast waves in the functioning of the contents of individual components has been set.

Słowa kluczowe: ROCKSPLITTER, azotan(V) amonu, prędkość detonacji, fale podmuchowe

Keywords: ROCKSPLITTER, ammonium nitrate(V), detonation velocity, blast waves

1. Wstęp

Główną rolę w pracach wydobywczych odgrywają MW kruszące, których zużycie w Polsce wynosi rocznie powyżej 40000 Mg. W otworze strzałowym ulegają procesowi detonacji, w wyniku którego formowane są duże

ilości produktów gazowych charakteryzujących się wysokim ciśnieniem i wysoką temperaturą. Powoduje to wygenerowanie w skale otaczającej otwór strzałowy fali uderzeniowej. Jej oddziaływanie z ośrodkiem oraz praca wykonywana przez rozprężające się PW powodują uzyskanie urobku eksploatowanego złoża. Wybuch w otworze strzałowym powoduje również powstanie kilku czynników szkodliwych prac strzałowych. Należą do nich: powietrzna fala podmuchowa, fala parasejsmiczna oraz rozrzut odłamków. Dlatego prowadzenie prac strzałowych z zastosowaniem MW kruszących może być obarczone dużym ryzykiem jeżeli blisko znajduje się infrastruktura mogąca ulec uszkodzeniu lub zniszczeniu. Obciążenie złoża falą uderzeniową po wybuchu MW powoduje powstanie naprężeń, które mogą uniemożliwić uzyskanie bloków skalnych do dalszej obróbki. Alternatywnym rozwiązaniem może być zastosowanie wyrobów zawierających niedetonujące mieszaniny pirotechniczne, które w czasie wysokoenergetycznych reakcji generują duże ilości produktów gazowych, ale w znacznie dłuższym czasie niż MW kruszące podczas procesu detonacji. Jednym z takich rozwiązań jest gazogenerator Rocksplitter [1-5]. Mieszanina aktywna wyrobu Rocksplitter składa się z utleniacza (chloran(V) sodu) i paliwa (olej napędowy). W wyniku procesu palenia produkty reakcji zawierają głównie składniki gazowe ale również stały chlorek sodu, którego obecność znacznie obniża ich objętość. Zastąpienie części chloranu(V) sodu azotanem(V) amonu w znacznym stopniu podwyższyłaby objętość gazowych produktów wybuchu ale jednocześnie może spowodować, że trójskładnikowa mieszanina będzie miała zdolność do detonacji. Ten ostatni fakt, z punktu widzenia koncepcji zastosowania wyrobu typu Rocksplitter, jest nie do przyjęcia. Dlatego w ramach przedstawionej pracy wykonano badania zdolności do detonacji, a w przypadku zajścia tego procesu jego parametrów, przy różnej zawartości w trójskładnikowych mieszaninach chloranu(V) sodu i azotanu(V) amonu.

2. Część eksperymentalna

2.1. Badane mieszaniny pirotechniczne

W celu przygotowania próbek do badań wykorzystano utleniacze: azotan(V) amonu techniczny mielony produkcji Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A., azotan(V) amonu techniczny granulowany produkcji Yara Poland Sp. z o.o. oraz chloran(V) sodu cz. produkcji Jiangsu Jianhu Pyrotechnics Industry Ltd. Jako paliwo zastosowano olej walcowniczy Somentor EH45.

Stopień rozdrobnienia utleniaczy określono metodą analizy sitowej stosując przesiewacz laboratoryjny RETSCH AS200 Control. Podczas badania prowadzonego dla azotanu(V) amonu mielonego i chloranu(V) sodu na urządzenie nałożono pięć sit o wymiarach oczek kolejno: 1 mm, 0,8 mm, 0,6 mm, 0,5 mm, 0,3 mm. W ramach analizy azotanu(V) amonu granulowanego na sicie o wymiarze oczek 1 mm umieszczono sito o wymiarze oczek 2 mm. Przesiewanie prowadzono przez 5 min. przy amplitudzie 1,5 mm/”g”. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 1 i 2.

Rys. 1. Wyniki analizy sitowej azotanu(V) amonu: a – mielonego, b – granulowanego

Rys. 2. Wyniki analizy sitowej chloranu(V) sodu

Olej do walcowania na zimno miał gęstość $0,83 \text{ g/cm}^3$ w temperaturze $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, lepkość kinematyczną $4,4 \text{ mm/s}^2$ w temperaturze $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i temperaturę zapłonu COC $136 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [6]. Próbki do badań przygotowywano poprzez wymieszanie składników, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Składy testowanych mieszanin zestawiono w tabeli 1 i wytypowano je w taki sposób, aby uzyskać mieszaniny o różnorodnym składzie i o bilansie tlenowym równym zeru.

Tab. 1. Składy badanych mieszanin

Symbol mieszaniny	Azotan(V) amonu mielony [%]	Azotan(V) amonu granulowany [%]	Chloran(V) sodu [%]	Olej [%]
A	94,60	-	-	5,4
B	83,90	-	10,0	6,1
C	62,50	-	30,0	7,5
D	41,20	-	50,0	8,8
E	41,95	41,95	10,0	6,1
F	31,25	31,25	30,0	7,5
G	-	83,90	10,0	6,1
H	-	62,50	30,0	7,5
I	-	41,20	50,0	8,8

2.2. Badania parametrów wybuchowych

Prędkość detonacji badanych mieszanin mierzono podczas detonacji w rurach winidurowych i stalowych metodą czujników zwarciovych. Rury winidurowe miały średnicę zewnętrzną 50 mm, średnicę wewnętrzną 46 mm, wysokość nie mniejszą niż 250 mm i były przedłużane w zależności od gęstości badanej mieszaniny, w taki sposób by zmieściły jej 400 g. Do inicjowania mieszaniny w rurze winidurowej stosowano 24 g pobudzacza heksogen/Al 70/30. Przygotowany do badań układ z rurą winidurową przedstawiono na rys. 3. Rura stalowa miała średnicę zewnętrzną 40 mm, średnicę wewnętrzną 36 mm i wysokość 250 mm. Do zainicjowania mieszaniny w rurze stalowej stosowano 24 g pobudzacza heksogenowy. Schemat ładunku w rurze stalowej był analogiczny do przedstawionego na rysunku 3. Wyniki badań zestawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rys. 4 i 5.

Rys. 3. Schemat układu do pomiaru prędkości detonacji: 1 – rura, 2 – czujnik startowy, 3 – czujniki, 4 – mieszanina, 5 – pobudzac, 6 – zapalnik elektryczny

Tab. 2. Prędkości detonacji uzyskane z pomiarów w rurach winidurkowych

Mieszanina	ρ [g/cm ³]	Seria	D_1 [m/s]	D_2 [m/s]	D_3 [m/s]	D_{sr} [m/s]
A	0,91	I	2760 ± 40	2840 ± 40	2910 ± 40	2840 ± 50
B	0,98	I	3220 ± 50	(2680 ± 40) ^o	(4480 ± 70) ^o	3250 ± 50
		II	3170 ± 50	3240 ± 50	3360 ± 50	
C	1,11	I	2500 ± 40	2300 ± 30	-	2410 ± 80 DG
		II	2440 ± 35	-	-	
D	1,26	I	-	-	-	ND
		II	-	-	-	
E	1,11	I	1860 ± 30	1650 ± 20	-	1800 ± 200 DG
F	1,19	I	1790 ± 30	-	-	1790 ± 30 DG
G	0,88	I	-	-	-	ND
		II	-	-	-	
H	1,03	I	-	-	-	ND
		II	-	-	-	

D_x – prędkość detonacji na czujniku X, D_{sr} – średnia prędkość detonacji, DG – detonacja gaśnie, ND – nie detonuje, O – prędkości D_2 i D_3 dla pomiaru BI odrzucono z dalszej analizy.

Tab. 3. Prędkości detonacji uzyskane z pomiarów w rurach stalowych (oznaczenia jak w tabeli 2)

Mieszanina	ρ [g/cm ³]	Seria	D_1 [m/s]	D_2 [m/s]	D_3 [m/s]	D_{sr} [m/s]
A	0,87	I	3610 ± 50	3640 ± 50	3760 ± 50	3650 ± 30
		II	3620 ± 50	3620 ± 50	3650 ± 50	
B	0,97	I	3540 ± 50	3650 ± 50	3690 ± 50	3640 ± 30
		II	3600 ± 50	3630 ± 50	3710 ± 50	
C	1,13	I	3350 ± 50	3440 ± 50	3290 ± 50	3370 ± 20
		II	3370 ± 50	3360 ± 50	3380 ± 50	
D	1,30	I	2840 ± 40	2470 ± 40	1420 ± 20	2300 ± 260 DG
		II	2820 ± 40	2530 ± 40	1850 ± 30	
H	1,04	I	1800 ± 30	1610 ± 20	1430 ± 20	1585 ± 80 DG
		II	1720 ± 30	1580 ± 20	1360 ± 20	
I	1,26	I	1920 ± 30	1650 ± 20	910 ± 10	1700 ± 220 DG
		II	1930 ± 30	1660 ± 20	-	

Z danych zestawionych w tabelach 2 i 3 wynika, że zwiększanie zawartości azotanu(V) amonu, kosztem chloranu(V) sodu, powoduje uformowanie się fali detonacyjnej i wzrost jej prędkości. Efektem umieszczenia badanej mieszaniny w stalowej rurze było występowanie detonacji przy mniejszych zawartościach azotanu(V) amonu niż w przypadku rur winidurkowych. Fragmenty rur stalowych oraz pozostałość mieszaniny po gasnącej detonacji przedstawiono na rys. 4 i 5. Należy podkreślić, że w badaniach zastosowano silny pobudzac. Rozkład mieszaniny aktywnej Rocksplittera jest inicjowane przez słabszy bodziec – nie generujący fali uderzeniowej – przechodzący przez całą jego długość zapłonnik z prochu czarnego.

a)

b)

Rys. 4. Pozostałości rur stalowych po detonacji mieszanin: a) nie zawierających chloranu(V) sodu i z jego 10% zawartością (mieszaniny A i B), b) zawierających 30% i 50% chloranu(V) sodu (mieszaniny H i I)

Rys. 5. Pozostałość mieszaniny na podłożu bunkra po gasnącej detonacji mieszaniny zawierającej 50% chloranu(V) sodu i azotan(V) amonu granulowany

W przypadku prób prowadzonych dla ładunków w rurach winidurowych, zastąpienie w badanej mieszaninie azotanu(V) amonu mielonego jego granulowaną postacią powoduje, że mieszanina ta nie ma zdolności do detonacji. W przypadku, gdy w składzie mieszaniny dodatek azotanu(V) amonu jest mieszaniną równomasową jego mielonej i granulowanej postaci. W rurach stalowych detonacja mieszaniny zawierającej 50% chloranu(V) sodu i azotanu(V) amonu granulowany gaśnie na krótkim odcinku.

Równocześnie z pomiarem prędkości detonacji dla prób prowadzonych dla ładunków w rurach winidurowych, wyznaczano intensywność powietrznych fal podmuchowych generowanych podczas wysokoenergetycznych reakcji testowanych mieszanin. Eksperymenty prowadzono z użyciem czterech czujników piezoelektrycznych produkcji PCB Piezotronics INC. Dwa z nich zostały umieszczone w odległości 2 m od miejsca zamocowania ładunku, a kolejne dwa w odległości 2,5 m. Układ pomiarowy ilustruje rys. 6, a na rys. 7 przedstawiono przykładowy przebieg zależności nadciśnienia powietrznej fali podmuchowej w funkcji czasu. Natomiast wyniki pomiarów maksymalnego nadciśnienia powietrznej fali podmuchowej i rezultaty szacowań jej impulsu zestawiono w tabeli 4 oraz na rys. 8 i 9.

Rys. 6. Schemat układu eksperymentalnego do pomiaru parametrów powietrznej fali podmuchowej

Rys. 7. Przykładowy przebieg nadciśnienia fali podmuchowej dla mieszaniny A

Tab. 4. Nadciśnienia maksymalne i impulsy powietrznych fal podmuchowych

Mieszanina	Nadciśnienie maksymalne [kPa]		Impuls [Pa·s]	
	2 m	2,5 m	2 m	2,5 m
A	86,5 ±4,8	70,7 ±2,6	43,9 ±7,6	28,8 ±5,4
B	97,1 ±7,6	59,8 ±1,4	39,5 ±1,1	28,0 ±1,5
C	55,1 ±6,2	39,7 ±4,3	27,2 ±1,3	22,0 ±0,8
D	37,0 ±2,4	27,3 ±3,3	19,0 ±1,7	15,0 ±1,1
E	46,1 ±1,9	34,3 ±5,4	20,7 ±0,3	16,4 ±0,2
G	47,3 ±4,7	33,9 ±1,9	21,8 ±1,4	19,2 ±0,2
H	36,3 ±6,6	26,5 ±1,9	18,8 ±2,1	18,3 ±0,4

Rys. 8. Maksymalne nadciśnienie powietrznej fali podmuchowej w zależności od zawartości chloranu(V) sodu dla mieszanin zawierających azotanu(V) amonu mielony **Rys. 9.** Impuls ciśnienia w zależności od zawartości chloranu(V) sodu dla mieszanin zawierających azotanu(V) amonu mielony

Najwyższe charakterystyki fali podmuchowej otrzymano dla mieszaniny *A*, z wyjątkiem nadciśnienia w odległości 2 m od ładunku dla mieszaniny *B*. Dla mieszanin *F* oraz w drugiej serii pomiarów *H* oscyloskop nie rozpoczął rejestracji, gdyż uzyskane ciśnienia były za niskie. Zwiększanie zawartości azotanu(V) amonu w mieszaninie, kosztem zawartości chloranu(V) sodu powoduje wzrost ciśnienia maksymalnego oraz impulsu fali podmuchowej. Zastąpienie azotanu(V) amonu mielonego granulowanym, powoduje obniżenie wartości tych parametrów.

Wykonano również próbę przejścia deflagracji w detonację. Badanie wykonano zgodnie z metodyką wzorowaną na metodzie opisanej w [7], a jego celem było sprawdzenie, czy składniki mieszaniny *I* podpalone przereagują i czy deflagracja przejdzie w detonację. Załadowano do rury stalowej mieszaninę *I* o gęstości $1,27 \text{ g/cm}^3$. Główkę zapalczą (3) umieszczono na wysokości przejścia przewodów przez rurę (2). Przymocowano do niej foliowy woreczek z 5 g prochu KB-2. Schemat układu przedstawiono na rys. 10, a jego rzeczywisty wygląd ilustruje rys. 11.

Rys. 10. Schemat układu do próby przejścia deflagracji w detonację

Rys. 11. Układ gotowy do próby przejścia deflagracji w detonację

Po badaniu znaleziono na podłożu bunkra produkty przereagowanej mieszaniny (rys. 12) oraz fragmenty rury (rys. 13).

Rys. 12. Pozostałość po przeprowadzeniu próby dla mieszaniny *I*

Rys. 13. Zebrane fragmenty rury stalowej

Rezultat badania świadczy o tym, że składniki mieszaniny reagują ze sobą, a ponieważ stalowa płyta nie została przebita, nie została zainicjowana detonacja. Wynik należy traktować orientacyjnie, gdyż wykonano tylko jedną z trzech prób wymaganych przez wyżej wymienione uregulowania.

Wykonano również obliczenia objętości gazowych produktów wysokoenergetycznych reakcji trzech mieszanin zawierających różne ilości poszczególnych składników. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Wyniki obliczeń numerycznych objętości gazowych produktów

Zawartość składnika [%]			Objętość gazowych produktów [mol·kg ⁻¹]	
NH ₄ NO ₃	NaClO ₃	Olej	H ₂ O _(g)	H ₂ O _(c)
83,9	10,0	6,1	40,01	15,50
62,5	30,0	7,5	33,51	13,51
41,2	50,0	8,8	27,92	11,91

Rezultaty numerycznych obliczeń jednoznacznie wskazują, czego należało się spodziewać, że wzrost zawartości azotanu(V) amonu w trójskładnikowych kompozycjach powoduje wzrost objętości gazowych produktów.

3. Wnioski końcowe

- Dodatek azotanu(V) amonu powoduje wzrost zdolności do detonacji mieszaniny aktywnej wyrobu Rocksplitter. Wraz ze zwiększaniem jego zawartości w badanych trójskładnikowych kompozycjach podwyższeniu ulegają prędkość detonacji, maksymalne nadciśnienie oraz impuls powietrznej fali podmuchowej.
- Rozdrobnienie azotanu(V) amonu ma istotny wpływ na parametry badanej mieszaniny. Zdolność do jej detonacji maleje wraz ze wzrostem udziału granulowanego azotanu(V) amonu w jego dodatku do mieszaniny.
- Mieszanina składająca się z 41,2% azotanu(V) amonu granulowanego, 50% chloranu(V) sodu oraz 8,8% oleju daje najlepiej rokujące wyniki. Zainicjowana prochem czarnym w wytrzymałej otoczce mieszanina deflagruje, lecz nie detonuje. Inicjowana silnym pobudzaczem detonacja gaśnie.
- Azotan(V) amonu jest perspektywnym dodatkiem do mieszaniny aktywnej wyrobu Rocksplitter, dzięki któremu można uzyskać trójskładnikową mieszaninę charakteryzującą się większą objętością gazowych produktów wysokoenergetycznej reakcji przy jednoczesnym braku jej zdolności do detonacji.

Literatura

- [1] Barański K., Morawa R. 2013. Rocksplitter – generator ciśnień do urabiania skał. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie* 232 (12): 10-18.
- [2] Orzechowski A., Powąła D., Sierzputowski L., Maranda A., Zrobok R., Baciór M. 2015. ROCKSPLITTER: Nowy generator do odpajania bloków skalnych. *Proc. Conference Blasting Techniques 2015*, Stará Lesná, may 21-22, 2015.
- [3] Maranda A., Florczak B., Gołąbek B., Korytkowski B., Pyra J., Ciosmak H., Zrobok R. 2015. Rocksplitter – gazogenerator do urabiania złóż blocznych i realizacji specjalistycznych prac strzałowych. *Górnictwo Odkrywkowe* 56 (5): 49-56.
- [4] Orzechowski A., Powąła D., Sierzputowski L., Witkowski W., Maranda A., Zrobok R. 2016. Badanie mieszaniny aktywnej gazogeneratora typu Rocksplitter. *Przemysł Chemiczny* (12): 2461-2464.
- [5] Maranda A., Zrobok R., Florczak B., Kukfisz B. 2017. Określenie obciążeń środowiskowych produktami spalania mieszanin pirotechnicznych stosowanych do urabiania złóż blocznych. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 159-168.
- [6] SOMENTOR EH 45. Olej do walcowania na zimno. www.onex.pl/karty-produktow/exonmobil/oleje-walcownicze/somentor-eh-45.pdf [strona dostępna 23.11.2018]
- [7] *Recommendation on the transport of dangerous goods: Manual of Test and Criteria*. New York and Geneva : United Nations, 2015, ISBN: 978-82-1-139155-8.

Received: June 26, 2018

Revised: November 23, 2018

Published: December 14, 2018