

Utleniacz – podstawowy składnik górniczych materiałów wybuchowych

Oxidizer – the basic ingredient of mining explosives



Prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda^{*)}



Mgr inż. Ramona Sitkiewicz-Wołodko^{*)}



Mgr inż. Rostyslav Zrobok^{**)}



Dr hab. inż. Bogdan Florczak^{***)}



Mgr inż. Rafał Bogusz^{***)}

Treść: W artykule przedstawiono właściwości utleniaczy nieorganicznych (azotany(V), chlorany(V), chlorany (VII) i nadtlenek wodoru) stosowanych lub mogących znaleźć zastosowanie w górniczych środkach strzałowych. Zestawiono ich masy cząsteczkowe, gęstości, bilanse tlenowe, reakcje rozkładu, temperatury topnienia i rozkładu oraz rozpuszczalności w wodzie. Wyeksponowano ich wady i zalety, decydujące o zakresie wykorzystania w poszczególnych typach mieszanin wybuchowych.

Abstract: This paper presents the characteristics of inorganic oxidizers (nitrate(V), chlorate(V), chlorate(VII) hydrogen dioxide) used or likely to be used in the mining blasting agents. Their molecular weights, densities, balances oxygen, decomposition reactions, temperatures of melting and decomposition and solubilities in water have been summarized. Their advantages and disadvantages, deciding on the use of particular types of explosive compositions have been exposed.

Słowa kluczowe:

utleniacze, górnicze materiały wybuchowe

Key words:

oxidizers, mining explosives

1. Wstęp

W przemyśle wydobywczym jako podstawowy ładunek stosowane są materiały wybuchowe (MW) kruszące. Natomiast do prowadzenia niektórych prac specjalistycznych wykorzystywane są MW miotające i mieszaniny pirotechniczne. Wszystkie typy wymienionych kompozycji wybuchowych,

z małymi wyjątkami, są układami utleniacz-składnik palny. Właściwości fizyczne i chemiczne tych składników mają decydujący wpływ na parametry termodynamiczne i detonacyjne MW. Podstawowym utleniaczem stosowanym w górniczych MW jest azotan(V) amonu, ale również wykorzystywane są inne utleniacze należące zasadniczo do trzech grup chemicznych związków nieorganicznych: azotanów(V), chloranów(V) i chloranów(VII). Natomiast ostatnio pojawiła się propozycja zastosowania jako utleniacza wodnego roztworu nadtlenu wodoru.

^{*)} Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, ^{**)} CEBAR Sp. z o.o., Warszawa, ^{***)} Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Jedną z najważniejszych właściwości fizykochemicznych utleniaczy, która jest brana pod uwagę w aspekcie ich wykorzystania do wytwarzania górniczych MW jest bilans tlenowy. Według leksykonu naukowo-technicznego (Leksykon ... 2001) „utleniacz (środek utleniający) – substancja pobierająca elektrony, czyli zdolna do utlenienia innych substancji, sama ulegająca przy tym redukcji; w szczególnym przypadku dostarcza substancji utlenianej tlenu”. Szczególnie druga część przedstawionej definicji jest adekwatna dla analizowanych w niniejszej pracy mieszanin wybuchowych. W tym kontekście można zdefiniować utleniacz jako związek chemiczny (substancję), który w swej molekuale zawiera nadmiar atomów tlenu (n), a więc tak zwany „tlen aktywny”. Pod pojęciem nadmiaru tlenu należy rozumieć tlen, który pozostaje po utlenieniu zawartego w molekuale utleniacza wodoru lub metalu. Wzór sumaryczny cząsteczki utleniacza można przedstawić w następujący sposób: $H_a M_b N_c O_d$ - azotany(V) lub $H_a Cl_b Me_c O_d$ - chlorany. W przypadku azotanów(V) ilość atomów aktywnego tlenu $n=d-(0,5a+wb/2)$, gdzie w – stopień utlenienia metalu. Natomiast dla chloranów zawierających metal $n=d$, a niezawierających metal $n=d-(a-b)/2$. Wynika z tego, że utleniacze zawierające wodór mają w cząsteczce mniej aktywnego tlenu, a więc również gorszy bilans tlenowy (B_T). Bilans tlenowy danego utleniacza można wyznaczyć na podstawie wzoru

$$B_T = (16n/M) \times 100\% \quad (1)$$

gdzie: M – masa cząsteczkowa utleniacza.

Im wyższy jest bilans tlenowy utleniacza, tym potrzebna jest mniejsza jego masa do utlenienia substancji palnej. Jest on jednym z kryteriów doboru składników wybuchowych mieszanin.

Innymi istotnymi parametrami utleniaczy są również: rozpuszczalność w wodzie, temperatura, ciepło i produkty rozkładu. Oprócz tego utleniacz powinien być kompatybilny w stosunku do innych składników i niewrażliwy na bodźce mechaniczne. Bierze się również pod uwagę dostępność i cenę.

1. Azotany(V)

Azotany(V) są pochodnymi nieorganicznymi (sole) lub organicznymi (estry) kwasu azotowego(V). Sole, których dotyczy niniejszy artykuł, są zazwyczaj bezbarwnymi krystalicznymi substancjami o dobrej rozpuszczalności w wodzie i niskiej w rozpuszczalnikach organicznych. Azotany(V)

są popularną grupą związków chemicznych stosowanych w górniczych materiałach wybuchowych, ponieważ są jednymi z najtańszych nośników aktywnego tlenu. Najważniejsze z nich – NH_4NO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 – są podstawowymi składnikami nawozów sztucznych saletrzanych i amonowych. Dlatego ich technologia produkcji została dawno temu opanowana. Dwa z nich – azotan(V) sodu (saletra chilijska) i azotan(V) potasu (saletra indyjska, śnieg chiński) – występują w stanie naturalnym w postaci minerałów nitratyru (96% azotanu(V) sodu) i nitrokalitu.

Pierwszym azotanem(V) zastosowanym w materiałach wybuchowych był azotan(V) potasu, będący podstawowym składnikiem opracowanego przez Chińczyków w IX wieku prochu czarnego. Proch czarny początkowo był wykorzystywany do celów militarnych, a 8 lutego 1627 roku został zastosowany po raz pierwszy przez K. Weindla w zakładzie wydobywczym w Banská Štiavnica (Ginel 1957). W prochu czarnym próbowano azotan(V) potasu zastąpić innymi utleniaczami (azotanem(V) amonu, azotanem(V) sodu, chloranem potasu) (Urbański 1955), jednak próby zakończyły się niepowodzeniem. Może to między innymi wynikać z faktu, że azotan(V) potasu charakteryzuje się niższą higroskopijnością i rozpuszczalnością w wodzie niż inne azotany – tab. 1, z której wynika, że im wyższa higroskopijność (niższa wielkość w tabeli - wyższa higroskopijność), tym wyższa rozpuszczalność w wodzie.

Zamiana azotanu(V) potasu chloranem(V) potasu lub azotanem(V) amonu powodowała, że uzyskiwano mieszaniny wrażliwe na uderzenie i tarcie, a więc zdolne do detonacji. Natomiast w przypadku prochu czarnego zawierającego azotan(V) potasu „można przypuszczać, że nie mamy tutaj właściwie do czynienia z detonacją, lecz eksplozją – zjawiskiem przejściowym między deflagacją a detonacją” (Urbański 1955).

Z wymienionych powyżej azotanów(V) zdolność do detonacji jako czysta substancja ma wyłącznie azotan(V) amonu. Natomiast w porównaniu z innymi azotanami(V) ma najniższy bilans tlenowy. Kolejne wybrane właściwości azotanów(V) zestawiono w tab. 2 i 3.

Przedstawione powyżej równania rozkładu są przyjęte, z punktu widzenia objętości wydzielanego aktywnego tlenu, za idealne. W rzeczywistości reakcje rozkładu zależą od temperatury w jakiej przebiegają, czego przykładem jest szereg równań proponowanych dla dekompozycji azotanu(V) amonu (Baum i in. 1975). W nawiasach podano obliczone

Tabela 1. Higroskopijność (Shidlowskij 1973) i rozpuszczalność azotanów(V) w wodzie ([http:// 2016](http://2016))

Table 1. Hygroscopicity and solubility of nitrates(V) in water ([http:// 2016](http://2016))

Związek chemiczny	Higroskopijność w temp. 20 °C [%]	Rozpuszczalność [g/100g wody] w temperaturze [°C]					
		0	20	40	60	80	100
Azotan(V) amonu	67	117,4	189,9	288,7	420,6	602	934
Azotan(V) potasu	92,5	13,6	31,9	62,9	109	170,9	242,4
Azotan(V) sodu	77	73,1	87,2	104	123,8	147,5	175,9
Azotan(V) wapnia	-	258,2	-	-	357	362	365

Tabela 2. Właściwości azotanów(V) ([http:// 2016](http://2016), Krowicki, Syczewski 1964)

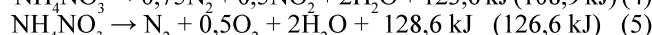
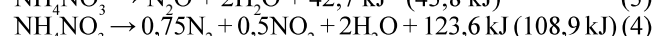
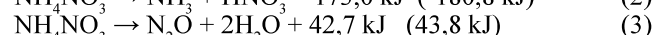
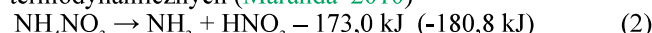
Table 2. Nitrate(V) properties ([http:// 2016](http://2016), Krowicki, Syczewski 1964)

Związek chemiczny	Masa cząsteczkowa	Gęstość [g/cm ³]	Reakcja rozkładu	Ciepło rozkładu [J/kg]
Azotan(V) amonu	80,10	1,71	$2NH_4NO_3 = 4H_2O + 2N_2 + O_2$	1144
Azotan(V) potasu	101,10	2,08	$2KNO_3 = K_2O + N_2 + 2,5O_2$	-3131
Azotan(V) sodu	85,0	2,26	$2NaNO_3 = Na_2O + N_2 + 2,5O_2$	-2985
Azotan(V) wapnia	164,10	2,36	$Ca(NO_3)_2 = CaO + N_2 + 2,5O_2$	-

Tabela 3. Wybrane parametry azotanów(V)
Table 3. Selected properties of nitrates(V)

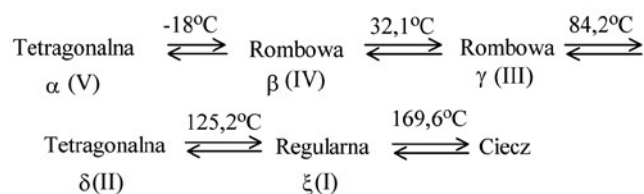
Związek chemiczny	Ułamek masowy		Bilans tlenowy [%]	Temperatura [°C]	
	tłenu	stałych substancji w produktach rozkładu		topnienia	rozkładu
Azotan(V) amonu	0,60	-	20	169,6 (Poradnik ... 1974)	210 (CRC ... 2014)
Azotan(V) potasu	0,48	46,6	39,5	337 (CRC ... 2014)	400 (CRC ... 2014)
Azotan(V) sodu	0,56	36,5	47,0	306,5 (Dangerous ... 1957)	380 (Dangerous ... 1957)
Azotan(V) wapnia	0,58	34,6	48,5	561 (CRC ... 2014)	532 (Dangerous ... 1957)

ciepła dekompozycji z zastosowaniem najnowszych danych termodynamicznych (Maranda 2010)



Reakcja (2) przebiega podczas powolnego podgrzewania do temperatury nieco powyżej punktu topnienia (~170°C) azotanu(V) amonu. Reakcja (3) jest realizowana w zakresie temperatur 260–285°C, a reakcja (4) w zakresie temperatur 400–500°C, uzyskiwanych podczas szybkiego ogrzewania próbek. Natomiast reakcja (5) przebiega podczas detonacji azotanu(V) amonu (Maranda 2010).

Temperatura rozkładu azotanu(V) amonu znacznie odbiega od tego parametru dla innych opisywanych w niniejszej pracy azotanów(V). Co w powiązaniu z ujemnym ciepłem tworzenia powoduje, że jest on samodzielnym MW, a dokładnie substancją o słabo zaznaczonych właściwościach wybuchowych. Charakteryzuje on się również, w zależności od temperatury, występowaniem w kilku postaciach krystalograficznych



Ta cecha azotanu(V) amonu ma swoje wady i zalety. Jak wspomniano wcześniej, azotan(V) amonu jest podstawowym utleniaczem stosowanym we wszystkich podgrupach górniczych materiałów wybuchowych. Przemiana krystalograficzna w temperaturze 32,1°C jest wykorzystywana do porowacenia granulacji saletry amonowej, następnie używanej do wytwarzania saletrolu. Jednak ogranicza zastosowanie tego związku do produkcji paliw raketowych i aby mógł być wykorzystany do tego celu musi być zmodyfikowany przez dodatek odpowiednich substancji (Oomen, Jain 1999).

Azotan(V) amonu w odróżnieniu od innych utleniaczy, rozkładając się, nie generuje stałych produktów (tab. 3). To powoduje, że jeżeli składnik palny nie zawiera atomów me-

tali formowana jest większa ilość produktów wybuchowych reakcji. Ma on również najwyższy ułamek molowy tlenu, ale jednocześnie najniższy bilans tlenowy. Wynika to z faktu konieczności wewnątrzcząsteczkowego utlenienia wodoru. Tlen zużyty na utlenienie wodoru, inaczej niż wykorzystany do utlenienia metalu, w aspekcie objętości produktów wysokoenergetycznych przemian nie jest tlenem „straconym”, ponieważ para wodna ma znaczący wkład w ich ilość.

Zastosowanie azotanów(V) sodu i wapnia jest ograniczone, na co ma wpływ brak zdolności do samodzielnego wybuchowego reakcji oraz obecność w produktach rozkładu stałych składników. Jeżeli reagują w mieszaninie, w której znajdują się związki zawierające węgiel, wówczas zakłada się, że produktami reakcji są odpowiednie węglany. Natomiast cechami pozytywnymi azotanów(V) sodu i wapnia są: wysoki bilans tlenowy i dobra rozpuszczalność w wodzie. Ze względu na wysoki poziom bilansu tlenowego azotan(V) sodu znalazł się w składzie amonitów (56), dynamitów (np. 15G5, 16G5H) i barbarytów (np. 2, 3H), a dodatkowo dobrą rozpuszczalność w wodzie w materiałach wybuchowych zawieszinowych (Maranda 2010) i emulsyjnych (Maranda 2010, Maranda i in. 2008). Również azotan(V) wapnia jest wykorzystywany wyłącznie w niektórych wersjach materiałów wybuchowych zawieszinowych i emulsyjnych (Maranda 2010, Maranda i in. 2008).

2. Chlorany

Chlorany(V) i (VII) nieorganiczne są białymi krystalicznymi substancjami o zróżnicowanej rozpuszczalności w wodzie (tab. 4) i odmiennych właściwościach fizykochemicznych (tab. 5 i 6).

Z przedstawionych w tab. 4–6 chloranów najwyższą rozpuszczalnością i higroskopijnością charakteryzuje się chloran sodu. W zaproponowanych reakcjach rozkładu, analogicznie jak w przypadku azotanów(V), uzyskuje się maksymalne ilości wolnego tlenu. Ale również w przypadku chloranów równanie rozkładu zależy od temperatury. Według (Dillehay 2004) jest całkiem odmienny przebieg dekompozycji chloranu(VII) amonu w temperaturach powyżej i poniżej 300°C,

Tabela 4. Higroskopijność (Shidlovskij 1973) i rozpuszczalność chloranów w wodzie (Poradnik ... 1974, Dillehay 2004)
Table 4. Hygroscopicity and solubility of chlorates in water (Poradnik ... 1974, Dillehay 2004)

Związek chemiczny	Higroskopijność [%]	Rozpuszczalność [g/100g wody] w temperaturze [°C]					
		0	20	40	60	80	100
Chloran(V) sodu	74	79	101	126	155	189	230
Chloran(V) potasu	97	3,3	7,4	14	24,5	38,5	57
Chloran(VII) potasu	94	0,75	1,80	4,4	9	14,8	21,8
Chloran(VII) amonu	96	29,4	37,2	-	39,05	48,19	57,01

Tabela 5. Właściwości chloranów (Krowicki, Syczewski 1964, Dillehay 2004, Gilliland, Wagman 1965)**Table 5. Chlorate parameters (Krowicki, Syczewski 1964, Dillehay 2004, Gilliland, Wagman 1965)**

Związek chemiczny	Masa cząsteczkowa	Gęstość [g/cm ³]	Reakcja rozkładu	Ciepło rozkładu [kJ/kg]
Chloran(V) sodu	106,4	2,49	$\text{NaClO}_3 = \text{NaCl} + 1,5\text{O}_2$	-1802
Chloran(V) potasu	122,5	2,32	$\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 1,5\text{O}_2$	-1306
Chloran(VII) potasu	132,6	2,54	$\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2$	-2344
Chloran(VII) amonu	117,5	1,89	$2\text{NH}_4\text{ClO}_4 = 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 2,5\text{O}_2$	1114

Tabela 6. Wybrane parametry chloranów(V) (CRC ... 2014, Dangerous ... 1957)**Table 6. Selected parameters of chlorates(V) (CRC ... 2014, Dangerous ... 1957)**

Związek chemiczny	Ułamek masowy		Bilans tlenowy [%]	Temperatura [°C]	
	tłenu	stałych substancji w produktach rozkładu		topnienia	rozkładu
Chloran(V) sodu	45,1	54,9	45,1	248	630
Chloran(V) potasu	39,2	60,1	39,2	357	400
Chloran(VII) potasu	48,3	56,2	48,2	590	590
Chloran(VII) amonu	54,5	-	34,0	-	~200

a produkty rozkładu zawierają szereg składników: N_2O , NO , NO_2 , N_2 , NH_3 , HClO_4 , HNO_3 , HCl , HNO_3 i O_2 . Jedynie chloran(V) amonu ma dodatnie ciepło tworzenia i jest wrażliwy na uderzenie. Prędkość detonacji wyznaczona w rurze stalowej o średnicy 35 mm i gęstości 1,17 g/cm³ wynosi 2500 m/s (Urbański 1965). Nie ma zdolności do detonacji od zapalnika (Dillehay 2004).

Analizowane chlorany, oprócz chloranu(VII) amonu, mają wysokie temperatury rozkładu i zbliżone do azotanów(V) metali bilanse tlenowe. Ich zakres stosowania w środkach strzałowych stosowanych w górnictwie jest znacznie węższy niż w przypadku azotanów(V).

Bertholet, który był wynalazcą chloranu(V) potasu, próbował (bez powodzenia) zastąpić nim azotan(V) potasu w prochu czarnym. Natomiast ostatnio zostały opracowane nowe kompozycje zawierające chloran(V) sodu. Jego mieszaniny z olejem napędowym są stosowane jako kompozycja gazogeneratorów używanych do urabiania złóż blocznych i w specjalistycznych pracach strzałowych, w których nie powinny być generowane fale parasejsmiczne (Orzechowski i in. 2015, Maranda i in. 2015).

Chloran(VII) amonu jako składnik materiałów wybuchowych zaproponował A. Nobel w 1888 r. Materiały tego typu znalazły szerokie zastosowanie w górnictwie belgijskim na początku XX w., były to tzw. bezpieczne materiały wybuchowe Yonckite'y otrzymane przez Yoncka (1899-1903). Przykładowe mieszaniny z chloranem(VII) amonu podano w tab. 7.

Tabela 7. Skład materiałów wybuchowych typu Yonckite (Urbański 1955)**Table 7. The composition of explosives, Yonckite type (Urbański 1955)**

Składniki [%]	Yonckite skalny	Yonckite węglowy
Chloran(VII) amonu	20	25
Azotan(V) amonu	39,272	30
Azotan(V) sodu	48,327	15
Azotan(V) baru	54,56	-
Trotyl	20	10
Chloran sodu	-	20

Do poprawy chłonności odwiertów na złożach konwencjonalnych lub narzędzia dla głównych operacji szczelinowania na złożach niekonwencjonalnych jest stosowana między innymi metoda wykorzystująca paliwa stałe (propelanty)

w charakterze środków intensyfikujących (stymulujących) wydobywanie (Frodyma, Habera 2013). Jako utleniacz w tego rodzaju paliwach jest stosowany chloran(VII) potasu ze względu na swoją wysoką odporność termiczną w porównaniu z chloranem(VII) amonu. Paliwo tego typu jest mieszaniną chloranu(VII) potasu i żywicy, z której otrzymuje się ładunki napędowe podobne w wyglądzie do rury z tworzywa sztucznego, które są nakładane na perforator i zapalane przez gorące gazy wypływające przez otwory przebijające. Paliwo takie jest stosowane w produktach do stymulacji otworów wiertniczych StimGun®.

3. Nadtlenek wodoru

Nadtlenek wodoru (H_2O_2) to nieorganiczny związek chemiczny z grupy nadtlenców (Bartoszewski 2008). W temperaturze pokojowej jest to syropowata, bezbarwna ciecz o temperaturze topnienia $-0,44$ °C i temperaturze wrzenia ok. 150°C, natomiast stężony przyjmuje kolor bładoniebiski. Charakteryzuje się silnymi właściwościami utleniającymi wynikającymi z powstawania w czasie jego rozkładu tlenu atomowego (tzw. tlen *in statu nascendi* (Encyklopedia ... 1965):



Nadtlenek wodoru otrzymany został po raz pierwszy przez Louis'a Thénard'a w roku 1818 w reakcji nadtlenu baru z kwasem azotowym(V) (Thénard 1818). Aktualnie nadtlenek wodoru otrzymywany jest w przemyśle metodą antrachinonową poprzez utlenianie 2-etylo-9,10-antraceniolu gazowym tlenem przepuszczanym przez roztwór tego związku w mieszaninie odpowiednio dobranych rozpuszczalników. Nadtlenek oddziela się poprzez ekstrakcję z wodą, zaś pozostały w roztworze 2-etyloantrachinon poddaje się regeneracji poprzez redukcję gazowym wodorem do 2-etylo-9,10-antraceniolu, katalizowaną palladem osadzonym na odpowiednim nośniku lub związkami niklu. Jako produkt gotowy otrzymuje się go w postaci stabilizowanych roztworów wodnych o stężeniach: 30%, 35%, 50% i 60%. Właściwości fizyczne i chemiczne nadtlenu wodoru o różnym stężeniu przedstawiono w tab. 8.

Czysty nadtlenek wodoru jest bardzo nietrwały i ulega egzotermicznemu rozkładowi (często wybuchowemu) na wodę i tlen pod wpływem ciepła, kontaktu z niektórymi metalami (np. manganem), tlenkami metali oraz światła UV. Ze względu

Tabela 8. Właściwości fizyczne i chemiczne nadtlenu wodoru (Hydrogen ... 2003)
Table 8. Physical and chemical parameters of hydrogen dioxide (Hydrogen ... 2003)

Właściwości	Stężenie [%]						
	30	35	50	60	70	90	100
Temperatura topnienia/krzepnięcia [°C]	-26 -24	-33	-52	-56	-40	-11	-0,40 -0,43
Temperatura wrzenia [°C]	106	108	114	119	125	141	150-152
Gęstość [g/cm ³]	1,11	1,1282	1,1914	1,241	1,2839	1,3867	1,4425
Lepkość [mPas]	1,248	1,11	1,17	1,215	1,24	1,26	
Prężność par (cząściowa) [hPa]	3,066	0,48 (30 °C)	0,99 (30 °C)	-	1 (20 °C)	2 (20 °C)	3 (25 °C)
Prężność par (całkowita) [hPa]	-	-	24 (30 °C)	-	14,7 (30 °C)	6,7 (30 °C)	-

na to, że łatwo reaguje on z wieloma metalami, a także ulega rozkładowi w kontakcie ze szkłem, należy go przechowywać w ciśnieniowych butelkach z grubościennego polietylenu lub aluminium i nie wystawiać na działanie światła dziennego oraz źródeł ciepła.

Nadtlenek wodoru jest materiałem niebezpiecznym, zgodnie z RID/ADR sklasyfikowanym pod pozycją UN 2014. Transport nadtlenu wodoru w postaci stabilizowanych roztworów wodnych odbywa się na zasadach określonych w RID/ADR.

Czysty nadtlenek wodoru jest niedostępny handlowo, gdyż prawo większości krajów Europy oraz USA zabrania jego sprzedaży ze względów bezpieczeństwa. W handlu dostępne są maksymalnie 70-procentowe roztwory tego związku i to po spełnieniu specjalnych warunków (przepisy RID i ADR), zaś najczęstszą handlową jego postacią jest tzw. *perhydrol* (od 1907 roku strzeżona prawem patentowym nazwa handlowa), czyli jego 30-procentowy wodny roztwór, oraz 3–5-procentowe roztwory do użytku domowego o nazwie *woda utleniona*. Bardziej stężone roztwory, oraz całkowicie czysty nadtlenek uzyskuje się, między innymi, przez wymrażanie go z wodnego, stężonego roztworu (Gałęcki 1964).

Nadtlenek wodoru jest produktem ekologicznym, nie powoduje trwałego zanieczyszczenia środowiska. Największe zużycie nadtlenu wodoru występuje w przemyśle celulozowo-papierniczym, gdzie nadtlenek wodoru służy do bielenia wysokowydajnych mas mechanicznych lub chemomechanicznych, do odbarwiania i bielenia makulatury, a także do delignifikacji i bielenia mas celulozowych.

W Polsce produkcja nadtlenu wodoru, zwłaszcza w porównaniu do innych, wysokorozwiniętych krajów, rozpoczęła się dosyć późno, bo dopiero w 1995 roku (w Zakładach Azotowych w Puławach). Nadtlenek wodoru jest wytwarzany w dużych ilościach na całym świecie. Przewiduje się, że światowa produkcja w roku 2017 osiągnie 4,7 mld ton (Araos, Onederra 2013). Ze względu na swoje utleniające właściwości może być również używany jako materiał wybuchowy. W pracy (Araos, Onederra 2013) zbadano właściwości detonacyjne mieszanin na bazie nadtlenu wodoru o składach przedstawionych w tab. 9.

Tabela 9. Badane składy z nadtlakiem wodoru (Araos, Onederra 2013)

Table 9. The tested composition containing hydrogen dioxide (Araos, Onederra 2013)

Składniki	Zawartość [%]	
Nadtlenek wodoru 44%	83,0	83,0
Gliceryna	14	-
Cukier	-	14
Środek zagęszczający	3	3
Gęstość [g/cm ³]	1,19	1,20

Mieszanki zostały sporządzone w sposób podobny do środków wybuchowych handlowych, które są obecnie stosowane w przemyśle wydobywczym. Mieszanki powyższe zawierające tzw. uczulacze mogą detonować z prędkościami w zakresie od 2600 do 5000 m/s. Zarejestrowane prędkości detonacji były wyraźnie uzależnione od gęstości mieszanki i średnicy ładunku. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że mieszanki na bazie nadtlenu wodoru mogą być alternatywą dla mieszanin na bazie azotan(V) amonu. Wymaga to jednak przeprowadzenia kompleksowych badań, aby można było produkować tego typu ładunki i stosować je komercyjnie. Należy bowiem mieć na uwadze wiele aspektów związanych z bezpiecznym korzystaniem z materiałów wybuchowych na bazie nadtlenu wodoru.

Prace badawcze nad materiałami wybuchowymi na bazie nadtlenu wodoru są w ostatnich latach prowadzone na szeroką skalę, w szczególności w Australii, ze względów ochrony środowiska. Aspekt ekologiczny związany jest z wydzielaniem się podczas detonacji dotychczas stosowanych w przemyśle wydobywczym materiałów wybuchowych na bazie saletry amonowej tlenków azotu (NO_x). Tlenki azotu mogą powodować poważne zagrożenie dla zdrowia pracowników przemysłu wydobywczego, zatrudnionych przy pracach strzałowych zarówno w górnictwie węglowym, jak i skalnym (Onederra, Araos 2015).

4. Podsumowanie

Przedstawiony przegląd niektórych danych literaturowych wskazuje, że obecnie w górniczych mieszaninach wybuchowych stosowana jest niewielka liczba utleniaczy. W kruszących MW podstawowym utleniaczem jest azotan(V) amonu, pozostałe (azotany(V) sodu i wapnia) są stosowane jako modyfikatory bilansu tlenowego i rozpuszczalności. Natomiast oryginalnym, a może również perspektywnym rozwiązaniem jest zastosowanie roztworów nadtlenu wodoru, niwelującym występowanie w produktach wybuchów tlenków azotu.

W paliwach raketowych o zastosowaniu przemysłowym są wykorzystywane chlorany(VII) potasu i amonu. Również bierze się pod uwagę możliwość wykorzystania modyfikowanego azotan(V) amonu. Natomiast pełnym novum na polskim rynku górniczych środków strzałowych jest pojawienie się nowego typu wyrobu – Rocksplitter – mieszaniny pirotechnicznej nie mającej zdolności do detonacji, a zawierającej nietypowy z punktu widzenia wyrobów górniczych utleniacz jakim jest chloran(V) sodu.

Literatura

- ARAOS M., ONEDERRA I. 2013 - Detonation characteristics of alternative mining explosives based on hydrogen peroxide as the oxidizing agent, Proc. 7th World Conference on Explosives and Blasting, Moscow.
- BARTOSZ G. 2008 - Druga twarz tlenu. Wyd. 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- BAUM F.A., ORLENKO L.P., STANIUKOVICH K.P., CHELYSHEV V.P., SHEKHTER. 1975 - Fizyka wżrywa, Izd. Nauka, Moskva.
- CRC handbook of chemistry and physics 95th Edition 2014-2015 [CD-ROM]. Red. W.M. Haynes. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, 2014.
- Dangerous properties of industrial materials. Red. Sax N.I. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1957.
- DILLEHAY D.R. 2004 - Introduction to pyrotechnics, [in:] Pyrotechnic chemistry, Pyrotechnic Reference Series No. 4, Journal of Pyrotechnics, Inc. Whitewater.
- Encyklopedia techniki CHEMIA. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1965.
- FRODYMA A., HABERA Ł. 2013 - Zasady oddziaływań fizycznych paliw stałych w środowisku otworu wiertniczego i skał złożonych i ich implikacje dla prac stymulacyjnych, Materiały Wysokoenergetyczne, 5.
- GAŁECKI J. 1964 - Preparatyka nieorganiczna: czyste odczynniki chemiczne. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- GILLILAND A.A., WAGMAN D.D. 1965 - Heat of decomposition of sodium and potassium chlorate, Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 69A, 1.
- GINEL J. 1957 - Prvé použitie pušného prahu v baníctve, Rudy, 5, 2. http://www.psychodelik.pl/joomla/index.php?option=com_content&view (dostęp 31.03.2016).
- Hydrogen peroxide, CAS No: 7722-84-1, EINECS No: 231-765-0, Summary Risk Assessment Report, Final Report, Finland, 2003.
- KROWICKI K., SYCZEWSKI M. 1964 - Stałe paliwa raketowe, Wyd. Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa 1964.
- Lesykon naukowo-techniczny, Wyd. piąte poprawione i uzupełnione, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- MARANDAA. 2010 - Przemysłowe materiały wybuchowe, Wyd. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa.
- 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 strzałowców, Górnictwo Odkrywkowe, 56, 5.
- MARANDAA., GOŁĄBEK B., KASPERSKI J. 2008 - Emulsyjne materiały wybuchowe, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- ONEDERRA I., ARAOS M. 2015 - Blasting without nitrogen oxide hazard. Alternative explosives development, CRC Mining News, 30, 5.
- OOMMEN C., JAIN S.R. 1999 - Ammonium nitrate promising rocket propellants, J. Hazardous Materials, p. 253-261.
- ORZECZOWSKI A., POWAŁA D., SIERZPUTOWSKI L., MARANDA A., ZROBOK B., BACIOR M. 2015 - Nowy generator do odpajania bloków skalnych. Conf. Proc. Blasting Techniques, Stara Lesna.
- Poradnik fizykochemiczny, Wyd. 2 całkowicie zmienione, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
- SHIDLÓWSKII A.A. 1973 - Osnovy pirotechniki, Izd. Mashinostroenie, Moskva.
- THÉNARD L.J. 1818 - Observations sur des combinaisons nouvelles entre l'oxigène et divers acides. Annales de chimie et de physique. 8, 306.
- URBAŃSKI J. 1955 - Chemia i technologia materiałów wybuchowych, t. 3, Wyd. Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa.
- URBAŃSKI T. 1955 - Chemia i technologia materiałów wybuchowych, t. 2, Wyd. Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa.

Artykuł wpłynął do redakcji – grudzień 2016
Artykuł akceptowano do druku 15.02.2017