

Andrzej Biessikirski^{a,*}, Michał Dworzak^a, Magdalena Ziąbka^a, Krzysztof Polak^a, Mateusz Pytlik^b,
Bogna D. Napruszewska^c, Łukasz Kuterasiński^c

^aAGH w Krakowie; ^bGłówny Instytut Górnictwa, Katowice;
^cInstytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

Evaluation of the morphology of high-energy material samples based on ammonium nitrate(V) and a diesel oil-hydrogen peroxide blend

Ocena morfologii próbek materiałów wysokoenergetycznych otrzymanych na bazie saletry amonowej oraz mieszaniny oleju napędowego z nadtlutkiem wodoru



DOI: 10.15199/62.2025.9.2

High-energy materials were prepared by adding a mixt. of diesel fuel and H_2O_2 (FOHP) to NH_4NO_3 . The effect of H_2O_2 on the physicochem. properties of the obtained materials was analyzed using SEM, XRD, and TG/DSC. SEM anal. showed no adverse effect of H_2O_2 on the crystal surface of NH_4NO_3 . XRD anal. confirmed that H_2O_2 did not change the crystal structure of NH_4NO_3 . TG/DSC anal. showed the presence of an addnl. endothermic effect at a temp. of approx. 80°C in samples contg. H_2O_2 . Both the morphol. evaluation of the structure and the thermodynamic calcns. of the potential detonation properties of the analyzed samples suggest that H_2O_2 additives may be useful in the production of high-energy materials.

Przedstawiono wstępną ocenę możliwości zastosowania mieszaniny oleju napędowego z nadtlutkiem wodoru (FOHP) do otrzymywania próbek materiałów wysokoenergetycznych na bazie azotanu(V) amonu (AN). Przeanalizowano potencjalny wpływ obecności nadtlutku wodoru na właściwości morfologiczne uzyskanych próbek. Analiza mikroskopii skaningowej (SEM) wykazała brak negatywnego oddziaływania nadtlutku wodoru na powierzchnię krystaliczną azotanu(V) amonu. Zaobserwowano, że mieszanina FOHP tworzy cieką warstwę filmu olejowo-nadtlenkowego, pokrywającą zarówno powierzchnię krystaliczną AN, jak i obecne na niej defekty strukturalne. Badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) potwierdziły, że obecność nadtlutku wodoru nie wpływa na strukturę krystaliczną azotanu(V) amonu. Analiza termogravimetryczna i różnicowa analiza kalorymetryczna (TG/DSC) ujawniły dodatkowy efekt endotermiczny w temperaturze ok. 80°C w próbkach zawierających nadtlutek wodoru. Zarówno badania morfologii strukturalnej, jak i obliczenia termodynamiczne potencjalnych właściwości detonacyjnych analizowanych próbek wskazują na możliwość zastosowania nadtlutku wodoru jako dodatku w produkcji materiałów wysokoenergetycznych.

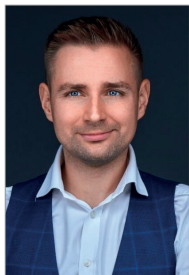
Keywords: hydrogen peroxide, ammonium nitrate(V), ANFO, morphology

Słowa kluczowe: nadtlutek wodoru, azotan(V) amonu, ANFO, morfologia

ANFO (*ammonium nitrate fuel oil*) należy do najczęściej stosowanych materiałów wysokoenergetycznych w górnictwie. Wynika to z prostoty jego składu, szerokich możliwości modyfikacji właściwości materiału oraz uwalniania dużej ilości energii podczas przemiany wybuchowej¹⁾. Uwolnienie energii, manifestujące się generowaniem gazów postrzało-

wych, umożliwia efektywne urabianie dużych objętości urobku. Należy jednak podkreślić, że emisje te, głównie w postaci tlenków azotu (NO_x) oraz tlenków węgla (CO_x), niosą za sobą istotne konsekwencje środowiskowe oraz zdrowotne²⁻⁴⁾.

Oluwoye i współprac.⁵⁾ oszacowali, że globalna emisja NO_x pochodząca z materiałów wysokoenergetycznych opartych



Dr hab. inż. Andrzej BIESSIKIRSKI, prof AGH (ORCID: 0000-0002-2023-6454), w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Energetyki i Paliw (kierunek technologia chemiczna) AGH w Krakowie. Od 2011 r. pracuje na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami tej samej uczelni, obecnie na stanowisku profesora. Specjalność – badanie właściwości materiałów wybuchowych, technika strzelnicza, kompozycje gazów postrzałowych.



Mgr inż. Michał DWORZAK (ORCID: 0000-0002-6356-3228) w roku 2012 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami AGH w Krakowie i od tego czasu jest pracownikiem badawczo-dydaktycznym tej samej uczelni. Specjalność – zagadnienia bezpieczeństwa pracy, ze szczególnym uwzględnieniem zarządzania ryzykiem i systemowego zarządzania bezpieczeństwem, bezpieczeństwo robót wiertniczo-strzałowych w górnictwie odkrywkowym oraz badanie właściwości nieidealnych materiałów wybuchowych.

* Adres do korespondencji:

Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-20-50, e-mail: abieess@agh.edu.pl

na azotanie(V) amonu (AN) wynosi ok. 0,05 Tg (50 000 t) azotu rocznie, przy czym lokalne stężenia NO_x mogą osiągać wartości do 500 ppm, przekraczając dopuszczalne normy narażenia zawodowego nawet 3000-krotnie. Biorąc pod uwagę, że rozkład 1 kg materiału wysokoenergetycznego generuje do 1000 dm³ gazów, a roczne zużycie materiałów wysokoenergetycznych w polskim górnictwie w 2022 r. wyniosło 46,13 Gg⁶⁾, szacunki Oluwoye i współpr.⁵⁾ mogą niedoszacowywać rzeczywistego wpływu tych emisji na środowisko. Uzyskane dane wskazują na pilną potrzebę opracowania bardziej przyjaznych środowisku materiałów wysokoenergetycznych, m.in. poprzez wprowadzanie nowych dodatków lub eliminację niepożądanych składników w celu uzyskania bilansu tlenowego bliskiego zera.

W ostatnich latach zaobserwowano postęp w modyfikacjach ANFO mających na celu ograniczenie emisji. Kuterasiński i współpr.⁷⁾ wykazali, że dodatek zeolitu typu Y, otrzymywanego różnymi metodami, pozwala na zmniejszenie emisji NO_x i CO_x w gazach postrzałowych, jednocześnie poprawiając parametry wybuchowe, takie jak ciśnienie, temperatura i prędkość detonacji (VOD). Również Biessikirski i współpr.^{8,9)} badali wpływ dodatku mikrostrukturalnego węgla drzewnego, zarówno czystego, jak i pokrytego nanocząstkami tlenku żelaza na emisję NO_x , odnotowując ich istotne ograniczenie bez pogorszenia właściwości energetycznych materiału. Wykazano, że katalityczne działanie żelaza przyspiesza rozkład azotanu amonu, zmniejszając ilość szkodliwych produktów ubocznych. Ponadto Lissianski i współpr.¹⁰⁾ przeprowadzili badania spalania, z których wynika, że związki metali mogą katalitycznie redukować emisję NO_x . Podobne wyniki uzyskali Skrlec i współpr.¹¹⁾, badając materiały o nadmiarze paliwa, modyfikowane poprzez zwiększenie zawartości oleju napędowego lub dodatek takich składników, jak pył węglowy (PPC) lub proszek aluminiowy. Modyfikacje te pozwoliły ograniczyć emisję NO_2 , choć w niektórych przypadkach zaobserwowano wzrost poziomu CO. Na przykład dodatek 8% nadmiaru oleju napędowego lub 3% PPC do ANFO wpływał na wyraźne zmniejszenie emisji NO_2 . Inne dodatki, tworzące żelowe bariery przeciwdziałające utracie paliwa, również okazały się skuteczne w ograniczaniu emisji NO_x . Yi i współpr.¹²⁾ wskazali na skuteczność specyficznych inhibitorów, które w zależności od typu i stę-

żenia umożliwiają ograniczenie emisji szkodliwych gazów nawet o ponad 50%. Równolegle Barański i współpr.¹³⁾, Kalombo i współpr.¹⁴⁾ oraz Gerlich i współpr.¹⁵⁾ zaproponowali wykorzystanie związków bizmutu, antymonu oraz krzemu w masach zapalczyczych, jako alternatywę dla ołowiu, co odpowiada na potrzeby poprawy bezpieczeństwa pracy i ochrony środowiska.

Nowym kierunkiem badań jest opracowanie materiałów wysokoenergetycznych opartych na wodorze, z wykorzystaniem nadtlenu wodoru (H_2O_2)^{16–18)}. Nadtlenek wodoru, będący silnym utleniaczem, znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle oraz stanowi prekursor do syntezy materiałów, takich jak triacetonotriperoksyd (TATP) i heksametylenotriperoksydimina (HMTD)^{19–21)}. Już na początku XX w. prowadzono badania nad mieszaninami paliwowo-nadtlenkowymi w Niemczech, analizując ich prędkości detonacji oraz wpływ metod inicjacji. Ostatnie przeglądowe prace Raraty i Smętka^{17, 18)} analizują zastosowanie H_2O_2 jako monopropelantu raketowego oraz utleniacza, sugerując jego potencjalne wykorzystanie w materiałach wysokoenergetycznych w górnictwie.

Materiały wybuchowe na bazie nadtlenu wodoru, w tym formy ciekłe i żelowe z dodatkiem etanolu, metanolu, nitrometanu²²⁾ oraz azotanów sodu, wapnia lub potasu¹⁶⁾, wykazują zdolność do ograniczania emisji NO_x przy zachowaniu stabilnych procesów rozkładu. Dotychczasowe badania koncentrowały się jednak głównie na materiałach emulsyjnych, pozostawiając niezbadany potencjał zastosowania H_2O_2 jako dodatku do klasycznego ANFO.

Celem pracy była wstępna ocena morfologiczna w kontekście wpływu mieszanin oleju napędowego z nadtlakiem wodoru FOHP (*fuel oil hydrogen peroxide*) na właściwości ANFO. Tego rodzaju badania nie były dotychczas prowadzone. Analizy SEM, XRD oraz TG/DSC umożliwią ocenę struktury i charakterystyki badanych materiałów w kontekście ich nieidealnych właściwości wysokoenergetycznych. Ponadto obliczenia termodynamiczne w programie Explo 5, oparte na teorii BKW, pozwalają na określenie przewidywanych parametrów wytwarzanych materiałów. Zastosowanie FOHP w ramach maksymalnej chłonności AN może przyczynić się do dalszego ograniczenia emisji NO_x , stanowiąc istotny krok w kierunku rozwoju zrównoważonych środowiskowo materiałów wysokoenergetycznych.



Dr hab. inż. Magdalena ZIĄBKA, prof. AGH (ORCID: 0000-0003-0702-7137), ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. Obecnie jest kierownikiem Wydziałowego Laboratorium Skaningowej Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy na tym samym wydziale. Specjalność – zastosowania elektronowej mikroskopii skaningowej w obserwacjach mikrostruktury powierzchni, przełomów i zglądów wraz z chemiczną analizą ilościową i jakościową materiałów ceramicznych, metalicznych, polimerowych i kompozytowych.



Dr hab. inż. Krzysztof POLAK, prof. AGH (ORCID: 0000-0002-1464-7214), ukończył studia na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami AGH w Krakowie, gdzie obecnie pracuje. Specjalność – analiza chemiczna wody poddanej działalności górniczej znajdującej się w zakładach górnictwa odkrywkowego oraz technologia eksploatacji pracy studni głębinowych.

Część doświadczalna

Surowce

Azotan(V) amonu pochodził z firmy Yara International ASA. Próbkę AN miała postać porowatych granulek, otrzymanych w 2024 r. Materiał charakteryzował się czystością wynoszącą 99,5%, a jego gęstość nasypowa wynosiła 0,81 kg/dm³. Zawartość wilgoci wynosiła ok. 0,3%, natomiast średnia średnica pojedynczej granulki ok. 0,8 mm.

Olej napędowy wyprodukowany przez Orlen SA w 2025 r. cechował się gęstością 0,83 kg/dm³ oraz lepkością kinematyczną równą 3,00 mm²/s.

Nadtlenek wodoru został dostarczony przez firmę Warchem sp. z o.o., z partii wyprodukowanej w 2025 r. Charakteryzował się on względną gęstością 1,24 kg/dm³ oraz lepkością 1,21 mm²/s.

Metodyka badań

Nieidealne materiały wysokoenergetyczne przygotowano poprzez wymieszanie AN z FO lub FOHP, zgodnie ze stosunkami masowymi przedstawionymi w tabeli 1. Przed przystąpieniem do mieszania, olej napędowy został połączony z nadtlakiem wodoru i mieszany przez 5 min z prędkością 250 rpm. Powstałą mieszaninę FOHP następnie dodano do azotanu(V) amonu i mieszano całość przez 20 min, utrzymując prędkość mieszania na poziomie 250 rpm. Skład chemiczny wytworzonych próbek materiałów wysokoenergetycznych zestawiono w tabeli 1.

Badania morfologiczne przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Nova NanoSEM 200 (FEI, Eindhoven, Holandia). Obrazy SEM rejestrowano przy powiększeniach 150–5000×. Obserwacje prowadzono w warunkach niskiej próżni (~60 Pa), wykorzystując detektor Low Vacuum Detector (LVD) w trybie obrazowania wtórnego elektronowego. Napięcie wiązki elektronów podczas analizy wynosiło 15 kV. Przed analizą każda próbka została pokryta w napylarce warstwą węgla.

Badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) uzyskano za pomocą PANalytical X'Pert PRO MPD. Promieniowanie CuK α generowano przy napięciu 40 kV i natężeniu prądu 30 mA. Pomiary XRD prowadzono w zakresie kątów 2 θ 5–50°, z krokiem pomiarowym 0,25°. Pomiary przeprowadzono w warunkach standardowych.

Badania termogravimetryczne i skaningowej kalorymetrii różnicowej (TG-DSC) przeprowadzono w zakresie temp. 20–700 °C. Badania prowadzono w atmosferze powietrza

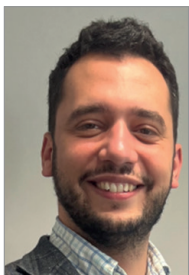
przy kontrolowanym przepływie gazu wynoszącym 30 mL/min, co miało na celu symulację warunków detonacji zarówno w piecu, jak i w komorze wagowej. Szybkość nagrzewania utrzymywano na poziomie 10°C/min. Do każdej analizy stosowano próbkę o masie 20 mg, którą umieszczano w aluminiowej kuwecie DSC bezpośrednio przed pomiarem. Korekcję linii bazowej przeprowadzono na podstawie pomiaru wykonanego na pustej kuwecie poddanej identycznemu profilowi temperaturowemu. Zaobserwowany dryf masy w pomiarach TG wynosił ok. 5 μ g, co odpowiadało 0,02% masy próbki.

Teoretyczne właściwości detonacyjne badanych materiałów wysokoenergetycznych obliczono za pomocą programu Explo5, opracowanego przez OZM Research. Do modelowania zastosowano zmodyfikowane równanie stanu Beckera, Kistiakowskiego i Wilsona (BKW). Na jego podstawie określono m.in. ciśnienie detonacji, temperaturę detonacji oraz objętość gazowych produktów reakcji.

Wyniki badań

Zastosowanie SEM do obrazowania azotanu(V) amonu wiąże się z wieloma wyzwaniami, wynikającymi z jego higroskopijności oraz podatności na rozkład termiczny. Ekspozycja na wiązkę elektronów, szczególnie przy dużych powiększeniach, może prowadzić do lokalnego nagrzewania, powodującego rozkład AN do tlenku azotu(I) i wody. Zjawisko to może powodować zmiany strukturalne i powierzchniowe podczas obrazowania, co wpływa niekorzystnie na dokładność oraz powtarzalność uzyskiwanych wyników. Dodatkowo silne powinowactwo AN do wilgoci atmosferycznej pogłębia niestabilność powierzchni, stając się dodatkowym utrudnieniem w procedurze obrazowania²³. W celu zminimalizowania tych ograniczeń, wszystkie analizowane próbki pokryto przewodzącą powłoką, zgodnie z opisem w sekcji „Metodyka badań”. Ponadto zastosowano szybkie procedury obrazowania, aby zmniejszyć uszkodzenia indukowane wiązką oraz artefakty termiczne, co pozwoliło ograniczyć potencjalne zmiany powierzchni kryształów oraz wykluczyć wpływ obecności nadtlenu wodoru (HP). Reprezentatywne zdjęcia SEM analizowanych próbek, w których nie zaobserwowano zmian morfologicznych wywołanych wiązką, przedstawiono na rys. 1.

Wcześniejsze analizy^{24–27} wykazały, że powierzchnia kryształów AN charakteryzuje się wyraźną nieregularnością, pomarszczoną topografią oraz obecnością licznych deformacji powierzchniowych, często przybierających formę przecina-



Dr inż. Mateusz PYTLIK (ORCID: 0000-0001-6659-2406) od 2014 r. pracuje w Głównym Instytucie Górnictwa – Państwowym Instytucie Badawczym, gdzie od 2022 r. pełni funkcję kierownika Zespołu ds. Materiałów Wybuchowych. Jest rzeczoznawcą grupy XII. Specjalność – badanie własności i właściwości materiałów wybuchowych, analiza nowych metod badawczych materiałów wybuchowych oraz badanie rozwiązań technicznych sprzętu strzałowego.

Mgr inż. Bogna D. NAPRUSZEWSKA (ORCID: 0000-0003-4356-0393) pracuje w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk. Specjalność – projektowanie syntetycznych hydrotalkitów pod kątem wykorzystania tych związków lub produktów ich rozkładu termicznego w reakcjach katalitycznych pomagających chronić środowisko, ich badania zarówno jako matryc dla izo- i heteropolianionów oraz prekursorów aktywnych katalitycznie faz typu mieszanych tlenków oraz analiza katalizatorów otrzymywanych z minerałów warstwowych do spalania zanieczyszczeń organicznych.

jących się i łączących pęknięć. W zależności od pochodzenia materiału, możliwa jest także obecność centralnej pustki, jak sugerują wyniki pracy²⁸⁾. Obserwowano również obecność licznych porów. Taka porowata, pomarszczona morfologia zwiększa powierzchnię kontaktu z komponentem paliwowym. Biessikowski i współpracownicy^{26,27)} wykazali występowanie porowatości otwartej w granulach AN, co prowadzi do zwiększenia powierzchni czynnej w przekrojach poprzecznych i ułatwia absorpcję paliwa poprzez podobne mikrokanaliki. Strukturę tę potwierdzają również wyniki Lotspeicha i Petra²⁴⁾. Cechy te przyczyniają się do wysokiej chłonności AN.

Wstępne obrazowanie SEM przy powiększeniu 150× ujawniło, że wszystkie badane granule AN charakteryzowały się pomarszczoną powierzchnią, bez widocznej obecności oleju napędowego (FO) ani mieszaniny FOHP (FO + HP), co przedstawiono na rys. 1a, d oraz g. W niektórych przypadkach zauważono obecność wewnętrznych pustek (rys. 1g), sugerujących możliwość występowania wnęki centralnej. Przy powiększeniu 1000× zaobserwowano cienką warstwę powierzchniową przypisywaną obecności FO (rys. 1b) lub FOHP (rys. 1e i 1h). Oba rodzaje paliw wykazywały zdolność do pokrywania powierzchni AN i wnikania zarówno do występujących na niej deformacji powierzchniowych (rys. 1f i 1i), jak i w porowate mikrostruktury. Obrazowanie SEM przy powiększeniu 5000× nie wykazało zauważalnych różnic morfologicznych pomiędzy powierzchniami AN z dodatkiem FO (rys. 1c) lub FOHP (rys. 1f i 1i). Wyniki te sugerują, że FOHP nie powoduje istotnych zmian morfologicznych kryształów AN w badanych warunkach, co potencjalnie predysponuje do zastosowania tej mieszaniny jako składnika palnego w nieidealnych materiałach wysokoenergetycznych. Należy jednak uwzględnić możliwość reaktywności HP, zwłaszcza w postaci stężonej, zarówno z AN, jak i z FO. Interakcje AN z HP są znane, a ich charakter zależy od stężenia, obecności innych związków oraz temperatury^{29, 30)}. Z kolei interakcja HP z FO może zwiększyć reaktywność oleju napędowego oraz poprawić efektywność jego spalania, prowadząc do bardziej całkowitych i energetycznie korzystnych procesów^{31, 32)}. Pomimo różnic w lepkości i gęstości pomiędzy HP i FO, podczas 24-godzinnego przechowywania mieszanin FOHP nie zaobserwowano problemów z ich stabilnością ani rozwarstwieniem (rys. 2a i 2b).

Dodatkowo adhezja mieszaniny FOHP do powierzchni AN, potwierdzona analizą SEM, wskazuje, że lepkość tej mieszaniny była wystarczająca do zapewnienia jednorodnego pokrycia powierzchni granulek. Chociaż obrazowanie SEM



Dr hab. inż. Łukasz KUTERASIŃSKI (ORCID: 0000-0002-0498-1120) w roku 2011 ukończył studia na Wydziale Energetyki i Paliw (kierunek technologia chemiczna), a w 2013 r. na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki (kierunek inżynieria materiałowa) AGH w Krakowie. Pracuje w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN w Krakowie. Specjalność – synteza, obróbka posyntezowa i charakterystyka fizyczno-chemiczna oraz katalityczna materiałów tlenkowych oraz porowatych, w szczególności zeolitów.

Table 1. Chemical composition of high-energy material samples

Tabela 1. Skład chemiczny materiałów wysokoenergetycznych

Nazwa próbki	Udział składnika, % mas.		
	AN	FO	HP
Próbka 1	94	6	0
Próbka 2	89	6	5
Próbka 3	83,5	6,5	10,0

Table 2. Theoretical detonation properties of high-energy materials

Tabela 2. Teoretyczne parametry detonacyjne materiałów wysokoenergetycznych

Parametr	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Temperatura detonacji, °C	2620,45	2593,40	2551,843
Ciśnienie detonacji, GPa	5,15	5,16	5,10
Objętość produktów gazowych, dm ³ /kg	1057	1059	1064
Bilans tlenowy, %	0	−0,58	−0,12
Prędkość detonacji, m/s	4814,58	4807,68	4798,26

nie wykazało zmian struktury krystalicznej AN, przeprowadzono dalszą weryfikację za pomocą XRD. Wyniki analiz XRD przedstawiono na rys. 3, potwierdzając zachowanie integralności strukturalnej AN po dodatku FOHP.

Wyniki analizy XRD (rys. 3) ujawniają wysoki stopień podobieństwa pomiędzy wszystkimi próbkami, co sugeruje, że dodatek FOHP nie wpływał negatywnie na strukturę krystaliczną AN. Jak wskazują badania³³⁾, dominujący wpływ na obraz dyfrakcyjny wykazują charakterystyki czystego AN. Zaobserwowane piki dyfrakcyjne występowały przy wartościach 2θ równych 18°, 22°, 24°, 29°, 31°, 33°, 36° i 40°, odpowiadając płaszczyznom krystalicznym (100), (011), (110), (111), (002), (020), (102) i (112)^{34–36)}. Dodatek HP do ANFO (próbki 2 i 3) nie wpłynął na zmianę symetrii kryształów, co wskazuje na brak fazowych przejść lub deformacji sieci.

Jak wspomniano, dodatek HP może przyczyniać się do korzystniejszych procesów spalania, a co za tym idzie, do modyfikacji parametrów użytkowych materiału wysokoenergetycznego. W celu ich określenia przeprowadzono pomiary TG/DSC oraz symulacje w programie Explo 5.

Na rys. 4 zaprezentowano wyniki analiz TG i DSC dla próbek zawierających AN z FO (próbka 1) oraz mieszaniną FOHP (próbki 2 i 3) o stężeniu 60%, w zakresie temp. 20–700 °C. Dla próbki referencyjnej (próbka 1) krzywa TG wykazywała początkowy ubytek masy poniżej 200°C, przypisywany parowaniu FO³⁷⁾. W dalszym etapie następował całkowity rozkład AN zgodnie z reakcją (1)³⁸⁾:



W przypadku próbek z FOHP (próbki 2 i 3) odnotowano bardziej wyraźny ubytek masy poniżej 200°C, co przypisano odparowaniu wody i HP (rys. 4). Dla próbki 3 obserwowano charakterystyczne punkty załamania w zakresie 250–290°C, sugerujące rozkład HP. Proces ten zachodził w niższej temperaturze niż dla czystego HP (ok. 450°C), co wynikało z obecności środowiska wodnego^{39–42)}.

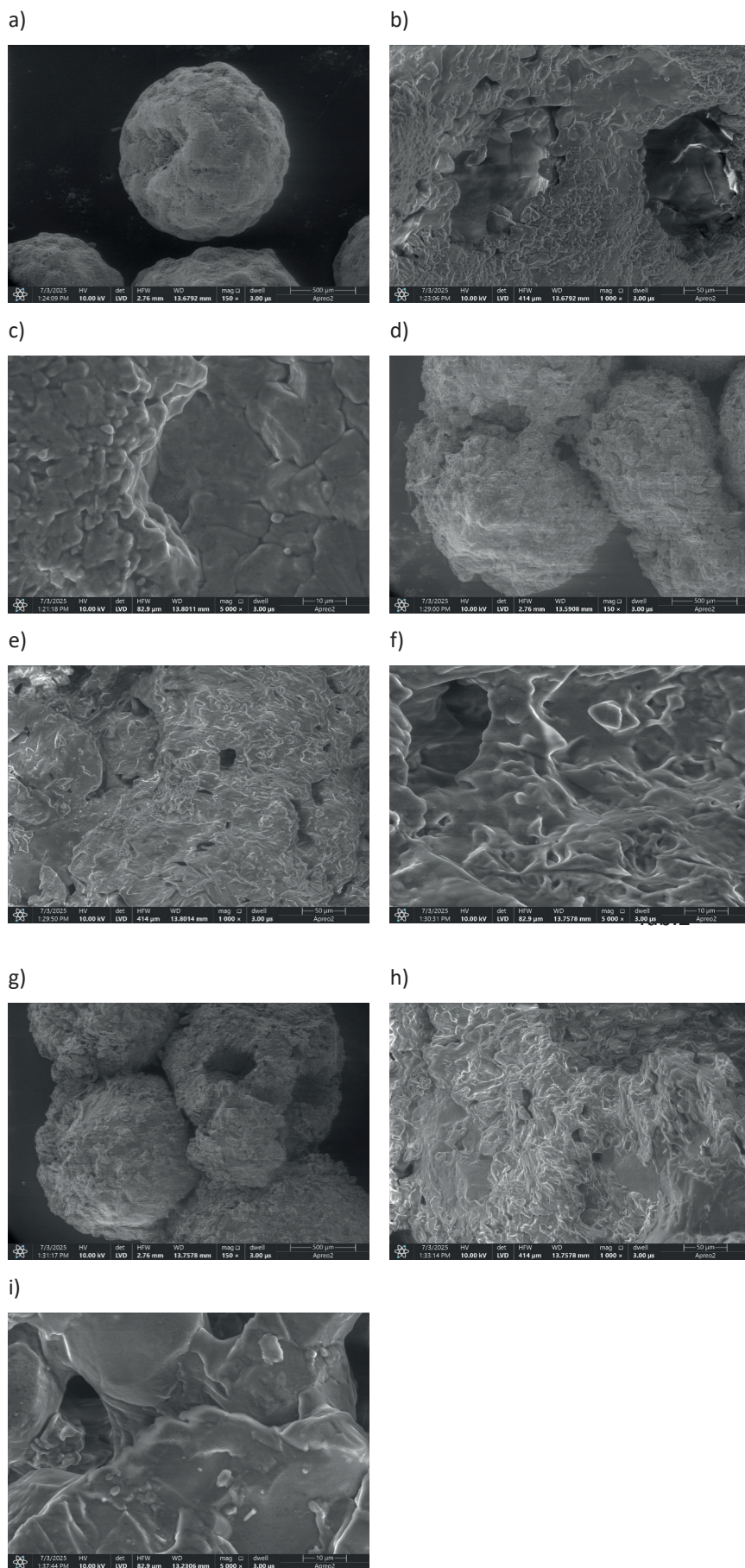


Fig. 1. SEM results for sample 1 at magnifications: a) 150 $\times$, b) 1000 $\times$, c) 5000 $\times$, sample 2 at magnifications: d) 150 $\times$, e) 1000 $\times$, f) 5000 $\times$, sample 3 for magnifications: g) 150 $\times$, h) 1000 $\times$, i) 5000 $\times$

Rys. 1. Wyniki SEM próbki 1 dla powiększeń: a) 150 $\times$, b) 1000 $\times$, c) 5000 $\times$, próbki 2 dla powiększeń: d) 150 $\times$, e) 1000 $\times$, f) 5000 $\times$, próbki 3 dla powiększeń: g) 150 $\times$, h) 1000 $\times$, i) 5000 $\times$

Analiza DSC próbki 1 (rys. 4) ujawniła 4 zdarzenia endotermiczne przy ok. 60, 135, 175 i 290 $^{\circ}\text{C}$, odpowiadające przejściom fazowym AN oraz jego topnieniu i rozkładowi⁴³. W próbkach z HP zarejestrowano dodatkowy pik przy ok. 80 $^{\circ}\text{C}$ (parowanie HP/wody) oraz piki egzotermiczne w temp. 280–290 $^{\circ}\text{C}$, przypisane rozkładowi HP⁴⁴. Obecność HP powodowała obniżenie intensywności pików, co szczególnie było widoczne w próbce 3 zawierającej największą ilość FOHP w stosunku do AN.

Obliczenia teoretyczne właściwości wybuchowych, przedstawione w tabeli 2, zostały przeprowadzone przy założeniu stałej gęstości wynoszącej 0,82 kg/dm³. Założenie to przyjęto ze względu na niewielkie zmiany gęstości obserwowane podczas stopniowego zastępowania azotanu(V) amonu przez mieszaninę FOHP. Jak wykazano w analizie DSC, termiczny rozkład wytworzonych próbek na bazie FOHP był silnie egzotermiczny. Co więcej, stopniowe zastępowanie AN przez HP prowadziło do zwiększonej emisji pary wodnej, co mogło wpływać zarówno na całkowitą energię reakcji, jak i objętość produktów gazowych.

Wyniki obliczeń termodynamicznych, przedstawione w tabeli 2, wskazują, że stopniowe zastępowanie AN przez HP powodowało początkową stabilizację temperatury przemiany wybuchowej, a następnie niewielki jej spadek z ok. 2620 $^{\circ}\text{C}$ (próbka 1) do 2593 $^{\circ}\text{C}$ (próbka 2) i dalej do 2551 $^{\circ}\text{C}$ (próbka 3). Tendencja ta mogła być przypisana właściwościom termodynamicznym H₂O₂, który mimo że uwalnia więcej ciepła na mol dostarczonego tlenu, generuje również większe ilości pary wodnej podczas rozkładu. Para ta pochłania część uwolnionej energii cieplnej jako ciepło utajone, co ogranicza wzrost temperatury. Niemniej jednak przewiduje się, że przy zawartości HP poniżej 5% może dojść do nieznacznego wzrostu temperatury detonacji. Podobna zależność obserwowana była w przypadku ciśnienia detonacji. Dodatek HP do ANFO powodował początkowo marginalny wzrost ciśnienia detonacji z 5,15 GPa (próbka 1) do 5,16 GPa (próbka 2). Dalsza substytucja prowadziła do nieznacznego spadku, osiągając wartość 5,10 GPa dla próbki 3 (tabela 2). Zjawisko to było zgodne z zasadami teorii Chapmana i Jougueta (CJ), podkreślającymi współzależność pomiędzy ciśnieniem deto-

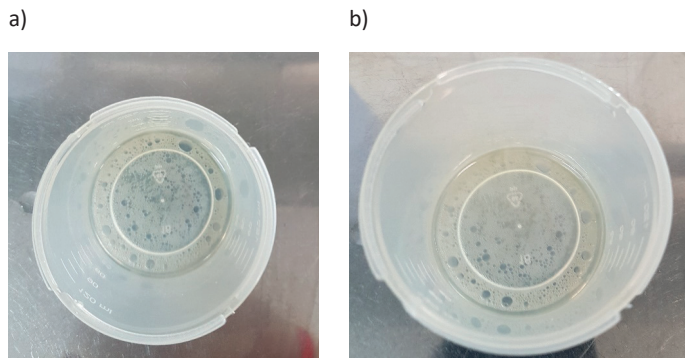


Fig. 2. FOHP blends after 24 h of storage: a) sample 2, b) sample 3

Rys. 2. Mieszanina FOHP po 24 h przechowywania: a) próbka 2, b) próbka 3

nacji, ilością produktów gazowych oraz całkowitą entalpią reakcji. Przy niższych poziomach substytucji dodatkowy tlen zawarty w HP zwiększa energię reakcji przy założeniu zerowego bilansu tlenowego nieidealnego materiału wysokoenergetycznego. Jednak przy wyższych stężeniach HP efekt ten może ulec nasyceniu lub osłabieniu w wyniku zjawisk rozcieńczania, takich jak nadmiar pary wodnej i niepełne spalanie (dodatni bilans tlenowy).

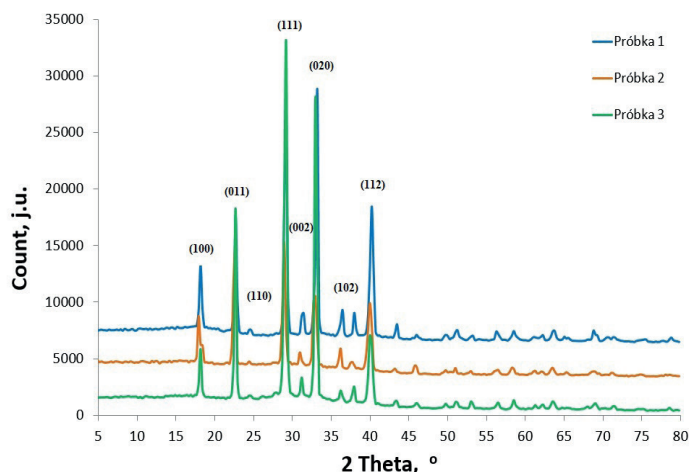


Fig. 3. XRD pattern of research samples

Rys. 3. Wyniki analiz XRD badanych próbek

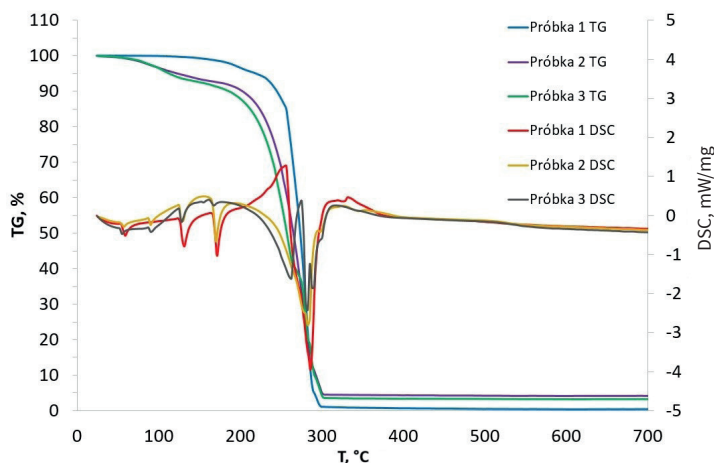


Fig. 4. Results of TG and DSC analysis of tested samples

Rys. 4. Wyniki analiz TG oraz DSC

Prędkość detonacji wykazywała niewielką tendencję spadkową, z ok. 4815 m/s (próbka 1) do 4798 m/s (próbka 3, tabela 2). Obserwacja ta odzwierciedla wrażliwość VOD od energii wyjściowej oraz kinetki reakcji. Mimo że nadtlenek wodoru ulega rozkładowi łatwiej niż azotan amonu, mniejsza liczba grup nitrowych, problemy z wrażliwością oraz potencjalne reakcje uboczne mogą ograniczać wzrost VOD, szczególnie w materiałach wysokoenergetycznych o nieidealnym charakterze, gdzie gęstość pozostaje stała.

W przypadku próbek zawierających FOHP zaobserwowano także niewielki wzrost objętości gazowych produktów reakcji. Objętość gazów zwiększyła się nieznacznie, z 1057 dm³/kg (próbka 1) do 1059 dm³/kg (próbka 2), a następnie do 1064 dm³/kg (próbka 3). Wzrost ten był jednak minimalny, a łączna ilość gazów można przyjąć, że ustabilizowała się na poziomie ok. 1060 dm³/kg materiału wysokoenergetycznego. Pomimo względnie stabilnej objętości emitowanych gazów, przewiduje się, że stopniowa substytucja stężonego HP zamiast AN znacząco zmienia skład produktów wybuchu. Tradycyjne ANFO generuje głównie tlenki azotu (NO_x) i węgla (CO_x), podczas gdy rozkład HP prowadzi do powstawania wody i tlenu, co znacząco zwiększa udział pary wodnej w gazach postrzałowych. Zmiana ta zależy w dużej mierze od stosunku paliwa do utleniacza, określanego jako bilans tlenowy, oraz od efektywności detonacji. Dodatkowo mieszaniny oparte na HP mogą wykazywać bardziej zwartą i efektywną strefę reakcji, potencjalnie przybliżając rzeczywiste parametry detonacyjne do wartości przewidywanych na podstawie teorii CJ. Należy jednak podkreślić, że wrażliwość oraz stabilność termiczna takich materiałów muszą być starannie kontrolowane, aby uniknąć przedwczesnego rozkładu lub nieoptymalnego przebiegu reakcji pomiędzy paliwem a utleniaczem. W przypadku materiałów wysokoenergetycznych o dodatnim bilansie tlenowym może dochodzić do podwyższonej emisji NO_x wskutek nadmiaru dostępnego tlenu w mieszaninie.

Konieczne jest również uwzględnienie nieidealnego charakteru analizowanych próbek oraz możliwych rozbieżności pomiędzy teoretycznymi obliczeniami właściwości a pomiarami *in situ*⁴⁶⁾. Na przykład w tabeli 2 oszacowano teoretyczną prędkość detonacji na ok. 4800 m/s, podczas gdy literatura podaje typowe wartości VOD dla ANFO (próbka 1) w zakresie 1800–3300 m/s w formie sypkiej lub do 3500 m/s dla materiałów nabojoyanych^{47–52)}. Z kolei materiały wysokoenergetyczne emulsyjne oparte na nadtlenu wodoru osiągają wg doniesień wartości VOD w przedziale 4500–5000 m/s⁴⁵⁾. Odchylenia te, wynikające ze złożonego i nieidealnego charakteru tych kompozycji, podkreślają konieczność ostrożnej interpretacji prognoz teoretycznych oraz potrzebę przyszłej walidacji wyników eksperymentalnych w warunkach rzeczywistych.

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują, że nadtlenek wodoru może być wstępnie zastosowany w materiałach

wysokoenergetycznych bez negatywnego wpływu na morfologię azotanu(V) amonu. Analiza SEM potwierdziła, że mieszanina FOHP dobrze przylega do powierzchni krystalicznej AN, tworząc na nim cienkowarstwowy film olejowo-nadtlenkowy, bez powodowania degradacji struktury krystalicznej AN. Ponadto nie zaobserwowano oznak ściekania FOHP z powierzchni krystalicznej AN ani rozwarstwiania mieszaniny FOHP po 24 h jego składowania. Wyniki SEM zostały potwierdzone analizą XRD, która wykazała, że mieszanina FOHP nie wchodzi w reakcje chemiczne ani nie oddziałuje strukturalnie z kryształami AN, co pozwala na zachowanie ich pierwotnych właściwości.

Analiza TG/DSC wykazała dodatkową obecność efektu endotermicznego w temperaturze ok. 80°C w próbkach AN-FOHP. Zjawisko to najprawdopodobniej wiąże się z parowaniem wody i nadtlenku wodoru zaadsorbowanych na powierzchni próbki. Ponadto częściowe zastąpienie oleju napędowego 60-proc. nadtlenkiem wodoru doprowadziło do obniżenia intensywności pików endotermicznych odpowiadających za rozkład ANFO, co sugeruje zmodyfikowane właściwości termiczne materiału w obecności HP.

Obliczenia teoretyczne wskazują ponadto, że stopniowe zastępowanie azotanu(V) amonu przez nadtlenek wodoru może prowadzić do poprawy wybranych parametrów detonacyjnych. Jednak przy wyższych poziomach substytucji obserwuje się ich stabilizację, a nawet pogorszenie, co prawdopodobnie może wynikać ze wzrostu zawartości pary wodnej. W związku z tym konieczne jest przeprowadzenie dalszych pomiarów *in-situ*, celem weryfikacji obliczeń teoretycznych.

Szczególnie istotna jest przewidywana zmiana składu gazów postrzałowych po zastosowaniu mieszaniny FOHP. Zakłada się, że część NO_x zostanie zastąpiona parą wodną powstałą w wyniku rozkładu HP. Może to prowadzić do istotnego zmniejszenia toksyczności gazów postrzałowych, co stanowi znaczną korzyść zarówno dla środowiska, jak i zdrowia pracowników. Należy jednak podkreślić, że stężony nadtlenek wodoru stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka, dlatego opracowanie i wdrożenie rygorystycznych procedur bezpieczeństwa dotyczących jego stosowania i obchodzenia się z materiałem wysokoenergetycznym wytworzonym na jego podstawie jest bezwzględnie konieczne.

Praca wykonana w ramach działalności statutowej numer 16.16.100.215 realizowanej na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, AGH w Krakowie.

Otrzymano: 03-08-2025

Zrecenzowano: 23-08-2025

Zaakceptowano: 26-08-2025

Opublikowano: 18-09-2025

LITERATURA

- [1] A. Biessikirski, M. Dworzak, M. Pytlik, S. Nachlik, *Sustainability* 2025, **17**, 2075.
- [2] M. Suceska, S. Tumara, V. Skrlec, S. Stankovic, *Def. Technol.* 2022, **18**, nr 12, 2181.
- [3] P. Suppajariyawat, M. Elie, M. Baron, J. Gonzalez-Rodriguez, *Forensic Sci. Int.* 2019, **301**, 415.
- [4] I. Onederra, V. Bailey, G. Cavanough, A. Torrance, *Min. Technol.* 2012, **121**, nr 3, 151.
- [5] I. Oluwoye, B.Z. Długogorski, J. Gore, H. Oskierski, M. Altarawneh, *Atmos. Environ.* 2017, **167**, 81.
- [6] Z. Rawicki, A. Maj, Mat. Konf. „Bezpieczeństwo Robót Strzałowych”, Ustroń, Polska, 4–6 października 2022 r.
- [7] Ł. Kuterasiński, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, M. Pytlik, A. Biessikirski, *Molecules* 2024, **29**, 3184.
- [8] A. Biessikirski, S. Gotovac Atagić, M. Pytlik, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Twardosz, D. Nowak-Senderowska, B.D. Napruszewska, *Energies* 2021, **14**, 4354.
- [9] A. Biessikirski, S. Gotovac Atagić, M. Pytlik, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Twardosz, M. Cała, J. Jakóbczyk, S. Sukur, A. Stopkowicz, A. Baziak, D.B. Napruszewska, *Energies* 2024, **17**, 461.
- [10] V.V. Lissianski, V.M. Zamansky, P.M. Maly, *Combust. Flame* 2001, **125**, nr 3, 1118.
- [11] V. Škrlec, M. Suceska, M. Dobrilović, J. Vincek, *Appl. Sci.* 2024, **14**, 1580.
- [12] H. Yi, X. Zhang, H. Yang, L. Li, Y. Wang, S. Zhan, *PLoS ONE* 2023, **18**, nr 12, e0291731.
- [13] K. Barański, *Analysis of the possibility of using “green pyrotechnics” in the detonators MW*, praca doktorska, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, AGH, Kraków 2019.
- [14] L. Kalombo, O. Del Fabbro, C. Conradie, W.W. Focke, *Propellants Explos. Pyrotech.* 2007, **32**, 454.
- [15] M. Gerlich, W.A. Trzciński, M. Hara, *Materials* 2025, **18**, 1456.
- [16] R. Zakusylo, O. Pavlenko, T. Jarosz, A. Maranda, D. Zakusylo, A. Stolarczyk, *Molecules* 2024, **29**, 5616.
- [17] G. Rarata, J. Smętek, *High Energy Mater.* 2016, **8**, 56.
- [18] Sandia National Laboratories, Technical Report, SAND2015-0133R, U.S. DOE, 2015.
- [19] I. Novak, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2024, **275**, 147475.
- [20] P. Michel, J.C. Boudenne, F.R. Peillard, R. Coulomb, *TrAC Trends Anal. Chem.* 2023, **258**, 116884.
- [21] M. Brockmann, G. Glotz, J.S. von Glasenapp, L. Unterriker, D. Neshchadin, G. Gescheidt, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* 2024, **146**, nr 19, 13010.
- [22] A. Papliński, *High Energy Mater.* 2019, **11**, nr 2, 14.
- [23] B.I. Elzaki, Y.J. Zhang, *Arab. J. Chem.* 2020, **13**, nr 1, 3460.
- [24] E. Lotspeich, V. Petr, *Dynamic Behav. Mater.* 2015, **1**, 319.
- [25] F. Léonard, Z. Zhang, H. Krebs, G. Bruno, *Materials* 2020, **13**, 1230.
- [26] A. Biessikirski, G.P. Kaczmarczyk, Ł. Kuterasiński, M. Kolano, M. Pytlik, *Materials* 2024, **17**, 3156.
- [27] A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Kolano, M. Ruggiero-Mikołajczyk, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 7, 695.
- [28] S.D. Viktorov, A.E. Frantov, I.N. Lapikov, V.V. Andreev, A.V. Starshinov, *Combust. Explos. Shock Waves* 2016, **52**, 727.
- [29] M. Polis, A. Stolarczyk, K. Szydło, M. Fabin, M. Pytlik, B. Lisiecka, T. Jarosz, *Sci. Rep.* 2024, **14**, 14093.
- [30] J. Paszula, A. Maranda, K. Nikolczuk, A. Giercuskiewicz, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2021, **18**, nr 4, 477.
- [31] J. Zhang, P. Sun, W. Shi, X. Yu, D. Li, Y. Li, T. Wang, Z. Zhao, T. Gong, *Fuel* 2024, **359**, 130521.
- [32] B. Gribi, Y. Lin, X. Hui, C. Zhang, C.J. Sung, *Fuel* 2018, **223**, 324.
- [33] A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Twardosz, M. Tatko, B.D. Napruszewska, *Energies* 2020, **13**, 4942.
- [34] S.B. Hendricks, E. Posnjak, F.C. Kracek, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, **54**, 2766.
- [35] A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, *Research on morphology and topology of anfo based on various types of oxygen component*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2018.
- [36] A.A. Vargeese, S.S. Joshi, V.N. Krishnamurthy, *J. Hazard. Mater.* 2009, **161**, 373.
- [37] J.C. Oxley, J.L. Smith, E. Rogers, M. Yu, *Thermochim. Acta* 2002, **384**, 23.
- [38] V. Babrauskas, D. Leggett, *Fire Mater.* 2020, **44**, 250.
- [39] C.W. Boast, F.W. Simmons, [w:] *Encyclopedia of soils in the environment* (red. D. Hillel), Elsevier, 2005, 494.
- [40] E. Klemm, G. Mathivanan, T. Schwarz, S. Schirrmeyer, *Chem. Eng. Process.* 2011, **50**, 1010.
- [41] X. Chen, X. Xi, G. Xiao, L. Zhang, Z. Wang, W. Long, *Fuel* 2023, **334**, 126614.
- [42] A. Fauzy, G.B. Chen, T.H. Lin, *Case Stud. Therm. Eng.* 2025, **73**, 106403.
- [43] A. Theoret, C. Sandorey, *Can. J. Chem.* 1964, **42**, 57.
- [44] P. Pędziwiatr, F. Mikołajczyk, D. Zawadzki, K. Mikołajczyk, A. Bedka, *Acta Innov.* 2018, **26**, 45.
- [45] I.A. Onederra, M. Araos, Proceed. of the 11th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting: Proceedings of FragBlast 11 Conference. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, 24–26 sierpnia 2015 r., 565.
- [46] A. Miyake, K. Takahara, T. Ogawa, Y. Ogata, Y. Wada, H. Arai, *J. Loss Prev. Process. Ind.* 2001, **14**, 533.
- [47] N.R. Cummock, J.O. Mares Jr., I.E. Gunduz, S.F. Son, *Combust. Flame*, 2018, **194**, 271.
- [48] J. Paszula, A. Kępisty, A. Maranda, B. Kukfisz, *Energies* 2022, **15**, 6843.
- [49] A. Maranda, R. Szymański, *Chemik* 2013, **67**, nr 1, 13.
- [50] Z. Cetner, A. Maranda, *High Energy Materials* 2014, **6**, 31.
- [51] A. Biessikirski, M. Wądrzyk, R. Janus, J. Biegańska, G. Jodłowski, Ł. Kuterasiński, *Przem. Chem.* 2018, **97**, nr 3, 457.
- [52] A. Maranda, *Przem. Chem.* 2021, **100**, nr 10, 981