



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

252972
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 06 B 31/28

(22) Prihlášené 16 12 85
(21) (PV 9264-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing. CSc.,
PRIEVIDZA, KUBĚNYIOVÁ EVA ing., TRENČÍN

(54) Spôsob modifikácie anorganických nitrátov

1

2

Riešenie pojednáva o spôsobe modifikácie anorganických nitrátov pre výrobu výbušných zmesí a/alebo výbušných zmesí samotných prídavkov k nim pred, alebo v procese výroby výbušných zmesí zeolitov o mernom povrchu 20 až 200 m² · g⁻¹ v množstve 1,0 až 10,0 % hmot. na hmotnosť resultujúcej zmesi. Postup podľa riešenia je využiteľný najmä pri výrobe priemyselných trhavín.

Vynález sa týka modifikácie anorganických nitrátov pre výrobu výbušných zmesí a/alebo výbušných zmesí samotných prídavkom k nim zeolitov.

Zmesné trhaviny nadobúdajú stále väčší význam ako v civilnej, tak aj vojenskej oblasti použitia. Najrozšírenejším donorom kyslíka v nich je dusičnan amónny, ale dosť používaným je i dusičnan sodný a dusičnan vápenatý. Tieto trhaviny je možné rozdeliť do dvoch hlavných skupín:

I. zmesi dusičnanu amónneho s palivom;

II. zmesi dusičnanu amónneho, resp. i dusičnanu sodného alebo vápenateho, vody s prísadou plastifikátora a/alebo emulgátora a výbušnej zlúčeniny alebo senzibilizátora.

Trhaviny prvej skupiny môžu byť produkované stabilnými technologickými zariadeniami, ale častejšia je ich výroba priamo na mieste použitia (tj. j. v mobilných zmiešavacích zariadeniach alebo priamo vo výtoch). Dusičnan amónny sa zmiešava s palivom, ktorým môže byť široká paleta organických zlúčenín — najčastejšie sa však aplikujú parafíny, topné oleje alebo nafta. Tieto zmesi majú približne nulovú kyslíkovú bilanciu, čo odpovedá obsahu 94 % hm. dusičnanu amónneho a 6 % hmot. nafty alebo topného oleja v trhavine; uvedený obsah paliva zvýši hodnotu výbuchového tepla z 1 470 kJ · kg⁻¹ pre dusičnan amónny až na 3 738 kJ · kg⁻¹, čomu je proporcionálne zvýšenie pracovnej schopnosti trhaviny oproti samotnému dusičnanu amónnemu. Trhaviny tohto typu sú u nás známe pod kódovým označením DAP, v zahraničí sú obdobné zmesi označované ANDK (v NDR), ANC (v NSR), Igdanit (v ZSSR), ANFO alebo ANBA (v USA a Veľkej Británii). Keď je palivom uholný prach, kovový prášok a pod., sú tieto zmesi nazývané tiež nitrobarbonitráty a označované kódom NCN.

Trhaviny druhej skupiny sú charakterizované pomerne jednoduchou a nenáročnou technológiou výroby. U nás sú známe pod označením TPV (trhaviny plastifikované vodou); v USA a Kanade sú pre kašovitú konzistenciu nazývané „Slurry Explosives“. V súčasnosti najužívanejšie rozdelenie trhavín uvedeného typu je podľa spôsobu senzibilizácie a to na:

a) „Slurry Explosives“ (SE), ktoré sú senzibilizované aditívom výbušnej povahy (trinitrotoluén, hexogén, nitroestery, dusičnany alkanol- alebo alkylamínov, hydroxyalkylnitráty a pod.);

b) „Slurry Blasting Agents“ (SBA), ktoré neobsahujú aditíva výbušnej povahy a sú senzibilizované nevýbušnými zložkami, najčastejšie hliníkovým prachom (na pr. sovietské Akvanaly) a/alebo inou substanciou (topný olej, vláknitá celulóza, polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametylentetramín, polyóly, cukry a iné), respektíve prevzdušňujúcimi prísadami (expandovaný perlit, sklenná drť alebo duté perličky, korok, polystyrén, prylovaný dusičnan

amónny a pod.), alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn (peroxydy, dusitany, uhličitan, 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a iné).

Nemennosť fyzikálnej stability, t. j. zamedzenie separácie zložiek týchto podskupín „Slurry“ trhavín pri súčasnom udržaní tekutosti alebo plastičnosti kompozície, je zabezpečené prídavkom gélotvornej substancie (plastifikátora), ako je guar-gum a jej alkylové deriváty, polyvinylalkohol, sodné alebo amónne soli karboxymetylcelulózy, oxyetylcelulóza, polyakrylamid a iné.

Najmladším druhom „Slurry“ trhavín sú kompozície typu emulzia vody v oleji, kódovo označované W/O, alebo typu emulzia oleja vo vode, kódovo označené O/W. Výroba kompozícií W/O spočíva vo vnášaní vodných roztokov komponentov trhaviny do hydrofóbnej kvapaliny (topného oleja, nafty a pod.) a pri výrobe kompozícií O/W sa postupuje opačne. Tieto emulzie sú stabilizované dispergantmi, ako sú soli mastných kyselín (najmä steérovej, alebo olejovej), estery mastných kyselín (napr. deka glycerín dekaoleját, deka glycerín dekasteárát), čiastočne esterifikované polyóly mastnými kyselinami (napr. monostearát, monooleját, monopalmitan alebo tristearát sorbitu, mono- alebo diglyceridy tuky tvoriacích mastných kyselín), ďalej alkylfenylsulfonany, lecitín zo sójových bobov, kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom a iné. Emulzné trhaviny môžu byť senzibilizované nitrozlúčeninami, najčastejšie nitrometánom, alebo inými nitroparafínmi, ale v technickej praxi najzažívanejšia je ich senzibilizácia prevzdušňovadlami alebo plyn uvoľňujúcimi aditívami.

Nízkymi výrobnými nákladmi, vysokou bezpečnosťou manipulácie i vlastnej výroby a možnosťou mechanizácie trhacích prác sú charakterizované predovšetkým zmesi na báze dusičnanu amónneho. To je hlavným dôvodom, prečo v technickej praxi explotácia trhavín typu DAP, TPV, W/O a O/W výrazne prevláda nad explotáciou ostatných druhov priemyselných trhavín. Analogický trend možno badať aj v oblasti trhavín pre vojenské účely (aluminizované vodné gély dusičnanu amónneho sú napr. labórované do niektorých druhov leteckých pum, trinitrotoluén je nahradzovaný kvapalnými kompozíciami na báze vodných roztokov hydrazinnitrátu a pod.).

Pokiaľ sú pre výrobu zmesných trhavín aplikované pevné anorganické nitráty je dôležité, aby sa nachádzali v sypkej forme; toho sa dosahuje elimináciou, resp. potlačením ich spekavosti prídavkom v procese výroby k nim antispekavých prísad, ako sú železité soli mastných kyselín, parafíny, práškové močovinoformaldehydové kondenzáty a pod., teda produktov chemických technológií, ktorých realizácia súvisí s nemalými nárokmi na energie, zariadenia, ľud-

skú prácu a pôdny fond, včítane korešpondujúceho znečistenia životného prostredia. V prípade, že dusičnany nie sú upravené proti spekaniu, dochádza už počas ich prepravy k výrobe zmesných trhavín k ich aglomerácii; tu potom treba do procesu výroby trhavín treba zaradiť mletie dusičnanov, čo zasa súvisí s nárokmi na energie, zariadenia a ľudskú prácu. Spekanie je nežiaducim javom i u vyrobených zmesných trhavín, kde pôsobí potiaže najmä v oblasti funkčnosti týchto výrobkov. Produktami chemických technológií s nemalými nárokmi na energie, zariadenia, ľudskú prácu a pôdne fondy sú i všetky doposiaľ používané senzibilizátory, z nich mnohé samotné nachádzajú čo raz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie v rôznych odvetviach národného hospodárstva. Preto je treba úsilie výskumu a vývoja zamerať na hľadanie technicky, ekonomicky i ekologicky dostupnejších antispekavých a senzibilizujúcich prísad zmesných trhavín, resp. východiskových anorganických dusičnanov.

Podľa tohto vynálezu spočíva spôsob modifikácie nitrátov pre výrobu výbušných zmesí samotných v prídavku k nim pred, alebo v procese výroby výbušných zmesí zeolitov o mernom povrchu 20 až 200 m² · g⁻¹ v množstve 1 až 10 % hmot. na hmotnosť rezultujúcej zmesi.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je zvýšenie fyzikálnej stability východiskových dusičnanov a/alebo výbušných zmesí s ich obsahom, resp. senzibilizácia týchto zmesí, prídavkom technicky a ekonomicky dostupným aditívom, t. j. zeolitmi. Vzhľadom k fyzikálno-chemickým vlastnostiam zeolitov figurujú tieto senzibilizátory-prevzdušňovačla výbušných zmesí; aplikácia zeolitov v zmysle tohto vynálezu teda umožňuje realizáciu aj malopriemerových náloží a potlačuje výskyt „zlyhávk“ pri ich aplikácii, čo má v konečnom dôsledku priaznivý vplyv na bezpečnosť a ekonomiku trhacích prác.

Vyšší účinok, dosahovaný podľa tohto vynálezu, nebol doposiaľ v literatúre popísaný, v nasledujúcom je dokumentovaný príkladmi, ktoré však v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah, resp. variabilitu postupu podľa tohto vynálezu.

Príklad 1

K dispozícii je zeolit, ťažený v lokalite Nižný Hrabovec na východnom Slovensku, charakterizovaný nasledujúcimi parametrami:

— z hľadiska chemického zloženia obsahuje (% hmot.): do 71,76 % oxidu kremičitého, do 12,85 % oxidu hlinitého, do 0,33 % oxidu titaničitého, do 1,72 % oxidu železitého, do 4,36 % oxidu vápenatého, do 1,26 %

oxidu horečnatého, do 0,01 % oxidu manganatého, do 0,7 % oxidu sodného, do 3,02 perc. oxidu draselného, do 0,05 % oxidu fosforečného a do 0,09 % oxidu sírového;

— spektrálnou analýzou bo' o vo vzorke zeolitovej horniny, rozomletej na jemnosť pod 0,09 mm a s obsahom cca 53 % hmot. klinoptiolitu, preukázaná prítomnosť 400 ppm bária, 350 ppm stroncia, 13 ppm olova, 3 ppm medi a stopy arzénu, ortuti, kadmia, fluóru, chrómu, cínu, bismutu, gália, niklu, lítia, vanádu, yttria a yterbia;

— merná hmotnosť zeolitovej horniny sa všeobecne pohybuje v rozmedzí 2 222 až 2 440 kg · m⁻³, objemová hmotnosť v rozmedzí 1 850 až 1 950 kg · m⁻³, jej tvrdosť v rozmedzí 1,5 až 2,0 stupne podľa Mohsa, pevnosť v tlaku (kocka 50 × 50 × 50) je 20,3 až 49,7 MPa, merný povrch 30 až 50 m² · g⁻¹ (aktiváciou je možné ho zvýšiť až na štvornásobok), efektívny povrch (z adsorbencie vodných pár) je 120,33 až 140,66 m² · g⁻¹ a meliteľnosť podľa VTI je 1,205 (t. j. stredne až dobre meliteľný);

— sypaná hmotnosť zeolitovej horniny s obsahom 4 až 7 % hmot. vlhkosti je nasledujúca:

frakcia — mletý (do 0,2 mm)	670 kg · m ⁻³
do 1 mm	945 kg · m ⁻³
do 4 mm	1 090 kg · m ⁻³
0,2 až 2 mm	830 až 950 kg · m ⁻³
0,5 až 1 mm	845 kg · m ⁻³
2,5 až 3,15 mm	905 kg · m ⁻³
2 až 5 mm	760 až 850 kg · m ⁻³
8 až 16 mm	780 kg · m ⁻³

— granulometria vzorky zeolitu, použitej v tomto príklade je 22,9 % hmot. zrna nad 20 mikrónov a 77,1 % hmot. zrna pod 20 mikrónov;

Ďalej je k dispozícii technický dusičnan amónny s obsahom 96,9 % hmot. granulí priemeru 1 až 3 mm a zvyšok sú častice s priemerom pod 1 mm.

Dusičnan amónny je zo sušiarne linky jeho výroby vedený do homogenizačného bubna, kde je k nemu pridaný zeolit tak, že rezultuje zmes, obsahujúca 97 % hmot. dusičnanu amónneho, 2 % hmot. zeolitu a do 1 % hmot. vody. Tento dusičnan po 3 mesiacoch skladovania pri teplote 20 až 26 °C v polyetylénových samonosných vreciach, uložených na seba v štyroch vrstvách, mal sklon k tvorbe aglomerátov, ktoré sa však dali veľmi ľahko rozrušiť už manipuláciou s vrecem.

Pomocou diferenčnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s lineárnou rýchlosťou vzostupu teploty 5 °C/min, meracím rozsahom 1 mV na škálu stupnice a navážkami 40—60 mg vzorky bolo nájdené:

Dej	Dusičnan amónny	
	východiskový	s obsahom 2 % zeolitu
Polymorfný prechod II—I (°C)		
počiatok	128,5	128,8
pík	133,2	132,9
Topenie (°C)		
počiatok	168,4	168,4
pík	172,9	172,3
Počiatok exotermického rozkladu (°C)	210,6	210,5

Príklad 2

Z technického 2,4,6-trinitrotoluénu (TNT) a dusičnanu amónneho, upraveného podľa príkladu 1, je obvyklým spôsobom vyrobená zmesná trhavina typu Amatol 80/20 s obsahom 77,5 % hmot. dusičnanu amónneho,

20,9 % hmot. TNT a 1,6 % hmot. zeolitu. Pre porovnanie je pripravený štandardný Amatol 80/20 s obsahom 79 % hmot. technického dusičnanu amónneho a 21 % hmot. TNT. Tieto zmesi s približne nulovou kyslíkovou bilanciou sú charakterizované nasledujúcimi parametrami:

Parameter	Amatol 80/20	
	štandard	so zeolitom
Objem povýbuchových splodín (dm ³ · kg ⁻¹)	890	880
Max. výbuchové teplo (kJ · kg ⁻¹)	4 350	4 310
Úplná ideálna práca výbuchu (kJ · kg ⁻¹)	3 600	3 600
Prenos detonácie z náložky 200 g TNT na vzdialenosť (cm)	25—30	32—36
Detonačná rýchlosť (km · s ⁻¹) pre náložkovú mernú hmotnosť 1 100—1 300 kg · m ⁻³	4,2—4,8	4,5—5,0
Sypná hmotnosť (kg · m ⁻³)	800—850	810—860

Prítomnosť zeolitu zcitlivuje Amatol k prenosu detonácie rázovou vlnou pri prakticky zachovanej pracovnej schopnosti tejto výbušnej zmesi.

nú hmotnosť 1 100 kg · m⁻³ charakterizovaná parametrami:

kyslíková bilancia (% hmot.)	ca 0
objem výbuchových splodín (dm ³ · kg ⁻¹)	860
max. výbuchové teplo (kJ · kg ⁻¹)	4 460
úplná ideálna práca výbuchu (kJ · kg ⁻¹)	3 600
detonačná rýchlosť (km · s ⁻¹)	4,1

Príklad 3

K dispozícii je zeolit z príkladu 1, ktorý je podrobený aktivácii dvojhodinovou expozíciou pri 300 °C, čím sa jeho merný povrch zväčší na hodnotu 194 m² · g⁻¹. Ďalej je k dispozícii technický dusičnan amónny ako v príklade 1 a hliníkový puder s merným povrchom okolo 0,7 m² · g⁻¹.

Postupom, ako v príklade 1, je pripravená zmes, pozostávajúca z (% hmot.): 90,6 % dusičnanu amónneho, 4,6 % hliníka a 4,8 % aktívovaného zeolitu. Táto zmes, skladovaná ako upravený dusičnan amónny z príkladu 1, nejaví známky aglomerácie.

Príklad 4

Z upraveného dusičnanu amónneho podľa príkladu 3 a motórovej nafty s cetánovým číslom 45 a viskozitou 2,4 · 10⁻⁶ m² · s⁻¹ je v mobilnom miesiči (miešačka na prípravu betónu) pripravená zmes o zložení (% hmot.): 87,1 % dusičnanu amónneho, 4,6 % zeolitu, 4,4 % hliníka a 3,9 % motórovej nafty. Táto zmes je pre náložkovú mer-

Na rozdiel od klasických trhavín DAP zmes podľa tohto príkladu po 24-hodinovom stávaní nejaví zreteľné známky segregácie motórovej nafty (t. j. stekanie ku dnu náložke).

Príklad 5

Zo zeolitu z príkladu 1, 87 %-ného vodného roztoku dusičnanu amónneho 80 °C tepleho, technického dusičnanu sodného, motórovej nafty ako v príklade 4, technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-teraza-cyklooktánu (DNPT) a emulgátoru na báze kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom o strednej molekulovej hmotnosti 6 000 s obsahom 80 % hmot. polypropylénoxidu, je obvyklým spôsobom v hnetiči vyrobená zmes typu emulzie oleja vo vode o

zložení (% hmot): 60 % dusičnanu amónneho, 15 % dusičnanu sodného, 9 % zeolitu, 3 % matórovej nafty, 3 % emulgátoru a 1 % DNPT. Táto polosypká zmes, nepríliš veľkým tlakom snadno zlisovateľná na mernú hmotnosť $1\,110\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, je charakterizovaná parametrami:

kyslíková bilancia (% hmot.)	ca 0
objem povýbuchových splodín ($\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	810
maximálne výbuchové teplo ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3 300

úplná ideálna práca výbuchu ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	2 740
detonačná rýchlosť ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	3,9
prenos detonácie z náložky 200 g TNT na vzdialenosť (cm)	do 2
detonuje rozbuškou č. 8	

Náhradou zeolitu v tejto zmesi sklenenými guľičkami priemeru 30 až 150 mikrónov (teda pri klasickej trhavinovej zmesi) dôjde ku zníženiu citlivosti k prenosu detonácie rázovou vlnou náložky 200 g TNT, teda ku zmenšeniu vzdialenosti prenosu až na dotyk.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob modifikácie anorganických nitrátov pre výrobu výbušných zmesí a/alebo výbušných zmesí samotných, vyznačujúci sa tým, že modifikácia je realizovaná prídavkom k anorganickým nitrátom pred, alebo v procese výroby výbušných zmesí, zeolitov

o mernom povrchu 20 až $200\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, s výhodou o mernom povrchu 30 až $194\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, v množstve 1 až 10 % hmot., s výhodou v množstve 1,6 až 9 % hmot. na hmotnosť rezultujúcej zmesi.