



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230 081

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 23 06 82

(21) PV 4652-82

(51) Int. Cl.

C 06 B 43/00

(40) Zverejnené 25 11 83

(45) Vydané 01 04 86

(75)

Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
ZEMAN SVATOPLUK ing.,
AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE,
POLIEVKA MILAN ing. CSc.,
MIKEŠTÍK ANTONÍN ing., PRIEVIDZA

(54)

Palivo pre zmesnú trhavinu

Vynález se týka použitia vedľajších produktov výroby cyklohexanolu z benzénu ako paliva pri výrobe zmesnej trhaviny. Množstvo vedľajších produktov aplikovaných v trhavine sa pohybuje v rozmedzí 2 až 20 % hmot. na hmotnosť výslednej trhaviny.

Vynález je možné využiť v podnikoch vyrábajúcich priemyselnú trhavinu alebo priamo u užívateľov trhavín.

Vynález sa týka použitia vedľajších produktov výroby cyklohexanónu z benzénu ako paliva pri výrobe zmesnej trhaviny.

Význam zmesných trhavín ako v civilnej, tak aj vojenskej oblasti použitia stále rastie. Najrozšírenejším donorom kyslíka v nich je dusičnan amónny - teda najbežnejšími zmesnými trhavinami sú amonoliadkové trhaviny, pozostávajúce z dvoch hlavných skupín:

- I. zmesi dusičnanu amónneho s palivom;
- II. zmesi dusičnanu amónneho, vody s prísadou plastifikátora, a substancie výbušnej povahy, alebo senzibilizátora.

Trhaviny prvej skupiny môžu byť produkované v stabilných technologických zariadeniach, ale častejšia je ich výroba priamo na mieste použitia /t. j. v mobilných zmiešavacích zariadeniach alebo priamo vo vrtoch/. 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 % hmot. dusičnanu amónneho a 6 % hmot. nafty alebo topného oleja v trhavine; uvedený obsah paliva zvýši výbuchové teplo z 1470 kJ.kg^{-1} pre dusičnan amónny až na 3738 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 angloamerickej literatúre/. Keď je palivom v trhavine uhoľný prach, kovový prášok a pod., sú tieto zmesi nazývané tiež nitrokarbonitráty a označované NCN.

Amonoliadkové 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 najúžívanejšie 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, hydroxialkylnitraty a pod./;

b. "Slurry Blasting Agents" /SBA/, ktoré neobsahujú žiadny komponent typu výbušiny a sú senzibilizované nevýbušným aditívom, najčastejšie hliníkovým prachom /na pr. sovietske Akvanaly/ a/alebo inou substanciou /topný olej, vláknitá celulóza, polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametylentetramín, polyóly, cukry a iné/, respektíve prevzdušňujúcimi prísadami /perlit, skelná drť, korok, polystyrén, prylovanný dusičnan amónny a pod./, alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn /peroxydy, dusitany, uhličitany, 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a iné/.

Fixácia fyzikálnej stability týchto podskupín Slurry trhavín, t. j. zamedzenie searácie komponentov pri súčasnom udržaní tekutosti alebo plastičnosti kompozície, je realizovaná gélotvorným aditívom, ako je na pr. guar-gum, polyvinylalkohol, sodné alebo amónne soli karboximetylcelulózy, oxietylcelulóza, polyakrylamid a iné.

V trhavinách plastifikovaných vodou sú ako donory kyslíka niekedy aplikované i dusičnan vápenatý a chloristan sodný - druhý predovšetkým v aluminizovaných kompozíciách. Nízkymi výrobnými nákladmi, vysokou bezpečnosťou výroby a manipulácie a možnosťou mechanizácie trhacích prác sú však predovšetkým charakterizované výbušné zmesi na báze dusičnanu amónneho. To je hlavným dôvodom, prečo v technickej praxi exploatacia zmesi typu DAP a TPV prevláda výrazne nad exploataciou ostatných druhov priemyselných trhavín.

Mnohé z komponentov, aplikovaných v zmesných trhavinách ako senzibilizátory a paliva nachádzajú samotné čo raz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie v rôznych odvetviach národného hospodárstva /na pr. nafta, topné oleje a pod./; na druhej strane sa však od aplikácie niektorých senzibilizátorov a palív pomaly upúšťa z toxikologických a/alebo bezpeč-

nostných dôvodov /trinitrotoluén, nitroestery/. Takto vznikajúcu medzeru je možné zaplniť vhodnými, najmä vedľajšími produktami chemického priemyslu, ktorých ďalšie spracovanie je zatiaľ príťažou. To platí i o vedľajších produktoch oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón v technológii výroby cyklohexanónu z benzénu. Uvedené vedľajšie produkty, označované v PĽR a u nás kódom MEK, sú zmesami voľných a esterifikovaných kyselín hydroxikaprónovej, adipovej, glutárovej, jantárovej a ďalších organických látok, obsahujúcimi tiež do 10 % hmot. vody, a majúcimi bod tuhnutia v rozmedzí teplôt -26 až -28 °C, bod vzplanutia 130 °C, špecifickú hmotnosť $1,09 \text{ g.cm}^{-3}$ pri 60 °C, viskozitu 45 cP pri 60 °C a 15 cP pri 100 °C.

Podľa tohto vynálezu sú zmesi voľných a esterifikovaných kyselín typu MEK aplikované najmä ako palivo zmesných trhavín v množstve 2 až 20 % hmot., s výhodou v množstve 5,45 až 16,97 % hmot. na rezultujúcu kompozíciu.

Výhodou tohto vynálezu je technická a ekonomická dostupnosť zmesí MEK. Využitie týchto vedľajších produktov v zmysle tohto vynálezu je príspevkom k zvýšeniu ekonomiky procesu výroby cyklohexanónu z benzénu. Vzhľadom na to, že zmesi typu MEK obsahujú chemicky viazaný kyslík, obsahuje na pr. trhavina typu DAP približne nulovej kyslíkovej bilancie viacej organickej zložky /teda menej dusičnanu amónneho/ než tá istá trhavina s palivom na báze nasýtených uhlovodíkov; hodnota úplnej ideálnej práce výbuchu pri tom je pre kompozíciu s obsahom MEK vyššia. Pretože výrobné náklady kompozícií DAP sú prevážne určené cenou dusičnanu amónneho, je jeho úspora v uvedenom zmysle ďalšou výhodou tohto vynálezu. Aj keď vedľajšie produkty typu MEK obsahujú určité množstvo vody, správajú sa ako výrazne hydrofóbná kvapalina, čo v "suchých" amonoliadkových trhavinách priaznivo pôsobí na ich vodovzdornosť a proti aglomerácii zrn kompozície.

Vedľajšie produkty výroby cyklohexanónu z benzénu je možné pre výrobu trhavín aplikovať v takej forme, v akej sú na pr. brané na spalovanie, alebo je možné v nich suzpendovať gélotvornú zložku a využiť ich ako modifikujúci komponent trhavín plastifikovaných vodou. Trhaviny s obsahom MEK sú

aluminizovateľné. Fyzikálnu stabilitu trhavín typu DAP s obsahom MEK je možné zvýšiť bežnými spôsobmi, ako na pr. aplikáciou prilovaného dusičnanu amónneho a/alebo prídavkom drevitej múčky a/alebo prídavkom iného vhodného adsorbentu /vodонераzpustné močovinoformaldehydové kondenzáty, vysokodisperzný oxid kremičitý s chemosorbovanými metyl-skupinami - modifikovaný Aerosil a pod./.

Aplikácia v zmysle tohto vynálezu vedľajších produktov výroby cyklohexanónu z benzénu nebola v literatúre doposiaľ popísaná a je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

K dispozícii sú vedľajšie produkty oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, charakterizované nasledujúcimi údajmi:

elementárna analýza ...	59,4 % hmot. uhlíka
	8,0 % hmot. vodíka
	32,6 % hmot. kyslíka
spalné teplo	28 120 kJ.kg ⁻¹
merné teplo	2,51 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹
obsah vody	6,40 % hmot.
obsah popola	0,19 % hmot.
číslo kyslosti	269 mg hydroxidu draselného na 1 g
číslo zmýdelnenia	416 mg kysloty draselného na 1 g
číslo brómové	20,9 g brómu na 100 g
obsah hydroxi-skupín ...	5,7 % hmot.
tuhnutie	pod +10 °C kašovitá konzistencia, úplné stuhnutie pri -26 až -29 °C
merná hmotnosť	1,1374 g.cm ⁻³ pri 20 °C 1,1177 g.cm ⁻³ pri 50 °C
dynamická viskozita	0,6268 Pa.s pre 30 °C 0,1209 Pa.s pre 50 °C

Ďalej je k dispozícii dusičnan amónny technický s obsahom 0,4 % hmot. vlhkosti a veľkosťou zrna z 94 % hmot. od 0,6 do 3,0 mm.

Z týchto surovín sú malaxérovacím spôsobom za atmosférického tlaku pripravené zmesi typu trhavín DAP. Štandardná vzorka kompozície DAP rezultuje zo zmiešania dusičnanu amónneho hore uvedenej kvality s motórovou naftou.

Zloženie jednotlivých zmesí, príslušné hodnoty kyslíkovej bilancie /OB/, výbuchového tepla / Q_E /, objemu povýbuchových splodín /V/, úplnej ideálnej práce výbuchu /W/ a ďalšie charakteristiky prezentuje tabuľka 1.

Tabuľka 1.

Komponenty a ukazatele	Kompozície typu trhavín DAP			
	A	B	C	Štandardná
<u>Zloženie /% hmot/:</u>				
dusičnan amónny	93,63	89,52	86,70	94,5
motórová nafta	-	-	-	5,5
MEK	5,62	9,46	12,10	-
voda	0,75	1,02	1,20	max. 0,5
<u>Konzistencia:</u>	polosypká	polopasta	pasta	sypká
<u>Vypočítané hodnoty:</u>				
OB /%/	+15,30	+0,03	-8,80	+0,12
Q_E /kJ.kg ⁻¹ /	3765	3640	3535	3790
V /liter.kg ⁻¹ /	980	955	950	980
W /kJ.kg ⁻¹ /	3365	3240	3145	3160
<u>Experimentálne hodnoty:</u>				
sypná hmotnosť /g.cm ⁻³ /	0,75	-	-	0,80
detonačná rýchlosť pre nábojovú mernú hmotnosť 0,95 až 1,10 g.cm ⁻³ /v km.s ⁻¹ /				
	2,6-2,8	2,4-2,7	2,0-2,4	2,2-2,7

Z tabuľky 1 je vidieť, že ešte kompozícia C sa hodnotou úplnej ideálnej práce výbuchu /W/ blíži štandardnej zmesi DAP, že teda z aplikácie MEK v zmesných trhavinách typu DAP a/alebo TPV rezultuje potenciálna možnosť úspory dusičnanu amónneho.

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy /DTA/, pracujúcej s navážkami 0,08 až 0,09 g vzorky, rýchlosťou lineárneho vzostupu teploty $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ a registráciou teplotnej diferencie zapisovačom s merným rozsahom 0,5 mV na celú stupnicu boli u štandardnej zmesi DAP a kompozície A nájdené údaje, prezentované tabuľkou 2.

Tabuľka 2.

Druh údaj z DTA	Kompozícia A	Štandard. DAP
počiatok topenia / $^{\circ}\text{C}$ /	151,0	154,2
pík topenia / $^{\circ}\text{C}$ /	155,0	160,5
počiatok exo-rozkladu / $^{\circ}\text{C}$ /	174 až 176	177,0

Pre porovnanie - metóda DTA pre východzí dusičnan amónny poskytne:

počiatok topenia	154,3 $^{\circ}\text{C}$
pík topenia	160,0 $^{\circ}\text{C}$
poč. exo-rozkladu	184,0 $^{\circ}\text{C}$

Príklad 2

Ku kompozícii A z príkladu 1 je pridaný a malaxérovacím spôsobom do nej zapracovaný hliníkový prach /hliníkový puder/, čím je pripravená zmes o zložení 90,9 % hmot. dusičnanu amónneho, 5,45 % hmot. MEK, 0,73 % hmot. vody a 2,92 % hmot. hliníka. Pre nábojovú mernú hmotnosť $1\text{ g}.\text{cm}^{-3}$ je táto zmes charakterizovaná hodnotami:

kyslíková bilancia /OB, v %/	+4,15
výbuchové teplo / Q_E , v $\text{kJ}.\text{kg}^{-1}$ /	5440
objem povýbuchových splodín /V, v $\text{l}.\text{kg}^{-1}$ /.....	900

úplná ideálna práca

výbuchu /W, v kJ.kg^{-1} / 3800

detonačná rýchlosť / km.s^{-1} / 3,8

sypná hmotnosť / g.cm^{-3} / 0,73 až 0,77

Metódou DTA ako v príklade 1 je u tejto zmesi nájdené:

počiatok topenia / $^{\circ}\text{C}$ / 149,5

pík topenia / $^{\circ}\text{C}$ / 156,2

počiatok exo-rozkladu / $^{\circ}\text{C}$ / 172,2

Príklad 3

V 30 hmot. dieloch MEK z príkladu 1 sú suzpendované 2 hmot. diely gélotvornej substancie "guar-gum". Z 21 hmot. dielov tejto pomerne stabilnej suzpenzie, 85 hmot. dielov monohydrátu chloristanu sodného a 3 hmot. dielov hliníkového prachu /hliníkový puder/ je malaxérovacím spôsobom za atmosférického tlaku pripravený hustý gél o zložení /% hmot./: 67,98 % chloristanu sodného, 16,97 % MEK, 10,92 % vody, 1,38 % guar-gum a 2,75 % hliníka. Pre nábojovú mernú hmotnosť $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$ je tento gél charakterizovaný hodnotami:

kyslíková bilancia /OB, v %/ -9,06

výbuchové teplo / Q_E , v kJ.kg^{-1} / 5600

objem povýbuchových splodín /V, v l.kg^{-1} / 508

úplná ideálna práca

výbuchu /W, v kJ.kg^{-1} / 3900

detonačná rýchlosť / km.s^{-1} / 2,4

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

230 081

Použitie vedľajších produktov výroby cyklohexanónu z benzénu ako paliva pri výrobe zmesnej trhaviny v množstve 2 až 20 % hmot., s výhodou v množstve 5,45 až 16,97 % hmot. týchto vedľajších produktov na hmotnosť rezultujúcej trhaviny.