

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 174

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 06 B 31/00
C 06 B 31/28
C 06 B 31/32
C 06 B 31/36

(21) PV 3086-87.I

(22) Prihlášené 30 04 87

(40) Zverejnené 13 06 89

(45) Vydané 14 12 90

(75)

Autor vynálezu

MARCIAN VÁCLAV ing. CSc., SVIT, ZEMAN SVATOPLUK ing.,
MICHALOVCE, RYBÁR PAVOL ing. CSc., KOŠICE,
ŠÍŠKA JÚLIUS ing. CSc., TRENČÍN, DIMUN MILAN ing. CSc.,
PRIEVIDZA

(54)

Výbušná zmes na báze anorganických nitrátov

(57) Podstatou riešenia je výbušná zmes obsahujúca 50 až 99,9 % hmot. anorganického nitrátu, 0 až 40 % hmot. spaliteľnej a/alebo výbušnej zlúčeniny a 0,1 až 10 % hmot. dutých uzavretých vlákenných častíc s vnútorným priemerom v rozmedzí 1 μ m až 3 mm a/alebo rovnaké množstvo poréznych krátkych vlákenných častíc dĺžky 1 μ m až 15 mm s vnútorným povrchom 5 až 500 m².g⁻¹. Riešenie je využiteľné najmä pri formulácii zloženia priemyselných trhavín a ich aplikácii.

Vynález sa týka modifikovaných anorganických nitrátov pre výrobu výbušných zmesí alebo výbušných zmesí samotných, u ktorých je zabezpečená požadovaná citlivosť k prenosu detonácie.

Zmesné trhavyiny 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 trhavyiny je možné rozdeliť do dvoch hlavných skupín:

- I. zmesi dusičnanu amónneho s palivom;
- II. zmesi dusičnanu amónneho, resp. i dusičnanu sodného alebo vápenatého, vody s prísadou plastifikátora a/alebo emulgátora a výbušnej zlúčeniny alebo senzibilizátora.

Trhavyiny prvej skupiny môžu byť produkované stabilnými technologickými zariadeniami, ale častejšie 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 hodnotu výbuchového tepla z 1 470 kJ a kg⁻¹ pre dusičnan amónny až na 3 738 kJ.kg⁻¹, čomu je proporcionálne zvýšenie pracovnej schopnosti trhavyiny oproti samotnému dusičnanu amónnemu. Trhavyiny 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 uhoľný prach kovový prášok a pod., sú tieto zmesi nazývané tiež nitrokarbonitráty a označované kódom NCN.

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

- a) "Slurry Explosives" (SR), ktoré sú senzibilizované aditívom výbušnej povahy (trinitrotoluén, hexogén, nitroestery, dusičnany alkanol- alebo alkylamínov, hydroxialkyl-nitráty a po);
- b) "Slurry Blasting Agents" (SBA), ktoré neobsahujú aditíva výbušnej povahy a sú senzibilizované nevýbušnými zložkami, najčastejšie hliníkovým prachom (napr. sovietske Akvanaly) a/alebo inou substanciou (topný olej, celulóza, polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametyltetramín, polyóly, cukry a iné), respektíve prevzdušňujúcimi prísadami (expandovaný perlit, sklená drť alebo duté perličky, korok, polystyrén, prylovaný dusičnan amónny, zeolit a pod.), alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn (peroxydy, dusitany, uhličitany, 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklo-oktán a iné).

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

Najmladším druhom "Slurry" trhavin 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 trhavyiny 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 masných kyselín (najmä steárovej, alebo olejovej), estery masných kyselín (napr. deka glycerín dekaoleját, deka glycerín dekastearát), čiastočne esterifikované polyóly masnými kyselinami (napr. monostearát, monooleját, monopalmitan

alebo tristearát sorbitu, mono- alebo digliceridy tuky tvoriacích mastných kyselín), ďalej alkylfenylsulfonany, lecitín zo sojových bobov, kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom a iné. Emulzné trhaviny môžu byť senzibilizované nitrozlúčeninami, najčastejšie nitrometánom, alebo inými nitroparafínmi, ale v technickej praxi najzaužívanejšia je ich senzibilizácia prevzdušňovačmi 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 exploatacia trhavín typu DAP, TPV, W/O a O/W výrazne prevláda nad exploataciou 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 bômb, trinitrotoluén je nahradzovaný kvapalnými kompozíciami na báze vodných roztokov hydrazínnitrátu 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 močovinoformaldehýdové kondenzáty a pod., teda produktov chemických technológií, ktorých realizácia súvisí s nemalými nárokmi na energiu, zariadenia, ľudskú prácu a pôdny fond, včítane korešpondujúceho znečistenia životného prostredia. V prípade, že dusičnaný nie sú upravené proti spekaniu, dochádza už počas ich prepravy k výrobe zmesných trhavín k ich aglomerácii; tu potom treba do procesu výroby trhavín zaradiť mletie dusičnanov, čo zasa súvisí s nárokmi na energiu, zariadenia a ľudskú prácu. Spekanie je nežiadúcim javom i u vyrobených zmesných trhavín, kde pôsobí potiaže najmä v oblasti funkčnosti týchto výrobkov. Produktami chemických technológií s nemalými nárokmi na energiu, zariadenia, ľudskú prácu a pôdne fondy sú i všetky doposiaľ používané senzibilizátory, z nich mnohé samotné nachádzajú čoraz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie v rôznych odvetviach národného hospodárstva. Preto je potrebné 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 výbušná zmes na báze anorganických nitrátov obsahuje 50 až 99,9 % hmot. anorganického nitrátu, s výhodou 75 až 95 % hmot. dusičnanu amónneho, 0 až 40 % hmot. spaliteľnej a/alebo výbušnej zlúčeniny, s výhodou 10 až 20 % hmot. 2,4,6-trinitrotoluénu a 0,1 až 10 % hmot. dutých uzavretých vlákenných častíc s vnútorným priemerom v rozmedzí 1 μm až 3 mm a/alebo rovnaké množstvo poréznych krátkych vlákenných častíc dĺžky 1 μm až 15 mm s vnútorným povrchom 5 až 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, s výhodou na báze polypropylénu.

Výhodou tohto vynálezu je chemická stabilizácia východiskových dusičnanov alebo výbušných zmesí s ich obsahom, s ich obsahom, resp. senzibilizácia týchto zmesí, prídavkom technicky a ekonomicky dostupným aditívom, t. j. krátkymi vlákennými časticami. Vzhľadom k definovaným fyzikálnym vlastnostiam vlákenných častíc tieto senzibilizátory - prevzdušňovač výbušných zmesí; aplikácia definovaných krátkych vlákenných častíc v zmysle tohto vynálezu, teda umožňuje realizáciu aj malopriemerových náloží a potlačuje výskyt "zlyhavok" 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.

P r í k l a d 1

K dispozícii sú krátke častice dutého polypropylénového vlákna $\varnothing$ 50 μm , hrúbka steny 8 μm , ktoré sa získalo zvlákňovaním taveniny polypropylénu (MOSTEN D3) s indexom toku 27 g/10 min pri teplote 250 $^{\circ}\text{C}$, rýchlosti navíjania 1 500 m/min, ofukovaním studeným vzduchom a sekaním.

P r í k l a d 2

K dispozícii sú krátke častice porézneho polypropylénového vlákna zvlákňovaného za podmienok ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že vlákno je termofixované za izotermických podmienok pri 140 °C, dĺžnené za studena o 100 %, a v definovanom stave znovu termofixované pri 145 °C. Vlákenné častice obsahujú cca 15 % obj. mikroduťín priemernej veľkosti 10 nm (distribúcia od 1 do 120 nm) a vnútorným merným povrchom 220 m².g⁻¹.

P r í k l a d 3

K technickému dusičnanu amónnemu s obsahom 96,9 % hmot. granulí s priemerom 1 až 3 mm (zvyšok častice s priemerom pod 1 mm) sú pridané krátke vlákenné častice dĺžky 1 mm, špecifikované v príkladoch 1 a 2 (v hmotnostnom pomere 1:1), tak, že rezultovali zmesi, obsahujúce 97 % hmot. dusičnanu amónneho, 2 % krátkych vlákenných častíc a do 1 % hmot. vody. Tento dusičnan až po 5 mesiacoch skladovania pri teplote cca 25 °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 vrecom.

P r í k l a d 4

Z technického 2,4,6-trinitrotoluénu, dusičnanu amónneho a dutého polypropylénového vlákna špecifikovaného v príklade 1 nasekaného na dĺžku max. 0,1 mm je obvyklým spôsobom pripravená zmes typu trhaviny Amatol (nasekané vlákno sa pridáva do zmesi max. 10 minút pred ukončením homogenizácie), pozostávajúca zo 14 % hmot. 2,4,6-trinitrotoluénu, 2 % hmot. polypropylénového vlákna a 84 % hmot. dusičnanu amónneho. Pre porovnanie je vyrobený štandardný Amatol 80/20, pozostávajúci z 20 % hmot. 2,4,6-trinitrotoluénu a 80 % hmot. dusičnanu amónneho, a vo výpočtoch parametrov je uvažovaný aj Amatol 84/16 s obsahom 16 % hmot. 2,4,6-trinitrotoluénu a 84 % hmot. dusičnanu amónneho. Uvedené zmesi pre nábojovú mernú hmotnosť 1 100 kg/m³ sú v tabuľke 1 charakterizované nasledujúcimi parametrami:

T a b u l k a 1

Parameter	Podľa vynálezu	Amatol	
		80/20	84/16
Vypočítané hodnoty:			
-objem povýbuchových splodín (dm ³ .kg ⁻¹)	920	900	910
-kyslíkový koeficient	0,99	1,02	1,09
-maximálne výbuchové teplo (kJ.kg ⁻¹)	4 091	4 235	4 174
-výbuchové teplo korigované (kJ.kg ⁻¹)	3 690	3 860	3 900
-špecifická energia (kJ.kg ⁻¹)	855	862	870
Experimentálne hodnoty:			
-sytná hmotnosť (kg.m ⁻³)	790 až 830	800 až 850	-
-prenos detonácie z náložky 200 g TNT na vzdialenosť (cm)	33 až 37	25 až 30	-
-počiatok topenia (°C):			
TNT	77,7	77,8	-
AN	160,6	164,1	-
-počiatok exotermického rozkladu (°C) z DTA	184,6	196,6	-
-vakuová stabilitná skúška pri 125 °C (cm ³ .g ⁻¹ .hod ⁻¹)	0,185	0,026	-
-detonačná rýchlosť (km.s ⁻¹)	4,1 až 4,6	4,2 až 4,8	-

Poznámka: TNT = 2,4,6-trinitrotoluén
AN = dusičnan amónny
DTA = diferenčná termická analýza

Z uvedenej tabuľky 1 vidno, že prídavok polypropylénového dutého vlákna aktivuje korešpondujúcu zmes ako z hľadiska tepelného rozkladu, tak citlivosti k prenosu detónacie.

Rovnakého účinku sa dosahuje prídavkom dutých alebo poréznych vlákenných častíc na báze polyetylénu, polyvinylchloridu, polyesteru, polyakrylonitrilu a polyamidu.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Výbušná zmes na báze anorganických nitrátov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 50 až 99,9 % hmot. anorganického nitrátu, s výhodou 74 až 95 % hmot. dusičnanu amónneho, 0 až 40 % spaliteľnej a/alebo výbušnej zlúčeniny, s výhodou 10 až 20 % hmot. 2,4,6-trinitrotoluénu a 0,1 až 10 % hmot. dutých uzavretých vlákenných častíc s vnútorným priemerom v rozmedzí 1 μm až 3 mm a/alebo rovnaké množstvo poréznych krátkych vlákenných častíc dĺžky 1 μm až 15 mm s vnútorným povrchom 5 až 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, s výhodou na báze polypropylénu.