



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

239 514

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 28 06 82

(21) PV 4830-82

(51) Int. Cl.

C 06 B 23/00

(40) Zverejnené 13 06 85

(45) Vydané 01 06 87

(75)

Autor vynálezu

ČERVENKA ZDENĚK ing.;

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE;

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA;

LIŠVÁR MILAN ing.CSc., MICHALOVCE;

LIŠHAK PAVOL ing.CSc., STRÁŽSKÉ

(54)

Zložka zmesných trhavín

Vynález sa týka použitia izopropyl-
a/alebo polyizopropylbifenylov o mole-
kulovej hmotnosti 172,27 až 575,02 ako
zložky zmesných trhavín s donorom kyslíka
nitratového a/alebo chloristanového typu
v množstve 1 až 15 % hmot. izopropyl-
a/alebo polyizopropylbifenylov na hmot-
nosť rezultujúcej kompozície. Ekonomicky
výhodné je použitie polyizopropylbifeny-
lov, ktoré sú vedľajšími produktami výro-
by technicky atraktívnych monoizopropyl-
bifenylov.

Vynález sa týka použitia izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov ako zložky 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 stabilnými technologickými zariadeniami, 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 hodnotu výbuchového tepla 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 uhoľný prach, kovový prášok a pod., sú tieto zmesi nazývané tiež nitrokarbonnitráty a označované kódom 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 Kaneade sú pre kašovitú konzistenciu nazývané "Slurry Explosives". V súčasnosti najúžívanejšie rozdelenie trhavín uvedeného typu je podľa spôsobu senzibilizácie a to na:

a/ "Slurry Explosives" /kód SE/, ktoré sú senzibilizované aditívom výbušnej povahy /trinitrotoluén, hexogén, nitroestery, dusičnany alkanol- alebo alkylamínov, hydroxialkylnitráty a pod./;

b/ "Slurry Blasting Agents" /kód SBA/, ktoré neobsahujú aditíva výbušnej povahy a sú senzibilizované nevýbušnými zložkami, najčastejšie hliníkovým prachom /na pr. sovietske Akvanaly/ a/alebo inou substanciou /topný olej, vláknitá celulóza, polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametyléntetramín, polyóly, cukry a iné/, respektíve prevzdušňujúcimi prísadami /expandovaný perlit, sklenná drť, sklenné duté perličky, korok, polystyrén, prylovaný dusičnan amónny a pod./, alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn /peroxydy, dusitany, uhličitany, 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a iné/.

Nemennosť fyzikálnej stability, to je zamedzenie separácie zložiek týchto podskupín "Slurry" trhavín 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 karboximetylcelulózy, oxietylcelulóza, 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 disperzantmi, ako sú soli mastných kyselín /najmä steárovej, alebo olejovej/, estery mastných kyselín /na pr. deka glycerín dekaolejät, deka glycerín dekastearáť/, čiastočne esterifikované polyóly mastnými kyselinami /na pr. monostearát, monoolejät, monopalmitan alebo tristearát sorbitu, mono- alebo diglyceridy tuky-tvoriacích mastných kyselín/,

ďalej alkylfenylsulfonáty, lecitín zo sojových bobov, kopolymér oxyetylén-oxypropylén a iné. Emulzné trhaviny môžu byť senzibilizované nitrozlučeninami, najčastejšie nitrometánom alebo inými nitroparafínmi, ale v technickej praxi najzaužívanejšia je ich senzibilizácia prevzdušňovadlami alebo plyn uvoľňujúcimi aditívami.

V trhavinách typu "Slurry" sú ako donory kyslíka niekedy aplikované i dusičnan vápenatý a chloristan sodný - druhý predovšetkým v aluminizovaných kompozíciách. Nízkymi výrobnými nákladmi, vysokou bezpečnosťou manipulácie i vlastnej výroby a možnosťou mechanizácie trhacích prác sú však predovšetkým charakterizované výbušné zmesi na báze dusičnanu amónneho. To je hlavným dôvodom, prečo v technickej praxi exploatacia zmesných trhavín typu DAP, TPV a teraz už i 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 na pr. laborované do niektorých druhov leteckých pum, trinitrotoluén je nahradzovaný kvapalnými kompozíciami na báze vodných roztokov hydrazín nitrátu a pod./.

Mnohé zo zložiek zmesných trhavín nachádzajú samotné čo raz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie v rôznych odvetviach národného hospodárstva /na pr. nafta, topné oleje a iné/; na druhej strane sa však upúšťa od aplikácie niektorých tradičných senzibilizátorov z toxikologických a/alebo bezpečnostných dôvodov /trinitrotoluén a 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 alkylácie aromatických uhľovodíkov, ako je na pr. izopropylácia bifenyly propénom. Tu vedľa žiadaného monoizopropylbifenyly vznikajú di- a vyššie izopropylované bifenyly a tiež určité množstvo oligomérov propénu.

Izopropyl- a polyizopropylbifenyly sú olejovité kvapaliny o mernej hmotnosti do 1100 kg.m^{-3} a teplote vzplanutia nad 160°C . Ich viskozita a teplota tuhnutia silno závisí od ich zloženia. Na príklad zmes, obsahujúca okolo 1 % hmot. monoizopropylbifenylov, 90 až 95 % hmot. diizopropyl- a 4 až 9 % hmot. triizopropylbifenylov má pri 50°C hodnotu kinema-

tickej viskozity $9 \cdot 10^{-6}$ až $10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a teplotu tuhnutia okolo -15°C ; zmes, obsahujúca 70 až 90 % hmot. diizopropyl- a 10 až 30 % hmot. tri- a vyššie izopropylovaných bifenylov, má pri 50°C hodnotu kinematickej viskozity $13,5 \cdot 10^{-6}$ až $16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a teplotu tuhnutia okolo -10°C . Husté olejovité podiely, obsahujúce pod 10 % hmot. diizopropylbifenylov, 80 až 85 % hmot. tri a vyššie izopropylovaných bifenylov a 5 až 10 % hmot. polypropylénového oleja majú pri 50°C hodnotu kinematickej viskozity $170 \cdot 10^{-6}$ až $200 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a teplotu tuhnutia -5 až 0°C ; tieto podiely rezultujú z rafinácie surového produktu izopropylácie bifenyly a reperezentujú najvyššie vrúce zvyšky z uvedenej operácie. Pre porovnanie - hodnota kinematickej viskozity pri 93°C pre zmes 3- a 4-monoizopropylbifenylov je $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a pri tej istej teplote pre zmes diizopropylbifenylov $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Podľa tohto vynálezu sú izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenyly o molekulovej hmotnosti 172,27 až 575,02 aplikované ako zložka zmesnej trhaviny s donorom kyslíka nitrátového alebo chloristanového typu v množstve 1 až 15 % hmot., s výhodou v množstve 3,78 až 9,50 % hmot. izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov na hmotnosť rezultujúcej kompozície. Pri tom je výhodné aplikovať polyizopropylbifenyly vo forme vedľajších produktov výroby monoizopropylbifenylov izopropyláciou bifenyly propénom.

Výhodou tohto vynálezu je technická a ekonomická dostupnosť najmä polyizopropylbifenylov. Využitie v zmysle tohto vynálezu polyizopropylbifenylov, vznikajúcich ako vedľajšie produkty výroby monoizopropylbifenylov, je príspevkom k zvýšeniu ekonomickej efektívnosti menovanej výroby. Aplikácia vedľajších produktov výroby monoizopropylbifenylov vo výrobe zmesných trhavín v zmysle tohto vynálezu vedie k úspore motórovej nafty, topného oleja a iných ušľachtilých výrobkov petrochemických technológií, doposiaľ aplikovaných ako paliva a senzibilizátory zmesných trhavín, pri čom užitočné vlastnosti rezultujúcich trhavín zostávajú zachované. V dôsledku výrazne nižšej tenzie par polyizopropylbifenylov oproti motórovej naftě a niektorým ďalším palivám, doteraz užívaným pri výrobe zmesných trhavín, je pri postupe podľa tohto vynálezu znížené požiarne riziko ako pri skladovaní surovín a manipulácii s nimi, tak vo vlast-

nej výrobe trhavín.

Izopropyl a/alebo polyizopropylbifenyly je možné pre výrobu trhavín aplikovať vo forme zmesi po izopropylácii bifenyly propénom, z ktorej bol odstránený katalyzátor. Z ekonomického hľadiska je však výhodnejšie izolovať z tejto zmesi technicky atraktívne monoizopropylbifenyly. Zvyšok po tejto izolácii je možné rozdestilovať na frakcie podľa požadovaných viskozít, t. j. podľa spôsobu aplikácie /tekutejšie frakcie pre prípravu trhaviny priamo vo vrtoch, viskóznejšie pre výrobu trhavín v stabilných technologických zariadeniach/.

Trhaviny s obsahom izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov sú aluminizovateľné. Ich stabilitu fyzikálnu je možné zvýšiť bežnými spôsobmi: na pr. pri trhavinách typu DAP je to aplikácia prilovaného dusičnanu amónneho a/alebo prídavok drevnej múčky a/alebo prídavok iného vhodného adsorbentu /vodонераzpustných močovinoformaldehydových kondenzátov, modifikovaných jemnozrnných druhov oxidu kremičitého a pod./, pri trhavinách typu TPV je to aplikácia vhodného gélotvorného činidla a pri trhavinách typu W/O alebo O/W zasa vhodného disperzantu.

Aplikácia v zmysle tohto vynálezu izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov nebola v literatúre doposiaľ popísaná a je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

28 hmot. dielov 50 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného je pridaných k 925 hmot. dielom 80 °C teplého vodného roztoku, ktorý obsahuje 69,9 % hmot. dusičnanu amónneho, 16,6 % hmot. dusičnanu sodného a 13,7 % hmot. vody. Táto zmes je pomaly a za miešania dávkovaná k zmesi 28 hmot. dielov 71,43 %-nej kyseliny olejovej a 40 hmot. dielov diizopropylbifenylov s obsahom 19,7 % hmot. monoizopropylbifenylov. Rezultujúca emulzia je ochladená na teplotu 47 až 50 °C a je k nej pridaných 40 hmot. dielov sklenených mikro-kuličiek /sklenná drť/. Rezultuje trhavina typu W/O o zložení [% hmot.]: 58,25 % dusičnanu amónneho, 17,28 % dusičnanu sodného, 3,78 % zmesi diizopropyl- a monoizopropylbifenylov, 2,0 % olejanu amónneho, 0,3 % voľného amoniaku, 3,76 % sklenených mikrokuličiek a 14,63 % vody. Tento emulzný typ trhaviny má nasledujúce výbušinárske charakteristiky:

kyslíková bilancia /%/		+4,9
výbuchové teplo Q /kJ.kg ⁻¹ /		3400
objem povýbuchových splodín /l.kg ⁻¹ /		845
úplná ideálna práca výbuchu /kJ.kg ⁻¹ /		2850
nábojová merná hmotnosť /kg.m ⁻³ /		1150
detonačná rýchlosť /km.s ⁻¹ /		4,4

Príklad 2

K dispozícii je frakcia polyizopropylbifenylov, obsahujúca 8,4 % hmot. diizopropylbifenylov, 84,8 % hmot. tri- a vyššie izopropylovaných bifenylov a 6,8 % oligomérov propénu; táto frakcia pri 50 °C vykazuje hodnotu kinematickej viskozity $180 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

K 7,8 hmot. dielom technického monohydrátu chloristanu sodného v malaxéri je pridaný 1 hmot. diel frakcie polyizopropylbifenylov, 0,21 hmot. diela atomárneho hliníka a 0,14 hmot. diela "guar-gum". Po zhomogenizovaní je pridaných 1,35 hmot. diela 70,5 %-ného vodného roztoku dusičnanu amónneho 75 °C teplého. Po opätovnom zhomogenizovaní a ochladení na laboratórnu teplotu rezultuje gél /trhavina typu TPV/ o zložení /% hmot./: 9,5 % frakcie polyizopropalbifenylov, 64,7 % chloristanu sodného, 9,1 % dusičnanu amónneho, 2,0 % hliníka, 1,3 % "guar-gum" a 13,4 % vody. Pre nábojovú mernú hmotnosť 1700 kg.m⁻³ vykazuje tento gél nasledujúce charakteristiky:

kyslíková bilancia /%/		-0,5
výbuchové teplo Q /kJ.kg ⁻¹ /		5000
objem povýbuchových splodín /l.kg ⁻¹ /		520
úplná ideálna práca výbuchu /kJ.kg ⁻¹ /		3600
detonačná rýchlosť /km.s ⁻¹ /		2,46

Príklad 3

K dispozícii sú tri rôzne frakcie, získané rozdestilovaním zmesi po izopropylácii bifenyly:

- technicky čistá zmes 3- a 4-monoizopropylbifenylov, v ďalšom označovaná kódom IPD;

- frakcia s obsahom 92,4 % hmot. diizopropylbifenylov /zvyšok tvoria tri- a vyššie izopropylované deriváty/, majúca

pri 50 °C hodnotu kinematickej viskozity $14,97 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
v ďalšom označovaná kódom DIPD;

- frakcia z príkladu 2, v ďalšom označovaná kódom TIPD.

Z uvedených frakcií boli sú pripravené trhaviny typu DAI s približne nulovou kyslíkovou bilanciou. Ako štandardné vzorka bola použitá trhavina DAP s obsahom motórovej nafty ako paliva. Charakteristiky jednotlivých zmesí prezentuje tabuľka 1.

Tabuľka 1

Komponenty	Kompozícia typu trhavín DAP			Stan- dná
a ukazovatele	A	B	C	
<u>Zloženie /% hmot/:</u>				
dusičnan amónny	93,8	94,0	94,4	94,0
motórová nafta	-	-	-	5,5
IPD	5,9	-	-	-
DIPD	-	5,7	-	-
TIPD	-	-	5,3	-
voda /max./	0,3	0,3	0,3	0,5
<u>Vypočítané hodnoty:</u>				
Q /kJ.kg ⁻¹ /	3826	3827	3830	3790
V /liter.kg ⁻¹ /	950	950	955	980
W /kJ.kg ⁻¹ /	3190	3190	3190	3160
<u>Experimentálne hodnoty:</u>				
sypná hmot./kg.m ⁻³ /	780	790	790	800-900
detonačná rých- losť /km.s ⁻¹ /	2,2-29	2,2-29	2,2-2,9	2,2-2,9

Poznámky: Q je výbuchové teplo;

V je objem povýbuchových splodín;

W je úplná ideálna práca výbuchu;

hodnoty detonačných rýchlostí sú vzťahnuté na mernú nábojovú hmotnosť $1100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy /DTA/, pracujúcej s navážkami 0,08 až 0,09 g vzorky, rýchlosťou lineárneho vzostupu teploty $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a registráciou teplotnej di-

ferencie s merným rozsahom 0,5 mV na škálu stupnice zapisovača boli u zmesí z tabuľky 1 nájdené údaje, prezentované tabuľkou 2.

Tabuľka 2

Druh údajov z DTA	Kompozícia typu trhavín DAP			
	A	B	C	štandardná
počiatok topenia /°C/	158,0	157,0	159,0	154,2
pík topenia /°C/	162,3	161,6	164,1	160,5
počiatok exo- rozkladu /°C/	175,1	175,5	174,8	176,0

Pre porovnanie - metóda DTA pre východiskový dusičnan amónny dala hodnoty:

počiatok topenia 158,6 °C
pík topenia 163,7 °C
počiatok exo-rozkladu..... 184,0 °C

Z výsledkov vyplýva, že aplikácia izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov ako paliva trhavín typu DAP je z hľadiska stability a výkonnosti rezultujúcich trhavín prakticky ekvivalentná aplikácii motórovej nafty.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

239 514

Použitie izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov o molekulej hmotnosti 172,27 až 575,02 ako zložky zmesných trhavín s donorom kyslíka nitrátového a/alebo chloristanového typu, v množstve 1 až 15 % hmot., s výhodou v množstve 3,78 až 9,5 % hmot. izopropyl- a/alebo polyizopropylbifenylov na hmotnosť rezultujúcej kompozície.