



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230325

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 06 B 23/00

(22) Prihlášené 15 07 82
(21) (PV 5416-82)

(40) Zverejnené 30 12 83

(45) Vydané 15 10 86

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing.,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA, DIMUN ANDREJ ing.,
HUMENNE

(54) Zmesná trhavina na báze anorganických okysličovadiel a/alebo organických nitrolátok

1

Vynález sa týka výroby zmesnej trhaviny a/alebo medziproduktu tejto trhaviny, v ktorom sú ako modifikujúca zložka aplikované oligoméry na báze esterov kyseliny tereftálovej.

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

I. zmesi dusičnanu amónneho s palivom;
II. zmesi, obsahujúce dusičnan amónny, vodu s prísadou plastifikátora alebo disperzantu, substanciu výbušnej povahy, alebo senzibilizátor.

Trhavinami 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

2

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 anglo-americkéj literatúre).

Keď je palivom uhoľný prach, kovový prášok a pod., sú tieto zmesi nazývané tiež nitrokarbonitráty 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 Kanade sú pre kašovitú konzistenciu nazývané „Slurry Explosives“. V súčasnosti najživanejšie rozdelenie trhavín uvedeného typu je podľa spôsobu senzibilizácie, a to na:

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

b. „Slurry Blasting Agents“ (SBA), ktoré neobsahujú aditíva výbušnej povahy a sú senzibilizované nevýbušnými zložkami, naj-

častejšie hliníkovým prachom (na pr. sovejské Akvanaly) a/alebo inou substanciou (topný olej, vlákniatá celulóza, polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametylentetramín, polyóly, cukry a iné), respektíve prevzdušňujúcimi prísadami (expandovaný perlit, selná drť alebo duté perličky, korok, polystyrén, prilovaný dusičnan amónny a pod.), alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn (peroxidy, dusitany, uhličitany, 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a iné).

Pre zamedzenie separácie zložiek trhavín typu TPV sú súčasťou kompozície gélotvorné substancie (plastifikátory, zahusťovadla), ako je guar-gum a jej alkylové deriváty, polyvinylalkohol, sodné, alebo amónne soli karboxymetylcelulózy, oxyetylcelulóza, polyakrylamid a iné. Týmto aditívami je súčasne garantovaná tekutosť alebo plastičnosť príslušných kompozícií.

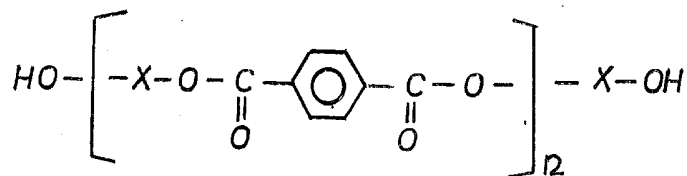
Novším druhom trhavín Slurry sú kompozície typu emulzia vody v oleji, kódovo v anglo-americkej literatúre označovaná W/O, alebo typu emulzia oleja vo vode s kódovým označením O/W. Tieto trhaviny sa oproti klasickým zmesiam typu TPV vyznačujú nižším obsahom vody (teda vyššou pracovnou schopnosťou) pri zlepšenej tekutosti alebo plastičnosti; ich fyzikálna stabilita je garantovaná disperzantami, ako sú soli mastných kyselín (napr. dekaglycerín dekastearát), čiastočne esterifikované polyóly mastnými kyselinami (na pr. monostearát, monoolejät, monopalmitan alebo tristearát sorbitu, mono- alebo diglyceridy, tuky-tvoriacích mastných kyselín), ďalej alkylarylsulfonáty, lecitín zo sójových bobov, kopolymér oxyetylén-oxypropylén a iné. V technickej praxi najužívanejšia senzibilizácia trhavín typu W/O alebo O/W je prevzdušňovadlami alebo plyn uvoľňujúcimi aditívami.

V trhavinách typu Slurry sú ako donory kyslíka niekedy aplikované i dusičnan vápenatý (najmä v kvapalných kompozíciách) alebo chloristan sodný — druhý predovšetkým v aluminizovaných kompozíciách. Níz-

kymi výrobnými nákladmi, vysokou bezpečnosťou výroby a manipulácie a možnosťou mechanizácie trhavých prác sú však charakterizované výbušné zmesi predovšetkým na báze dusičnanu amónneho. To je hlavným dôvodom, prečo v technickej praxi exploatacia trhavín typu DAP, TPV a teraz už i typov W/O a O/W vysoko 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 výkonnejšími kvapalnými kompozíciami na báze vodných roztokov hydrazín nitrátu a pod.).

Mnohé zo zložiek zmesných trhavín nachádzajú samotné čoraz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie v rôznych odvetviach národného hospodárstva (napr. nafta, topné oleje, etylénglykol a iné); na druhej strane sa však upúšťa od aplikácie niektorých tradičných senzibilizátorov z toxikologických a/alebo bezpečnostných dôvodov (trinitrotoluén a nitroestery). Taktovznikajúcu medzeru je možné zaplniť vhodnými, najmä vedľajšími produktami chemického priemyslu, ktorých ďalšie spracovanie je zatiaľ príťažou. To platí aj o zvyškoch z výroby polyesterov kyseliny tereftálovej, ktoré, na základe svojho zloženia, by mohli do určitej miery nahradiť vo výbušných kompozíciách typu Slurry etylénglykol; etylénglykol a niektoré ďalšie nižšie polyóly, ako je známe, sú aplikované ako palivo a/alebo senzibilizátory v kompozíciách, vyznačujúcich sa pomerne vysokou energiou výbuchu, dobrou citlivosťou k iniciácii rozbuškou, dobrou patronovateľnosťou, dobrou odolnosťou voči vode a dobrou fyzikálnou stabilitou.

Podstatou zmesnej trhaviny na báze organických okysličovadiel a/alebo organických nitrolátok s obsahom modifikátorov podľa tohto vynálezu je, že ako modifikujúci komponent obsahuje aspoň jeden z oligomérov všeobecného vzorca



v ktorom n znamená 1 až 5 a X je $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, v množstve 0,1 až 70 % hmot., s výhodou v množstve 7,04 až 51,28 % hmot., oligomérov na hmotnosť rezultujúcej kompozície.

Výhodou tohto vynálezu je ľahká dostupnosť modifikátoru; pri aplikácii zvyškov z výroby polyesterov kyseliny tereftálovej pri tomto dôjde ku zvýšeniu ekonomickej efektívnosti tejto výroby v dôsledku výhodné-

ho využitia oligomérov, ktoré sú pre iné spracovanie záťažou. Ďalšou výhodou postupu podľa tohto vynálezu je úspora etylénglykolu a iných nižších polyolov, doposiaľ používaných ako senzibilizátory a/alebo plastifikátory niektorých druhov zmesných trhavín, vyznačujúcich sa najmä dobrou citlivosťou k iniciácii rozbuškou, dobrou fyzikálnou stabilitou a dobrou odolnosťou vo-

či vode; oligoméry na báze esterov kyseliny tereftálovej tu môžu etylénglykol a nižšie polyoly do značnej miery nahradiť. Výhodou modifikátoru podľa tohto vynálezu oproti etylénglykolu a/alebo nižších polyolov je skutočnosť, že oligoméry na báze esterov kyseliny tereftálovej sú dobrými rozpúšťadlami aromatických polynitrozlučenín, že teda môžu figurovať ako plastifikátory v kompozíciách tieto nitrozlučeniny obsahujúcich. Roztoky polynitroaromátov v oligoméroch esterov na báze kyseliny tereftálovej okrem toho môžu byť aplikované ako flegmatizanty a/alebo hydrofobizujúce zložky zmesných trhavín.

Najvhodnejšia aplikácia oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej je vo forme ich roztoku a/alebo suspenzie v polyolochoch, ako napr. v etylénglykole, dietylénglykole, glyceríne a pod., alebo v polynitroaromátoch, ako je napríklad dinitrotoluén, nitrovaná solventnafta a iné; tieto roztoky a/alebo suspenzie môžu byť tekuté, ale môžu mať i konzistenciu vazelíny až tuhej pasty.

Trhaviny s obsahom oligomérov esterov kyseliny tereftálovej sú aluminizovateľné. Ich fyzikálna stabilita, najmä kompozícií s nízkym obsahom vody, je dobrá — v tomto smere sú nenáročné na špeciálne aditíva. V bezvodých kompozíciách je možné pre zlepšenie fyzikálnych vlastností korešpondujúcich náloží využiť koncové hydroxy-skupiny oligomérov, konkrétne ich reakciu s vhodným zosieťovacím činidlom, ako sú napr. izokyanáty.

Fyzikálne vlastnosti kompozícií typu TPV, W/O alebo O/W je možné ovplyvňovať zaužívanými spôsobmi, pričom prítomnosť oligomérov esterov kyseliny tereftálovej v kom-

pozícii môže účinok toho ktorého spôsobu priaznivo ovplyvniť.

Aplikácia v zmysle tohto vynálezu oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej nebola v literatúre doposiaľ popísaná; je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi, ktoré však niako nevylučujú možnú variabilitu spôsobov aplikácie.

Príklad 1

K dispozícii sú zvyšky z výroby polyetyléntereftalátu, majúce konzistenciu tečúcej suspenzie a obsahujúce 10 % hmot. etylénglykolu, 0,4 % hmot. vody a celkovo 15,7 % hmot. hydroxylových skupín. Z týchto zvyškov a technického dusičnanu amónneho s obsahom 0,6 % hmot. vody je malaxérovacím spôsobom za atmosférického tlaku pripravená polopastovitá zmes o zložení (% hmot.): 10,21 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 1,54 % etylénglykolu, 0,59 % vody a 87,66 % dusičnanu amónneho. Uvedená zmes je približne nulovej kyslíkovej bilancie a pre mernú nábojovú hmotnosť $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ je charakterizovaná údajmi:

výbuchové teplo [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]	3700
objem povýbuchových splodín [$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$]	940
úplná ideálna práca výbuchu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]	3200
detonačná rýchlosť [$\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$]	3,1–3,2

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s lineárnou rýchlosťou vzostupu teploty $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, navážkami vzorku 0,08 až 0,09 g a meriacom rozsahu 1 mV na škálu stupnice zapisovača teplotnej diferencie bolo nájdené:

Údaj z DTA	Pre kompozíciu	Pre východzí dusičnan amónny
počiatok topenia ($^\circ \text{C}$)	ťažko špecifik.	154,8
pík topenia ($^\circ \text{C}$)	119,0	160,5
počiatok exotermického rozkladu ($^\circ \text{C}$)	152,7	180,2

Z DTA-záznamu kompozície a jej vizuálneho pozorovania pri zohrievaní vyplynulo, že aplikované zvyšky z výroby polyetyléntereftalátu rozpúšťajú dusičnan amónny na čiru, vodojasnú kvapalinu.

Kompozícia je použiteľná ako trhavina, ale výhodnejšia je jej úprava aluminizáciou, po prípade aj prídavkom ďalšieho množstva donora kyslíka a ďalších pomocných zložiek, realizovaná tak, aby došlo ku zvýšeniu výkonu rezultujúcej trhaviny.

Príklad 2

K dispozícii sú zvyšky z výroby polyetyléntereftalátu a technický dusičnan amónny, kvalitou rovnaké, ako v príklade 1. Z týchto komponentov, gélotvornej substan-

cie „guar-gum“ a hliníkového prachu s merným povrchom okolo $0,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ je malaxérovacím spôsobom pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 7,04 % oligomérov esterov kyseliny tereftálovej, 0,8 % etylénglykolu, 1,0 % guar-gum, 0,69 % vody, 3,0 % hliníka a 87,47 % dusičnanu amónneho. Pre nábojovú mernú hmotnosť $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ je uvedená kompozícia charakterizovaná údajmi:

kyslíková bilancia (%)	+3,9
výbuchové teplo [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]	3890
objem povýbuchových splodín [$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$]	910
úplná ideálna práca výbuchu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]	3150
detonačná rýchlosť [$\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$]	3,2–3,3

Pomocou DTA ako v príklade 1 je pre túto kompozíciu nájdené:

počiatok topenia (°C) ťažko špecifikovateľný
pík topenia (°C) 120,1
počiatok exo-rozkladu (°C) 150,2

Kompozícia je použiteľná ako trhavina, no výhodnejšie je vybilancovanie prebytočného kyslíka napr. hliníkovým prachom, čím sa zvýši jej pracovná schopnosť.

Príklad 3

Z technického dusičnanu amónneho ako v príklade 1, z technického bis(5-hydroxy-3-oxapentyl)-tereftalátu s obsahom 2,8 % hmot. dietylenglykolu, je malaxérovacím spôsobom za atmosférického tlaku, s vyhrievaným v malaxéri na 30 až 35 °C, pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 11,66 % bis(5-hydroxy-3-oxapentyl)-tereftalátu, 0,34 % dietylenglykolu, 0,5 % vody a 87,5 % dusičnanu amónneho. Uvedená kompozícia je pre mernú nábojovú hmotnosť 1000 kg.m⁻³ charakterizovaná údajmi:

kyslíková bilancia (%)	—3,7
výbuchové teplo (kJ.kg ⁻¹)	3600
objem povýbuchových splodín (l.kg ⁻¹)	955
úplná ideálna práca výbuchu (kJ.kg ⁻¹)	3100
detonačná rýchlosť (km.s ⁻¹)	2,9—3,0

Pomocou DTA ako v príklade 1 je u tejto kompozície nájdené:

počiatok topenia (°C)	131,0
pík topenia (°C)	152,0
počiatok exo-rozkladu (°C)	170,0

Kompozícia je použiteľná ako zmesná trhavina s dobrou fyzikálnou stabilitou a s dobrou citlivosťou k iniciácii rozbuškou, ale výhodnejšia je úprava hliníkom a ďalšími aditívami (najmä donormi kyslíka) na výkonejšiu kompozíciu.

Príklad 4

K dispozícii sú odglykolované zvyšky z výroby polyetylentereftalátov, obsahujúce 5,8 proc. hmot. hydroxylových skupín a majúce teplotné rozmedzie úplného roztopenia 110 až 130 °C. Pomocou DTA ako v príklade 1 je u týchto zvyškov nájdené: už od 27 °C začína veľmi pretiahnutá endoterma s neostрым píkom pri 36 °C, s ďalším menším píkom pri 88,5 °C a dosiahnutím nulovej línie pri 113 °C, s počiatkom ďalšej endotermy pri cca 116 °C a jej píkom pri 126 °C, s dosiahnutím nulovej línie pri 139 °C.

40 hmot. dielov uvedených odglykolovaných zvyškov je pridaných ku 110 hmot. dielom 81,3 %-ného vodného roztoku dusič-

nanu amónneho 80 °C teplého, predloženého v malaxéri. Homogenizácia tejto zmesi je realizovaná za mierneho chladenia obsahu malaxéra. Rezultuje plastická hmota, veľmi dobre tvarovateľná v rozmedzí teplôt 45 až 55 °C, dobre však tvarovateľná i pri 20 až 25 °C. Táto hmota, vhodná pre ďalšie spracovanie napr. na kompozície typu trhavín plastifikovaných vodcu, má zloženie (% hmot.): 26,7 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 13,66 % vody a 59,64 perc. dusičnanu amónneho.

Príklad 5

Postupom ako v príklade 4, len s aplikáciou 102 hmot. diela 87,7 %-ného vodného roztoku dusičnanu amónneho a 50 hmot. dielov odglykolovaných zvyškov z výroby polyetylentereftalátu, je pripravená kompozícia o zložení (% hmot.): 32,9 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 8,25 % vody a 58,85 % dusičnanu amónneho. Celé množstvo tejto kompozície, pri teplote 20 až 25 °C výrazne tuhšej hmoty, ako kompozícia z príkladu 4, je pri 35 až 40 °C malaxérovacím spôsobom zhomogenizovaná zo 150 hmot. dielmi dusičnanu amónneho technického a 10 hmot. dielmi gélotvornej substancie guar-gum; potom je pridaných 150 hmot. dielov monohydrátu chloristanu sodného a 25 hmot. dielov hliníkového prachu o mernom povrchu okolo 0,7 m².g⁻¹ a homogenizácia je po 15-tich minútach ukončená. Rezultuje polosypká, veľmi dobre lisovateľná (až na mernú hmotnosť 1800 kg.m⁻³) kompozícia o zložení (% hmot.): 10,26 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 48,97 % dusičnanu amónneho, 27,1 % chloristanu sodného, 5,13 % hliníka, 6,49 % vody a 2,05 % guan-gum. Pre mernú nábojovú hmotnosť 1500 kg.m⁻³ je uvedená kompozícia charakterizovaná údajmi:

kyslíková bilancia (%)	+3,2
výbuchové teplo (kJ.kg ⁻¹)	4980
objem povýbuchových splodín (l.kg ⁻¹)	700
úplná ideálna práca výbuchu (kJ.kg ⁻¹)	3650
detonačná rýchlosť (km.s ⁻¹)	2,9—3,1

Príklad 6

K 330 hmot. dielom technického dinitrotoluénu je pridaných 1000 hmot. dielov odglykolovaných zvyškov z výroby polyetylentereftalátu (kvalita viz príklad 4) a zmes je za miešania vyhriatá na 60 °C. Do výsledného roztoku je potom za miešania pridaných 620 hmot. dielov technického dinitronaftalénu (približne polovina tohto množstva sa rozpustí v tavenine), čím rezultuje cestovitá hmota, ktorá má pri teplote 30 °C pastovitú konzistenciu. Táto kompozícia má

zloženie (% hmot.): 51,28 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej a 48,72 % polynitroaromátov.

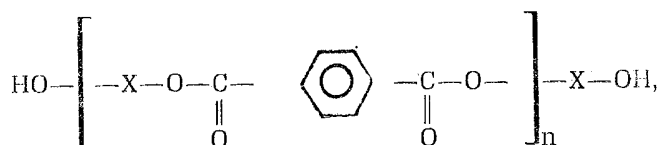
Pomocou DTA ako v príklade 1 je u kompozície nájdené: počiatok endotermy topenia pri 27 °C, pík endotermy topenia pri 38 °C, počiatok ďalšej pretiahnutej endotermy pri 57 °C s píkom pri 94 °C a počiatok exotermického rozkladu pri 175 °C.

Kompozícia je vhodná k aplikácii ako flegmatizant, hydrofobizujúci komponent, palivo a senzibilizátor zmesných trhavín, najmä trhavín typu NCN, s možnosťou zlepšenia fyzikálnej stability rezultujúcej trhaviny zosieťovaním vhodným činidlom, napr. toluéndiizokyanátom a pod.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Zmesná trhavina na báze anorganických okysličovadiel a/alebo organických nitrolátok s obsahom modifikátorov, vyznačujúca

sa tým, že ako modifikujúci komponent obsahuje aspoň jeden z oligomérov všeobecného vzorca



v ktorom n znamená 1 až 5 a X je $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ alebo $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, v množstve 0,1 až 70 % hmot., s výhodou v množstve 7,04 až 51,28 % hmot., oligomérov na hmotnosť rezultujúcej kompozície.

2. Zmesná trhavina podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že ako modifikujúci komponent obsahuje zvyšky z výroby polyesterov kyseliny tereftálovej.