



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

245172

(11)

(B1)

/22/ Prihlásené 20 07 84
/21/ PV 5586-84

(51) Int. Cl.⁴

C 06 B 31/42,
C 06 B 31/00

(40) Zverejnené 16 12 85

(45) Vydané 15 10 87

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE; OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE;
DÍMUN MILAN ing., PRIEVIDZA; ZEMANOVÁ EVA ing., MICHALOVCE;
KABÁTOVÁ VIERA ing., ŽILINA; LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE;
TRUHLÍK STEFAN RNDr.; BELKO DUŠAN ing., ŽILINA

(54) Zmesná trhavina

Riešenie sa týka zmesnej trhaviny s donorom kyslíka nitrátového a/alebo perchlorátového typu, ktorá obsahuje 0,5 až 10 % hmot. destilačných zvyškov výroby cyklohexanónu z benzénu, počítané na hmotnosť rezultujúcej zmesi. Postup, resp. trhavina podľa vynálezu má význam ako pre zefektívnenie výroby cyklohexanónu, tak rozpojovania hornín.

Vynález sa týka zmesnej trhavy s donorom kyslíka nitrátového a/alebo perchlorátového typu, ktorá obsahuje destilačné zvyšky z výroby cyklohexanónu z benzénu.

Význam zmesných trhavín ako v civilnej, tak aj vojenskej oblasti použitia stále rastie. Najrozšírenejším donorom kyslíka v nich je dusičnan amónny - teda najbezpečnejšími zmesnými trhavinami sú amonoliadkové trhavy, 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.

Trhavy prvej skupiny môžu byť produkované stabilnými technologickými zariadeniami, ale častejšia je ich výroba priamo na mieste /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 výbušného tepla z 1 470 kJ.kg⁻¹ pre dusičnan amónny až na 3 738 kJ.kg⁻¹, čomu je proporcionálne zvýšenie pracovnej schopnosti trhavy oproti samotnému dusičnanu amónnemu.

Trhavy 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 nitrokarbonitráty a označované kódom NCN.

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

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

b/ "Slurry Blasting Agents" /kód SBA/, ktoré neobsahujú aditíva výbušnej povahy a sú senzibilizované nevýbušnými zložkami, najčastejšie hliníkovým prachom /napr. sovietske Akvanaly/ a/alebo inou substanciou /topný olej, vláknitá celulóza, polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametyléntetramín, polyóly, cukry a iné/, respektíve prevzdušňujúcimi prísadami /expandovaný perlit, skelná drť, sklenené duté kuličky, korok, polystyrén, prilovaný dusičnan amónny apod./, alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn /peroxydy, dusitany, uhličitan, 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 platičnosti kompozície, je zabezpečené prídavkom géiotvornej substancie /plastifikátora/, ako je guar-gum a jej alkylované 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 označované O/W; výroba kompozícií W/O spočíva vo vnášaní vodných roztokov zložiek trhavy 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 steárovej, alebo olejovej/, estery mastných kyselín /napr. deka glycerín dekaolejät, dekaglycerín dekaolejät, čiastočne esterifikované polyóly mastnými kyselinami /napr. monostearát, monoolejät, monopalmitan alebo tristerát sorbitu, mono- alebo diglyceridy tuky-tvoriacích mastných kyselín/, ďalej alkylfenylsulfonáty, lecitín sojových bobov, kopolymér oxyetylén.oxypyrylén a iné. Emulzné trhaviny môžu byť senzibilizované nitrozlučeninami, najčastejšie nitrometánom alebo inými nitroparafínmi, ale v technickej praxi najzaužívanejšími je ich senzibilizácia prevzdušňovadlami alebo plyn uvoľňujúcimi aditívami.

V trhavínach typu "Slurry" sú ako donory kyslíka niekedy aplikované i dusičnan vápenatý a chloristan sodný - druhý predovšetkým v aluminizovaných kompozíciach. Nízkymi výrobnými nákladmi, vysokou bezpečnosťou manipulácie i vlastnej výroby a možnosťou mechanizácie trhacích prác sú však predovšetkým charakterizované výbušné kompozície 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 badať aj v oblasti trhavín pre vojenské účely /aluminizované vodné gély dusičnanu amónneho sú napr. laborované do niektorých druhov leteckých pum, trinitroluén je nahradzovaný kvapalnými kompozíciami na báze vodných roztokov hydrazinnitrátu a pod./.

Mnohé zo zložiek zmesných trhavín nachádzajú samotné čo raz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie v rôznych odvetviach národného hospodárstva /napr. nafta, topné oleje a iné/; na druhej strane se 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.

Podľa tohto vynálezu je zmesná trhavina s donormi kyslíka nitrátového a/alebo perchlorátového typu vyrábaná s obsahom 0,5 až 10 % hmot. destilačných zvyškov výroby cyklohexanónu z benzénu, počítané na hmotnosť rezultujúcej kompozície.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je technická a ekonomická dostupnosť destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu, ktoré pri kontinuálnom spôsobe výroby z benzénu predstavujú kvapalnú zmes polymérnych cykloalifatických zlúčenín s teplotou varu okolo 150 °C a pomerne konštantnými ďalšími fyzikálno-chemickými charakteristikami. Využitie v zmysle tohto vynálezu destilačných zvyškov výroby cyklohexanónu z benzénu je príspevkom k zvýšeniu ekonomickej efektívnosti tejto výroby.

Aplikácia uvedených zvyškov vo výrobe medziproduktov a produktov technológie výbušnín 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.

Trhaviny s obsahom destilačných zvyškov výroby cyklohexanónu z benzénu sú aluminizovateľné. Ich stabilitu fyzikálnu je možné zvýšiť bežnými spôsobmi" napr. pri trhavínach typu DAP je to aplikácia prilovaného dusičnanu amónneho a/alebo prídavok drevnej múčky a/alebo prídavok iného vhodného adsorbentu /vodonerozpustný močovinoformaldehydový práškový kondenzát, modifikované jemnozrnné druhy oxidu kremičitého a pod./, pri trhavínach typu TPV je to aplikácia vhodného gélotvorného činidla a pri trhavínach typu W/O alebo O/W zasa vhodného disperzantu.

Stabilizátorom tu však môže byť i nitrocelulóza, ktorá v destilačných zvyškov výroby cyklohexanónu z benzénu bobtná až je týmito zvyškami slabo želatinovaná.

Aplikácia v zmysle tohto vynálezu destilačných zvyškov výroby cyklohexanónu z benzénu nebola v literatúre doposiaľ popísaná; zmesná trhavina, rezultujúca z tejto aplikácie, je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi, ktoré však v žiadnom prípade nevylučujú možnosti variability postupu podľa tohto vynálezu.

P r í k l a d 1

K dispozícii sú destilačné zvyšky výroby cyklohexanónu z benzénu o obsahu 4,9 % hmot. cyklohexanolu, mernej hmotnosti 970 kg.m^{-3} pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$, o teplote vzplanutia $110 \text{ }^\circ\text{C}$, teplote varu $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pri tlaku $6,7 \text{ kPa}$, o viskozite 36.10^{-3} Ps.s pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$, majúce pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ konzistenciu medu, pri $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ konzistenciu asfaltu a úplne tuhúce pri $-60 \text{ }^\circ\text{C}$. Výhrevnosť týchto zvyškov je $38 \text{ } 100 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Z uvedených zvyškov a technického dusičnanu amónneho je malaxérovacím spôsobom za atmosférického tlaku pripravená polosypká zmes o zložení /% hmot./: 7,1 % destilačných zvyškov, 0,98 % vody a 91,92 % dusičnanu amónneho. Táto zmes je približne nulovej kyslíkovej bilancie a pre mernú nábojovú hmotnosť $1 \text{ } 100 \text{ kg.m}^{-3}$ je charakterizovaná údajmi:

max. výbuchové teplo / kJ.kg^{-1} /	3 770
úplná ideálna práca výbuchu / kJ.kg^{-1} /	3 090
objem povýbuchových splodín / l.kg^{-1} /	960
detonačná rýchlosť / km.s^{-1} /	2,3 až 2,6

P r í k l a d 2

Z destilačných zvyškov z príkladu 1, dusičnanu sodného, práškovej síry a drevnej múčky je na kolobehu pripravená zmes typu čierneho prachu o zložení /% hmot./: 77,2 % dusičnanu sodného, 7,9 % síry, 8,1 % destilačných zvyškov a 6,8 % drevnej múčky. Zmes má nasledujúce charakteristiky:

kyslíková bilancia /%/	-8,7
max. výbuchové teplo / kJ.kg^{-1} /	3 730
úplná ideálna práca výbuchu / kJ.kg^{-1} /	2 700
objem povýbuchových splodín / l.kg^{-1} /	360
merná hmotnosť zrn / kg.m^{-3} /	1 550 až 1 650
sypná hmotnosť / kg.m^{-3} /	970
detonačná rýchlosť / km.s^{-1} /	2,2 až 2,4

P r í k l a d 3

Do 68,9 %-ného vodného roztoku dusičnanu amónneho v malaxéri je vnesené na kolobehu pripravená zmes 2,4,6-trinitrotoluénu, hliníkového prachu s merným povrchom okolo $0,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, dusičnanu sodného, gélotvornej substancie guar-gum a destilačných zvyškov z príkladu 1. Zhomogenizovaním rezultuje zmesná trhavina o zložení /% hmot./: 31,9 % trinitrotoluénu, 9,5 % hliníka, 22,5 % dusičnanu sodného, 23,9 % dusičnanu amónneho, 10,2 % vody, 1,4 % destilačných zvyškov a 0,6 % guar-gum. Takto vyrobená vodou plastifikovaná trhavina má nasledujúce charakteristiky:

kyslíková bilancia /%/	-29,1
max. výbuchové teplo / kJ.kg^{-1} /	4 875
úplná ideálna práca výbuchu / kJ.kg^{-1} /	3 500
objem povýbuchových splodín / l.kg^{-1} /	630
merná hmotnosť zrn / kg.m^{-3} /	1 400 až 1 450
detonačná rýchlosť / km.s^{-1} /	4,3 až 4,5

P r í k l a d 4

927 hmot. dielov zvyškov z výroby cyklohexanónu z príkladu 1 je naliatých na predložených 575,7 hmot. dielov odvodnenej nitrocelulózy s obsahom 30 % hmot. etylalkoholu, charakterizovanej obsahom 12,6 % hmot. dusíka v sušine. Nabobtnalá nitrocelulóza je po 5-tich hodinách od prídavku destilačných zvyškov vnesená do predložených 8 670 hmot. dielov 2,4,6-trinitrotoluénu 90 až 95 °C teplého, umiestneného vo vyhrievanom malaxéri. Po 10-minútovej homogenizácii a odtiahnutí v nitrocelulóze obsaženého etylalkoholu je obsah hnetiča nanosený v tenkej vrstve na hliníkové plechy. Po vychladnutí taveniny môže byť táto použitá vo výrobe zmesných trhavín.

Pomocou diferenčnej termickej analýzy /DTA/, pracujúcej s rýchlosťou vzostupu teploty 5 °C min⁻¹ a meriacim rozsahom 1 mV na škálu stupnice je u východiskovej nitrocelulózy nájdený počiatok exotermického rozkladu pri 153,5 °C. Analogickým postupom je u taveniny po ztuhnutí nájdený počiatok topenia pri 79,6 °C, pík topenia pri 81,8 °C a počiatok exotermického rozkladu pri 148,5 °C.

P r í k l a d 5

Z taveniny z príkladu 4, dusičnanu amónneho, dusičnanu sodného a chloristanu amónneho je na kolobehu pripravená zmes o zložení [% hmot./]: 37,4 % dusičnanu amónneho, 15,9 % dusičnanu sodného, 22,1 % chloristanu amónneho, 21,3 % trinitrotoluénu, 2,3 % destilačných zvyškov a 1 % nitrocelulózy. Táto zmes je charakterizovaná údajmi:

kyslíková bilancia %/	+0,8
max. výbuchové teplo /kJ.kg ⁻¹ /	4 822
úplná ideálna práca výbuchu /kJ.kg ⁻¹ /	3 600
objem povýbuchových splodín /l.kg ⁻¹ /	740

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Zmesná trhavina s donormom kyslíka nitrátového a/alebo perchlorátového typu, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,5 až 10 % hmot., s výhodou 1,4 až 9,27 % hmot. destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu z benzénu, počítané na hmotnosť rezultujúcej zmesi.