



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219 558

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 06 B 31/02

(22) Prihlásené 02 02 79

(21) PV 740-79

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 30 09 85

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN Svatopluk, Ing., Michalovce, DIMUN Milan, Ing., Humenné,
FRIDRICH František, Ing., FILIP Bohuslav, Ing.,
CHALOUPKA František, Ing., Michalovce, FEDÁK Ján, Nižný Hrabovec

(54) Trhavinové zmesi s obsahom dusičnanu sodného

1

Vynález sa týka trhavinových zmesí, v ktorých jednou z oxidačných a výkon trhavinu modifikujúcich komponentov je dusičnan sodný izolovaný z matečných lúhov výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu.

Dusičnan sodný figuruje v zmesných trhavínach nielen ako oxidovadlo, ale v dôsledku vyššej hustoty kryštálov proti tradične užívanému analógu zvyšuje efektívnosť výslednej trhavinovej zmesi. Okrem toho jeho prítomnosť v trhavine do určitej miery inhibuje tvorbu toxických produktov detonácie. Takmer výhradným spôsobom získania dusičnanu sodného je neutralizácia hydroxidu sodného kyselinou dusičnou a) alebo nitróznymi plynmi. Rezultujúci produkt však vždy obsahuje nežiadúci vedľajší produkt, ktorým je dusitan sodný. Podľa ČSN 65 3108 nesmie obsah dusitanu sodného v dusičnane sodnom pre výbušninárske účely presiahnuť 0,03 % hmotových, čo je dosahované relatívne náročnou úpravou technológie neutralizácie.

Dusičnan sodný odpadá i pri niektorých špeciálnych výrobách organickej technológie ako vedľajší anorganický produkt (viď. napr. Environ. Sci. Technol. 1976, **10**, No. 08, 751—756). Je tomu tak i pri výrobe 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu pomocou kyseliny dusičnej a dusitanu sodného (viď. napr. ČSSR AO č. 182 625). Uvedený spôsob výroby me-

2

novanej substancie je z technickoekonomickeho hľadiska jedným z najvýhodnejších a jeho vedľajšími produktami (matečnými lúhmi) sú vodné roztoky dusičnanu sodného, obsahujúce formaldehyd, amóniové ióny a určité množstvo v prebytku do reakcie branneho dusitanu sodného. Dusičnan sodný je do reakčnej zmesi zanášaný aj v prípade aplikácie technických roztokov dusitanu sodného (viď. ČSSR AO č. 182 625), získaných pôsobením nitróznych plynov na vodný roztok hydroxidu sodného. Aplikáciou zahustených reakčných zmesí po amoniakalizácii vodného formaldehydu namiesto kryštalického hexametyléntetramínu v procese nitrozolýzy, ako aj zakončovaním reakcie neutralizáciou celej reakčnej zmesi alkalickým hydroxidom, sa v matečných lúhoch z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu objavujú aj produkty formozačných a N-Mannichových kondenzácií, predovšetkým polyoly (C_3 až C_7), sa cukrom korešpondujúce N-Mannichove bázy.

Pri spracovaní matečných lúhov z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu na vodný roztok dusičnanu sodného (ČSSR AO č. 185 888) je pôsobením kyseliny dusičnej a spolupôsobením prítomných amóniových iónov (Monatch. Chem. 1953, **84**, 829; Japan. Kokai 74 110, 148) a prítomného formaldehydu (Z. Anal. Chem. 1913, **52**, 21) za zvýšenej teploty ľahko odstraniteľný dusitan sodný, resp. kyselina dusitá. Táto operácia je za vhodných podmienok reakcie (ČSSR AO č. 185 888; PV

4424-78] natoľko účinná, že nasledujúcim zahustením rezultujúceho roztoku je možné získať väčšiu časť obsiahnutého dusičnanu sodného, ktorý neobsahuje žiadny dusitan sodný (ČSSR AO č. 185 888; AO č. 214 605).

Podľa tohto vynálezu trhavinové zmesi s obsahom dusičnanu sodného v množstve 3 až 60 % hmot., s výhodou 7 až 49,2 % hmot., ďalej paliva, ako je drevená múčka, uhoľný prach alebo dinitrotoluény z oxidujúcej zložky, ako sú nitroestery, trinitrotoluén alebo dusičnany metylamínov a spravidla aj z ďalších prísad, ako je práškový hliník, anorganické chloridy, anorganické stearáty, voda, guarová guma pripravujú sa tak, že aplikovaný dusičnan sodný obsahuje 0,00 až 1.10^{-3} % hmot. dusitanu sodného a 1.10^{-6} až $9.5.10^{-1}$ hmot. chloridu sodného, je izolovaný z matečných lúhov z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Oxidáciou spáliteľných látok sa pri detonačnom procese uvoľňuje tepelná energia. Ako spáliteľných látok je možné použiť celý rad horľavých látok ako napr. drevitá múčka, mleté uhlie, rašelina, sadze, nafta, odpadné ľahké a ťažké oleje, hliník, kremík, ferosilícium ako aj niektoré výbušniny s negatívnou kyslíkovou bilanciou napr. tritol a pod.

Oxidačné látky sú nositeľmi kyslíka k okysličovaniu látok v hmote trhaviny. Ako okysličovadiel je popri dusičnane sodnom možné použiť dusičnanu amonného, draselného alebo vápenatého, chlorečnanov, chlóristanov a pod.

Dôležitou zložkou priemyslových trhavinových zmesí sú vlastné výbušné zlúčeniny alebo látky scitlivujúce, ktoré stabilizujú proces detonácie trhaviny a umožňujú šírenie výbušnej premeny. Sú to estery kyseliny dusičnej napr. nitroglycerín, nitroglykol, nitrocelulóza, pentrit, nitroškrob, nitrocukry a rada ďalších. Ďalej sú to aromatické nitrolátky a nitramíny napr. spomínaný tritol, dinitrotoluény, tetril, hexogén, oktogén a ďalšie.

Do trhavinových zmesí sa pridáva celý rad prísad, farbivá určené k označeniu, plastifikátory, prísady zabraňujúce aglomerácii, zhutňujúce prísady za účelom dosiahnutia vyšších detonačných rýchlostí a tlakov, flegmatizátory potláčania iniciácie plynových zmesí.

Výhodou predloženého vynálezu je predovšetkým tá skutočnosť, že nenáročnou aplikáciou technicky a ekonomicky dostupného dusičnanu sodného z matečných lúhov výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu sa získajú zmesné trhavinové s výbornými výbušninárskymi charakteristikami. Ďalej sa touto aplikáciou zníži množstvo toxických exhalátov pri vlastných trhacích prácach, ako aj využitím matečných lúhov sa odstráni znečisťovanie vodných tokov.

Príklad 1

K dispozícii sú matečné lúhy z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrozolýzou zahustených reaktívnych zmesí po amoniakalizácii vodného formaldehydu za pomoci kyseliny dusičnej a technického roztoku dusitanu sodného (s obsahom dusičnanu sodného — ČSSR AO č. 182 625); tieto lúhy rezultujú z filtrácie kyslej nitrozolyzačnej zmesi, a obsahujú 2,54 % hmot. formaldehydu, 1,62 % hmot. dusitanu sodného, 0,008 % hmot. kyseliny dusičnej a 16,93 % hmot. dusičnanu sodného. Ich chemická spotreba kyslíka je 38 197 mg kyslíka na 1000 ml lúhov a hustota pri teplote 18 °C je $1,10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Na každých 1000 hmot. dielov matečných lúhov hore uvedeného zloženia (to je na každých 0,2345 mólových dielov dusitanu sodného) je pridané 27,90 hmot. dielov 53,3 %-nej kyseliny dusičnej (to je 0,237 mólových dielov kyseliny dusičnej) a zmes je 120 minút zahrievaná na 70 až 75 °C. Po tejto operácii výsledný roztok obsahuje 1,96 % hmot. formaldehydu, 18,60 % hmot. dusičnanu sodného a 0,007 % hmot. kyseliny dusičnej. Tlakovým odrektifikovaním formaldehydu za tlaku 0,44 MPa, rezultuje na každých 1000 hmot. dielov pôvodných matečných lúhov 107,9 hmot. dielov, 17,7 %-ného formaldehydu. Destilačný zbytok obsahuje 20,8 % hmot. dusičnanu sodného pod 0,001 % hmot. kyseliny dusičnej a 0,10 % hmot. formaldehydu.

Destilačný zbytok je v dvojčlennej atmosférickej odparke zahustený na obsah dusičnanu sodného 72,8 % hmot. (teplota roztoku je 152 °C) a potom je v klasifikačnom kryštalizátore podrobený kryštalizácii (koenečná teplota 30 °C). Filtráciou rezultujúcej suspenzie je na každých 1000 hmot. dielov pôvodných matečných lúhov získané 128,6 hmot. dielov 47,8 %-ného roztoku dusičnanu sodného (t. j. lúhov po kryštalizácii) a po vysušení filtračného koláča rezultuje 127,7 hmot. dielov dusičnanu sodného, bez dusitanu sodného (stanovené na základe diazotočnej skúšky podľa ČSN 65 3108). Lúhy po kryštalizácii sú znovu zahustené na roztok s obsahom 72,2 % hmot. dusičnanu sodného a po ochladení na 30 °C bolo získaných ďalších 40,9 hmot. dielov dusičnanu sodného na každých 1000 hmot. dielov pôvodných matečných lúhov, a 43,1 hmot. dielov filtrátu s obsahom 47,7 % hmot. dusičnanu sodného. Aj v tomto druhom podiele dusičnanu je dokázaná neprítomnosť dusitanu sodného. Celkový výťažok, to je 168,6 hmot. dielov dusičnanu sodného prostého dusitanu sodného na každých 1000 hmot. dielov pôvodných matečných lúhov, predstavuje 89,1 % celkového obsahu dusičnanu sodného. Vo filtráte po druhej kryštalizácii sú pomocou kyseliny jodistej stanovené polyoly (C_3 až C_7)

a cukry (C_5 až C_7), vyjadrené ako glukóza, ktorých je 0,89 % hmot.

V zhomogenizovaných podieloch po kryštalizácii bolo stanovené:

dusičnan sodný	99,01 % hmot.
vlhkosť	0,26 % hmot.
dusitan sodný	0,00 % hmot.
chlorid sodný	0,51 % hmot.
nerozpustný zbytok	0,03 % hmot.
kyslosť ako obsah HNO_3	0,01 % hmot.
obsah železa	pod 0,01 % hmot.

Príklad 2

4440 $kg \cdot h^{-1}$ matečných lúhov z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazocyklooktánu, rezultujúcich z filtrácie kyslej nitrolyzačnej zmesi a obsahujúcich pod 0,001 % hmot. kyseliny dusitej, 0,58 % hmot. dusitanu sodného; 2,81 % hmot. formaldehydu a 15,06 % hmot. dusičnanu sodného na 93 až 95 °C a uvádzaných do reaktora pre rozklad dusitanu. Do tohto reaktora je dávkovaná 54,8 %-ná kyselina dusičná v množstve 48,25 $kg \cdot h^{-1}$, to je v množstve 1,008 mólov kyseliny dusičnej na jeden mól dusitanu sodného. Rozklad je realizovaný za teploty 137 až 139 °C a tlaku 0,52 MPa pri zádrži reaktora 10 minút. Tlak v reaktore je regulovaný prostredníctvom odberu plynných produktov reakcie (dusík, kyslíčnik uhličitý a kyslíčnik dusnatý), ktorých objem za normálnych podmienok je približne 10,1 $m^3 \cdot h^{-1}$ a hmotnosť 16,2 $kg \cdot h^{-1}$. Takto upravené matečné lúhy, obsahujúce 2,64 % formaldehydu, 15,67 % hmot. dusičnanu sodného a 0,005 % hmot. kyseliny mravčej, sú po ochladení na 98 až 101 °C vedené na tlakovú destiláciu pri tlaku 0,48 MPa. Destilátom je 15,6 %-ný vodný formaldehyd v množstve 709 $kg \cdot h^{-1}$. Destilačný zbytok, ktorého je 3759,4 $kg \cdot h^{-1}$, obsahuje 18,62 % dusičnanu sodného, 0,16 % hmot. formaldehydu, 0,018 % hmot. kyseliny mravčej a 0,081 % hmot. polyolov (C_3 až C_7) a cukrov (C_5 až C_7), vyjadrených ako glukóza.

Tento destilačný zbytok je v atmosferickej odparke, využívajúcej odpadné teplo z tlakovej destilácie, zahustený na 55,6 %-ný roztok dusičnanu sodného, ktorý ešte obsahuje 0,09 % hmot. formaldehydu, 0,021 % hmot. kyseliny mravčej a 0,25 % hmot. polyolov (C_3 až C_7) a cukrov (C_3 až C_7). Tento roztok v množstve 1259,7 $kg \cdot h^{-1}$ je vedený do atmosferickej odparky — kryštalizátora, kde je zahustený na obsah 67,8 % hmot. dusičnanu sodného — opäť pomocou odpadného tepla z tlakovej destilácie. Potom je ohrev aparátu odstavený a začne sa s pomalým, programovaným ochladzovaním obsahu odparky — kryštalizátora, a to až na teplotu 10 °C. Rezultujúca suspenzia je kvaľpalných podielov zbavená na pulzačnej odstredivke, čím rezultuje filtračný koláč s

obsahom 3,37 % hmot. vlhkosti, vysušením tohto filtračného koláča sa získa 450,8 $kg \cdot h^{-1}$ dusičnanu sodného, to je 64,4 % z celkového množstva dusičnanu sodného, prostého dusitanu sodného.

Analyzovaný získaný dusičnan sodný obsahuje:

dusičnan sodný	99,50 % hmot.
vlhkosť	0,03 % hmot.
dusitan sodný	0,00 % hmot.
chlorid sodný	0,16 % hmot.
nerozpustný zbytok	0,04 % hmot.
kyslosť ako obsah HNO_3	0,007 % hmot.
obsah železa	pod 0,01 % hmot.

Z izolácie dusičnanu sodného odpadá 573 $kg \cdot h^{-1}$ filtrátu s obsahom 48,82 % hmot. dusičnanu sodného. 0,01 % hmot. kyseliny mravčej a 0,85 % hmot. polyolov (C_3 až C_7) a cukrov (C_5 až C_7), vyjadrených ako glukóza, je možné vrátiť do odparovacieho stupňa [AO 214 605]. Výťažnosť prvej kryštalizácie je 55,8 % celkového obsahu dusičnanu.

Príklad 3

Zo 465 hmot. dielov dusičnanu sodného podľa príkladu 1, 140 hmot. dielov nitroglycerínu, 2,3 hmot. dielov nitrocelulózy s obsahom 12,3 % hmot. dusíka, 300 hmot. dielov chloridu amonného, 26 hmot. dielov drevnej múčky a 11 hmot. dielov stearátu draselného je pripravená trhavinová zmes, ktorej zloženie v hmot. % je: 49,25 % dusičnanu sodného, 14,82 % nitroglycerínu, 0,24 % nitrocelulózy, 31,77 % chloridu amonného, 2,76 % drevnej múčky a 1,16 % stearátu draselného. Pri priemere nálože 90 mm a nábojovej hustote 1,24 $g \cdot cm^{-3}$ táto zmes detonuje rýchlosťou 5,6 $km \cdot s^{-1}$.

Príklad 4

Za použitia dusičnanu sodného podľa príkladu 2, je pripravená trhavinová zmes o zložení: 12,5 % hmot. glykoldinitrátu, 12,5 % hmot. glyceríntrinitrátu, 1,0 % nitrocelulózy s obsahom 12,3 % hmot. dusíka, 9,0 % hmot. tech. dinitrotoluénu, 53,0 % hmot. dusičnanu amonného, 11,0 % hmot. dusičnanu sodného podľa príkladu 2 a 1,0 % drevnej múčky. Pri priemere nálože 90 mm a nábojovej hustote 1,46 $g \cdot cm^{-3}$ táto zmes detonuje rýchlosťou 2,1 $km \cdot s^{-1}$.

Príklad 5

Za použitia dusičnanu sodného podľa príkladu 1 je pripravená trhavinová zmes o zložení: 8,0 % hmot. glykoldinitrátu, 8,0 % hmot. glyceríntrinitrátu, 0,1 % hmot. nitrocelulózy s obsahom 12,3 % hmot. dusíka 60,0 % hmot. dusičnanu amonného, 15,0 % dusičnanu sodného a 8,9 % hmot. uhoľného prachu. Pri nábojovej hustote 1,30 $g \cdot cm^{-3}$

a priemere nálože 90 mm je detonačná rýchlosť zmesi $4,6 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

Príklad 6

Za použitia dusičnanu sodného podľa príkladu 1 a 77,2 %-ného roztoku dusičnanu amonného 86°C teplého je pripravená trhavinová zmes o zložení: 49,33 % hmot. dusičnanu amonného, 14,00 % hmot. dusičnanu sodného, 22,10 % hmot. trinitrotoluénu a 14,57 % hmot. vody. Pri nábojovej hustote $1,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (teplota 18°C a priemere nálože 90 mm táto zmes detonuje rýchlosťou $4,5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

Príklad 7

Za použitia dusičnanu sodného podľa príkladu 1 a 65,1 %-ného vodného roztoku dusičnanu amonného je pripravená trhavinová zmes o zložení: 23,0 % hmot. trinitrotoluénu, 25,0 % hmot. dusičnanu sodného, 7,5 % hmot. hliníkového prášku, 28,0 % hmot. dusičnanu amonného, 1,0 % uhoľného prachu, 15,0 % hmot. vody a 0,5 % hmot. guarovej gummy. Pri nábojovej hustote $1,60$

$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a priemere nálože 90 mm je detonačná rýchlosť tejto zmesi $4,7 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

Príklad 8

Za použitia dusičnanu sodného podľa príkladu 1 a 76,3 %-ného vodného roztoku dusičnanu monometylamínu je pripravená trhavina o zložení: 14,28 % hmot. dusičnanu sodného, 28,57 % hmot. dusičnanu amonného, 42,85 % hmot. dusičnanu monometylamínu, 13,33 % hmot. vody a 0,95 % hmot. guarovej gummy. Pri nábojovej hustote $1,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ v priemere nálože 90 mm je detonačná rýchlosť tejto zmesi $4,9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

Príklad 9

Za použitia dusičnanu sodného podľa príkladu 2 je pripravená zmesná trhavina o zložení: 7,0 % hmot. dusičnanu sodného, 9,0 % hmot. glykoldinitrátu, 9,0 % glyceríndinitrátu, 0,3 % hmot. nitrocelulózy s obsahom 12,3 % hmot. dusíka, 66,0 % hmot. dusičnanu amonného a 8,7 % hmot. uhoľného prachu. Pri nábojovej hustote $1,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ je pri priemere nálože 90 mm detonačná rýchlosť tejto zmesi $4,9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

PREDMET VYNÁLEZU

Trhavinové zmesi obsahujúce dusičnan sodný v množstve 3 až 60 % hmot., s výhodou 7 až 49,2 % hmot., ďalej palivo, ako je drevená múčka, uhoľný prach alebo dinitrotoluén, oxidujúcu zložku, ako sú anorganické dusičnany, scitlivujúcu zložku, ako sú nitroestery, trinitrotoluén alebo dusičnany metylamínov a spravidla aj ďalších prísad,

ako je práškový hliník, anorganické chloridy anorganické stearáty, voda, guarová guma, vyznačujúci sa tým, že aplikovaný dusičnan sodný obsahuje $0,00$ až $1,10^{-3}$ % hmot. dusitanu sodného a $1,10^{-6}$ až $9,5 \cdot 10^{-1}$ % hmot. chloridu sodného, je izolovaný z matečných lúhov z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.