



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 157449**

(51) Int. Cl.⁴ **C 06 B 47/14**

(21) Patentseknd nr. **833503**

(22) Inngivelsesdag **28.09.83**

(24) Løpedag **28.09.83**

(62) Avdelt/utskilt fra seknd nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **C-I-L INC.,
P.O. Box 200, Station "A",
North York, Ontario,
Canada M2N 6H2.**

(86) Internasjonal seknd nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra **30.03.84**

(44) Utlegningsdag **14.12.87**

(72) Oppfinner
**WILLIAM JOHN YORKE, St. Bruno de Montarville,,
Quebec,
REJEAN BINET, St. Bruno, Quebec,
MING CHUNG LEE, Longuenil, Quebec,
HOWARD ANTHONY BAMPFIELD, Otterburn Park, Quebec,
Canada.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.**

(30) Prioritet begjært **29.09.82, US, nr. 427495.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **EMULSJONSSPRENGSTOFFBLANDING.**

(57) Sammendrag

**Vann-i-olje-emulsjonssprengstoffblanding tilveie-
bringes hvor den kontinuerlige karbon-olje-eller - bren-
selfasen omfatter et uraffinert eller delvis raffinert
petroleumprodukt, for eksempel "slack"-voks. Den resul-
terende sprengstoffblanding oppviser egenskaper når det
gjelder styrke, detonasjonshastighet og stabilitet som
kan sammenlignes med og i noen tilfelle er bedre enn
lignende blandinger inneholdende raffinerte petroleum-
brennstoffer.**

(56) Anførte publikasjoner **Ingen.**

Foreliggende oppfinnelse gjelder vann-i-olje-emulsjons-sprengstoffblandinger som består av en ytre, kontinuerlig karbon-brennstoff-fase, og en indre, diskontinuerlig, vandig, oksyderende saltløsningsfase. Spesielt gjelder oppfinnelsen slike emulsjonssprengstoffblandinger som inneholder en karbon-brennstoff-fase som er fordelaktig sammenlignet med de som er beskrevet tidligere på fagområdet.

Vann-i-olje-emulsjonssprengstoffer er nu vel kjente på sprengstoff-fagområdet og er påvist å være sikre, økonomiske og enkle å fremstille og gir utmerkede sprengningsresultater. I US-patent nr. 3.447.978 beskrives en emulsjonssprengstoffblanding som omfatter en vandig, diskontinuerlig fase inneholdende oppløste oksygen-leverende salter, en kontinuerlig karbon-brennstoff-fase, en okkludert gass og et emulgeringsmiddel. Senere er det i mange patenter beskrevet forbedringer og variasjoner i sprengstoffblandinger på vann-i-oljebasis. Disse omfatter US-patenter nr. 3.674.578, 3.770.522, 3.715.247, 3.765.964, 4.110.134, 4.149.916, 4.141.817, 4.141.767, 4.111.727, 4.104.092, 4.231.821, 4.218.272, 4.138.281, 4.216.040, og 4.287.010 og kanadisk patent nr. 1.096.173. I kanadisk patent nr. 1.106.835 og i US-patenter nr. 4.259.977 og 4.273.147 er det beskrevet fremgangsmåter for fremstilling og plassering av emulsjonssprengstoffblandinger.

Alle foran nevnte sprengstoffblandinger av emulsjonstypen inneholder en essensiell emulgeringsingrediens. Uten nærværet av et slikt emulgeringsmiddel skilles de sammenblandede fasene av blandingen raskt for å danne en sjiktet blanding som ikke kan anvendes som et sprengstoff. I tillegg inneholder alle de foran nevnte blandingene fluidiserbare karboningredienser i en i det vesentlige høyraffinert eller rensset tilstand som karbon-brennstoff. I US-patent nr. 4.231.821 beskrives eksempelvis bruken av materialer valgt fra mineralolje, vokser, parafinoljer, benzen, toluen, xylener og blandinger av flytende hydrokarboner som generelt refereres til som bensin, parafin og dieslbrennstoffer. US-patent nr. 4.218.272 beskriver bruken av høyraffinerte mikrokrySTALLINSKE vokser, for eksempel, "WITCO" X145-A og "ARISTO" 143. I US-patent nr. 4.110.134 foreslås bruken av "INDRA" 2119, en sterkt raffinert blanding av vaselin, voks og olje og "ATREOL", en hvit mineralolje. Bruken av slike raffinerte

eller rensede karbonmaterialer som den kontinuerlige brennstoff-fasen i en emulsjonsbrennstoffblanding har hittil vært ansett som avgjørende.

Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en vann-i-olje-emulsjonssprengstoffblanding hvor den kontinuerlige karbonbrennstofffasen omfatter et uraffinert eller delvis raffinert petroleumprodukt, idet nevnte petroleumprodukt er karakterisert ved at

(a) molekylerne i bestanddelen har mellom 20 og 80 karbonatomer og mindre enn 50% av de nevnte molekyler har et antall karbonatomer innenfor samme område på fem karbonatomer, og,

(b) hvor nevnte uraffinerte eller delvis raffinerte petroleumprodukt omfatter minst 10 vekt% flytende olje dersom nevnte petroleumprodukt er i form av en petroleumvoks eller omfatter minst 10 vekt% av en destillasjonsrest dersom det nevnte petroleumprodukt er i form av en petroleumolje eller tjære.

Spesielt omfatter vann-i-olje-emulsjonssprengstoffblandingen ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis en kontinuerlig fase på fra 1 til 10 vekt% av et uraffinert eller delvis raffinert petroleumprodukt som definert foran inneholdende fra 0,5 til 3 vekt% av et emulgeringsmiddel, en diskontinuerlig fase omfattende fra 10 til 25 vekt% vann og fra 65 til 85 vekt% vann-løselige, uorganiske oksygen-leverende salter, og en tilstrekkelig mengde av en densitetssenkende ingrediens for å holde blandingen på en densitet mellom 0,9 og 1,4 g/cm³.

Eksempler på de uraffinerte eller delvis raffinerte petroleumproduktene som er egnet for bruk som den kontinuerlige brennstofffasen i emulsjonssprengstoffblandingene ifølge oppfinnelsen er "slack"vokser, kommersielle vokser/oljer, restbrenseloljer, asfalt, bunkerolje, "toppet" råpetroleum, petroleumtjærer, råpetroleum, bitumen, luftet (weathered) råpetroleum og blandet brenselolje.

Med "slack"-voks menes den voks som oppnås ved ufullstendig pressing av avsetninger fra petroleumdestillater og som inneholder minst 10 vekt% og vanligvis 10 til 25 vekt% olje.

Med kommersielle vokser/oljer menes halv-faste blandinger av hydrokarbonolje og myke petroleumvokser som inneholder minst 10 vekt% og vanligvis over 25 vekt% olje.

Med restbrenselolje menes "toppet" råpetroleum eller viskøse

rester som er oppnådd ved raffineringsoptasjoner eller kombinasjoner av disse materialer med destillert petroleum.

Med asfalt menes et svart til mørkebrunt, fast eller halvfast, sementaktig materiale som blir flytende ved oppvarming, og hvor hovedbestanddelene er bitumen eller kombinasjoner av bitumen med petroleum eller petroleumderivater.

Med bunkerolje menes tung rest-brenselolje.

Med "toppet" råpetroleum menes et restprodukt som blir igjen etter separering ved destillasjon eller på annen måte av en betydelig mengde av de mere flyktige bestanddelene fra råpetroleum.

Med petroleumtjærer menes viskøse, svarte eller mørkebrune produkter som oppnås ved petroleumstraftinering, som når de delvis fordampes eller fraksjonsdestilleres, gir en betydelig mengde av fast rest.

Med bitumen menes faste eller halv-faste blandinger bestående i hovedsak av hydrokarboner som forekommer i naturen eller oppnås ved petroleumstraftineringsoptasjoner.

Med luftet rå petroleum menes produkter som oppnås fra råpetroleum ved tap av en betydelig mengde av de mere flyktige bestanddelene på grunn av naturlige årsaker under lagring og håndtering.

Med råpetroleum menes en naturlig forekommende blanding bestående i hovedsak av hydrokarboner sammen med noen av eller alle svovel-, nitrogen- eller oksygen-derivater av hydrokarboner som kan tas ut fra grunnen i flytende tilstand.

Petroleumvoks kan skilles fra petroleum, er fast eller halv-fast ved 25°C og består i det vesentlige av en blanding av mettede hydrokarboner. Destillasjonsrester er det som blir igjen etter kommersiell destillasjon av petroleum og hvis hovedbestanddeler har kokepunkter over 593°C ved atmosfæretrykk.

Det er i motsetning til hva som kunne ventes funnet at bruken av rå eller uraftinerte petroleumprodukter som den kontinuerlige brennstoffasen i en emulsjonssprengstoffblanding, ikke har noen skadelig virkning på egenskapene til den resulterende sprengstoffblanding. Det vil si styrken, detonasjonshastigheten, stabiliteten og lagringsegenskapene er generelt ikke minsket når de sammenlignes med blandinger omfattende raftinerte hydrokarboner, og i noen tilfeller er de merkbart forbedret. Det er overraskende funnet at bruken av urensede petroleumbrenn-

stoffer gir emulsjonssprengstoffer som er fenghette-sensitive selv i ladninger med liten diameter. En ytterligere og selvfølgelig fordel ved bruken av uraffinerte petroleumbrennstoffer er den betydelige økonomiske fordel som oppnås sammenlignet med de tidligere brukte, kostbare, raffinerte oljer og vokser. Videre var det i de tidligere kjente blandingene nødvendig med forsiktig blanding av de raffinerte oljene og voksene for å tilveiebringe emulsjoner med passende reologi for praktisk patronfremstilling. Ved å anvende uraffinerte petroleumbrennstoffer oppnås et sprenstoffprodukt med høy viskositet og gode patronfremstillingsegenskaper uten behov for blanding av brennstoffer.

En spesiell fordel med foreliggende oppfinnelse ligger i egenskapene hos sprengstoffblandingene som inneholder uraffinerte brennstoffer til hårdnakket å tilbakeholde hulrom som tilveiebringes ved kjemisk genererte eller fysisk innelukkede gassbobler. Denne uventede egenskap er av stor økonomisk betydning siden den eliminerer behovet for å innblande kostbare tomromholdige materialer som for eksempel hule glass- eller harpiksmikrokuler i blandingen.

Den diskontinuerlige vandige komponent eller fase i det emulgerte sprengstoff vil ha et oppløst uorganisk oksygenleverende salt i seg. Et slikt oksyderende salt vil generelt være ammoniumnitrat, men en del av ammoniumnitraten kan være erstattet med ett eller flere andre uorganiske salter, f.eks. alkali- eller jordalkalimetallnitrater eller -perklorater.

Typiske emulgeringsmidler som er egnet for anvendelse i blandingen er monomere emulgeringsmidler som for eksempel mettede fettsyrer og fettsyresalter, glycerol-stearater, estere av polyetylenoksyd, fett-aminer og -estere, polyvinylalkohol, sorbitanestere, fosfatestere, polyetylenglykolestere, alkyl-aromatiske sulfonsyrer, amider, trietanolaminoleat, aminacetat, imidazolin, umettede oksazolin og merkaptaner med umettet fettkjede. Blandt de polymere emulgeringsmidlene som kan anvendes, er alkydene, etylenoksyd/propylenoksyd-kopolymerer og hydrofobe/hydrofile blokk-kopolymerer. Et egnet emulgeringsmiddel er reaksjonsproduktet mellom glycerol og en dimer syre. I noen tilfeller anvendes blandinger av emulgeringsmidler. Det emulgeringsmiddel som

velges, vil være det som fungerer raskest i omgivelsene til det emulsjonssprengstoff som sammensettes.

I tillegg kan emulsjonssprengstoffet ifølge oppfinnelsen inneholde eventuelt tilleggsbrennstoff, sensibilisator eller fyllstoffingredienser, som for eksempel hule glass- eller harpiks-mikrokuler, partikkelformet lettmetall, hulrom-holdig materiale som for eksempel styroskumkuler eller vermikulitt, partikkelformig karbonmateriale, for eksempel gilsonitt eller kull, vegetabiliske stoffer som for eksempel malte nøtteskall eller kornskolmer, svovel og lignende.

Luft- eller gass-bobler, for densitetsmodifikasjon og sensibiliseringsformål, kan injiseres i eller blandes i emulsjonsblandingen eller kan genereres in situ fra et gassgenererende materiale som for eksempel et peroksyd eller natriumnitritt.

Emulsjonssprengstoffene ifølge foreliggende oppfinnelse lages fortrinnsvis ved å fremstille den første premiks av vann og et uorganisk oksyderende salt og en andre premiks av rått brennstoff og emulgeringsmiddel. Den vandige premiksen oppvarmes for å sikre oppløsning av saltene og brennstoffpremiksen oppvarmes for å gjøre den flytende. Premiksene blandes sammen og emulgeres i en mekanisk bladblender, roterende trommelblender eller ved passasje gjennom en statisk in-line-blander. Deretter settes det densitetssenkende materiale, for eksempel hule glass-mikrokuler, sammen med eventuelt hjelpebrennstoff og sluttproduktet pakkes i passende patroner eller beholdere.

Generelt er emulsjonssprengstoffblandingen av vann-i-olje-typen ifølge foreliggende oppfinnelse følsomme for initiering ved hjelp av tennhetter i ladninger med liten diameter (2,5 cm) ved omgivelsestemperaturer. Blandingene oppviser utmerkede lagringsegenskaper og viser ingen tegn på de-emulgering, og beholder tennhettefølsomheten i de fleste tilfeller etter å ha vært utsatt for 10 temperatursykluser på -17 til $+35^{\circ}\text{C}$ eller etter å ha vært lagret i en to måneders periode ved 35°C .

Følgende eksempler og tabeller gir en mere fullstendig forståelse av foreliggende oppfinnelse. Eksemplene 1, 3 og 6 er sammenligningseksempler som ikke er ifølge oppfinnelsen. I alle eksempler er prosenter angitt som vekt%.

157449

6

EKSEMPLER 1 - 16

Det ble fremstilt en vann-i-olje-emulsjonssprengstoffblanding med følgende sammensetning:

Ammonium-nitrat	61,5%
Natrium-nitrat	14,9%
Kalsium-nitrat	4,6%
Vann	13,0%
Emulgeringsmiddel	1,7%
Brennstoff	4,3%

Emulgeringsmidlet bestod av en blanding av 0,3% av et polymert emulgeringsmiddel, 0,7% av sorbitan-seskvioleat og 0,7% soyalecitin. Forskjellige raffinerte og rå brennstoffer ble anvendt i separate satser og de resulterende blandinger ble pakket i rørformige plastbeholdere med 2,54 cm diameter. Patronene ble testet på minimum tennhettedetonasjon og detonasjonshastighet like etter fremstillingen og etter to måneders lagring ved 35°C og etter 10 temperatursykluser på +35 og -17°C. De forskjellige brennstoffer som ble anvendt, er vist i Tabell I nedenfor og en sammenligning av ytelsene er vist i Tabell II.

TABELL I

<u>Brennstoff</u>	<u>Leverandør</u>	<u>Beskrivelse</u>
<u>A. Raffinert brennstoff</u>		
"Paraflex" HT-22	Gulf Oil Canada	Parafin-olje
Refined Paraffin	International	Raffinert parafin-
Wax 1230	Waxes Ltd.	voks
"Flexowax" C	Glyco Chemicals	Raffinert mikro-
		krystallinsk voks
Multiwax 445	Glyco Chemicals	Raffinert mikro-
		krystallinsk voks
<u>B. Rå brennstoffer</u>		
Slackwax 428	International	Middels smeltepunkt
	Waxes Ltd.	parafin-"slack"-voks
Slackwax 430	International	Rå mikro-
	Waxes Ltd.	krystallinsk voks
Slackwax 431	International	Parafin-"slack"-
	Waxes Ltd.	voks
"Petrofibe" 206	International	Voks-olje med lavt
	Waxes Ltd.	hellepunkt
"Petrofibe" 225	International	Blanding av myke
	Waxes Ltd.	vokser og oljer
Bunker Oil 6C	Gulf Oil Canada	Tung rest-olje
Asphalt 85-100	Gulf Oil Canada	Petroleum-rest

157449

8

TABELL II

Eksempel nr.	Brennstoff	Hulrom- type	Densitet (g/ml)
1	0,9% Multiwax 3,3% "Flexowax"	gass	1,19
2	Slackwax	gass	1,13 1,06
3	1,0% "Paraflex" 3,3% Paraffin 1230	gass	1,14
4	Slackwax 430	gass	1,12
5	Slackwax 431	m.s.	1,13
6	2,7% "Paraflex" 1,5% Paraffin 1230	m.s.	1,15
7	Slackwax 431	plastkuler	1,13
8	Slackwax 431	perlitt	1,16
9	Bunker Oil	m.s.	1,13
10	Bunker Oil	gass	1,32
11	Asphalt	m.s.	1,11
12	Asphalt	gass	1,27
13	"Petrofibe" 206	gass	1,25
14	"Petrofibe" 206	m.s.	1,13
15	"Petrofibe" 225	gass	1,17
16	"Petrofibe" 225	m.s.	1,14

M.s. = mikrokuler (glass)

...forts.

TABELL II (forts.)

Eks. nr.	Egenskaper ved frem- stilling		Egenskaper etter lagring	
	Minimum tenn- ladning	(Detonasjons- hastighet) (km/sek)	m.p.(Detonasjons- hastighet 10 cykler	m.p.(Detonasjons- hastighet 2 mo + 35°
1	* R - 7	3,4	R - 10 (2,9) (8 cykler)	
2	R - 6	4,4	-	R - 7 (4,0)
	R - 7	4,3	R - 7 (4,1)	R - 5 (4,0)
3	R - 10	2,9	-	F E.B.
4	R - 7	3,7	R - 7 (3,9)	R - 8 (3,6)
5	R - 7	4,5	R - 8 (4,4)	R - 9 (4,3)
6	R - 9	4,6	F E.B. -	-
7	R - 8	5,4	E.B. (5,0)	E.B. (5,0)
8	R - 7	2,9	E.B. (2,6)	E.B. (2,5)
9	R - 6	4,2	E.B. (3,9)	R - 10(4,1)
10	R - 9	3,6	R - 9 (2,3)	R - 9 (2,4)
11	R - 6	4,2	E.B. (3,8)	R - 15(3,8)
12	R - 6	3,3	R - 9 (3,0)	R - 9 (2,6)
13	R - 8	3,0	R - 11(2,4)	F E.B.
14	R - 6	4,3	R - 15(4,3) 5 cykler	F E.B.
15	R - 7	3,4	R - 11(2,3)	F E.B.
16	R - 7	4,4	R - 9 (4,1)	R - 10(4,1)

* Tennhetter betegnet R-n inneholder 0,1 g initeringsblanding og $(n-3) \times 0,05$ g PETN 13>n>4 eller $(n-13) \times 0,1 + 0,5$ g PETN 16>n>14 basisladning.

E.B. indikerer elektriske tennhetter inneholdende 0,08 g initeringsblanding og 0,78 g PETN.

F angir svikt i detonering. Alle egenskaper ble målt ved 5°C.

En undersøkelse av resultatene i Tabell II viser at bruken av rå eller uraffinerte brennstoffer som den kontinuerlige fasen i et emulsjonssprengstoff gir blandinger som ikke er mindre anvendelige enn de som bruker mere raffinerte eller rene brennstoffer. En gassbehandlet slackwax-sammensetning, for eksempel (Eksempel 2), har en opprinnelig V.O.D. som er ekvivalent med V.O.D. for en raffinert voks/glass-mikrokulesammensetning (Eksempel 6) og høyere enn V.O.D. for gassbehandlede raffinerte vokssammensetninger (Eksemplene 1 og 3). Lagringsegenskapene til slackwax-sammensetninger, gassbehandlet (Eksempel 2) eller med mikrokuler (Eksempel 5) er bedre enn raffinerte vokssammensetninger (Eksemplene 3 og 6). Blandinger som er sammensatt med rå brennstoffer og bruk av innelukkede hulrom (Eksemplene 5, 7 og 8) eller ikke innelukkede hulrom (Eksempel 2), forblir tennhette-følsomme i opptil to måneder ved $+35^{\circ}\text{C}$ eller gjennom 10 temperaturcykler på fra -17 til $+35^{\circ}\text{C}$. Blandinger som er tennhette-følsomme (Eksemplene 9 - 16) kan fremstilles ved bruk av forskjellige råpetroleumprodukter og kan sammensettes enten med gassdannende midler eller hulrom-holdige materialer. Detonasjonshastigheten for blandinger som inneholder rå brennstoffer varierer med typen av hulrom, fra lav (Eksempel 8) til høy (Eksempel 7).

P a t e n t k r a v

1. Vann-i-olje-emulsjonssprengstoffblanding, omfattende en kontinuerlig karbonbrennstoff-fase og en diskontinuerlig, vandig, oksyderende saltløsningsfase, hvor det oksyderende salt hovedsakelig består av ammoniumnitrat, idet den kontinuerlige karbonbrennstoff-fase er et uraffinert eller delvis raffinert petroleumprodukt, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

(a) bestanddelsmolekylene i petroleumproduktet har mellom 20 og 80 karbonatomer og mindre enn 50% av de nevnte molekyler har et antall karbonatomer innen det samme fem-karbon-atomområdet, og
(b) petroleumproduktet inneholder minst 10 vekt% av strømbær olje hvis petroleumproduktet er i form av en petroleumvoks eller inneholder minst 10 vekt% av en destillasjonsrest hvis petroleumproduktet er i form av en petroleumolje eller tjære.

2. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t petroleumproduktet er valgt fra gruppen som består av "slack"-voks, rest-brenselolje, asfalt, bunkerolje, "toppet" råpetroleum, petroleumtjærer, råpetroleum, "weathered" råpetroleum, blandet brenselolje, bitumen og blandinger av disse.