

Warszawa, 14 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



F 42 B 3104

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

78e, 21

Nr 27299.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. ~~78~~ e, 5.

**Ładunek do naboїв rozsadzających lub do mechanizmów poruszanych
ciśnieniem gazu na tłok.**

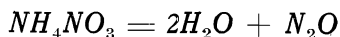
Zgłoszono 12 lutego 1936 r.

Udzielono 27 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 11 marca 1935 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy ładunków do mechanizmów tłokowych, wprawianych w ruch ciśnieniem gazu, albo do naboїв rozsadzających, zawierających naczynie odporne na ciśnienie oraz podatne na ciśnienie urządzenie wydmuchowe, a zwłaszcza dotyczy ładunków, zawierających mieszaniny, w których azotan amonu jest głównym albo jedynym składnikiem wytwarzającym gaz.

Jeśli azotan amonu ogrzewa się do temperatury 160 — 260°C w przestrzeni otwartej i pod zwykłym ciśnieniem, to następuje rozkład na bezwodnik podazotawy oraz wodę, według równania:



Rozkład ten, aczkolwiek egzotermiczny, wymaga nieprzerwanego dostarczania ciepła. Reakcja ta jest dobrze znaną metodą laboratoryjną wytwarzania bezwodnika podazotawego i doświadczenie wykazało, że w ciągu wytwarzania tego związku należy unikać nadmiernego dostarczania ciepła, gdyż w przeciwnym razie azotan amonu mógłby samorzutnie wybuchnąć. Jeżeli azotan amonu jest dodany do materiału palnego, np. materiału węglowego lub miałko rozdrobnionego metalu, mogącego podlegać gwałtownemu utlenianiu tlenem azotanu amonowego, to rozkład tak otrzymanej mieszaniny jest o wiele bardziej egzotermiczny od rozkładu samego azotanu amonowego. Podobnie jak sam azotan

amonu, mieszaniny takie są często zbyt mało wrażliwe na zapalanie albo posiadają zbyt małą zdolność do samopodtrzymywanego rozkładu, zwłaszcza przy ogrzewaniu miejscowym w otwartej przestrzeni, a z drugiej strony niektóre z nich są jeszcze zbyt skłonne do wybuchu przy ogrzewaniu w przestrzeni zamkniętej. Wrażliwość na zapalanie oraz na samopodtrzymywany rozkład przy miejscowym ogrzewaniu w przestrzeni otwartej zależy od rodzaju materiału palnego oraz od jego ilości w stosunku do ilości azotanu amonowego. Przy użyciu składników węglowych, jako materiału palnego, wrażliwość ta wzrasta wraz ze wzrostem ilości tego materiału węglowego oraz wzrasta ilość wytwarzanego tlenku węgla podczas spalania na niekorzyść dwutlenku węgla. Jak należałoby oczekiwać, wchodzi tu w grę również inne czynniki, np. stan agregacji oraz konsolidacja mieszaniny.

Jako przykład wpływu stosunkowej ilości azotanu amonowego na łatwość zapalania można podać, że stała mieszanina 80 części wagowych azotanu amonowego i 6 części wagowych węgla drzewnego, pomimo iż jest teoretycznie zrównoważoną mieszaniną palną, w której istnieje ilość azotanu amonowego dostateczna do utlenienia węgla całkowicie na dwutlenek węgla, nie jest ona jednakże zdolna do podtrzymywania swego rozkładu pod zwykłym ciśnieniem, jeśli zostanie ogrzana miejscowo, np. za pomocą zapalnika. Z drugiej strony mieszanina w tej samej postaci, złożona z 80 części wagowych azotanu amonowego i 12 części wagowych węgla drzewnego, pali się zupełnie łatwo pod zwykłym ciśnieniem po zapaleniu jej za pomocą takiego samego zapalnika, aczkolwiek ilość stosunkowa azotanu amonowego w tym przypadku wystarczy zaledwie do utlenienia węgla na tlenek węgla. Pierwsza mieszanina pod ciśnieniem wykazuje większą skłonność do wybuchu niż druga.

Według wynalazku niniejszego opisany ładunek do urządzeń, wprawianych w działanie ciśnieniem gazu, zawiera mieszaninę gazotwórczą oraz niedetonujący zapalnik, który sam przez się nie wystarcza do spowodowania znacznego ogólnego wzrostu temperatury ładunku, wymieniona zaś mieszanina gazotwórcza składa się zasadniczo albo przeważnie z azotanu amonowego i jako uczulacz zawiera tlenek chromu oraz związek chromowy, zdolny do wytwarzania tlenku chromowego podczas ogrzewania w obecności azotanu amonowego, tak iż mieszanina gazotwórcza jest zdolna do ulegania samorzutnemu rozkładowi bez detonacji, jeśli zostanie zapalona w jednym miejscu i pod zwykłym ciśnieniem za pomocą wymienionego zapalnika.

Najlepszymi materiałami uczulającymi do użycia w ładunkach według wynalazku niniejszego są dwuchromiany albo chromiany amonu lub potasu, lecz można również stosować chromiany albo wielochromiany innych potasowców, np. sodu, chromian zaś ołowiu i chlorek chromowy wykazują również słabe działanie uczulające i są również objęte zakresem wynalazku niniejszego. Przypuszczalnie aktywnym czynnikiem uczulającym jest świeżo wytworzony tlenek chromowy, gdyż stwierdzono, że efekt uczulania świeżo przygotowanym popiołem, otrzymanym przez ogrzewanie dwuchromianu amonowego, z czasem maleje. Rozumie się, że ładunek może zawierać składniki różne od azotanu amonowego, zdolne do reakcji z odpowiednimi związkami chromu w celu wytworzenia tlenku chromowego przy ogrzewaniu. Takie składniki i związki należy uważać za równoważne z chromianami lub wielochromianami, wymienionymi powyżej.

Zawartość chromianu lub wielochromianu zwykle nie przekracza 20% wagowych zawartości azotanu amonowego, lecz w większości przypadków dostateczna jest ilość o wiele mniejsza. Zwykle wystarcza

stosować 1 — 10% wagowych chromianu w stosunku do ilości azotanu amonowego. Ładunki według wynalazku cechuje zatem mała ilość popiołu po spalaniu.

Mieszaniny gazotwórcze, stosowane według niniejszego wynalazku, w nieobecności uczulacza z tlenku chromowego są zdolne do samorzutnego gazotwórczego rozkładu bez detonacji albo do spowodowania znacznego i ogólnego wzrostu temperatury, o ile znajdują się w przestrzeni zamkniętej pod ciśnieniem oraz są zapalne za pomocą miejscowego i ograniczonego zapalnika albo też jeśli znajdują się pod ciśnieniem zwykłym i są ogrzewane dostatecznie. Takie mieszaniny oprócz azotanu amonowego mogą zawierać pewną ilość materiału utleniającego się, np. palnych materiałów węglowych. Odpowiednimi materiałami utleniającymi się są: skrobia, węgiel drzewny, torf, mąka drzewna, włókna roślinne, naturalne i sztuczne żywice, woski, bitumy, węglowodory, mydła, tłuszcze, oleje oraz niektóre inne materiały organiczne, mniej palne lub niepalne materiały, np. polimery aldehydu mrówkowego, węglan i dwuwęglan amonu, szczawian amonu, mocznik, guanidyna i inne azotowe substancje organiczne, a nawet pewne nieorganiczne materiały azotowe, np. wodorotlenek hydrazyny. W razie potrzeby mieszaniny te mogą zawierać również drobne ilości materiałów nieorganicznych, np. krzemionkę, kaolin, węglan magnezu, wapno i t. d., które wywierają wpływ na rozkład azotanu amonowego.

Uczulający związek chromowy najlepiej jest rozdzielić równomiernie w całej mieszaninie gazotwórczej, przy czym uczulony materiał można wytwarzać dodając związku chromowego do azotanu amonowego przed albo po dodaniu do tego ostatniego wszelkich innych pożądaných składników. Mieszanie to skutecznia się przez mielenie.

W ładunkach według wynalazku niniejszego uczuloną mieszaninę zapala się za pomocą miejscowego i ograniczonego zapalnika, tj. zapalnika, który sam przez się nie wystarcza do spowodowania znacznego wzrostu temperatury w całym ładunku. Zapalnik, stosowany według niniejszego wynalazku, powinien być niewybuchowy oraz musi być zdolny do wytworzenia płomienia, żaru lub iskry w zetknięciu z mieszaniną gazotwórczą. Jako przykłady takiego zapalnika można wymienić elektryczny zapalnik prochowy, bezpieczny zapalnik elektryczny albo ładunek drobnego bezdymnego prochu lub ładunek kordytu, zapalany za pomocą spłonki. Rozumie się, że zastosowanie spłonki w ten sposób do wprowadzenia w działanie zapalnika, wytwarzającego płomień, nie jest równoważne ze stosowaniem detonatora i nie powoduje niebezpieczeństwa wybuchu mieszaniny gazotwórczej.

Przy użyciu ładunków według wynalazku niniejszego ciśnienie, pod którym gaz zostaje wytworzony, znacznie wzrasta w miarę postępowania rozkładu, lecz charakterystyczną cechą niniejszego wynalazku stanowi, że obecność czynnika uczulającego nie wpływa w znaczniejszym stopniu na skłonność mieszaniny do wybuchu w zwykłych warunkach. Rozkład znacznej ilości ładunku następuje w temperaturze niższej od tej, do której należałoby ogrzać mieszaninę nie uczuloną przed rozpoczęciem rozkładu. Wytwarzanie ciśnienia osiąga się dzięki temu stopniowo.

Urządzenie do rozsadzania za pomocą ładunku według wynalazku składa się z wysokopiętnego naczynia metalowego, zaopatrzonego w podatne na ciśnienie urządzenie wydmuchowe oraz w niedetonujący zapalnik i naładowanego uczuloną mieszaniną azotanu amonowego. Zapalnik może stanowić elektryczny zapalnik prochowy, lecz można również stosować zapalniki typu, opisanego w patencie angielskim

nr 431 950. W urządzeniach rozsadzających tego typu ilość materiału dającego się utleniać w mieszaninie z azotanem amonu powinna być zasadniczo dostateczna do zapewnienia nieznacznego tylko wytwarzania wolnych tlenków azotu podczas spalania.

W takich urządzeniach rozsadzających na ogół najlepiej jest, jeśli stosunek azotanu amonowego i materiału dającego się utleniać jest taki, że w produktach spalania nie otrzymuje się wcale tlenku węgla lub otrzymuje się zaledwie małą jego ilość. Zwłaszcza w bezpiecznych urządzeniach rozsadzających w kopalniach zagazowanych lub zawierających pył węglowy stosunek azotanu amonowego i materiału dającego się utleniać należy dobrać tak, aby obecne materiały węglowe ulegały całkowitemu spalaniu na dwutlenek węgla i wodę. Mieszaniny azotanu amonowego tego typu nie zawsze są same przez się dość wrażliwe, aby podtrzymać to spalanie pod zwykłym ciśnieniem, jeśli zostaną zapalone za pomocą miejscowego i ograniczonego zapalnika, wobec czego wynalazek niniejszy jest szczególnie cenny przy wytwarzaniu odpowiednich ładunków do urządzeń rozsadzających opisanego typu.

Przy wytwarzaniu mieszanin do rozsadzania w ten sposób, a zwłaszcza do użytku w kopalniach zagazowanych albo zawierających pył węglowy, węglan lub dwuwęglan amonu albo inne materiały niepalne, dające podczas utleniania dużą objętość gazu, są szczególnie korzystne, jako materiały do reakcji z nadmiarem tlenu w mieszaninie azotanu amonowego. Takie materiały, jak węglan lub dwuwęglan amonu, same przez się ulegające pod działaniem ciepła rozkładowi z wytwarzaniem gazów, można wprowadzać w większych ilościach, niż to jest potrzebne do zrównoważenia tlenu; wtedy służą one do użytecznego celu przyczyniając się do zwiększenia wywołanego ciśnienia oraz do miarkowa-

nia osiąganey temperatury. Umiarkowane ilości tych związków można korzystnie wprowadzić przez proste domieszanie, lecz jeśli pożądane jest wprowadzenie większych ilości takich materiałów, wygodniej jest często stosować co najmniej część węglanu amonowego w postaci ziarnistej, dobrze rozproszoney w reszcie mieszaniny, która sama może posiadać postać proszku lub postać ziarnistą i która zawiera azotan amonu oraz uczulacz i, korzystnie, dostateczną ilość materiału węglowego w celu zrównoważenia mieszaniny.

Mieszanina azotanu amonowego, stosowana w urządzeniach rozsadzających według wynalazku niniejszego, może być utworzona z jakiegokolwiek egzotermicznej mieszaniny gazotwórczej, opisaney w patencie angielskim nr 430 258. Zgodnie z tym opisem te mieszaniny gazotwórcze stosuje się łącznie z niedetonującą mieszaniną grzejną w znacznej ilości. Według wynalazku niniejszego mieszaniny gazotwórcze stosuje się w obecności związku chromowego, jako uczulacza, tak iż mieszaninom nadaje się zdolność do podtrzymywania własnego rozkładu, jeśli zostaną one zapalone za pomocą miejscowego i ograniczonego zapalnika, tj. za pomocą zapalnika z 30 — 100 ziarnkami prochu.

Jeśli urządzenia rozsadzające, opisanepowyżej, mają być użyte w kopalniach obfitujących w gazy lub pył, to jest rzeczą pożądaną, aby organiczny składnik palny, obecny w mieszaninie, posiadał pewną ogniotrwałość, aby można było zmniejszyć niebezpieczeństwo wywiania takiego składnika w stanie nieużytym lub zaledwie częściowo zużytym i jeszcze płonącym albo zaledwie zapalonym. Takie nadawanie ogniotrwałości można skutecznie za pomocą impregnacji solami nadającymi ogniotrwałość, np. fosforanem lub siarczanem, wolframianem sodowym, alunem lub boraksem.

Ładunek według wynalazku może być

umieszczany w mechanicznym urządzeniu, wprawianym w działanie ciśnieniem gazu, np. za pomocą tłoka i t. d. Urządzenie to zawiera odpowiednie naczynie lub zbiornik, jako generator gazu, oraz ładunek uczulonej mieszaniny azotanu amonowego, a także niedetonujący zapalnik, jak opisano powyżej. Przy takim użyciu ładunku jest zwykle rzeczą pożądaną, aby ilość dającego się utleniać materiału nie tylko była dostateczna do zapobieżenia powstawaniu wolnych tlenków azotu albo innych gazów nagryzających, lecz wystarczała również do wytworzenia stosunkowo dużej ilości gazu trwałego. Przy utlenianiu materiału, złożonego z węgla oraz wodoru i zawierającego lub nie zawierającego pewnej ilości tlenu w swym składzie, całkowite utlenienie na dwutlenek węgla i wodę daje mniejszą objętość gazu trwałego, niż utlenienie na tlenek węgla i wodór, gdyż w tym ostatnio wymienionym przypadku nie należy oczekiwać zmniejszenia się objętości produktów, spowodowanego skropleniem się pary wodnej. Podczas wprawiania w działanie urządzenia mechanicznego może to mieć pewne znaczenie, wobec czego nie zawsze pożądane jest zmniejszanie ilości wytwarzanego tlenku węgla, jak w przypadku rozsadzania.

Przykład I. 100 części wagowych azotanu amonowego mieły się dobrze z 6 częściami dwuchromianu amonowego i 6 częściami węgla drzewnego w miazdźarce wałkowej dopóty, aż składniki zostaną dobrze zmieszane. Węgla drzewnego dodaje się dopiero wtedy, gdy azotan amonu i dwuchromian amonu zostaną z lekka zmieszane. Luźny proszek w luźnej warstwie o grubości 1,75 cm jest zdolny do podtrzymywania swego własnego spalania, jeśli zostanie zapalony z jednego końca za pomocą zapalnika, natomiast mieszanina, wytworzona w podobny sposób, lecz zawierająca tylko azotan amonu i węgiel drzewny, nie podtrzymywała procesu swego spa-

lania się po zapaleniu jej w podobny sposób. Aby usunąć nadmiar tlenu z mieszaniny i stworzyć dalsze źródło ciśnienia gazu oraz obniżyć temperaturę spalania, nieraz dodawano dalej do mieszaniny, zawierającej wszystkie trzy składniki, jeszcze 20 części dwuwęglanu amonowego. Tak otrzymany proch był jeszcze zdolny do podtrzymywania procesu swego spalania się po zapaleniu miejscowym. Pewną ilość tego prochu umieszczono wraz z zapalnikiem, złożonym z lontu o 100 ziarnach prochu, w naczyniu odpornym na ciśnienie i posiadającym urządzenie wydmuchowe, podatne na ciśnienie.

Takie urządzenie jest odpowiednie do rozsadzania bezpiecznego.

Przykład II. Mieszaninę 80 części sproszkowanego azotanu amonowego, 8 części sproszkowanego chromianu potasowego, 2 części skrobi i 1 części kaolinu mielono razem dopóty, aż składniki uległy doskonałemu zmieszaniu. Do otrzymanego proszku domieszano jedną trzecią jego wagi ziarnistego dwuwęglanu amonowego. Mieszaninę użyto w urządzeniach rozsadzających w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład III. Mieszaninę azotanu amonowego, skrobi, dwuchromianu amonowego i kaolinu w stosunku 80 : 2 : 5 : 1 zmielono z dostateczną ilością wody na gęstą pastę, a następnie rozpostarto warstwami około 6 mm grubymi i wysuszono. Wyszłe ciasto połamano i przesiano oraz wzięto ziarna, które zostały zatrzymane na sicie o 20 oczkach na 25 mm, lecz przeszły przez sito o 6 oczkach na 25 mm. Do materiału ziarnistego dodano $\frac{1}{3}$ w stosunku do jego ilości wagowej zziarnowanego dwuwęglanu amonowego o ziarnach w przybliżeniu tych samych rozmiarów. Ładunek 215 gramów mieszaniny wprowadzono do wysokoprężnego urządzenia, utworzonego ze stalowej rury o pojemności 680 cm³, wydmuchującego pod ciśnieniem 1 920

kg/cm². Do naczynia tego wprowadzono również elektryczny lont prochowy, zawierający 100 ziarn prochu czarnego, jako zapalnik. Załadowane urządzenie, wypróbowane przez zapalenie w chodniku zawierającym 9% metanu w mieszaninie z powietrzem lub w chodniku, zawierającym pył węglowy, nie spowodowało pożaru.

Przykład IV. Przykład ten wyjaśnia zastosowanie mąki drzewnej, której nadano ogniotrwałość. 10 części mąki drzewnej zanurzone w roztworze, zawierającym 2 części wagowe siarczanu amonowego i 2 części wagowe fosforanu dwuamonowego, rozpuszczonego w możliwie małej ilości wody, oraz mieszano mąkę drzewną z roztworem w ciągu kilku godzin. Tak potraktowaną mąkę drzewną wysuszono następnie i zmieszano z mieszaniną azotanu amonowego, zasadowego węglanu magnezowego oraz dwuchromianu amonowego w stosunku: 5 części mąki drzewnej na 7 części azotanu amonowego oraz $\frac{1}{2}$ części dwuchromianu amonu i $\frac{1}{2}$ części zasadowego węglanu magnezowego. Mieszaninę użyto w urządzeniu rozsadzającym w sposób opisany w przykładzie I, przy czym zapalnik składał się z 60-ziarnowego lontu prochowego. Załadowane urządzenie było odpowiednie do użycia w zagazowanych albo zawierających pył kopalniach.

Przykład V. 7 części galarety mineralnej zmieszano z uprzednio przygotowaną mieszaniną 80 części azotanu amonowego oraz 8 części dwuchromianu amonu i z mieszaniny tej wytlóczono kulki. Mieszanina ta, zdolna do podtrzymywania swego własnego spalania z wytwarzaniem dwutlenku węgla i pary wodnej, była połączona z zapalnikiem, wytworzonym z małego ładunku krzemionkowo-saletrzanego, zapalanego za pomocą spłonki. Otrzymany ładunek był odpowiedni do użycia w mechanicznych urządzeniach, wprawianych w działanie ciśnieniem gazu.

Przykład VI. Ładunek, jak w przy-

kładzie V, zawierał mieszaninę, przygotowaną przez stłoczenie w postaci naboju mieszaniny, zawierającej 80 części wagowych azotanu amonowego, 10 części bitumu i 5 części dwuchromianu amonowego.

Nieco łagodniej płonące mieszaniny otrzymuje się, o stosunku składników: 80 : 5 : 5 oraz 80 : 2 : 3 zamiast 80 : 10 : 5.

Przykład VII. Ładunek, jak w przykładzie V, zawiera mieszaninę, wytworzoną przez stłoczenie w kształcie pręta mieszaniny 80 części azotanu amonowego, 5 części paraldehydu mrówkowego oraz 5 części dwuchromianu amonowego.

Ziarno prochu waży 0,067 g.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Ładunek do nabojów rozsadzających lub do mechanizmów poruszanych ciśnieniem gazu na tłok, znamieny tym, że zawiera mieszaninę gazotwórczą oraz niedetonujący zapalnik, nie wystarczający sam przez się do spowodowania znacznego ogólnego wzrostu temperatury ładunku, przy czym wymieniona mieszanina gazotwórcza składa się głównie albo przeważnie z azotanu amonowego i zawiera, jako uczulacz, tlenek chromu albo związek chromu, zdolny do wytwarzania tego tlenku po ogrzaniu w obecności azotanu amonowego tak, iż wymieniona mieszanina gazotwórcza jest zdolna do samopodtrzymywanego rozkładu bez detonacji, jeśli zostanie zapalona miejscowo i pod zwykłym ciśnieniem za pomocą wymienionego zapalnika.

2. Ładunek według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek chromowy zawiera chromian albo dwuchromian lub inne wielochromiany amonu lub potasu.

3. Ładunek według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że zawartość w nim związku chromowego wynosi 1 — 10% wagowych azotanu amonowego.

4. Ładunek według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że gazotwórcza mieszanina

zawiera dający się utleniać materiał, np. palny materiał węglowy.

5. Ładunek według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że zawiera pewną ilość składników chłodzących, najlepiej w postaci ziarnistej, np. dwuwęglan amonowy.

6. Ładunek według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że mieszanina gazotwórcza

zawiera jako składnik utleniający pewną ilość materiału węglowego, któremu nadano ogniotrwałość.

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy