

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegnings-skrift nr. 125093

Int. Cl. C 06 b 1/04 Kl. 78c-17

Patentsøknad nr. 1031/70	Inngitt	19.3.1970
Løpedag	-	
Søknaden alment tilgjengelig fra		16.3.1971
Søknaden utlagt og utlegnings-skrift utgitt		17.7.1972
Prioritet begjært fra:	15.9.1969 Østerrike, nr. A8739/69	

Hirtenberger Patronen-, Zündhütchen- und Metallwarenfabrik
Aktiengesellschaft,
A 2552 Hirtenberg, Niederösterreich, Österrike.

Oppfinner: Mercel Vercauteren, Camaná,
631 Lima, Peru.

Fullmektig: A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av pulverformede og vannholdige
sprengstoffer eller sprengmidler.

I norsk patent nr. 117.412 er det beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av ammoniumnitrat med en lipofil overflatekarakteristikk, og som brukes ved fremstilling av sprengstoffer i pulverform eller i form av vannholdig gröt. Dette ammoniumnitrat krystalliserer fortrinnsvis mellom 90 og 20°C i nærvær av 0,2 - 1,0 vekt-% salter av primære aminoalkaner med en kjedelengde på C₁₂ - C₁₄, og samtidig i nærvær av 0,4 - 1,0 vekt-% salter av aminoalkanoler. For å garantere den lipofile overflatekarakteristikken av dette ammoniumnitrat

125093

ved romtemperatur er det absolutt nødvendig med nærvær av salter av aminoalkanoler. Dette betyr at ingen lipofil ammoniumnitrat kan eksistere ved romtemperatur ved bruk av bare salter av aminoalkaner.

Overflaten av dette ammoniumnitrat, som fåes ved adsorpsjon av alkylammonium-miceller, oppviser den fysikalske karakteristikk av en hydrokarbonkjede, hvorved det oppnås at denne overflate kan holde fast flytende hydrokarboner på termodynamisk stabil måte. Disse spesielle lipofile egenskaper danner grunnlaget for fremstilling av sprengstoffer med økt deformasjons-sensibilitet, spreng- og eksplosjonskraft.

Man må være klar over at betingelsen for å bevare den lipofile egenskap består i kombinasjon av aminoalkaner-aminoalkanoler, og at den oljetiltrekkende egenskap raskt forsvinner ved romtemperatur ved fravær av aminoalkanoler. Ved undersøkelsene som beskrives i norsk patent nr. 117.412, blir aminoalkanolenes funksjon ikke helt klarlagt. Eksperimentelt er deres essensielle effekt imidlertid bestandig observert. Det har vært antatt at begge amin-typer samtidig er blitt adsorbent på ammoniumnitratets overflate. Det har også eksistert en mistanke om at de adsorberte flytende krystallinske skikt har bestått av en komplisert blanding bestående av alkylammoniumsalter, alkanolammoniumsalter, vann, løst ammoniumnitrat og andre eventuelle nærværende ioner.

Senere iakttagelser av sprengstoffer ifølge norsk patent nr. 117.412 har ført til en bestemt konklusjon; at de pulverformede tørre sprengstoffenes lipofile egenskaper under kjøling bare var stabile inntil 15°C, og inntil ca. 20°C for de vannholdige sprengstoffene. Ved ennå lavere temperaturer forsvinner overflatens lipofile egenskaper radikalt, og dette kan påvises ved å observere at sammensetningen begynte å rekrystallisere i en grovkornet form, og at denne sammensetning ved dekantasjon oppviser en olje og blir usensibel for detonasjon.

En hensikt med denne undersøkelse var å fremstille sprengstoffer

i pulverform eller vandig grötform, som også er basert på lipofil krystalloverflate, men som er i stand til å beholde de oljetiltrekkende egenskaper ned til meget lave temperaturer. Disse sprengstoffer er fortrinnsvis sensibiliserte med flytendehydrokarboner, og de krever nødvendigvis ikke nærvær av hverken følsomme og brisante sprengstoffer, ei heller metallisk pulver, for å garantere en fullstendig detonasjon. De overveielser som har ført til den nærværende oppfinnelse kan sammenfattes i det følgende:

Med videre hensyn til de konklusjoner som kan trekkes av norsk patent nr. 117.412 er det grunn til å anta at den voluminøse adsorberte krystall-løsnings skikt vil forårsake en langsommere omdannelse av ammoniumnitratets krystallform III til krystallform IV ved kjøling. Ammoniumnitratets omvandlingsvarme ved overgang fra krystallform III til krystallform IV er eksoterm, mens micellenes desorpsjonsvarme som bekjent alltid er endoterm. Ifølge de absolutte verdier av begge disse omvandlingsvarmer, vil bare en delvis krystallomdanning inntre, dvs. ved en lavere temperatur enn $32,2^{\circ}\text{C}$ som er den kjente lavere omvandlingstemperatur for ren ammoniumnitrat III. Hvis de absolutte verdier av disse varmemengder er de samme - eller bedre, hvis den absolutte verdi av den positive desorpsjonsvarme er høyere enn den absolutte verdi av den negative krystallomdanningsvarme, i det tilfelle vil ingen omvandling av krystallform III til krystallform IV kunne inntre. Likevel er det eksperimentelt blitt funnet at den lavere omdanningstemperaturen for lipofil ammoniumnitrat bare er forskjøvet ned til 15°C .

Et lignende fenomen opptrer ved den øvre omvandlingstemperaturen for lipofil ammoniumnitrat, som er forskjøvet fra 84 til 90°C .

Det kan eksperimentelt vises at omdanningstemperaturen for lipofilt ammoniumnitrat III ifølge norsk patent nr. 117.412 virkelig blir forskjøvet, og at opphevelsen av den lipofile overflates egenskaper finner sted i nærheten av disse modi-

fiserte temperaturer. Dette leder til hypotesen at bare form III vil være i stand til å danne en lipofil overflate ved adsorpsjon av alkylammoniumsalter; dette etter omvandling til krystallform IV. Denne omvandlingsprosess er fulgt av en momentan desorpsjon av det flytende krystallinske skikt, og denne krystallform IV er ikke mer brukbar for en lipofil overflatemodifikasjon. Som en videre deduksjon er det blitt fremsatt at andre krystallformer kan eksistere, hvor de eksterne overflater skulle ha en ennå bedre forenlighet med det lipofile adsorbatet.

Disse innledende hypoteser og slutninger er utgangspunktet for oppfinnelsen som skal beskrives i det følgende, hvorved den opprinnelige tanke besto i å prøve flere modifikasjoner av ammoniumnitratets krystallformer, samt prøve flere sammensetninger og blandinger med andre salter, for å finne frem til den mest gunstige krystallform som kan danne den mest stabile lipofile modifikasjon.

I den vanlige litteraturen såvel som i patentlitteraturen har det vært publisert et antall artikler om dobbeltsalter og blandingskrystaller (faste løsninger) av ammoniumnitrat og andre uorganiske salter, hovedsakelig nitrater. Alle disse dobbeltsalter og blandingskrystaller er eksakt og definert stabile ved gitte konsentrasjoner og temperaturer. Deres krystallform er ofte isomorf med en eller begge bestanddeler, andre ganger helt forskjellig. Oppfinneren har fremstilt et stort antall dobbeltsalter og blandingskrystaller, hvorved ammoniumnitrat bestandig har vært den viktigste bestanddel. Med hensyn til de dobbeltsalter ble følgende kationer forsøkt, hvorved halogenid- og nitrationer ble beholdt uforandret som anioner: natrium, bly (II), litium, magnesium, kalsium, uranyl, torium (IV), etc. Faste løsninger i ammoniumnitrat ble fremstilt med nitrater, halogenider, acetater, etc. av de følgende best kjente kationer: kalium, rubidium, cæsium, tallium (II).

Prøvene med dobbeltsalter har vist at ingen av de undersøkte sammensetningene har vist en lipofil overflateegenskap i nærvær

av salter av l-aminoalkaner. I spesielle tilfelle, og da spesielt i dobbeltsalter med magnesiumnitrat, kunne det observeres en tilbakegang av den lipofile karakter sammenlignet med rent ammoniumnitrat.

Relativt har de blandede krystaller den fordel at forholdsvis små mengder av inkorporerte salter er nok for å fremkalle viktige modifikasjoner av krystallformen. Faste løsnings med vidt forskjellige mengdeforhold er uten suksess blitt fremstilt med nitrater, halogenider og organiske salter av rubidium, cæsium og tallium (II). Det er å legge merke til at alle krystallformer av disse blandingskrystaller, ifølge de respektive konsentrasjoner er enten isomorfe med de tilsvarende Rb, Cs og Tl (II)-salter, eller isomorfe med modifikasjonene II og IV av ammoniumnitrat, eller de tilhører et helt annet krystallsystem. De samme iakttagelser er også gyldige for de tidligere nevnte dobbeltsaltene.

Bare blandingskrystallene av ammoniumnitrat og kaliumsalter, fortrinnsvis kaliumnitrater, viser en lipofil overflateegenskap i nærvær av alkylammoniumsalter. Disse blandingskrystaller er også de eneste hvis krystallform er isomorf med ammoniumnitrat III ved romtemperatur eller ved lavere temperaturer.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av vandig og pulverformede sprengstoffer, som består av fra 0 til 20 vekts% vann og lipofilt ammoniumnitrat, som utkrystalliseres fra mettet NH_4NO_3 -holdige oppløsninger mellom 100 og 20°C i nærvær av oppløste salter av primære aminoalkaner med en kjedelengde fra C_8 til C_{18} , som fortrinnsvis foreligger i en konsentrasjon på 0,2 til 1,5 vekts%, og av flytende hydrokarboner i en foretrukken mengde på

3 til 6 vekts% og eventuelt også av andre tilsetninger, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man før eller under utkrystalliseringen av det lipofile ammoniumnitrat fra den mettede, vandige ammoniumnitrat-holdige oppløsning tilsetter slike lett vannoppløselige kaliumsalter, fortrinnsvis kaliumnitrat, i en foretrukken mengde på 3 til 15 vekts%, som har egenskapene å danne blandingskrystaller med ammoniumnitrat, hvis krystallform er isomorf med krystallformen for det monokline ammoniumnitrat-III, og at man tilblender denne blanding de flytende hydrokarboner og eventuelt også andre tilsetninger.

Årsaken til at den monokline krystallform av ammoniumnitrat III og den isomorfe krystallform av dets faste løsninger med kaliumnitrat er de eneste som er egnet for å få en lipofil overflateegenskap er ifølge oppfinnerens iakttagelser følgende:

- 1) Alkylammonium-ioner forekommer i en mettet ammonium-og-kaliumnitratløsning som kraftig assosierte miceller i likevekt med den totale elektrolytt-løsningen. Videre forekommer et eventuelt overskudd av alkylammoniumioner som kraftig konsentrerte miceller i likevekt med meget små mengder av den totale elektrolyttløsningen. De førstnevnte alkylammoniummiceller kan betraktes som "løslige" og de sistnevnte som "uløselige". Ifølge moderne teorier har de løste miceller en lamellær konfigurasjon i hvilken hvert enkelt alkylammoniumion

ligger nesten parallelt i forhold til de andre ionene i et eller flere skikt. De gir inntrykk av å være av en krystallinsk struktur i et plan og oppviser en mer eller mindre uorden i det tredimensjonale. Disse miceller vil adsorberes på en stabil måte på slike krystaller som har en utstrakt og ren overflate av samme eller nesten samme dimensjon som micellenes krystall-lignende overflate. Ammoniumnitrat III og dens modifikasjon som er fremstilt ved nærvær av kaliumnitrat skulle imøtekomme disse betingelser. 2) Alkylammoniumsalter kan bare forekomme i form av løselige miceller i meget konsentrerte elektrolyttløsninger, og dette er en absolutt nødvendighet for den momentane dannelselse av et adsorbat på de utkrystalliserte blandingskrystallene. Mettede løsninger av ammonium- og kaliumnitrat oppfyller denne betingelse.

For å fremstille blandingskrystaller er nesten alle kaliumsalter brukbare, særlig de i vann inneholdende eksplosive stoffer, hvor en metatetisk reaksjon er fullt mulig med dannelselse av kaliumnitrat. Kaliumsalter, hvis anioner kan inngå en ugunstig reaksjon med alkylammonium-kation, må naturligvis uteslutes. Til denne gruppe hører f.eks. kaliumsulfocyanid, (alkylammonium-sulfocyanid danner en uløselig løsning coacervat), kaliumsulfat (alkylammoniumsulfat har en altfor lav løselighet), etc. Andre kaliumsalter er brukbare, men i visse tilfelle ikke anbefalt; f.eks. kaliumacetat (kaliumacetat øker pH i ammoniumnitratløsninger, hvilket forårsaker en lavere løselighet av alkylammoniumsaltene), kaliumklorid og kaliumfluorid (disse salter kan inngå ternære og kvartære blandingskrystaller med ammoniumnitrat, som er isomorf med ammoniumnitrat III, men hvis krystaller kan ha en viss modifisert overflate som er mindre fordelaktig for den mest stabile adsorpsjon av miceller).

Det foretrukkede kaliumsalt ved fremgangsmåten ifølge det oppfinnelsen kaliumnitrat, da nærvær av et overskudd av fremmede ioner innvirker mer eller mindre på den perfekte krystallform i paret ammoniumnitrat - kaliumnitrat.

Den foretrukkede prosentandel av kaliumnitrat eller andre kaliumsalter ligger ved ca. 7 %. Den vanlige praktiske prosentandel varierer mellom 3 og 15 %. Med andre ord så bør vektforholdet ammoniumnitrat/kaliumnitrat ligge mellom 20/1 og 4/1. Høyere mengder kaliumsalter er naturligvis brukbare, men ikke nødvendig for det ønskede formål. Lavere mengder enn 3 % kan anvendes i de tilfeller hvor lagringstemperaturen og omgivelsestemperaturen bestandig forblir relativt høy.

For å oppnå et stabilt adsorbat med høyest mulig tetthet, må alkylammoniumsalter være nærværende i den mest mulig passende form. Som tidligere sagt er de løselige alkylammoniumsalter de som danner det lipofile micell-skiktet på blandingskrystallene. Derfor er det viktig å velge et tilstrekkelig løselig salt og å unngå bruk av overskudd av løselig salt, hvilket ville forhindre maksimal adsorpsjon. Videre bør et visst overskudd av uløst alkylammoniumsalt være tilstede i gelform, dvs. at det er sørget for en stadig mettet løsning av alkylammoniummiceller. Under disse betingelser finner det sted en spontan adsorpsjon på overflaten av blandingskrystallene. I denne prosess tjener det uløselige alkylammoniumsaltet som et reservoar, som konstant holder den løselige micellfasen mettet. Rene n-octylammonium-og rene n-decylammoniumsalter benyttes ikke med fordel på grunn av deres uvanlige høye løselighet. n-dodecylammoniumsalter oppviser en gunstig løsningsgrense, mens høyere alkylammoniumsalter har en altfor lav løselighet. I de fleste tilfeller benyttes blandinger av C₁₂, C₁₀ og C₈-alkylaminer for å oppnå den ønskede løselighet. En blanding bestående av C₈ til C₁₈ n-alkylaminer, kommersielt kjent som "Coco-amin", er også passende tilsetninger.

Valget av alkylammoniumsaltenes anion varierer ifølge det ønskede eksplosive stoff og/eller detonasjonsfølsomhet. I vannholdige sprengstoffer foretrekkes enverdige anioner av de sterkeste uorganiske syrer, og da i denne rekkefølge: perklorater, klorider, nitrater. Denne rekkefølge er i overensstemmelse med den avtagende grad av dissosiasjon for respektive syrer. Dette fenomen kan forklares på følgende måte: I desto

høyere grad alkylammoniumsaltene er ionisert, desto kraftigere blir utsaltningen ved flokkulering av de samme i nærvær av et overskudd av elektrolytter. På denne måte viser det seg at n-alkylammoniumperkloratmicellene er de mest løselige, og at n-alkylammoniumnitratmicellene er de minst løselige i den her betraktede serien. Den førstnevnte forbindelsen vil derfor gi det mest sensible vannholdige sprengstoffet. Dette kan eksperimentelt bekreftes ved å bestemme de kritiske diametrene for en fullstendig detonasjon av sprengstoffer inneholdende ekvivalente mengder vann, og der bare forskjellige anioner av alkylammoniumsaltet er blitt prøvet: For perklorat ligger de kritiske diametre omkring 5 - 6,25 cm, for klorider öker de kritiske diametrene til 6,25 - 8,75 cm, og når nitrater brukes stabiliserer de kritiske diametrene seg ved verdier fra 7,5 - 10 cm. I pulverformede sprengstoffer foretrekkes de best løselige uorganiske og organiske alkylammoniumsalter og på en slik måte at pH i den omgivende lösning av de lipofile blandingskrystaller ikke er høyere i det ferdige produkt enn pH i rene ammonium-og-kaliumnitratlösninger, dvs. et pH på ca. 6, da de frie H-ioner har en sterk flokkulerende effekt på n-alkylammoniummicellene. Hvis, som i dette tilfelle, uorganiske salter velges, skulle disse dannes in situ ved hjelp av syresalter, fortrinnsvis sinknitrat.

De foretrukne %-andeler av alkylammoniumsalter i de fremstilte sprengstoffblandingene varierer mellom 0,2 og 1,5 %. Mengder høyere enn 1,5 % er ikke av vesentlig fordel. Lavere mengder enn 0,2 % er ikke i stand til å garantere en tilstrekkelig "lipofilisering" av blandingskrystallenes overflate.

Ifølge erfaringer har det kunnet fastslås at den mest stabile lipofile overflate for blandingskrystaller består av n-dodecylammoniumsalter, og dette er grunnen til at dette amin vil forekomme i alle forbindelser, men det forekommer sjelden alene. Foruten spesielt å ha garantert en monoklin krystalloverflate, som er stabil ved lave temperaturer ved hjelp av saltparet ammoniumnitrat - kaliumnitrat, har det vist seg at løseligheten

av aminene ved de samme lave temperaturer også må holdes tilstrekkelig høy, helst høyere enn den kritiske konsentrasjon av micelldannelsen. Dette oppnås ved å blande n-dodecylamin med de lavere C_8 og C_{10} -aminer, og som samtidig gjør det mulig å senke kraft-temperaturen, (temperaturen ved hvilken den kritiske konsentrasjon begynner for micelldannelsen), fortrinnsvis under 0°C .

Betraktes de høyere temperaturområdene er det vist at ved å starte fra $60 - 65^{\circ}\text{C}$ vil løseligheten av n-dodecylammoniumsalter, rene eller blandet med de lavere alkylammoniumsalter, begynner å øke på en slik måte at micellenes affinitet forskyves mot den vandige fase, og en sterk nedgang i aggregatantallet blir merkbar. Denne uheldige virkning er redusert eller eliminert når blandingskrystallenes krystallisasjonstemperatur senkes ved tilsetning av uorganiske salter eller organiske stoffer. Natriumnitrat og kalsiumnitrat regnes blant de viktigste og best kjente stoffer som har den tidligere nevnte egenskap å kunne øke løseligheten av de vanlige saltene. Den samme effekt oppnås ved å øke vanninnholdet av den rene ammonium-og-kaliumnitratløsningen, men en slik økning av vanninnholdet er ofte uønsket da den ødelegger sprengydelsen. Det foretrukke innholdet av disse uorganiske salter, som er i stand til å øke løseligheten av elektrolyttene ved konstant vanninnhold, oppnås mellom 4 og 8 vekt-% når det gjelder sprengstoffslurryer som inneholder vann. Denne første sortens salter, som ifølge det nevnte øker løseligheten, benyttes imidlertid helst ikke.

En annen gruppe stoffer som er i stand til å øke de vannholdige sprengstoffenes detonasjonsfølsomhet ennå mer, er slike organiske løsninger som samtidig er løsningsmedia for alkylammoniumsalter og ammonium-og-kaliumnitrater. Det har blitt funnet at formamid er den viktigste av disse stoffer. Det er å legge merke til at 12,5 molar løsning av ammoniumnitrat i ren formamid, ved 20°C , ikke virker flokkulerende på en samtidig løst n-dodecylammoniumklorid, mens derimot en 0,1 molar vandig løsning av ammoniumnitrat allerede har en utsaltnings-

effekt. Videre skal nevnes at en sterk økning av løseligheten av n-dodecylammoniumsalter ikke forårsaker en nedgang i antallet micellaggregater. Begge disse faktorer bidrar til å sikre en bedre "lipofilisering" av blandingskrystallene. Ved denne fremgangsmåte er det mulig å fremstille vannholdige sprengstoffer, hvis kritiske diameter kan nedsettes til 3,75 cm og minimum-tennladningsmengden kan reduseres til 38 g, (en videre reduisering av diametrene og lavere tennladningsvekt ble på grunn av praktiske vanskeligheter ikke undersøkt). Andre organiske stoffer, inklusive krystalliserte forbindelser, har en lignende effekt som formamid, og av disse kan nevnes glykol og glycerol, dimetylformamid, urea, etc. Ikke desto mindre foretrekkes formamid, da dette som tidligere nevnt har den egenskap at det øker løseligheten av alkylammoniumsalter i mettede elektrolyttløsninger ved lave temperaturer.

De meget vannløselige alkanolammoniumsalter, og da spesielt trietanolammoniumnitrat og trietanolammoniumacetat, som er høyviskose løsninger ved romtemperatur, tilhører også denne gruppe. På grunn av deres ionekarakter, vil disse salter ha den største effekt som løsninger for alkylammoniumsalter bare i media med meget lavt vanninnhold. Derfor vil de lavere alkanolammoniumsalter med alkylkjeder med fortrinnsvis 2 eller 3 karbonatomer finne anvendelse ved de ifølge oppfinnelsen utførte forsøk med pulverformige sprengstoffer.

De foretrukkede mengder av disse forbindelser, som øker løseligheten av alkylammoniumsalter uten å senke antallet micellaggregater, ligger mellom 1 og 2 vekt-% når det gjelder pulverformige sprengstoffer, og mellom 5 og 7 vekt-% når det gjelder vannholdige sprengstoffgrøter.

Ifølge oppfinnelsen og av det som tidligere er beskrevet følger at formamid er den viktigste sekundære forbindelse i vannholdige sprengstoffer, da formamid samtidig som den nedsetter den varme ammonium-og-kaliumnitratløsningens metningstemperatur øker løseligheten av alkylammoniumsalter ved lavere temperaturer, uten derved å forårsake en ned-

brytning av micellkompleksene. I forbindelse med disse forsök må det videre bemerkes at de sekundære forbindelser av første gruppe, som f.eks. natriumnitrat og kalsiumnitrat, også har en viss regulerende funksjon med hensyn til løseligheten av alkylammoniummiceller ved lavere temperaturer, da løseligheten av micellene öker med ökende molaritet av löste uorganiske salter. Hjelpstoffene ifölge den tidligere nevnte første og andre gruppe har også en regulerende funksjon på löseligheten, skjönt i mindre grad ved lavere hhv. höyere temperaturer. Som et resymé kan sies at fordelene, ifölge den her beskrevde oppfinnelsen, består for det første i å erstatte alkanolammoniumsalter, som ifölge norsk patent nr. 117.412 har vært tilsatt vannholdige sprengstoffgröter, med formamid eller lignende virkende stoffer. For det andre er det en nyhet å anvende lipofile blandingskrystaller i stedet for lipofil ammoniumnitrat, og dette gjør at det ikke er absolutt nödvendig å gjennomföre krystallasjonen av de lipofile blandingskrystaller i samtidig nærvær av alkylammoniumsalter og alkanolammoniumsalter eller andre for alkylaminer löselighetsökende stoffer, og for å beholde den lipofile overflatekarakteristikken ved lavere temperaturer. Ikke desto mindre, som det kan forstås av det tidligere nevnte, er det en foretrukket praksis samtidig å bruke l-aminoalkaner og de tidligere definerte stoffer.

Det bör legges merke til at slike forbindelser som natriumnitrat, formamid, urea, etc. også forekommer i flere konvensjonelle sprengstoffer, vanninnholdige eller ikke, hvorfor disse stoffers spesielle stabiliserende effekt må understrekes når det gjelder forbindelser som kan henföres til denne oppfinnelse. Spesielt formamid har allerede blitt foreslått til bruk i vannholdige sprengstoffgröter, for å oppnä eller forbedre fölgende egenskaper: senke frysepunktet, öke energien og den vandige fases fölsomhet, virke dispergerende eller som lösende medium for visse forbindelser, som f.eks. nitroforbindelser. Ifölge foregående beskrivelse kan det sies at formamid indirekte sensibiliserer den krystallinske fase, da en ökning av n-alkylammonium-micellenes löselighet forsterker

krystallinfasens lipofile egenskap. Videre viser resultatene fra eksemplene 6.3.1 til 6.3.9 at formamiden har sin maksimale effekt bare i et lite konsentrasjonsområde. Ved lavere eller høyere konsentrasjoner enn den optimale er de tilsvarende sprengstoffblandingenens sensibilitet gjenstand for en rask tilbakegang, fordi løseligheten av n-alkylammoniummiceller i de respektive løsninger allerede har nådd eller allerede har passert den optimale verdi. Det optimale vektforhold vann/formamid oppnås mellom 2,5/1 og 3,5/1.

Andre vannløselige brennbare materialer er ikke å anbefale til anvendelse i forbindelser som kan henføres til denne oppfinnelse. Metanol og etanol har en løselighets-økende effekt på alkylammoniumsalter, men samtidig forårsaker de en rask minskning av micellenes aggregatantall. Andre tilsatte forbindelser til disse sprengstoffer er bariumnitrat, vanlig opp til 0,5 % for å felle ut forstyrrende flerverdige anioner, hvis nødvendig sinknitrat, opp til 1 % som pH-regulator, etc. Metallisk pulver, spesielt aluminium, kan tilsettes i ønsket mengde for å øke sprengstoffets styrke og brissans. Vann-svellende polymerer brukes for å oppnå vannresistens i grøten. De valgte svellbare polymerene må være av ikke-ionenatur, da ellers en reaksjon med alkylammoniumioner finner sted med påfølgende tap av blandingskrystallenes lipofile karakter. Guarmel og polyakrylamid ble funnet å være de best egnede svellbare forbindelser. Derimot er f.eks. den anioniske karboksylmetylcellulose ikke brukbar. Det synes som om alle forurensninger som er uforenelige med alkylammoniumsalter må unnvikes. Slike forurensninger består først og fremst av nesten alle flerverdige anioner, og som ofte følger med råmaterialet. Chile-salpeter f.eks. inneholder forurensninger som 0,5 % sulfationer. Likeledes inneholder visse ammoniumnitrater fra 0,1 til 0,3 % sulfationer. Spesielt fremstilte kvaliteter av guarmel kan inneholde varierende prosentandeler av borat-, kromat-, antimonat-ioner etc. Slike guarkvaliteter skulle ikke brukes, og bruken av guarmel skulle begrenses til "ren" kvalitet eller til den såkalte selvkompleksarten. De tidligere

nevnte sulfationene kan vanligvis ikke unngåes. De er imidlertid lette å eliminere ved tilsetning av en ekvivalent mengde bariumsalt, som samtidig også feller ut andre flerverdige anioner. Visse tekniske ammoniumnitratkvaliteter inneholder overflateaktive stoffer, som brukes som antibakningsmidler. En slik ammoniumnitrat skulle ikke anvendes, selv om det overflateaktive anti-bakningsmidlet er et primært alifatisk amin, da et slikt ammoniumnitrat kan fremkalle ukontrollerbare forstyrrelser. I tilfelle antibakningsmidlet er av anionisk natur, vil bruken av et slikt behandlet ammoniumnitrat være absolutt utilstrekkelig. De samme synspunkter gjelder for natrium og kaliumnitrat. De høyere alifatiske alkoholer, fra propanol og oppover, forårsaker en fullstendig dekantering av alkylammoniumsaltene som flytende coacervater, og de høyere alifatiske syrene forener seg til uløselige forbindelser. For å fremstille lipofile blandingskrystaller blir disse avskilt i en varm løsning, som vanligvis er mettet ved en temperatur av 60 - 100°C. Ved temperaturer høyere enn 100°C, fåes ingen eller bare ufullstendig lipofile blandingskrystaller, og dette av samme grunn som forklart i begynnelsen av denne beskrivelse, nemlig; underkastet en viss prosentuell andel kaliumnitrat og en temperatur over 84°C, som er den fastslåtte øverste temperatur for omdannelse av krystallform III av ren ammoniumnitrat, vil ennå blandingskrystaller fåes som er isomorfe med ammoniumnitrat III. Ved ennå høyere temperaturer og med en viss tilsetning av kaliumnitrat, vil der dannes en ikke-lipofil krystallform som er isomorf med ammoniumnitrat II eller med kaliumnitrat. Over 110°C vil ingen lipofile krystaller mere dannes. Den maksimale temperatur på 100°C bør helst ikke overstiges ved fremstilling av "tørre" pulverformige sprengstoffer. Ved fremstillingsprosessen av vannholdige sprengstoffer anbefales en maksimal starttemperatur på 60 - 65°C.

Den varme "startløsningen" for krystallisasjonen består av vann, ammoniumnitrat, kaliumnitrat, eventuelle alkaliske eller jordalkaliske nitrater, formamid eller andre vannløselige

valgfrie forbindelser og alkylammoniumsalter. Utkrystalliseringen av de lipofile blandingskrystallene kan utføres ved hjelp av kjente metoder, og en foretrukket metode er å inndampe en mettet løsning ved konstant temperatur og ved et trykk lavere enn det atmosfæriske. Det er ikke uomgjengelig nødvendig å fremstille fullstendig tørre blandingskrystaller, da en restfuktighet på 1 - 2 % ikke innvirker ugunstig på kvaliteten av de tilsvarende pulverformige sprengstoffene.

Sammensetningen av de lipofile blandingskrystallene ligger fortrinnsvis mellom følgende grenser: 82 - 95 vekt-% ammoniumnitrat, 3 - 15 vekt-% kaliumnitrat, 0,2 - 0,5 vekt-% alkylammoniumsalter, 1 - 2 vekt-% trietanolammoniumsalter, med en slutfuktighet på 0,2 - 1 vekt-%.

For å sensibilisere de lipofile blandingskrystaller, brukes fortrinnsvis kommersielt tilgjengelige derivater av mineralolje, hovedsakelig fyringsolje. Kjedelengden av de foretrukkede hydrokarbonene består av ca. 12 karbonatomer. Lineære eller forgrenede alifatiske hydrokarboner såvel som cycliske eller aromatiske hydrokarboner er likeverdige.

Høybrisante sprengstoffer som nitroglycerol, trinitrotoluen, stivelse-nitrat, pentaerythrittoltetranitrat, sukker-nitrat, etc., kan også tilblandes i ønskede mengder. I denne oppfinnelse er imidlertid deres tradisjonelle funksjon som sensibilisatorer blitt erstattet av de lipofile blandingskrystallene, og det gjør deres nærvær ikke absolutt nødvendig. Denne oppfinnelse har også hatt som mål å fremstille billige sprengstoffer som er sikre å håndtere. Anvendelse av høyeksplosive sprengstoffer er ikke å anbefale. Det er ikke nødvendig å sensibilisere den eksplosive blanding med metallisk pulver, og da spesielt aluminiumpulver. Ikke desto mindre tilsettes med fordel metallisk pulver for å oppnå styrke og brissans i de fall der slike egenskaper ønskes.

Den foretrukkede sammensetningen av pulverformige sprengstoffer er 84 - 97 vekt-% lipofile blandingskrystaller, 3 - 6

vekt-% dieselolje (fyringsolje nr. 4 ifølge den amerikanske ASTM-klassifiseringen) og 0 - 15 vekt-% metallisk pulver, fortrinnsvis aluminium. Disse pulverformede sprengstoffer oppviser en ekstra styrke og brissans. De kan pakkes i patroner med små diametre, dvs. 2,22 cm, og de er følsomme for detonasjon med en sprengkapsel nr. 6. Måten å behandle patroner på er ikke forskjellig fra den konvensjonelle dynamitten. De ifølge oppfinnelsen fremstilte pulverformige sprengstoffene kan også pakkes i sekk eller hele massen tømmes på en gang i borehullene.

De vannholdige sprengstoffgrötene kan fremstilles på to forskjellige måter. For det første kan man, som tidligere beskrevet, bruke "tørre" lipofile blandingskrystaller som tilføres en ved romtemperatur mettet elektrolytisk løsning sammen med dieselolje og andre ønskede forbindelser. Den elektrolytiske løsningen skal i det minste inneholde ammoniumnitrat, et kaliumsalt og et alkylammoniumsalt. Om ønsket kan også andre løselige sekundære forbindelser tilsettes. Den foretrukkede metode for å fremstille disse gröter består gangske enkelt i å kjöle en varm mettet løsning ned til 20 - 30°C, hvorefter dieselolje, guarmel, aluminiumpulver, etc. tilsettes uten avskilling fra moderluten.

De foretrukkede sammensetninger av vannholdige sprengstoffgröter varierer for det meste innen følgende grenser (alle prosentangivelser er vekt-%): 12 - 20 % vann, 50 - 70 % ammoniumnitrat, 3 - 15 % kaliumnitrat (eller delvis et annet kaliumsalt), 4 - 15 % sekundære stoffer (som kan være summen av natriumnitrat, kalsiumnitrat, bariumnitrat, formamid, urea, etc.), 0,4 - 1,5 % alkylammoniumsalter. 0 - 20 % aluminiumpulver (eller et annet metallpulver), 3 - 6 % dieselolje (fyringsolje nr. 2 ifølge den amerikanske ASTM-klassifisering), 0 - 0,7 % vannsvellende kolloider eller polymerer (guarmel eller polyakrylamid). Til visse forbindelser tilsettes mindre mengder av andre brennbare stoffer som karbon, asfaltpulver etc. Höybrissante eksplosive stoffer kan naturligvis også brukes, men på samme måte som for de pulverformige

sprengstoffer er de ikke nødvendige for å sensibilisere sprengmidlet.

De vannholdige sprengstoffene pakkes i plastsekker eller hele massen legges direkte i borehullet ved hjelp av en truck. Fordelene med disse nye grötene består i at de er utmerket sensible for detonasjon i små borehull, og at de bare krever liten tennladningsvekt for en fullstendig detonasjon. For spesielle forbindelser tillater detonasjonsfølsomheten at man kan gå ned med den kritiske borehulldiameteren til 3,25 cm, og at man kan gå opp med den kritiske ladningstettheten til 1,55 g/cm³. For sammenligning kan nevnes at i grötene ifølge norsk patent nr. 117.412 var tilsvarende verdier 12,5 cm hhv. 1,20 g/cm³. En videre karakteristik av disse gröter er ifølge oppfinnelsen deres uvanlige sensibilitet ved detonasjonsoverføring, hvilken kan oppgå til 30 cm for charger med 16,25 cm diameter. Disse karakteristika som til nå ikke er blitt röpet, er den beste sikkerhet for en fullstendig detonasjon av disse nye vannholdige sprengstoffer.

Til slutt må det igjen fremheves at de ifølge oppfinnelsen fremstilte gröter er fullt brukbare ved meget lave temperaturer, under 0°C, hvilket til nå har vært et problem ved bruk av de tidligere fremstilte gröter, også for gröter som er sensibiliserte ved hjelp av høyeksplosive stoffer. I denne forbindelser er det iaktatt at de ifølge oppfinnelsen fremstilte vannholdige sprengstoffene begynner å miste sin flytbarhet ved 10°C, og at de under 0°C omdannes til en seig halvfast masse, som gjør det vanskelig å få dem i borehullene. På grunn av dette og i tilfelle av meget lave temperaturer anbefales det å bruke en truck og å pumpe det ferske sprengstoff med en temperatur på 20 - 30°C inn i borehullene. At sprengstoffet senere overgår i fast form inne i borehullet er betydeligsløst. Ved hjelp av følgende eksempler vil oppfinnelsen bli forklart i detaljer.

Eksemplene 1 - 4 viser oppfinnelsens teoretiske grunnlag. Eksempel 5 beskriver ifølge oppfinnelsen noen få typiske metoder for fremstilling av vannholdige sprengstoffer, og eksempel 6 sammenfatter sprengstoffenes karakteristika. Eksempel 7 gir noen få metoder for fremstilling av lipofile blandingskrystaller, som kan brukes som utgangsmaterialer for utvikling av pulverformige sprengstoffer ifølge eksempel 8.

EKSEMPEL 1

De faste løsninger av kaliumnitrat og ammoniumnitrat er prinsipielt og inngående blitt undersøkt av Prof. Dr. E. Jaenecke i det tidligere "I.G. Farbenindustrie A.G." (Tyskland). Flere sammensetninger av blandingskrystaller har vært gjenstand for gjentatte fremstillinger av oppfinneren, men med den variasjon at krystallisasjonen har vært utført i nærvær av n-alkylammoniumklorider. Den prosentuelle andelen av n-dodecylammoniumklorid og n-oktylammoniumklorid ble holdt konstant ved 0,5 g i alle forsøk, hvorved det resiproke forhold mellom C_{12} og C_8 stadig ble minsket med fallende temperaturer ifølge den slutning man kan trekke av eksempel 3. Ved alle forsøk ble mengdene av vann og ammoniumnitrat holdt konstant ved 15 hhv. 66 g. I eksempel 1.1 består variasjonen i at forskjellige mengder kaliumnitrat tilsettes, i eksempel 1.2 består variasjonen i at forskjellige mengder kalium og natriumnitrat er brukt. Ved hvert forsøk ble en mettet løsning tilberedt ved $60 - 70^{\circ}\text{C}$, som derefter ble kjølt under springvann ned til 30°C , hvorpå prøvene uten å adskille moderlutene ble satt bort i 48 timer og utsatt for varierende temperaturer. Den gradvise temperaturforandring var 20, 15, 10, 5, 0, -5, -10, -15, -20°C . En og samme prøve ble utsatt for gradvis synkende temperaturer inntil en "de-lipofilisering" av krystallene kunne bevises, hvilket i nærværende forsøk var lett å vise da det fant sted en forandring i krystallstørrelsen mot grovere og ujevne krystallformer (mikroskopisk eller i mange tilfelle visuelt synlige). En annen metode for å iaktta en "de-lipolisering" består i å blande den trolig omdannede krystallmassen (med moderlut) med brennolje,

hvorved en rask dekantering av oljen kan iakttas. För krystallomdanningen finner sted, er det klart at ingen dekantering skjer. "De-lipoliseringen" av blandingskrystallene skjer ikke momentant men gradvis. Følgende tabeller angir to forskjellige temperaturer, hvor T_1 = den øvre temperatur ved hvilken ingen "de-lipolisering" kan iakttas, og T_2 = den lavere temperatur ved hvilken ingen lipofile blandingskrystaller finnes lenger. Differansen mellom T_1 og T_2 holdes konstant ved 5°C .

EKSEMPEL 1.1

Forsøksnummer	Løsningssammensetning (g)				T_1 ($^\circ\text{C}$) T_2 ($^\circ\text{C}$)	
	H_2O	NH_4NO_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3\text{Cl}$	KNO_3		
1.1.1	15	66	0,5	0	-	20
1.1.2	15	66	0,5	1,5	-	20
1.1.3	15	66	0,5	2,25	-	20
1.1.4	15	66	0,5	3,0	20	15
1.1.5	15	66	0,5	3,75	20	15
1.1.6	15	66	0,5	4,5	15	10
1.1.7	15	66	0,5	5,25	15	10
1.1.8	15	66	0,5	6,0	10	5
1.1.9	15	66	0,5	6,75	5	0
1.1.10	15	66	0,5	7,5	5	0
1.1.11	15	66	0,5	9,0	0	-5
1.1.12	15	66	0,5	10,5	-5	-10
1.1.13	15	66	0,5	12,0	-5	-10
1.1.14	15	66	0,5	13,5	-10	-15
1.1.15	15	66	0,5	15,0	-10	-15
1.1.16	15	66	0,5	16,5	-15	-20

EKSEMPEL 1.2

Forsøksnummer	Løsningssammensetning (g)					T ₁ (°C) T ₂ (°C)	
	H ₂ O	NH ₄ NO ₃	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl/C ₈ H ₁₇ NH ₃ Cl	KNO ₃	NaNO ₃		
1.2.1	15	66	0,5	0	12,5	-	20
1.2.2	15	66	0,5	1,5	10,5	-	20
1.2.3	15	66	0,5	3,0	9,0	-	20
1.2.4	15	66	0,5	4,5	7,5	15	10
1.2.5	15	66	0,5	6,0	6,0	10	5
1.2.6	15	66	0,5	7,5	4,5	5	0
1.2.7	15	66	0,5	9,0	3,0	0	-5
1.2.8	15	66	0,5	10,5	1,5	-5	-10

Det er interessant å legge merke til hvordan temperaturene for "de-lipofiliseringen" i de foregående tabeller nærmer seg Dr. Jaeneckes temperaturer for krystallomdanning, og dette beviser at bare en krystallform, hvilken er isomorf med den monokline ammoniumnitrat III, er i stand til å anta en lipofil overflatekarakteristikk ved hjelp av adsorpsjon av alkylammonium-miceller.

EKSEMPEL 2

Igjen er et visst antall løsninger tilberedt som består av 15 g vann, 66 g ammoniumnitrat, 0,5 g n-dodecylammoniumklorid og n-octylammonium-klorid og 4,5 g forskjellige kaliumsalter ifølge nedenstående tabell. Hver enkelt mett løsning kjøles ned til 30°C, hvorefter hver prøve blir utsatt for den gradvise varierende temperatursyklus ifølge eksempel 1, for at man i hvert enkelt tilfelle skal kunne bestemme temperaturene T₁ og T₂.

Kaliumsalt	T_1 (°C)	T_2 (°C)
Kaliumnitrat	15	10
Kaliumfluorid	0	-5
Kaliumklorid	10	5
Kaliumbromid	15	10
Kaliumjodid	20	15
Kaliumformiat	10	5
Kaliumacetat	15	10
Kaliumcitrat	15	10
Kaliumoksalat	15	10
Kaliumbikromat	20	15

Sammenlignet med eksempel 1 er det funnet høyere og lavere "de-lipoliserings-temperaturer" ved de foregående forsök. Når det gjelder de høyere temperaturer er årsaken å finne i at det betraktede anion i betydelig grad minsker løseligheten og forårsaker en fullstendig utfelling av n-alkylammonium-kation. Dette til tross for at ingen omdanning av krystallformen til blandingskrystallen ennå har funnet sted. Med hensyn til de lavere temperaturer er forklaringen mere komplisert. Nærvær av visse anioner (klorider, fluorider) gjør en dannelse lettere av ternære og kvartære blandingskrystaller, hvilke også er isomorfe med ammoniumnitrat III's krystallform, men som har en meget lavere omdanningstemperatur. Imidlertid kan denne isomorfisme ha en ugunstig form som er vanskelig å definere, og dette kan resultere i visse vanskeligheter (i motsetning til kaliumnitrat).

EKSEMPEL 3

Det er samtidig tilberedt mettede løsninger bestående av ammoniumnitrat, natriumnitrat og kaliumnitrat ved temperaturene 30, 20, 10, 0 og -10°C . Til hver prøve er det tilsatt 15 g vann, og 0,5 vekt-% n-alkylammonium-klorid, hvorved forholdet mellom C_{12} og C_8 er forandret. Alle prøvene er lagret i et termostatregulert rom, der temperaturene gradvis reguleres til 30, 20, 10, 0, og -10°C . Prøvene holdes to timer ved hver av

disse temperaturene og undersøkes hver gang for et nytt temperaturskifte. Hvis en krystallisering av blandingskrystallene inntreffer før en flokkulering eller en krystallisering av n-alkylammoniumsaltene finner sted, elimineres respektive prøver og erstattes med andre uorganiske salter som har en metningstemperatur som er lavere. Når man undersøker kjøletemperaturene blir de prøvene tatt bort som viser en flokkulering eller en krystallisering av n-alkylammoniumsaltene. Løsningene varmes langsomt opp igjen under konstant og kraftig røring med et termometer. Herved er en gradvis gjenoppløsning av det utfelte stoff synlig. Temperaturen ved hvilken en fullstendig oppløsning inntreffer er undersøkt (en svak uklarhet er nesten alltid synlig, og denne er fremkalt av en separat gelatinaktig fase). På denne måte bestemmes metningstemperaturene for de co-løste n-alkylammoniumsalter, og disse vises i følgende tabell:

Nr.	Vektsforholdene av $C_{12}H_{25}NH_3Cl/C_8H_{17}NH_3Cl$	Metningstemperaturen $\pm 1^\circ C$
3.1	10/0	28°C
3.2	9/1	20°C
3.3	8/2	16°C
3.4	7/3	12°C
3.5	6/4	8°C
3.6	5/5	3°C
3.7	4/6	0°C
3.8	3/7	-3°C

I hvert enkelt betraktet tilfelle i dette eksempel er temperaturen definert hvor en forminskning av løseligheten for n-alkylammoniumsaltene begynner. Andre lignende serier kan utføres, i hvilke beskaffenheten og mengden av n-alkylammonium-kationer og deres anioner kan varieres, og i hvilke de sekundære forbindelser av uorganiske elektrolytt-løsninger kan forandres.

I eksempel 4 vil en anvendelse av det som i dette eksempel er

vist beskrives.

EKSEMPEL 4

I eksempel 1 er det forklart hvilke forhold det vil være mellom ammonium og kaliumnitrat for å fremstille blandingskrystaller ved en bestemt temperatur, der krystallformen er isomorf med krystallformen til den monokline ammoniumnitrat III, og som er i stand til å anta en lipofil overflatekarakteristikk. En annen betingelse for å oppnå denne egenskap er at de løste n-alkylammonium-miceller ved den tidligere nevnte temperatur, bestandig er tilstrekkelig løselige, og ikke krystalliserer under ødeleggelse (eller "fortynning) av den lipofile overflate. For å tilfredsstille denne betingelse er de nødvendige data gitt i eksempel 3.

Ved å kombinere de slutninger som kan trekkes av eksemplene 1 og 3 er det mulig å forutse eller til og med regne ut "minimumstemperaturen for maksimal detonasjonsevne" (MTMD).

Hvis det f.eks. bestemmes at en vannholdig sprengstoffblanding skal brukes ved en MTMD av 15°C kan eksemplene 1.2.4 og 3.3 kombineres og følgende sammensetning fås (følgende tall uttrykker vektprosent): 15 vann, 66 ammoniumnitrat, 4,5 kaliumnitrat, 7,5 natriumnitrat, 0,4 n-dodecylammonium-klorid, 0,1 n-oktylammonium-klorid. For å sensibilisere kan det tilsettes f.eks. 5 vekt-% fyringsolje nr. 2 eller f.eks. 0,5 vekt-% guarmel.

Et annet eksempel består i å kombinere eksemplene 1.1.11 og 3.7, og herved oppnås et vannholdig sprengstoff med MTMD ved 0°C. Sammensetningen av dette er (samtlige tall uttrykker vekt-%): 15 vann, 66 ammoniumnitrat, 9 kaliumnitrat, 0,2 n-dodecylammonium-klorid, 0,3 n-oktylammonium-klorid. Denne blanding kan f.eks. kompletteres med 3,5 vekt-% fyringsolje nr. 2, 0,75 vekt-% polyakrylamid og 20 vekt-% aluminiumpulver.

125093

Disse "teoretiske" eksplosive sammensetninger ble testet ved praktiske undersøkelser, hvorefter følgende kunne bekreftes:

a) Ved MTMD bibeholdes sprengstoffegenskapenes maksimale karakteristikk. b) En detonasjon av sprengstoffene er mulig også ved lavere temperaturer, vanligvis ved 5 - 10°C under MTMD som tilsvarer aminforbindelsene. Grunnen til dette er at ved de lave temperaturene er løseligheten av n-alkylammonium-miceller blitt meget liten, men den har ikke nådd nullverdien. c) Med hensyn til MTMD som tilsvarer blandingskrystallenes sammensetning må minimumstemperaturen iakttas nøyaktig.

Hvis et vannholdig sprengstoff detonerer ved en temperatur under dets "teoretiske" MTMD, vil det skje en rask tilbakegang av dets karakteristika inntil usensibilitet er nådd; minskning av sprengstoffets kritiske tetthet, økning av den kritiske borehulldiameter og økning av den kritiske tennladningsvekt. En slik tilbakegang viser seg f.eks. når eksemplene 1.2.7 og 3.5 kombineres, og den antatte MTMD er 0°C.

I nærvær av ca. 6 vekt-% formamid derimot, kan den "teoretiske" MTMD senkes med 10 - 15°C, uten at dette resulterer i en vesentlig minskning av sprengstoffegenskapene.

EKSEMPEL 5

Ifølge oppfinnelsen vil noen få metoder for fremstilling av vannholdige sprengstoffer beskrives i det følgende:

EKSEMPEL 5.1

Til en oppvarmbar og isolert beholder med røreverk og en kapasitet på 1.200 liter, pumpes en mengde på 790 kg av teknisk rent ammoniumnitratløsning, som inneholder 14,9 % vann og har en temperatur på 85°C. Derpå løses 60 kg natriumnitrat og 65 kg kaliumnitrat, begge av syntetisk kvalitet. I en separat beholder med en kapasitet på 20 liter tilsettes en mengde av 10 kg vann og til dette tilsettes 3 kg av 36,5 %'ig saltsyre, derefter tilsettes under røring syreløsningen 3,7 kg n-dodecylamin og 1,3 kg n-oktylamin. For å regulere

pH i denne n-alkylammoniumkloridløsningen til 5 - 5,5, tilsettes om nødvendig små mengder av aminer eller syre. Til den foran nevnte elektrolyttløsningen tilsettes denne n-alkylammoniumkloridløsning sammen med 20 kg vann. Denne løsning overføres til et blandingskar som er forsynt med kjølekappe. Kjølekappen tilføres vann av 20°C, og ved kjøling holdes løsningstemperaturen på 30°C. I en trykktank med en kapasitet på 75 liter tilberedes i mellomtiden en suspensjon bestående av 44 kg fyringsolje nr. 2 og 3 kg guarmel. Suspensjonen blandes og holdes homogen ved hjelp av kompressorluft. Denne suspensjonen injiseres i den lavere del av kjøleren ved hjelp av trykkluft og blandes homogent med den avkjølte deigaktige massen. Det fås en grøtensom pakkes i polyetylensekker.

EKSEMPEL 5.2

I den samme beholder, som er oppvarmbar, isolert og forsynt med røreverk, tilsettes følgende stoffer som blandes og oppvarmes til 68°C: 160 kg vann, 670 kg ammoniumnitrat (som inneholder 0,16 % ammoniumsulfat), 5 kg bariumnitrat, 58 kg natriumnitrat (Chile-salpeter) og 50 kg syntetisk kaliumnitrat. Dette røres til en homogen løsning. Til denne varme løsning tilsettes 2,5 kg 63 %'ig salpetersyre. Derefter tilsettes en separat tilberedt blanding bestående av 4,05 kg Coco-amin og 0,65 kg teknisk ren n-oktylamin. Dette røres til en fullstendig homogenitet oppnås, og pH reguleres som før til en verdi av 5,8 - 6. Hele løsningen pumpes kontinuerlig igjennom en tynn platekjøler som tilføres vann med en temperatur av 18°C. Løsningen avkjøles til 22°C og en mengde på 475,1 kg tilsettes en blander hvorfra den avkjølte løsningen går til en dobbeltblander. Denne løsning på 475,1 kg tilsettes fyringsolje nr. 2 og en suspensjon bestående av 2,4 kg polyakrylamid og 2,5 kg fyringsolje nr. 2, og blandingen røres til homogenitet. Et vannholdig sprengstoff fås, som kan pakkes i polyetylensekker eller fylles i en tank-truck som direkte kan levere sprengstoffene til borehullene.

EKSEMPEL 5.3

I dobbeltblanderer, se eks. 5.2, oppsamles en mengde på 402,5 kg av den avkjølte løsningen. Sammen med en suspensjon bestående av 3 kg glykol og 2,5 kg selv-komplekst guarmel, tilsettes denne løsning 80 kg middels fint aluminiumpulver med en renhet av 99,8 % og 12 kg fyringsolje nr. 2. Etter homogenisering fåes en gröt med ekstra god styrke og brissans, og denne er i stand til å sikre en fremragende oppdeling av den hårde og seige magnetitt-malmen.

EKSEMPEL 5.4

I en oppvarmbar og isolert beholder, som er forsynt med røreverk, tilberedes en løsning ved 65°C, bestående av: 170 kg vann, 635 kg ammoniumnitrat (som inneholder 0,10 % ammoniumsulfat), 3 kg bariumperklorat og 83 kg syntetisk kaliumnitrat. Separat tilberedes følgende n-alkylammoniumsalter: 1) Til 40 kg formamid blandes 3,15 kg perklorsyre og derefter tilsettes under saltdannelse 4 kg n-dodecylamin. 2) På samme måte tilsettes 20 kg formamid 4,45 kg 70 %'ig perklorsyre, og til dette blandes 4 kg n-oktylamin. I begge tilfelle reguleres pH til en verdi av 5 - 5,5. Den førstnevnte elektrolyttløsningen blandes med n-dodecylammonium-perkloratløsning som inneholder formamid. Derefter pumpes hele løsningen kontinuerlig gjennom en tynn platekjøler, som tilføres vann av 18°C. Løsningens gjennomstrømningshastighet reguleres på en slik måte at en avkjølt moderlut med krystaller fåes ved en temperatur på 30°C. Denne "pasta" oppsamles i et blandingskar og blandes homogent med n-oktylammoniumperkloratløsning som inneholder formamid. Videre blandes dette med en suspensjon som består av 30 kg fyringsolje nr. 2 og 3,4 kg polyakrylamid. Dette resulterer i en vannholdig gröt som spesielt er anvendbar for bruk ved meget lave temperaturer, under 0°C.

EKSEMPEL 5.5

I en oppvarmbar og isolert beholder, som er forsynt med røreverk, tilberedes en løsning ved 60°C, og som består av

165 kg vann, 650 kg ammoniumnitrat, 40 kg natriumnitrat, 3,65 kg bariumnitrat, 75 kg kaliumnitrat, 4,35 kg 36,5 %'ig saltsyre, 4,5 kg n-dodecylamin, 2,5 kg n-oktylamin og 55 kg formamid. pH er regulert til 5,8 - 6,0. Løsningen avkjøles ned til 21°C ved hjelp av en kontinuerlig tynn platekjøler. En mengde på 500 kg av den avkjølte løsning oppsamles i et blandingskar, og løsningen blandes med 60 kg middels fint aluminiumpulver (99,9 %), 5 kg malt karbon, 15 kg fyringsolje nr. 4 og 3 kg polyakrylamid.

EKSEMPEL 5.6

I en oppvarmbar og isolert beholder, som er forsynt med et røreverk, tilberedes en løsning ved 25°C, som består av 75 kg vann, 30 kg formamid, 145 kg ammoniumnitrat, 2 kg bariumnitrat, 20 kg kaliumnitrat, 0,85 kg 36,5 %'ig saltsyre, 1 kg n-dodecylamin og 0,5 kg n-oktylamin. Denne løsning pumpes til et blandingskar, hvorefter 203 kg lipofile blandingskrystaller tilblandes. De sistnevnte oppviser, ifølge eks. 7.1, en fuktighet på 1,2 vekt-%. Tilslutt tilsettes en suspensjon bestående av 20 kg fyringsolje nr. 2 og 2,65 kg polyakrylamid, og dette røres til en homogen blanding. Med denne metode fås en gröt med spesielle flytende egenskaper, og som passer for det velkjente blande- og laste-systemet ved hjelp av en truck til borehullenes umiddelbare nærhet.

EKSEMPEL 6

Ifølge de fremstillingsmetoder som eksempel 5 viser, er det fremstilt mange vannholdige sprengstoffer, og deres data fremgår av vedlagte tabeller. I alle blandinger ble det brukt et teknisk ammoniumnitrat som inneholder 0,12 - 0,15 ammoniumsulfat. Det benyttede natriumnitrat var hele tiden Chile-salpeter, og det benyttede kaliumnitrat var av syntetisk kvalitet. Alle uorganiske alkylammoniumsalter ble tilberedt i forvei og ifølge beskrevne metoder, hvorved utgangsproduktene var kommersielt tilgjengelige alkylaminer og syrer. Alle sekundære stoffer og tilsetningsstoffer var av vanlig kommersiell kvalitet. Følgende typer svellestoffer ble anvendt:

- Guarmel (1): Handelsmerke "MDC" fra firma "Stein Hall",
New York,
- Guarmel (2): Selv-komplekst guarmel "EXFC-50" fra firma
"Stein-Hall", New York,
- Polyakrylamid (3): Kvalitet "Superfloc 84" fra firma "American
Cynamid", New-Jersey.

Det benyttede aluminiumpulver var av den 99,9 %'ige rene kommersielle kvalitet "SA-22" fra firma "Alcan", Canada.

Av tabell 6.1 kan man se det utvalgte alkylammoniumsaltets innvirkning på spreng-kraftkarakteristikken.

Tabell 6.2 viser hvordan en økning av vannmengden leder til en øket detonasjonsufølsomhet.

Tabell 6.3 viser på hvilken måte nærvær av formamid forbedrer detonasjonsfølsomheten, og samtidig forklarer tabellen formamidens effekt ved lavere temperaturer.

Tabell 6.4 omfatter en illustrerende serie av blandinger ifølge oppfinnelsen.

Når man betrakter disse eksempler bør det legges merke til at det med hensikt ikke er benyttet selveksplorative stoffer. Dette er gjort for bedre å kunne illustrere fordelene med blandningene. Bruk av selveksplorative stoffer vil naturligvis være mulig, men på grunn av at disse ikke er brukt har man oppnådd en bedre sensibilitet. Dessuten skulle bruk av selveksplorative stoffer bety en uønsket fordyrelse av sprengstoffene.

Til alle blandningene som vises i de fire tabellene kan man tilsette 10 - 20 vekt-% aluminiumpulver, og på den måten oppnå et meget brissant sprengstoff og også redusere den kritiske diameteren med 1,25 - 2,5 cm.

Disse blandingers kritiske tetthet, dvs. deres maksimale tetthet ved hvilken en fullstendig detonasjon av blandingen finner

sted, er funnet å ligge mellom 1,15 og 1,55 og avhenger av ladningsdiameter, av temperaturen og av det eksplosive stoffets sammensetning.

Den kritiske tennladningsmengde som er nødvendig for å garantere en fullstendig detonasjon, avhenger også av disse tre betingelsene og varierer mellom 1/12 og 1 lb.

For sammenligning skal det minnes om at vannholdige sprengstoffer ifølge norsk patent nr. 117.412 beholder sin fulle kapasitet ved fallende temperaturer bare ned til 20°C, hvorefter en rask detonasjonsufølsomhet opptrer.

Tabell 6.1

Forsöksnummer. (vekt-%)	6.1.1	6.1.2	6.1.3	6.1.4	6.1.5	6.1.6
Vann	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Ammoniumnitrat	66.00	66.00	66.00	66.00	57.00	47.00
Kaliumnitrat	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Natriumnitrat	7.50	8.00	8.00	7.90	7.90	7.90
Bariumnitrat	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Sinknitrat, 6 aq.	0.80	---	---	---	---	---
Salpetersyre, 63 %	---	0.28	---	---	---	---
Saltsyre, 36,5 %	---	---	0.28	---	---	---
Perklorsyre, 70 %	---	---	---	0.40	0.40	0.40
n-dodecylamin	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
n-oktylamin	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Fyringsolja nr. 2	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40
Guarmel (1)	0.30	0.32	0.32	0.30	0.30	0.30
Aluminiumpulver, 99,8 %	---	---	---	---	10.00	20.00
Kritisk diameter, cm	11.25	10	8,75	6,25	6,25	5
Detonasjonshastighet, m/sek. (for satsning av 12,5 cm)	5500	5500	5600	5750	5400	5100
Detonasjonsoverføring						
a) for satsning av 12,5 cm, cm	10	10	10	10	12,5	12.5
b) for satsning av 16,25 cm, cm	15	15	15	15	20	30

Tabell 6.2

Forsöksnummer. (vekt-%)	6.2.1	6.2.2	6.2.3	6.2.4	6.2.5	6.2.6
Vann	12.00	14.00	16.00	18.00	20.00	22.00
Ammoniumnitrat	70.00	68.00	66.00	64.00	62.00	60.00
Kaliumnitrat	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Natriumnitrat	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
Bariumnitrat	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Saltsyre, 36.5 %	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
n-dodecylamin	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
n-oktylamin	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Fyringsolje nr. 2	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40
Guarmel (2)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
Kritisk diameter, cm	7.5	8.75	8.75	8.75	12.5	n.d.

(x) (n.d. = ikke detonerbar)

Tabell 6.3

Forsöksnr. (vekt-%)	6.3.1	6.3.2	6.3.3	6.3.4	6.3.5	6.3.6	6.3.7	6.3.8	6.3.9	6.3.10	6.3.11	6.3.12
Vann	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	18.00
Ammoniumnitrat	69.00	68.00	67.00	66.50	67.50	66.50	66.00	65.00	64.00	59.40	60.00	55.75
Kaliumnitrat	7.00	7.00	7.00	7.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	15.00	15.00	15.00
Bariumnitrat	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Formamid	4.00	5.00	6.00	7.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	5.90	4.80	5.90
n-dodecylammonium- perklorat	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.50	0.45	0.45
n-oktylammonium- perklorat	0.15	0.15	0.15	0.15	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.85	0.85
Fyringsolje nr. 2	3.00	3.00	3.00	2.50	3.50	3.50	3.00	3.00	3.00	2.90	2.90	2.90
Polyakrylamid (3)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.50	0.50	0.65
Kritisk diameter ved 20°C, cm	7,5	5	3,75	7,5	7,5	5	3,75	5	7,5	-	-	-
Kritisk diameter ved 10°C, cm	7,5	5	5	7,5	7,5	5	3,75	5	7,5	-	-	-
Kritisk diameter ved 0°C, cm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10	7,5	5	5	7,5	-	-	-
Kritisk diameter ved -10°C, cm	-	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,5	7,5	7,5
Kritisk diameter ved -18°C, cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,5	7,5	7,5

(nd. = ikke detonerbar)

Försökspreparatene ifölge 6.3.1 til 6.3.9 ble avkjølt ned til 35°C og så lagret ved gradvis fallende temperaturer ved 20, 10, 0, og -10°C .

Försökspreparatene ifölge 6.3.10 til 6.3.12 ble avkjølt ned til 28°C og så med en gang lagret ved -10°C og derefter ved -18°C .

Alle skyteforsök ble utfört efter en lagringstid på 48 timer og snarest mulig ved den erholdte temperatur for å unngå en ökning av prøvenes temperatur.

125093

34

Tabell 6.4

Forsöksnr. (vekt-%)	6.4.1	6.4.2	6.4.3	6.4.4	6.4.5	6.4.6	6.4.7	6.4.8	6.4.9	6.4.10
Vann	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Ammoniumnitrat	67.90	66.60	66.40	66.00	67.10	68.25	62.40	65.40	65.30	67.50
Kaliumnitrat	---	5.00	9.00	5.00	7.00	7.00	6.00	5.00	9.00	7.00
Kaliumklorid	5.00	3.00	---	---	---	---	---	---	---	---
Natriumnitrat	7.00	---	---	7.00	2.00	---	6.00	7.00	---	---
Kalsiumnitrat	---	5.00	---	---	---	---	---	---	---	---
Bariumnitrat	0.50	0.50	0.30	0.50	0.40	0.30	0.50	0.50	0.25	0.25
Urea	---	---	---	---	---	---	5.00	2.00	---	---
Formamid	---	---	---	---	4.00	---	---	---	---	6.00
Acetamid	---	---	---	---	---	5.00	---	---	---	---
Glykol	---	---	0.50	---	---	---	0.50	---	6.00	---
Karbon	---	---	---	2.00	---	---	---	---	---	---
Sukker	---	---	5.00	---	---	---	---	---	---	---
Fyringsolje nr. 2	3.80	4.10	3.00	3.25	3.20	3.00	3.60	4.00	3.25	2.90
Coco-aminperlorat	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.60
Coco-aminklorid	0.50	---	0.40	0.40	---	---	---	---	---	---
n-didecylammoniumklorid	---	0.40	---	---	0.50	0.60	0.40	0.40	0.50	---
n-decylammoniumklorid	---	0.10	---	0.10	---	---	0.10	0.20	---	---
n-oktylammoniumklorid	---	---	---	---	0.10	0.15	0.10	---	0.20	---
2-etyl-1-heksylammoniumklorid	---	---	0.10	---	---	---	---	---	---	---
Guarmel (1)	0.30	0.30	---	---	---	---	---	---	---	---
Guarmel (2)	---	---	0.30	---	---	---	0.40	0.50	0.50	---
Polyakrylamid (3)	---	---	---	0.75	0.70	0.70	---	---	---	0.75
Kritisk diameter (ved 10°C), cm	12.5	10	10	8.75	7.5	7.5	7.5	5	5	3.75

EKSEMPEL 7

Noen fremstillingsmetoder for lipofile blandingskrystaller, som benyttes for de ifølge oppfinnelsen pulverformige vannholdige sprengstoffer, er beskrevet i det følgende.

EKSEMPEL 7.1

I et industrielt vakuumfordampningsapparat med en kapasitet på 1000 liter og forsynt med en varmekappe og et røreverk, tilberedes en løsning bestående av 100 liter vann, 510 kg ammoniumnitrat med 70 kg kaliumnitrat og 3,7 kg sinknitratheksahydrat. Løsningen varmes opp til 85°C. I en separat beholder med 10 liters kapasitet homogeniseres under blanding 1,5 kg coco-amin og 6 kg trietanolamin. Denne amin-blanding tilsettes elektrolyttløsningen, likeledes tilsettes 10 g silikonolje som antiskumningsmiddel. Röringen fortsetter til fullstendig homogenitet er oppnådd.

Fordampningsapparatets varmekappe reguleres til 83 - 85°C og et vakuum på 60 - 24 torr holdes i 2 1/2 - 3 1/2 time. De erholdte lipofile blandingskrystallene, som ved tiden for uttømming har en temperatur på 55 - 65°C, pakkes i sekker.

EKSEMPEL 7.2

I det samme vakuumfordampningsapparat tilberedes en løsning bestående av 100 kg vann, 570 kg ammoniumnitrat, 30 kg kaliumnitrat, 2 kg coco-amin-acetat og 10 g silikonolje. Fordampningen av vannet finner sted under de samme betingelser som nevnt i eksempel 7.1.

EKSEMPEL 7.3

I en beholder med 10 liters kapasitet blandes 0,7 kg 36,5 %'ig saltsyre med 5 liter vann, hvorpå 1,3 kg smeltet n-dodecylamin tilsettes. Blandingen homogeniseres, og hvis nødvendig tilsettes små mengder syre eller amin for å regulere pH til 5 - 5,5. Aminenes saltdannelse bevirker bare en temperaturøkning opp til 45°C, hvorfor en kraftigere kjøling ikke er nødvendig.

Separat tilberedes i vakuumfordamperen en lösning bestående av 90 liter vann, 560 kg ammoniumnitrat og 65 kg kaliumnitrat. Under homogene blandingsbetingelser tilsettes den varme lösning n-dodecylammoniumkloridlösning og 10 g silikonolja. Fordampningen av vannet finner sted under de samme betingelser som nevnt i eksempel 7.1.

Andre varianter:

I andre forsök ifölge metodene 7.1, 7.2 og 7.3, er det foretatt en viss modifisering av sammensetningen, der det prosentuelle vektsforhold er variert med hensyn til kaliumnitrat, n-alkylaminsalt og trietanolamin. Det kan også være variasjoner med hensyn til aminsaltene beskaffenhet og fuktighetsgehalten i det ferdige produkt. Alle disse stoffer er tenkt benyttet ved fremstillingen av forskjellige eksplosive blandinger ifölge eksempel 8.

EKSEMPEL 8

Ifölge den metode som beskrives i eksempel 7.1 ble det fremstilt flere satser lipofile blandingskrystaller med forskjellige sammensetninger og fuktighetsgehalter. Efter 24 timer ble 94,5 vektdeler lipofile blandingskrystaller blandet med 5,5 vektdeler fyringsolja nr. 4. Tabell 8.1 viser sammensetningene for de eksplosive stoffer. Sprengstoffene ble fylt i patroner med 22,0 mm og 28,0 mm diameter, og lagret i 3 måneder ved en romtemperatur som svingte mellom 13 og 19°C. Derefter ble eksplosjonskarakteristika bestemt. (Alle skudd ble utfört med aluminium sprengkapsel nr. 6 av varemerke "Briska".)

Tabell 8.1

Forsøksnummer. (vekt-%)	8.1.1	8.1.2	8.1.3	8.1.4	8.1.5	8.1.6	8.1.7	8.1.8	8.1.9	8.1.10	8.1.11	8.1.12
Vann	0.35	0.40	0.10	0.40	0.45	3.55	0.90	0.75	3.40	4.50	0.50	0.20
Ammoniumnitrat	93.25	93.10	88.75	83.70	88.00	85.10	89.25	87.00	84.60	84.00	85.00	84.00
Kaliumnitrat	-----	4.75	9.50	4.75	4.60	2.35	4.75	4.55	4.25	7.00	9.50	9.50
Bariumnitrat	0.50	0.50	0.50	0.50	0.48	0.50	0.50	0.45	0.45	0.50	0.50	0.50
Sinknitrat (6 aq.)	0.15	0.50	0.15	0.30	0.29	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	-----
Coco-amin	0.25	0.25	0.25	0.50	0.48	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-----
Trietanolamin	-----	0,75	-----	-----	-----	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	-----
Dodecylammoniumklorid	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,30
Fyringsolje nr. 4	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50

37

Eksplønsjonskarakteristika

Utbulningsverdi efter Trauzl (netto cm)	00	375	380	370	380	350	375	375	365	350	380	360
Stukeverdi efter Hess (med stålskive med dobbelt tykkelse) -mm	00	15,0	18,1	16,2	19,7	14,5	18,3	19,0	15,8	00	18,2	13,0
Detonasjonshastighet efter Dautriche (sinkerør, 30 mm diameter) angis i m/sek	00	3950	4180	3740	4360	2630	4060	3880	3480	00	4080	2840
Detonasjonsoverføring på sand, i 22 mm diam. pr. 175 mm lengde - cm	0--	2	2	2	2	0-	2	4	6	0--	2	0
Detonasjonsoverføring på sand, i 28 mm diam. pr. 175 mm lengde - cm	0--	4	4	4	4	0-	6	8	8	0--	6	0

125093

125093

38

Symboler:

- OO : Usensibel overfor sprengkapsel nr. 6
- O : Overføring av detonasjonen når patrontoppene berører hverandre (avstand = 0)
- O- : Ingen overføring av detonasjonen når patronene berører hverandre (den første patronen eksploderer fullstendig)
- O-- : Ingen overføring av detonasjonen når patronene berører hverandre (den første patron går ikke av)

Eksemplene 8.1.1 og 8.1.2 har til hensikt å holde tidligere metoder i erindring. Eksempel 8.1.1 er ganske enkelt basert på en adsorpsjon av n-alkylamin på rent ammoniumnitrat, og etter denne metode er det som bekjent ikke mulig å fremstille kapselsensible ammoniumnitrat- og fyringsolje-holdige sprengstoffer ved romtemperatur. Eksempel 8.1.2 henfører seg til norsk patent nr. 117.412. Eksemplene 8.1.3 til 8.1.6 beskriver sammensetninger ifølge oppfinnelsen, og som er basert på lipofile blandingskrystaller som ikke inneholder sekundære hjelpestoffer. Eksemplene 8.1.7 og 8.1.11 tilsvarer andre sammensetninger ifølge oppfinnelsen, hvorved en tilsetning av hjelpestoffer øker sprengstoffenes sensibilitet. For å kunne sammenligne har man i alle disse eksempler bare valgt ett trietanolammoniumsalt. I eksempel 8.1.12 er det anvendt et uorganisk n-alkylammoniumsalt, hvorved det bør merkes at man fikk mindre sensible sprengstoffer med ammoniumnitrat og fyringsolje (i dette tilfelle var pH betydelig lavere, hvilket gjør at micellenes affinitet forskyves mot den vandige fase).

Dessuten er det iaktatt at nærvær av kaliumnitrat ikke forårsaker en vesentlig minskning av kraften, men at den forårsaker en interessant minskning av brissans. En økende prosentuell andel av fuktighet, forårsaker en gradvis forringelse av sprengkarakteristika. I disse pulverformige sprengstoffer, og avhengig av sammensetningens art, representerer 3 % vann en grense som ikke bør overskrides. Dette for å sikre vanlige sprengstoffkapslers detonasjonssensibilitet. I tabellene 8.2 og 8.3 vises ifølge oppfinnelsen andre sammensetninger, som er blitt tilberedt ifølge tidligere beskrevne metoder. I alle disse tilfeller dannet alkylaminene salter med organiske syrer eller med uorganiske salter. Man unngikk med hensikt bruk av uorganiske frie syrer. Tabell 8.3 viser noen sammensetninger der en betraktelig økning av kraft og brissans er oppnådd ved tilsetning av aluminiumpulver. I disse sammensetninger ble aluminium tilsatt de lipofile blandingskrystaller sammen med fyringsolje.

125093

40

Det bör legges merke til at i alle sammensetningene som vises i tabellene 8.1, 8.2 og 8.3, er det blitt brukt teknisk ammoniumnitrat med et innhold av 0,2 vekt-% ammoniumsulfat, og av denne grunn ble det ved samtlige forsök tilsatt en viss mengde bariumsalter til blandingskrystallene.

Alle sprengstoffkarakteristika som vises i tabell 8.2 og 8.3 er bestemt efter lagring av patronene i 3 måneder ved en temperatur på 13 - 19°C.

Tabell 8.2

	8.2.1	8.2.2	8.2.3	8.2.4	8.2.5	8.2.6
Forsøksnummer (vekt-%)	8.2.1	8.2.2	8.2.3	8.2.4	8.2.5	8.2.6
Vann (fuktighet)	0.20	0.30	0.20	0.40	0.25	0.50
Ammoniumnitrat	88.50	89.30	89.80	84.90	84.05	86.20
Kaliumnitrat	4.00	5.00	5.00	7.00	8.00	8.00
Bariumnitrat	0.30	-----	0.30	0.30	-----	0.30
Bariumperklorat	-----	0.30	-----	-----	0.30	-----
Coco-amin	0.20	-----	0.50	0.30	0.20	0.20
n-dodecylamin	0.10	0.30	-----	0.10	0.20	0.20
n-decylamin	-----	-----	0.10	0.10	-----	0.10
n-oktylamin	0.05	0.10	-----	-----	0.10	0.10
Trietanolamin	1.00	-----	-----	1.20	1.30	-----
Maurisyre (100%)	0.45	0.11	-----	-----	-----	-----
Eddiksyre (100%)	-----	-----	0.19	0.64	-----	-----
Laktansyre (100%)	-----	-----	-----	-----	1.04	0.31
Fyringsolje nr. 2	5.20	-----	3.91	-----	4.56	-----
Fyringsolje nr. 4	-----	4.59	-----	5.06	-----	4.09

Eksplosjonskarakteristika

Utbulningsverdi etter Trauzl (netto cm ³)	375	365	370	365	380	375
Stukeverdi etter Hess (med stålskive med dobbelt tykkelse) - mm	19.5	17.7	17.1	18.7	19.0	17.0
Detonasjonshastighet etter Dautriche (sinkerør 30 mm diam.) - m/sek.	4260	4060	3980	4300	4190	3910
Detonasjonsoverføring på sand, i 22 mm diam. pr. 175 mm lengde - cm	4	2	2	4	4	2
Detonasjonsoverføring på sand, i 28 mm diam. pr. 175 mm lengde - cm.	6	4	4	6	6	4

Tabell 8.3

<u>Forsøksnummer (vekt-%)</u>	8.3.1	8.3.2	8.3.3	8.3.4	8.3.5	8.3.6
Vann (fuktighet)	0.50	0.60	0.40	0.45	0.55	0.35
Ammoniumnitrat	80.45	78.25	80.50	75.50	73.30	75.55
Kaliumnitrat	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Bariumnitrat	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Sinknitrat (6aq.)	0.20	0.90	-----	0.20	0.90	-----
Trietanolamin	-----	1.40	-----	-----	1.40	-----
Coco-amin	0.35	0.35	-----	0.35	0.35	-----
Coco-amin-acetat	-----	-----	0.60	-----	-----	0.60
Fyringsolje nr. 4	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Aluminiumpulver	10.00	10.00	10.00	15.00	15.00	15.00

Ekspløsjonskarakteristika

Utbulningsverdi etter Trauzl
(netto cm³)

Stukeverdi etter Hess (med stålskive
ved dobbelt tykkelse) - mm

Detonasjonshastighet etter Dautriche
(sinkerør, 30 diam. mm) - m/sek.

Detonasjonsoverføring på sand, i 22 mm
diam. pr. 175 mm lengde - cm.

Detonasjonsoverføring på sand, i 28 mm
diam. pr. 175 mm lengde - cm.

470	490	475	480	510	490
19.2	20.5	19.0	20.2	22.1	19.8
4200	4360	4150	3650	3950	3720
4	4	4	6	6	6
6	6	6	8	8	8

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av vannholdige og pulverformede sprengstoffer som består av fra 0 til 20 vekts% vann og lipofilt ammoniumnitrat som utkrystalliseres fra mettet NH_4NO_3 -holdige oppløsninger mellom 100 og 20°C i nærvær av oppløste salter av primære aminoalkaner med en kjedelengde fra C_8 til C_{18} , som fortrinnsvis foreligger i en konsentrasjon på 0,2 til 1,5 vekts%, og av flyktige hydrokarboner med en foretrukken mengde på 3 til 6 vekts% og eventuelt også andre tilsetninger, k a r a k t e r i s e r t v e d at man før eller under utkrystalliseringen av det lipofile ammoniumnitrat fra den mettede, vandige ammoniumnitrat-holdige oppløsning tilsetter slike lett vannoppløselige kaliumsalter, fortrinnsvis kaliumnitrat, i en foretrukken mengde på 3 til 15 vekts%, som har egenskapene å danne blandingskrystaller med ammoniumnitrat, hvis krystallform er isomorf med krystallformen for det monokline ammoniumnitrat-III, og at man tilblender denne blanding de flytende hydrokarboner og eventuelt også andre tilsetninger.

2. Fremgangsmåte for fremstilling av vannholdige sprengstoffer etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man tilsetter de vandige, varme, ammoniumnitrat-holdige oppløsninger ved siden av kaliumsalter også salter eller substanser som nedsetter metningstemperaturen, som f.eks. NaNO_3 og/eller $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, fortrinnsvis i en mengde på 4 til 8 vekts%, hvorved ved konstant vanninnhold oppløseligheten for alkylammonium-micellene ved høyere temperaturer enn 60°C reduseres.

3. Fremgangsmåte for fremstilling av vannholdige sprengstoffer etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man tilsetter de vandige, ammoniumnitrat-holdige oppløsninger også slike substanser, som f.eks. formamid, fortrinnsvis i en mengde på 5 til 7 vekts%, som er egnet til å øke oppløseligheten for alkylammonium-micellene ved lavere temperaturer enn 20°C .

4. Fremgangsmåte for fremstilling av pulverformede sprengstoffer etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man før eller under utkrystalliseringen ved siden av aminoalkaner og kaliumsalter også tilsetter andre lett vannløslige alkanolammoniumsalter med C₂- til C₃-alkylkjedelengde i en foretrukken mengde på 1 til 2 vekts%.

5. ¹ Fremgangsmåte for fremstilling av pulverformede og vannholdige sprengstoffer etter kravene 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallpulver, fortrinnsvis aluminiumpulver, tilsettes sprengstoffet i en foretrukken mengde på 0 til 20 vekts%.

Anførte publikasjoner: -