



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 148552**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.³ C 06 B 47/14

(21) Patentsøknad nr. 803363
(22) Inngitt 07.11.80
(24) Løpedag 07.11.80

(86) Internasjonal søknad nr.: -
(86) Internasjonal inngivelsesdag: -
(85) Videreført: -

(71)(73) Søker/Patenthaver IRECO CHEMICALS,
Seventh Floor,
Kennecott Building, Salt Lake City,
UT 84133, USA.

(41) Alment tilgjengelig fra 11.05.81
(44) Søknaden utlagt, 25.07.83
(72) Oppfinner WALTER B. SUDWEEKS, Orem, UT,
LARRY D. LAWRENCE, Salt Lake City, UT, USA

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 09.11.79, USA, nr 092897.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fenghettefølsomt vann-i-olje-
emulsjonssprengstoff.

(57) Sammendrag

Et fenghettefølsomt vann-i-olje-emulsjons-
sprengstoff omfatter et vannublandbart flytende
organisk brensel som kontinuerlig fase, en emulgert
vandig uorganisk oksydasjonssaltoppløsning som dis-
kontinuerlig fase, et emulgeringsmiddel og et densi-
tetsreducerende middel og videre inneholder saltopp-
løsningen kalsiumnitrat i en mengde på minst ca.
20 vekt-%, beregnet på den totale sammensetning,
for å gjøre den termisk stabil.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

5 Foreliggende oppfinnelse angår forbedrede sprengstoffer. Mere spesielt angår oppfinnelsen termisk stabile fenghettefølsomme vann-i-olje-emulsjonssprengstoffer med en diskontinuerlig vandig fase av en oppløsning av oksyderende salt som inneholder kalsiumnitrat og en kontinuerlig olje- eller vannublandbar

10 flytende organisk fase. Sprengstoffet inneholder

- a) diskrete dråper av en vandig oppløsning av et eller flere uorganiske oksyderende salter, hvorav minst 20 vekt-%, beregnet på sprengstoffets totale vekt, er kalsiumnitrat,
- b) et vannublandbart flytende organisk brensel som utgjør en
- 15 kontinuerlig fase i hvilken dråpen er dispergert,
- c) et emulgeringsmiddel som danner en emulsjon av de oksyderende saltoppløsningsdråper i den kontinuerlige flytende organiske fase, og
- d) et densitetsreducerende middel.

20

Slikt uttrykket heri er benyttet betyr "termisk stabil" at sprengstoffet bibeholder sin fenghettefølsomhet etter lagring i flere uker ved temperaturer helt opp til 50°C. Slik uttrykket er brukt heri "fenghettefølsomhet" at sprengstoffet kan de-

25 toneres med en nr. 8 fenghette ved 20°C i en chargediameter på 32 mm eller mindre.

Vandige oppslemmingssprengstoffer har generelt en kontinuerlig vandig fase i hvilken ublandbare flytende hydrokarbonbrensel-

30 dråper eller faste bestanddeler kan være dispergert. I motsetning til dette har sprengstoffene ifølge foreliggende oppfinnelse en kontinuerlig oljefase i hvilken diskrete dråper av vandig oppløsning er dispergert.

35 Vann-i-olje-emulsjonssprengstoffer og eksplosiver er kjent.

148552

2

Se f.eks. US PS 4 141 767; 4 110 134; 4 008 108; 3 447 978;
Re: 28 060; 3 765 964; 3 770 552; 3 715 247; 3 212 945;
3 161 551; 3 376 176; 3 296 044; 3 164 503; og 3 232 019.

Flere av disse patenter beskriver fenghettefølsomme vann-i-
5 olje-emulsjonssprengstoffer. Emulsjonssprengstoffer har visse
distinkte fordeler i forhold til konvensjonelle sprengstoffer
slik det er forklart i US PS 4 141 767.

Et hovedproblem ved fenghettefølsomme emulsjonssprengstoffer
10 var at selv om de generelt bibeholdt sin fenghettesølsomhet
ved relativt lave temperaturer, f. eks. -20°C , hadde de en
tendens til å miste sin fenghettefølsomhet når de ble lagret
ved relativt høye temperaturer, f. eks. 30°C til 50°C .
Kommersielt pakkede eksplosiver må være tilstrekkelig stabile
15 til å kunne motstå lagring opptil flere måneder eller med for
å kunne møte brukerens krav. Fordi videre lagringstemperatur-
ene kan variere i praksis avhengig av slike faktorer som lag-
ringssted, årstid og klima, er det viktig at et pakket spreng-
stoff bibeholder sin følsomhet over hele området av potensi-
20 elle lagringstemperaturer. Videre har visse steder der det
sprenges prinsipielt varmt klima og krever allerede av den
grunn termisk stabile sprengstoffer. Hittil har pakkede feng-
hettefølsomme emulsjonssprengstoffer ikke vært lagret med hell
under betingelser med høy temperatur. Oppfinnelsen løser
25 dette problem ved å tilby et termisk stabilt og fenghetteføl-
somt, vann-i-olje-emulsjonssprengstoff som kan benyttes og
lagres med hell i varme værlag.

Foreliggende oppfinnelse har til hensikt å tilveiebringe et
30 termisk stabilt, fenghettefølsomt, vann-i-olje-emulsjons-
sprengstoff og dette inneholder fra 1 til 10 vekt-%, be-
regnet på det totale sprengstoff, av et vannublandbart flyt-
ende organisk brennstoff som kontinuerlig fase; en emulgert
vandig uorganisk oksydasjonssaltoppløsning som diskontinuer-
35 lig fase, hvilken saltoppløsning inneholder fra 20 til

60% ammoniumnitrat og fra 2% til 15% vann; fra 0,2 til 5% emulgeringsmiddel; og et densitetsreduserende middel i en mengde tilstrekkelig til å redusere densiteten for sprengstoffet til innen området 0,9 til 1,4 g/cm³, og sprengstoffet karakteriseres ved at saltoppløsningen i tillegg inneholder fra 20 til mindre enn 50% kalsiumnitrat for å gjøre sprengstoffet termisk stabilt.

Basis for foreliggende oppfinnelse er anvendelse av kalsiumnitrat (CN) i en mengde på minst 20 vekt-%, beregnet på det totale sprengstoff. Prosentandelen CN vil heretter beregnes som også omfattende krystallisasjonsvann som vanligvis er bundet med CN i mengder på ca 15 vekt-% for CN av gjødningskvalitet. Imidlertid kan vannfri CN benyttes istedet, i hvilket tilfelle den minimale mengde som er nødvendig vil reduseres med ca 15% (20% X 0.85 = 17%). Fortrinnsvis er mengden av CN som tilsettes mindre enn 50% av det totale oksydasjonssaltinnhold i sprengstoffet. Ytterligere oksydasjonssalt eller salter velges fra gruppen bestående av ammonium-, alkali- og jordalkalimetallnitratet, -klorater og perklorater. Den totale mengde av oksyderende salt som benyttes er vanligvis fra 45 til 90 vekt-% av det totale sprengstoff og fortrinnsvis fra 60 til 68%. Fortrinnsvis er det dominerende oksydasjonssalt ammoniumnitrat (AN) i en mengde fra 20 til 60 vekt-%. Det er foretrukket at forholdet mellom AN og CN er over 1,0. I tillegg kan mindre mengder natriumnitrat (SN) eller andre salter tilsettes.

Det er ikke helt ut forstått hvordan CN bevirker den termiske stabilisering. Fortrinnsvis blir alt oksyderende salt oppløst i den vandige saltoppløsning under formulering av sammensetningen. Etter formulering og avkjøling til romtemperatur kan imidlertid noe av det oksyderende salt falle ut fra oppløsningen. Fordi oppløsningen er tilstede i sprengstoffet som små diskrete og dispergerte dråper vil krystallstørrelsen for ut-

felt salt vanligvis bli fysikalsk inhibert. Dette er fordelaktig fordi det tillater en større "intimitet" mellom oksydationsmiddel og brennstoff. Ved høyere omgivelsestemperaturer og i sprengstoffer som kun inneholder AN eller AN og SN kan
5 krystallveksten gå ut over dråpegrenseflatene eller være av en slik form at sprengstoffet gjøres mere ufølsomt. Med nærværet av en betydelig mengde CN synes imidlertid krystallveksten å modifiseres eller inhiberes i en grad slik at dette fenomen med mindre ufølsomhet ikke inntreffer. En forklaring
10 kan finnes i det faktum at CN er sterkt hydratisert, at nærværet reduserer krystalliseringstemperaturen for saltoppløsningen, og at det danner dobbelsalter med AN. Uansett hvilken grunn forhindrer imidlertid nærværet av CN at sprengstoffet blir mere ufølsomt.

15 Vanni tillegg til det som inneholdes som CN krystallisasjonsvann benyttes i en mengde fra 2% til 15 vekt-%, beregnet på det totale sprengstoff. Det benyttes fortrinnsvis mengder fra 5 til 10%. Prosentandelene vann skal her anses
20 som ikke omfattende CN krystallisasjonsvann. Vannblandbare organiske væsker kan partielt erstatte vann som oppløsningsmiddel for saltene og slike væsker kan også virke som brennstoff for sprengstoffet. Videre kan visse organiske væsker virke som frysepunktdepressorer og å redusere slampunktet for
25 oksydasjonssaltene i oppløsning. Dette kan øke følsomheten og anvendeligheten ved lave temperaturer. Blandbare flytende brennstoffer kan inkludere alkoholer slik som metylalkohol, glykoler slik som etylenglykoler, amider slik som formamid samt analoge nitrogenholdige væsker. Som velkjent i denne
30 teknikk vil mengden av total væske som benyttes variere i henhold til slampunktet for saltoppløsningen og de ønskede fysikalske egenskaper.

Det ublandbare flytende organiske brennstoff som utgjør den
35 kontinuerlige fase i sprengstoffet er tilstede i en mengde

fra 3 til 7%. Den aktuelle mengde som benyttes kan variere avhengig av det eller de spesielle ublandbare stoffer som brukes samt eventuelt ytterligere hvis slike benyttes. Når brenselolje eller mineralolje benyttes som eneste brennstoff er de fortrinnsvis benyttet i en mengde fra 4 til 6 vekt-%. De ublandbare organiske brennstoffer kan være alifatiske, cykliske og/eller aromatiske og kan være mettede og/eller umettede så lenge de er flytende ved formuleringsstemperaturen. Foretrukne brennstoffer omfatter mineralolje, voks, parafinoljer, benzen, toluen, xylener og blandinger av flytende hydrokarboner generelt kalt petroleumdestillater slik som bensin, kerosen og dieselbrennstoffer. Spesielt foretrukne brennstoffer er mineralolje, brenselolje nr. 2, parafinvokser og blandinger derav. Tallolje, fettsyrer og derivater samt alifatiske og aromatiske nitroforbindelser kan også benyttes. Blandinger av hvilke som helst av de ovenfor angitte brennstoffer kan benyttes.

Eventuelt og i tillegg til det ublandbare flytende organiske brennstoff kan faste eller andre flytende brennstoffer eller begge deler benyttes i valgte mengder. Eksempler på faste brennstoffer som kan benyttes er finoppdelte aluminiumpartikler; finoppdelt karbonholdig materiale slik som gilsonit eller kull; finoppdelt vegetabilsk korn slik som hvete; og svovel. Blandbare flytende brennstoffer som også virker som flytende strekkmidler er angitt ovenfor. Disse ytterligere faste og/eller flytende brennstoffer kan tilsettes generelt i mengder på opptil 15 vekt-%. Hvis ønskelig kan ikke oppløst oksydasjonssalt tilsettes til sprengstoffet sammen med et hvilket osm helst fast eller flytende brennstoff.

Emulgeringsmidlet kan velges fra de som vanligvis benyttes og forskjellige typer er angitt i de ovenfor angitte patenter. Emulgeringsmidlet benyttes i en mengde fra 0,2 til 5 vekt-%. Det benyttes fortrinnsvis i en mengde fra 1 til 3%. Typiske ikke-ioniske og kationiske emulgeringsmidler

omfatter sorbitanfettsyreestere, glykolestere, umettede substituerte oksazoliner, derivater derav og lignende. Fortrinnsvis er emulgeringsmidlet i umettet form.

- 5 Densiteten av sprengstoffene ifølge oppfinnelsen kan reduseres fra sin naturlige verdi på nær $1,5 \text{ g/cm}^3$, ved tilsetning av et densitetsreduserende middel i en mengde tilstrekkelig til å redusere densiteten til innen området $0,9$ til $1,4 \text{ g/cm}^3$. Densitetsreduksjonen er vesentlig for fenghettefølsom-
- 10 heten. F. eks. kan gassbobler rives med inn i sprengstoffet under mekanisk blanding av de forskjellige bestanddeler eller de kan innføres ved kjemiske hjelpemidler slik som en liten mengde, f. eks. $0,01$ til $0,2\%$ eller mer, av et gassdannelsesmiddel slik som natriumnitritt, som dekomponerer kjemisk
- 15 i sprengstoffet og gir gassbobler. Små hule partikler slik som plast- eller glassfærer og perlitt kan tilsettes. Det er funnet at perlitt med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse fra ca $100 \text{ }\mu\text{m}$ til ca $150 \text{ }\mu\text{m}$ vil gi fenghettefølsomhet til emulsjonssprengstoffer. To eller flere av de ovenfor beskrev-
- 20 ne densitetsreduserende midler kan tilsettes samtidig.

En av hovedfordelene ved et vann-i-olje-sprengstoff i forhold til en oppslemming med kontinuerlig vandig fase er at fortyknings- og kryssbindingsmidler ikke er nødvendige for stabili-

25 tet og vannresistens. Imidlertid kan slike midler tilsettes hvis ønskelig. Den vandige oppløsning av sprengstoffet kan gjøres viskøs ved tilsetning av et eller flere fortykningsmidler av den type og i den mengde som vanligvis benyttes i denne teknikk.

- 30 Sprengstoffene ifølge oppfinnelsen formuleres ved fortrinnsvis først å oppløse oksydasjonssalt i vann (eller en vandig oppløsning av vann og blandbart flytende brennstoff) ved en forhøyet temperatur på ca 25°C , avhengig av saltoppløsningens
- 35 slampunkt. Emulgeringsmiddel og ublandbart flytende organisk

brennstoff tilsettes deretter til den vandige oppløsning, fortrinnsvis ved den samme forhøyede temperatur som saltoppløsningen, og den resulterende blanding omrøres med tilstrekkelig heftighet til å omvende fasene og å gi en emulsjon av vandig oppløsning i en kontinuerlig flytende hydrokarbonbrennstofffase. Vanligvis kan dette skje i det vesentlige øyeblikkelig med hurtig omrøring. (Sprengstoffene kan også fremstilles ved å tilsette vandig oppløsning til flytende organisk materiale). Omrøring bør fortsettes inntil formuleringen er enhetlig. Hvis faste bestanddeler skal være tilstede blir de deretter tilsatt og rørt grundig inn i formuleringen.

Det er funnet å være spesielt fordelaktig å oppløse på forhånd emulgeringsmidlet i flytende organisk brennstoff før tilsetning av organisk brennstoff til den vandige oppløsning. Fortrinnsvis blir brennstoff og på forhånd oppløst emulgeringsmiddel tilsatt til den vandige oppløsning ved omtrent temperaturen for oppløsningen. Denne metode tillater at emulgeringen dannes hurtig og med liten omrøring.

Sensitivitet og stabilitet for sprengstoffene kan forbedres ved å føre dem gjennom et system med høy skjærkraft for å bryte den dispergerte fase til ennu mindre dråper før tilsetning av densitetsregulerende middel. Denne ytterligere behandling gjennom en kolloidmølle har gitt en forbedring av reologien og ytelsen.

Som en ytterligere illustrasjon på oppfinnelsen inneholder tabell I formuleringer og detonasjonsresultater for foretrukne sprengstoffer (B-H) ifølge oppfinnelsen. Sprengstoffene C-H ble prøvet på høytemperatur (50°C) stabilitet og ble funnet å bibeholde sin fenghettesfølsomhet selv etter lagring ved 50°C i helt opptil 2 måneder. I motsetning til dette ble sprengstoff A som kun inneholdt 13,80% CN og sprengstoffene I-M som inneholdt SN istedet for CN, alle fenghetter ufølsomme

148552

8

ved lagring ved de antydede forhøyede temperaturer (50°C og 40°C). De oppnådde data viser således klart at nærværet av relativt høye mengder CN, 20% eller mer, gir termisk stabilitet til emulsjonssprengstoffer.

5

Sprengstoffene ifølge oppfinnelsen kan benyttes på konvensjonell måte. F. eks. kan de pakkes i f. eks. i sylindrisk pølseform. Avhengig av forholdet mellom vandig- og oljedase er sprengstoffene ekstruderbare og/eller pumpbare med konvensjonelt utstyr. Følsomhet ved lave temperaturer og liten diameter og iboende vannsikkerhet for sprengstoffene gjør dem anvendelige og økonomisk fordelaktige for de fleste anvendelser.

15

20

25

30

35

TABELL I

Sprengstoffbestanddelar (vektdele)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
AN	69.00	55.85	53.75	57.61	48.85	48.33	48.33	48.33	67.49	67.49	63.91	66.79	65.96
CN ^a	13.80	27.93	26.88	20.09	32.09	32.64	32.64	32.64	--	--	--	--	--
SN	--	--	--	--	--	--	--	--	13.49	13.49	12.77	13.35	13.18
H ₂ O	9.55	7.63	7.34	11.02	2.87	5.30	5.30	5.30	11.42	11.42	10.81	11.30	11.16
Emulgeringsmiddel ^b	1.06	1.07	1.37	1.40	1.99	1.38	1.38	1.38	1.05	1.05	0.99	2.07	1.02
Flytende organisk	4.46 ^c	5.37 ^c	3.92 ^c	3.42 ^c	5.28 ^c	3.97 ^c	3.97 ^d	3.97 ^d	4.66 ^c	4.66 ^c	4.42 ^c	4.62 ^c	6.83 ^c
Densitetsreduserende middel ^e	2.12	2.15	1.92	2.00	3.92	2.96	2.96	2.96	1.89	1.89	1.79	1.87	1.85
Annet brennstoff	--	--	4.81	4.51	--	5.42	5.42	5.42	--	--	5.30	--	--
Densitet (g/cm ³)	1.21	1.21	1.24	1.19	1.03	1.17	1.10	1.10	1.20	1.21	1.24	1.21	1.20
Detonasjonsresultater ^g													
50°C -----28 mm	#4/#3	#8/#5	#8/#6	#8/#6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
50 mm	5.1	4.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
38 mm	4.9	4.7	4.2	4.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--
19 mm	3.2	3.0	3.2	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
32 mm	--	--	--	--	#4/#3	#4/#3	#6/#5	#5/#4	#5/#4	#4/#3	#4/#3	#5/#4	#5/#4
5°C etter -----1 uke	--	--	--	--	--	--	--	--	#5/#4	#4/#3	#5/#4	#5/#4	#6/#5
magasinlagring	--	--	--	--	--	--	--	--	#5/#4	#5/#4	#5/#4	#5/#4	#6/#5
2 uker	--	--	--	--	--	--	--	--	#5/#4	#6/#5	#5/#4	#5/#4	#6/#5
3 uker	--	--	--	--	--	--	--	--	#5/#4	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#8/#6
ved omgivelses-	--	--	--	--	--	--	--	--	#5/#4	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#8/#6
temperatur	--	--	--	--	--	--	--	--	#5/#4	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#8/#6
4 uker	--	--	--	--	#4/#3	#5/#4	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#5/#4	#6/#5	#6/#5	#8/#6
5 uker	--	--	--	--	--	--	--	--	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#8/#6
5°C etter -----1 uke	--	--	--	--	--	--	--	--	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#6/#5	#8/#6
lagring ved	--	--	--	--	--	--	--	--	#6/#5	#8/#6	#8/#6	#12/#8	#8/#6
40°C	--	--	--	--	--	--	--	--	#8/#6	#8/#6	#8/#6	-/8g	#12/#8
4 uker	--	--	--	--	--	--	--	--	#8/#6	#12/#8	#8/#6	--	-/8g
5 uker	--	--	--	--	--	--	--	--	8g/#12	-/8g	8g/#12	--	--
50°C -----28 mm													
1 uke	#5/#4	--	#8/#6	#8/#6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2 uker	#6/#5	--	#6/#5	#8/#6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3 uker	#12/#8	--	#8/#6	#8/#6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4 uker	8g/#12	--	#8/#6	#8/#6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
8 uker	--	--	#8/#6	#8/#6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5°C etter -----32 mm													
lagring ved	--	--	--	--	#6/#5	#5/#4	#6/#5	#6/#5	--	--	--	--	--
1 måned	--	--	--	--	--	--	#8/#6	#6/#5	--	--	--	--	--
50°C	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5°C etter -----32 mm													
lagring ved	--	--	--	--	--	#5/#4	#6/#5	#6/#5	--	--	--	--	--
1 måned	--	--	--	--	--	--	#8/#6	#6/#5	--	--	--	--	--
20°C	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

148552

10

N Ø K K E L

- a Gjødningskvalitet inneholdende $\text{CN:H}_2\text{O:AN}$ i forholdet 74:15:6
- b 2-(8-heptadecenyl)-4, 4-bis(hydroksymetyl)-2-oksazolin
- c Mineralolje
- d Parafin:mineralolje i forholdet 50:50
- e Kommersielt tilgjengelige hule glassfærer
- f Forstøvet aluminium
- g Data i form av "#4/#3" er minimum boosterresultater for den angitte chargediameter, det angitte detonerings- og lagringstemperaturer og for den angitte lagringstid hvis det er lagret. Det første tall er det laveste fenghettenummer som gir detonering. Det andre tall angir at chargen var mislykket med en fenghettenummer av dette nummer. "8g" betyr en 8 grams pentolittbooster. Desimaltallet er detonasjonshastigheten i km/sek.

P a t e n t k r a v .

1. Fenghettefølsomt vann-i-olje-emulsjonssprengstoff inneholdende fra 1 til 10 vekt-%, beregnet på det totale sprengstoff, av et vannublandbart flytende organisk brennstoff som kontinuerlig fase; en emulgert vandig uorganisk oksydasjonssaltopløsning som diskontinuerlig fase, hvilken saltopløsning inneholder fra 20 til 60% ammoniumnitrat og fra 2% til 15% vann; fra 0,2 til 5% emulgeringsmiddel; og et densitetsreducerende middel i en mengde tilstrekkelig til å redusere densiteten for sprengstoffet til innen området $0,9$ til $1,4 \text{ g/cm}^3$, k a r a k t e r i s e r t v e d at saltopløsningen i tillegg inneholder fra 20 til mindre enn 50% kalsiumnitrat for å gjøre sprengstoffet termisk stabilt.