ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229 745

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 11 82
(21) PV 8038-82

(51) Int. Cl.³
C 06 B 31/36

(40) Zveřejněno 28 10 83
(45) Vydáno 01 05 86

(75)
Autor vynálezu

TAMCHYNA VÁCLAV ing.,
VETLICKÝ BORIS ing.CSc.,
RÁČEK FRANTIŠEK,
MOŠŤÁK PETR ing., PARDUBICE

(54) Emulzní výbušina a způsob její přípravy

Vynález se týká výbušinových či trhavinových emulzí typu voda v oleji a způsobu jejich přípravy, v nichž je vnitřní fáze vytvořena diskrétními kapičkami vodního roztoku anorganických oxidovadel a vnější fáze organickými, ve vodě nemísitelnými látkami na bázi uhlovodíkových paliv. K této směsi je přidán fyzikální senzibilizátor pro dosažení požadovaných výbušinářských parametrů.
Vynález se vyznačuje tím, že odstraňuje nutnost používání rychlého mísení složek za účelem vzniku emulze, což představuje značné zjednodušení přípravy takových trhavin v praxi.

229 745

Vynález se týká výbušinových nebo trhavinových emulzí typu voda v oleji, v nichž je vnitřní diskontinuální (vodní) fáze tvořena diskrétními kapičkami vodního roztoku anorganických oxidovadel a vnější kontinuální (olejová) fáze organickými, ve vodě nemísitelnými látkami, vesměs na bázi uhlovodíkových paliv. Vynález se také týká způsobu jejich přípravy.

Trhaviny s obsahem kapalné (především vodní) fáze, označované v odborné literatuře jako slurry (vodní gely s různým stupněm viskozity), jsou již dlouhou dobu s úspěchem používány při trhacích pracích na povrchu i v podzemí v nejrůznějších hospodářských odvětvích. V zásadě se jedná o vodní roztoky různých anorganických oxidovadel, v nichž je rozptýlena ve formě drobných kapiček organická kapalná látka, ve vodě nerozpustná, nebo dispergována tuhá látka, přičemž tyto látky plní roli paliva v systému oxidovadlo/palivo. Tyto systémy lze charakterizovat jako emulze či disperze typu olej ve vodě (emulze O/V). Pro dosažení stability systému a kontaktu mezi palivem a oxidovadlem, tj. pro zábranu separace kapalných fází nebo sedimentace tuhých částic je nutno použít želatinační prostředky (látky schopné zahustit vodní roztok oxidovadla, např. různé typy guarové gumy) a dále prostředky, označované jako zesíťovadla, schopné vytvořit kompaktní gel pro dosažení odolnosti systému proti účinkům vody (anorganické látky, ve vodě rozpustné sloučeniny bóru, chromu, antimonu apod.). Tyto systémy dále obsahují senzibilizační složku, kterou tvořila zpočátku brizantní trhavina (tritol, pentrit, bezdýmný prach apod.) a která byla později

nahrazena nevýbušným senzibilizátorem (látkami schopnými uvolnit plyn, provzdušňujícími přídavky, hliníkovým prachem a okludovanými vzduchovými bublinami apod.), čímž se vytvořil výbušný systém, složený výhradně z nevýbušných komponent.

V posledních letech se objevila nová generace trhavin slurry, označovaná jako emulzní slurry, která se od předchozích generací liší tím, že pomocí speciálních emulgačních činidel je dosaženo inverze fází, tj. vytvoření emulze typu voda v oleji (emulze V/O). Základní předností emulzních výbušin typu V/O ve srovnání s trhavinami slurry předchozí generace je odstranění nezbytnosti používání želatinačních a zesitňovacích prostředků pro vytvoření fyzikálně stabilní výbušiny, odolné proti vodě. Množstvím a zejména viskozitou vnější kontinuální olejové fáze lze totiž vytvořit emulzi o různé viskozitě, která je - vzhledem k nemísitelnosti této fáze s vodou - velmi dobře odolná proti vodě.

Vytvořený kontakt paliva s oxidovadlem na styčných plochách kapiček roztoku anorganického oxidovadla s kontinuální vnější olejovou fází je kvalitativně nový a podstatně dokonalejší, než u předchozích typů trhavin slurry. V případě neideální detonace, běžné pro všechny typy praktických trhacích prací, dochází k většímu uvolnění energie výbuchu v důsledku velmi dobrého kontaktu paliva s oxidovadlem. Další významnou předností je snadnější, méně náročná příprava, respektive výroba, bez nutnosti používání velmi přesného a choulostivého dávkování zesiťovadel.

Tyto přednosti se projevují ve svých důsledcích ve vyšší efektivnosti a v úsporách nákladů jak při výrobě těchto výbušin, tak při jejich použití při trhacích pracích.

Emulzní slurry typu V/O obvykle obsahují:

a) Oxidovadlo, tvořené dusičnanem amonným, v množství 40 až 90 % hmotových celé výbušiny, doplněné obvykle dusičnanem sodným v množství 5 až 30 % hmotových, eventuálně i chloristanem sodným nebo dusičnanem vápenatým.

b) Vodu, v množství 5 až 20 %.

c) Palivo, tvořené ve vodě nemísitelnými organickými látkami na bázi uhlovodíků, které jsou při obvyklé teplotě kapalné nebo tuhé (různé typy minerálních olejů a vosků s obsahem alifatických, aromatických, nasycených nebo nenasycených uhlovodíků a jejich derivátů), v množství 1 až 10 % hmotových.

d) Emulgátory, které umožňují vznik emulze typu V/O, ionogenních i neionogenních typů (blíže viz například encyklopedie Kirk - Othmer, Vol.8 - Emulsions, s. 900 až 930), respektive emulgátory vytvořené "in situ" na základě reakce mastné kyseliny (kyselina olejová, stearová, palmitová apod.) s hydroxidem sodným nebo draselným, jak bude objasněno dále, v množství 0,2 až 5 % hmotových.

e) Nevýbušné senzibilizátory, jejichž přídavkem vzniká ze směsi nevýbušných komponent výbušina. V podstatě se jedná o látky, které při rozkladu uvolňují plyn, který může být vázán ve formě drobných bublin v emulzi (zplyňující přísady typu dusitanů, nitrozosloučenin apod.) nebo o látky, které tyto plynové bubliny vhodné velikosti obsahují (malé duté částice s uzavřeným vzduchem nebo plynem, například skleněné mikrokuličky, expandované částice tepelně zpracovaných minerálů, mikrokuličky z plastických hmot apod.). Množstvím těchto látek se řídí citlivost (detonační schopnost) výsledné výbušiny a toto množství se pohybuje v rozmezí 0,001 až 10 % hmotových ve výbušině. Určitého stupně zcitlivení lze rovněž dosáhnout intenzívním mechanickým promícháváním vzniklé emulze V/O, při kterém se do emulze zapracovávají drobné vzduchové bubliny.

f) Další doplňkové látky, organického i anorganického původu, dodávané zejména za účelem zvýšení energie výbušiny (například ve vodě rozpustné dusičnany methylaminu, ethylaminu, glykol, dále pevné látky jako práškový hliník, nebo ve výjimečných případech brizantní výbušina typu tritol, pentrit apod.). Množství těchto látek kolísá v rozmezí 1 až 30 % hmotových ve výbušině.

Typickými předataviteli těchto emulzních trhavin slurry jsou trhaviny, popsané například v patentech USA 3 164 503, 3 447 978, 3 715 247, 3 765 964, 4 110 134, 4 138 281, 4 141 767, 4 149 917.

Emulze typu V/O jsou připravovány obvykle tak, že se zhotoví roztok oxidovadel ve vodě a ohřeje se na teplotu 40 až 100 °C, aby se rozpustily všechny tuhé látky nebo převážná jejich část. Poté se smísí emulgátor s palivem a ohřeje se (zejména v případě použití vosků) na teplotu, při které jsou všechny látky tekuté. Obvykle se volí teplota, shodná s teplotou roztoku oxidovadel. Za intenzívního míchání se přidává postupně olejová fáze do fáze vodní nebo naopak a v mísení se pokračuje, až nastane inverze fází za vzniku homogenní emulze typu V/O.

Pod pojmem intenzívní míchání je míněno míchání, s rychlostí více než 1000 ot/min., obvykle v rozsahu 1000 až 10 000 ot/min., přičemž míchání v rozmezí 1000 až 1500 ot/min. se dosahuje obvyklými mechanickými míchadly, zatímco vyšších otáček je dosaženo pomocí speciálních mísičů, nebo koloidních mlýnů (homogenizátorů), velmi dobře známých v emulgační technice, používané v průmyslu tuků a v kosmetickém průmyslu. Dostatečná rychlost míchání je základním předpokladem pro inverzi fází a navíc se při rychlém míchání snižuje hustota emulze z hodnoty ca 1,5 g/cm^3 na hodnotu ca 1,3 až 1,4 g/cm^3 a zlepšují se reologické vlastnosti emulze (fyzikální stabilita), což příznivě ovlivňuje i výbušinářské vlastnosti (detonační schopnost). Po částečném vychladnutí vzniklé emulze se přidávají senzibilizátory, uvedené pod bodem e).

Emulze V/O lze připravit také použitím emulgátorů na bázi solí mastných kyselin (především sodné soli kyseliny olejové, stearové, palmitové, popřípadě směsi těchto solí), přičemž tyto soli jsou přidávány ještě před zahájením emulgačního procesu do olejové fáze samotné nebo ve směsi s mastnou kyselinou (viz například patenty USA 3 706 607, 3 770 522, 4 008 108), nebo se použije odděleně příslušná mastná kyselina a hydroxid sodný (amonný) a emulgátor vzniká "in situ" při emulgačním procesu (viz například patent USA 4 287 010).

Příprava emulze V/O s emulgátorem, vznikajícím "in situ" se provádí tak, že se připraví roztok oxidovadel, ohřeje se na teplotu, při které se rozpustí tuhá fáze a do tohoto roztoku se přidá roztok hydroxidu sodného (amonného) a za intenzívního míchání se postupně dávkuje ohřáté palivo (oleje a vosky, mastná kyselina). Roztok hydroxidu lze přidávat za intenzívního míchání i do kapalného paliva a po homogenizaci dávkovat roztok oxidovadla. Po vytvoření emulze V/O se přidává příslušný senzibilizátor, čímž vzniká výbušný systém, schopný detonace.

I v tomto případě použití emulgátoru "in situ" je třeba poměrně intenzívního míchání pro vznik emulze V/O. Rychlost míseni však není již tak kritická jako při použití klasických emulgátorů a pohybuje se v rozmezí 500 až 3000 ot/min. Ukazuje se tedy, že k vytvoření emulze V/O je nezbytné použít dostatečně rychlého mísení, minimálně s 500 ot/min., což přináší určité komplikace z hlediska volby míchadel a zařízení na přípravu takových emulzí.

Uvedené nevýhody odstraňuje emulzní výbušina, která je předmětem vynálezu, vyznačující se tím, že obsahuje 50 až 80 hmotnostních % dusičnanu amonného, 5 až 20 hmotnostních % dusičnanu sodného, 7 až 17 hmotnostních % vody, 2 až 8 hmotnostních % minerálního oleje a/nebo vosku, 1 až 5 hmotnostních % směsi mastných kyselin C_{11} - C_{27}, 1 až 5 hmotnostních % hydroxidu sodného, 1 až 8 hmotnostních % expandovaného perlitu a/nebo 0,001 až 2 hmotnostní % nitrozoaminů a která se připraví tak, že se rozpustí 50 až 80 hmotnostních % dusičnanu amonného, 5 až 20 hmotnostních % dusičnanu sodného a 1 až 5 hmotnostních % hydroxidu sodného v 7 až 17 hmotnostních % vody, směs se ohřeje na 70 °C až 120 °C, poté se podchladí na 60 °C až 70 °C, rychle se přidá směs tvořená 1 až 5 hmotnostními % oleje a/nebo vosku a 1 až 5 hmotnostními % směsi mastných kyselin C_{11} - C_{27} v kapalném stavu a do vzniklé emulze se přidá 1 až 8 hmotnostních % expandovaného perlitu a/nebo 0,001 až 2 hmotnostní % nitrozoaminů.

Takto připravené emulzní výbušiny vykazují i při velmi malých otáčkách v procesu vzniku emulze velmi dobré výbušinářské vlastnosti a podle množství použitého senzibilizátoru lze připravit trhaviny, schopné detonovat o obvyklých průměrech

standardní rozbuškou č. 8 nebo počinem brizantní trhaviny.

Vzniklé výbušiny podle uvedeného vynálezu lze plnit do nálože, jejichž obal je z polyetylenu či jiných umělých hmot, nebo přímo čerpat mechanizovaným způsobem do vývrtů. Způsoby aplikace jsou dobře známy odborníkům v oblasti trhací techniky.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, rozsah vynálezu není přitom jimi nijak omezen. Zkouška citlivosti k iniciaci se provádí standardní rozbuškou č. 8, nebo touto rozbuškou ve spojení s počinem 25 g brizantní trhaviny s detonační rychlostí minimálně 5000 m/s. Uváděné díly jsou hmotnostní.

P ř í k l a d y p r o v e d e n í

Příklad 1

Ve 120 dílech vody se rozpustí 629 dílů dusičnanu amonného, 130 dílů dusičnanu sodného a 24,5 dílů hydroxidu sodného a roztok se ohřeje na teplotu 85 °C, při které se rozpustí veškerá tuhá fáze. Při rychlosti míchání 200 ot/min. se tento roztok ochladí na 63 °C, aniž dojde ke krystalizaci rozpuštěných látek. Při této rychlosti míchání se do roztoku rychle naleje směs 28 dílů minerálního oleje, 8 dílů parafinu (bod tání 52 °C) a 20 dílů technického oleinu (směs mastných kyselin s převahou kyseliny olejové), ohřáté na 60 °C, přičemž ihned vznikne emulze V/O. Po ochlazení na 45 °C se do emulze přidá 40 dílů expandovaného perlitu a 0,5 dílů organických nitrosloučenin (N,N´-dinitrosopentametylentetramin) a po homogenizaci se vzniklá výbušina naplní do kartonových trubic k provedení výbušinářských zkoušek.

Výbušinářské parametry:

dolní mezný průměr při iniciaci rozbuškou č. 8	25 mm
detonační rychlost v průměru nálože 30 mm při iniciaci rozb. č. 8	4200 m/s
brizance podle Hessa (stlačení olověného válečku při použití 100 g výbušiny iniciované rozbuškou č. 8	19,2 mm

citlivost k iniciaci při snížené teplotě	detonuje rozbuškou č. 8 po expozici 4 h při teplotě -10 °C

Příklad 2

Ve 120 dílech vody se rozpustí 629 dílů dusičnanu amonného, 130 dílů dusičnanu sodného a 25 dílů hydroxidu sodného a směs se ohřeje na teplotu 85 °C. Při rychlosti míchání 100 ot/min. se tento roztok ochladí na 63 °C a do roztoku se rychle naleje směs 28 dílů topného oleje a 28 dílů technického oleinu, která se neohřívá a má teplotu pouze 20 °C. Ihned vznikne emulze V/O, do které se po ochlazení na 45 °C přidá 40 dílů expandovaného perlitu. Po homogenizaci se výbušina naplní do polyetylenových hadic o průměru 30 respektive 65 mm.

Výbušinářské parametry:

detonační rychlost při iniciaci rozbuškou č. 8:	Ø 30 mm	3950 m/s
	Ø 65 mm	4650 m/s
brizance podle Hessa (100 g výbušiny rozb. č. 8)		18,2 mm
citlivost k iniciaci při snížené teplotě		detonuje počinem 25 g po expozici 8 h při teplotě -20 °C v průměru nálože 65 mm

Příklad 3

Smíchá se 3950 dílů dusičnanu amonného, 870 dílů dusičnanu sodného, 900 dílů vody a 110 dílů hydroxidu sodného a směs se ohřeje na teplotu 85 °C. Při rychlosti mísení 100 ot/min. se roztok ochladí na 63 °C a do roztoku se rychle naleje směs 180 dílů oleinu a 180 dílů topného oleje o teplotě 15 °C. Ihned po nalití vznikne emulze V/O, do které se zamíchá 120 dílů expandovaného perlitu. Vzniklá výbušina se naplní do kartonových trubic o průměru 50 respektive 65 mm ke zkouškám.

Výbušinářské parametry:

iniciace rozbuškou č. 8:	Ø 50 mm	nedetonuje
	Ø 65 mm	nedetonuje
detonační rychlost (počin 25 g):		
	Ø 50 mm	3850 m/s
	Ø 65 mm	4320 m/s

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1/ Emulzní výbušina na bázi emulze typu voda v oleji, vyznačující se tím, že obsahuje 50 až 80 hmotnostních % dusičnanu amonného, 5 až 20 hmotnostních % dusičnanu sodného, 7 až 17 hmotnostních % vody, 2 až 8 hmotnostních % minerálního oleje a/nebo vosku, 1 až 5 hmotnostních % směsi mastných kyselin C_{11}-C_{27}, 1 až 5 hmotnostních % hydroxidu sodného, 1 až 8 hmotnostních % expandovaného perlitu a/nebo 0,001 až 2 hmotnostní % nitrozoaminů.

2/ Způsob přípravy emulzní výbušiny podle bodu 1/ vyznačující se tím, že se rozpustí 50 až 80 hmotnostních % dusičnanu amonného, 5 až 20 hmotnostních % dusičnanu sodného, 1 až 5 hmotnostních % hydroxidu sodného v 7 až 17 hmotnostních % vody, směs se ohřeje na 70 °C až 120 °C, poté se směs podchladí na 60 °C až 70 °C, rychle se přidá směs 1 až 5 hmotnostních % olejové a/nebo voskové fáze a 1 až 5 hmotnostních % směsi mastných kyselin C_{11}-C_{27} v kapalném stavu a do vzniklé emulze se přidá 1 až 8 hmotnostních % expandovaného perlitu a/nebo 0,001 až 2 hmotnostní % nitrozoaminů.