

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120624

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

Patentsøknad nr. 3657/69 Inngitt 12.IX 1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 8.IV 1970

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.XI 1970

Prioritet begjært fra: 7.X-68 Canada,
nr. 31883

Canadian Industries Limited,
630 Dorchester Boulevard West, Montreal, Quebec, Canada.

Oppfinnere: Joseph Francis McLean Craig, 353 Cedar Street,
Beloeil, Quebec og Errol Linton Falconer,
422 Montee des Trente, Mont-St-Hilaire,
Quebec, Canada.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Oppslemmet sprengstoff.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vandige oppslemmede sprengstoffer som i alt vesentlig omfatter et anorganisk oksygen-leverende salt, et vandig oppløsningsmiddel eller bæremiddel for nevnte salt, et brensel og et fortykningsmiddel. Særlig vedrører oppfinnelsen midler hvorved fortykningen av slike sprengstoffprodukter kan forbedres i vesentlig grad.

Sprengstoffer som inneholder et oksygen-leverende salt, som f.eks. ammoniumnitrat og et brensel sammen med et flytende oppløsningsmiddel, dispergeringsmiddel eller en bærer som f.eks. vann, er kjent. Disse produkter kalles vanligvis oppslemmede sprengstoffer.

Oppslemmede sprengstoffer av ovennevnte type inneholder

vanligvis som vesentlige bestanddeler alminnelig kjente energi-
økende materialer og brennstoffer som f.eks. findelt lettmetall,
findelt kull o.l. I visse tilfeller er det fordelaktig å tilset-
te selveksploderende stoffer, som partikkelformet TNT, PETN eller
røkfritt krutt for å øke ytterligere sensibiliteten og/eller ener-
gien, og herved sikres detonasjonen og forplantningen. En lang
rekke av slike sprengstoffblandinger er kjent i faget.

Av størst kommersiell interesse er de vann-inneholdende
oppslemmede sprengstoffblandinger, hvor vannet utgjør størstedele-
len av den flytende bærer eller dispergeringsmidlet for de faste
bestanddeler i sprengstoffblandingen. Selv om disse vanninnehol-
dende oppslemmede sprengstoffer er i besittelse av mange fordeler,
som f.eks. at de er billige å fremstille og bruke, og oppviser en
reduisert risiko, så er de dog samtidig i alminnelighet ømfintlige
like overfor utskillelse av de faste og flytende bestanddeler, bå-
de når de er pakket i beholdere og når de anbringes direkte i bo-
rehullet. Disse oppslemmede sprengstoffer er også utsatt for for-
tynning av vann som kan være tilstede i borehullet, og dette vann
kan utlute de vann-oppløselige bestanddeler og kan resultere i en
mulig detoneringssvikt. For å avhjelpe problemene med vannangrep
og vanninntrengning har fabrikantene av vann-inneholdende oppslem-
mede sprengstoffer anvendt et stort område av fortykningsmidler,
som vesentlige bestanddeler i det oppslemmede produkt i det øye-
med å sammenbinde bestanddelene i form av ikke-utskillende geler,
som vil kunne motstå angrep av overskudd av vann og på denne måte
avhjelpe de ovennevnte vanskeligheter.

Mange fortykningsmidler eller geleringsmidler er kjent
som er blitt anvendt med varierende godt resultat, enten alene el-
ler i kombinasjon, i slike vann-inneholdende oppslemmede spreng-
stoffer. Blant disse skal nevnes galaktomannan, polysakkarid,
guargummi, for-gelatinert stivelse, hydroksyetylcellulose, karbok-
symetylcellulose, tamarindfrømel og hydrofile vinylpolymerer, som
f.eks. polyakrylamid. De i størst utstrekning anvendte av disse
fortykningsmidler har vært galaktomannaner, særlig guargummi. Selv
om ikke fornettede galaktomannaner har gjort det mulig å fremstil-
le oppslemmede sprengstoffer med forbedret homogenitet og motstands-
evne like overfor vanninntrengning, så har det ikke vært helt til-
fredsstillende for fremstilling av et oppslemmet sprengstoff av op-
timale fysikalske egenskaper, da det kreves relativt store pro-

sentmengder av fortykningsmidlet for å hindre utskillelse, og de resulterende produkter er i en uheldig grad klebrige eller vedhengende til kontaktoverflater. Vannmotstandsevnen er ~~er~~ heller ikke helt tilfredsstillende. Når det anvendes en forbedret type av fornettede galaktomannan som fortykningsmiddel forbedres vannmotstandsevnen, klebrigheten reduseres og utskillelsen hemmes eller forhindres på en mere hensiktsmessig måte, på samme tid kan det resulterende oppslemmede produkt ofte variere fra et som har en alt for stiv konsistens og kan ikke lett helles i borehuller, og til et produkt som fremdeles er for bløtt og klebrig. På grunn av enten den høye motstandsevne like overfor flytning eller klebrigheten av de oppslemmede produkter fremstillet med fornettede galaktomannaner har man dessuten også ofte møtt vanskeligheter med hensyn til å forhindre materialets vedhengning til innpakkingsveggene og således kan det være vanskelig å fjerne alt sprengstoffet fra innpakkingsmaterialet.

Det har nu vist seg at det kan tilveiebringes et vandig oppslemmet sprengstoff som ikke vil skille seg ut over lange lagringsperioder, som er i høy grad vannmotstandsdyktig, og dog kan det helles eller pumpes med bare liten eller ingen vedhengning til beholderveggene eller til tilføringsrørene.

Det er derfor et primært formål for oppfinnelsen å tilveiebringe et følsomt vandig oppslemmet sprengstoff som kombinerer egenskapene vannmotstandsevne, ikke-klebrighet og ikke-utskillelse med forbedret fluiditet. Andre formål vil fremgå av den følgende beskrivelse.

Det forbedrede sprengstoffprodukt ifølge oppfinnelsen består i alt vesentlig av i det minste et anorganisk oksygenleverende salt, et vandig oppløsningsmiddel eller bæremiddel for nevnte salt, et brensel og et fortykningsmiddel, og fortykningsmidlet består av en kombinasjon av fornettete galaktomannan med psylliummel, og forholdet mellom galaktomannan og psylliummel er fra 1:20 til 5:1, og fortrinnsvis fra 1:10 til 2:1.

Med uttrykket "psylliummel" forstås generelt karbohydratgummiproduktet av psylliumfrøskall, hvilke fortrinnsvis er blitt malt til en pulverformet konsistens. Dessuten kan den gummiaktige substans fåes ved vannekstraksjon av psylliumfrø eller psylliumskall og ekstrakten tørkes og males. Gummisubstansen fra psylliumfrøskall er blitt betegnet som et xylogalaktan, men kjemiske analyser har vist variasjoner med hensyn til den kjemiske

sammensetning, alt etter planteartene, hvorfra frøskallene er tatt. *Plantago ovata* er den mest alminnelige species fra hvilken frøskallene innhøstes i India, men *P. arenaria*, *P. lanceolata* og *P. psyllium* gir lignende gummiarter. Nordamerikanske arter eller species, som f.eks. *P. wrightiana*, *P. inflexa*, *P. rhodosperma*, *P. Helleri*, *P. aristata* og *P. Purshii* gir lignende materiale. Analyse av frøskallene fra forskjellige arter av Plantaginaceae-familien viser tilstedeværelsen av xylose, arabinose og galakturonsyre. Enkelte arter oppviser dessuten tilstedeværelsen av galaktose og rhamnose i mindre mengder. For alle disse anvendes vanligvis det kommersielle generiske navn "psyllium". Generelt kan psyllium videre karakteriseres som et slimaktig materiale når det er i oppløsning.

Det galaktomannan som er egnet for anvendelse i produktet i henhold til oppfinnelsen, er fortrinnsvis guar gummi, men andre gallaktomannaner, som f.eks. johannesbrødgummi, honninggresshoppegummi (honey locust gum), gummigatto, Kentucky-kaffebønneguar, Tara- og Paloverde-gummi osv. kan også med fordel anvendes. Guar gummi av den selv-fornettende type kan anvendes. Når ikke-selv-fornettende guar gummi anvendes, kan det fornettes ved å anvende en av de alminnelig kjente vanlige fornettende midler, som f.eks. natriumdikromat, kaliumdikromat og kaliumpyroantimonat slik som f.eks. beskrevet i det kanadiske patent 729 555, utstedt 8/3 1966. De hurtigvirkende fornettende midler anvendes fortrinnsvis i praksis og dikromatene er særlig nyttige enten alene eller som den første tilsetning i en to-trinnsfornettende prosess med antimon saltoppløsninger.

Det er således nu mulig å fremstille nyttige og energirike vandige oppslemmede sprengstoffprodukter som motstår utskillelse og vanninntrengning, men som dog strømmer lett fra beholdere eller som på en effektiv måte kan pumpes gjennom chargeringslanger, endog av små diametre, i borehullene.

Et foretrukket drivende oppslemmet sprengstoffprodukt i henhold til oppfinnelsen inneholder fra 15 til 83 vektprosent av i det minste ett anorganisk oksygen-leverende salt, fra 12 til 30 vektprosent av et vandig oppløsningsmiddel eller bæremiddel for nevnte salt, fra 5 til 55 vektprosent av et brensel og fra 0,2 til 2,5 vektprosent av fortykningsmidlet. Alle oppslemmede sprengstoffer i henhold til oppfinnelsen er i besittelse av en pseudoplastisk (skjære-mulig) egenskap og de hellbare typer oppviser viskositeter

i de områder som er vist i den nedenstående tabell I målt ved ca. 22°C på et Brookfield-viskosimeter, modell RVF utstyrt med en spindel nr. 6.

Tabell I

Spindel- hastighet	Viskositet
4 o.p.m.	16000-80000 cps., typisk 40000 cps.
10 o.p.m.	10000-45000 cps., typisk 22000 cps.
20 o.p.m.	6500-25000 cps., typisk 15000 cps.

Denne pseudoplastiske natur bidrar i høy grad til å forhindre sedimentering av suspenderte partikler under statiske forhold, men muliggjør dog en lett hellbarhet og høye strømnings-hastigheter med en lav til moderat økning av skjærespenningen.

Det anorganiske oksygen-leverende salt kan hensiktsmessig bestå av et nitrat av ammoniakk, natrium, kalium, barium eller kalsium eller en blanding av to eller flere av disse nitrater.

Det vandige oppløsningsmiddel eller bæremiddel for det oksyderende salt kan om ønskes bare være vann, men foruten vann kan det også inneholde en polar organisk væske, som er et oppløsningsmiddel for det anorganiske oksyderende salt, som et fluðiserende middel. Fortrinnsvis er minst halvparten (etter volum) av oppløsningsmidlet eller bæremidlet vann. Hensiktsmessige polare organiske væsker omfatter formamid, dimetylsulfoksyd og de lavere glykoler og alkoholer, eller blandinger herav. Disse oppløsningsmidler er polare væsker, lett blandbare med vann i alle forhold og er effektive oppløsningsmidler for ammoniumnitrat og andre anorganiske salter.

Brenselstoffene som anvendes i produktet ifølge oppfinnelsen kan f.eks. omfatte energirike metaller, som aluminium eller aluminiumlegeringer, metalloider, som silisium, partikkelformede selv-eksplosive brennstoffer, ikke-eksplosive karbonholdige materialer, som findelt kull eller blandinger av disse.

Når aluminium eller en aluminiumlegering eller et annet energirikt metall eller metalloid, som f.eks. silisium, anvendes som brensel, må det være i findelt form og mest hensiktsmessig

varierte fra et fint støv til en form ikke grovere enn at det vil passere gjennom en 6 Tyler mesh sikt. Relativt billig luft-atomisert pulver, opptrevlede folier eller korn fremstillet fra gjen-
vunnet avfall er f.eks. hensiktsmessige typer for aluminium. Når silisium anvendes, brukes et fint pulver.

Nyttige partikkelformede selv-eksploderende stoffer som kan anvendes som brensel i sprengstoffene omfatter f.eks. trinitrotoluen (TNT), pentaerythritol-tetranitrat (PETN), syklotrimetylentrinitramin (RDX), komposisjon B (blanding av TNT og RDX), pentolitt (blanding av PETN og TNT), røkfritt krutt, nitrocellulose, nitrostivelse og blandinger av disse.

Hensiktsmessige karbonholdige brenslere omfatter f.eks. findelt kull eller karbon, vegetabiliske produkter som f.eks. tremel, sukker, malte nøtteskall o.l., hydrokarbonoljer og lignende oljeaktig materiale, urinstoff og blandinger av disse.

Sprengstoffproduktene kan fremstilles ved hjelp av fremgangsmåter som er kjent for fagfolk under anvendelse av enkle blandingsprosesser. Generelt hydratiseres polysakkaridbestanddelene i en blanding av nitratsaltene og vann med en pH-regulering i området 3,1 til 5,5. Det anvendes en blandingsprosess som muliggjør en god hydratisering av guarkomponenten før kryssbindingen har funnet sted i for stor utstrekning, og blandingen utføres hensiktsmessig ved en forhøyet temperatur for å redusere hydratiseringstiden. Mere spesifikke arbeidsmåter er beskrevet i eksemplene. Produktet kan på lignende måte anvendes når et oppslemmet sprengstoffprodukt fremstilles for anvendelse på sprengningsstedet ved hjelp av den nu alminnelig kjente slamblandingsvogn, skjønt det i dette tilfelle vil være nødvendig å tilføre en varm, på forhånd fortykket nitratsaltvæske for å oppnå tilføringshastigheter som er hensiktsmessige i praksis.

Graden av fortykning eller gelering og følgelig viskositeten og fluiditeten av de oppslemmede sprengstoffprodukter i henhold til oppfinnelsen er avhengig av mengden og arten av det anvendte galaktomannan og psyllium og videre avhengig av mengden og typen av det anvendte fornettende middel. Det vil være klart at det er mulig å foreta mange variasjoner som vil tillate fremstillingen av oppslemmede sprengstoffer som har et vidt område med hensyn til egenskaper. Det foretrukke oppslemmede produkt er imidlertid et som er lett hellbart eller pumpbart, men som dog har bibeholdt vannmotstandsevnen og antisegregeringsegenskapene av en tykk eller fet gel. Oppslemmede sprengstoffer med høy

viskositet kan oppnåes ved anvendelse av en større vektprosent av galaktomannan og/eller en større mengde av det fornettende middel. Psylliumkomponenten i fortykningsmidlet fornettes bare lite ved hjelp av vanlige fornettende midler og følgelig funksjonerer psyllium slik at det tilveiebringes en god fluiditet av den gelerte blanding og reduserer klebrigheten.

Psylliums svake eller milde reaksjon like overfor kryssbindende tilsetningsstoffer er vist i eksempel 1.

Eksempel 1

Det ble fremstilt en oppløsning inneholdende 30 vektdeler ammoniumnitrat, 12 vektdeler natriumnitrat og 15 vektdeler vann. Oppløsningen ble regulert til en pH av 4,4 med eddiksyre, og det ble tilsatt 1 vektdel malt psylliumfrøskall. Bestanddelene ble omrørt i 15 minutter og man lot det hele henstå i 20 timer ved 23°C. Det ble fremstilt en annen blanding bortsett fra at det som fornettende middel ble tilsatt 0,2 vektdeler natriumdikromat. Viskositeten av begge blandinger ble målt med Brookfield-RVT-viskosimeter, nr. 6 spindel ved 10 omdr. pr. minutt og ved 22°C. Viskositeten av den ikke-fornettede blanding var 9000 cps., og viskositeten av den fornettede blanding var 13000 cps. Med 5,0 deler teknisk kalsiumnitrat øket viskositeten fra 9000 cps. til 11000 cps. og endog med 0,1 del kaliumpyroantimonat, en relativt høy mengde av en sterk fornetter, oppviste den resulterende blanding fremdeles strømningsegenskaper. Lignende blandinger som inneholdt 0,5 deler av et guargummifortykningsmiddel fornettet med 0,02 deler kaliumpyroantimonat eller med 0,2 deler natriumdikromat resulterte i motsetning hertil i gelatinerte, ubevegelige masser som ikke kunne helles.

Psylliums reduserte reaksjon like overfor fornettende tilsetningsstoffer i forening med en karakteristisk evne til å danne glatte eller jevne, seige elastiske oppløsninger tilveiebringer en effektiv plastiserende virkning når denne egenskap kombineres med de mere drastisk fornettede fortykningsmidler, som f.eks. galaktomannaner. Denne karakteristiske egenskap muliggjør fremstillingen av oppslemmede sprengstoffer med et vidt spillerom så at det kan fremstilles lett-strømmende oppløsninger eller geler med en konsistens som hittil ikke var mulig. Tilstedeværelsen av små mengder av toverdige eller flerverdige metallioner, som utilsiktet kan være tilstede i sprengstoffblandingen, og som kan inn-

virke på viskositeten av det oppslemmede produkt, har videre liten eller ingen virkning på fortykkede oppslemmede sprengstoffer som inneholder psyllium. Polyakrylamid som er blitt beskrevet som et nyttig fortykningsmiddel for sprengstoff-opslemminger i US-patent nr. 3 097 120 utstedet 9. juli 1963 og i US-patent nr. 3 355 336 utstedet 28. november 1967, geleres på en effektiv måte i nærvær av små mengder av disse ioner som anført i nevnte patent. Relativt store mengder av størrelsesorden 2 til 20 vektprosent av et toverdig metallsalt, som kalsiumnitrat, særlig i nærvær av et mere sterkt ionisert salt, som natriumnitrat, tilveiebringer på den annen side en ønsket og regulerbar økning av fortykningen uten noe tegn på dannelselse av en ubevegelig gel. Disse faktorer sammen med den bedre økonomi som man har funnet sammenlignet med psyllium og de hydrofile vinylpolymerer gir oppslemmede sprengstoffprodukter med øket anvendbarhet og øket nytte.

Eksemlene 2-6

Vanninneholdende oppslemmede sprengstoffprodukter ble fremstilt fra bestanddelene som er vist i den nedenstående tabell II. Blandingen ble utført som følger:

Blandingsprosesser

En blanding av nitratsaltene (bortsett fra kalsiumnitrat når dette var tilstede) ble først fremstilt i en med en kappe utstyrt båndblander sammen med psylliumskallmel, fumarsyre og urinstoff. Vann ble derpå tilsatt og dampopphetningen igangsatt. På hverandre følgende tilsetninger ble derpå tilført av 2-etylheksanol, formamid, aluminiumpulver, TNT-pellets og guar/glykol-slam. Avvikende fremgangsmåter ble anvendt alt etter hastigheten av fornetningsreaksjonen og disse ble utført i henhold til følgende retningslinjer:

- (a) Kaliumpyroantimonat ble tilsatt til guar/glykol-slammet og blandingen ble fortsatt i ca. 15 til 20 minutter ved 24 til 27°C.
- (b) Forblandede oppløsninger av antimonosalter og sterke oksyderingsmidler, f.eks. dikromat, hypokloritt, peroksyd, ble betraktet som oppløsninger av antimonat og tilsatt noen få minutter etter guar/glykol-slammet.
- (c) Tilsetninger av hurtige fornetningsmidler, som f.eks. dikromat eller etter hverandre tilsatte dikromat- og antimonaltoppløsninger ble utsatt for å tillate hydratasjonen av quaren i ca. 10 til ca. 20 minutter ved 24 til 29°C med en etter-tilsetnings-

blandingstid av ca. 5 minutter.

De gjenværende bestanddeler, f.eks. kalsiumnitrat og olje, ble tilsatt 3 til 5 minutter før avslutningen av blandingen. Blandingen ble avsluttet når man hadde fått en stabil suspensjon av TNT-pellets. Slutt-pH-området var 3,1 til 5,5, fortrinnsvis 3,8 til 4,8.

Tabell II

Eksempel	2	3	4	5	6
Ammoniumnitrat	27,6	27,63	27,72	25,0	47,0
Natriumnitrat	20,0	21,0	11,0	13,5	11,4
Kaliumnitrat	-	-	-	9,0	-
Kalsiumnitrat	2,5	-	-	0,4	-
Sinknitrat (nedsetter pH)	0,4	-	-	0,4	0,2
Sinkkromat	-	-	-	-	0,12
Psylliumskallmel	0,6	0,9	0,8	0,8	0,6
Fumarsyre (nedsetter pH)	-	0,01	0,02	-	-
Oppløst urinstoff	-	-	-	2,0	-
Formamid	-	1,6	1,6	-	-
Guarmel (av høy viskositetsgrad)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15
Etylenglykol (guardispergeringsmiddel)	0,24	0,30	0,30	0,24	-
Kaliumpyroantimonat	-	0,003	0,003	-	0,03
Natriumdikromat (10% oppløsn.)	0,2	-	-	-	-
Natriumdikromat (4% oppløsn.)	-	-	-	0,1	-
Kaliumantimontartrat (4% oppløsn.)	-	-	-	0,1	-
Ammoniumlignosulfonat	-	0,10	0,10	-	2,0
Triklloretylen (sensibilisator)	-	-	-	-	7,5
TNT-pellets	30,0	30,0	25,0	30,0	-
Aluminiumpulver	-	-	15,0	-	15,0
Vann	18,0	18,3	18,3	18,0	16,0
Lett paraffinolje (skillemiddel)	0,3	-	-	0,3	-
2-etylheksanol (skumhindrer)	3 ml/ 45 kg	3 ml/ 45 kg	3 ml/ 45 kg	3 ml/ 45 kg	
<u>Forsøksresultater etter 1-2 døgn ved ca. 21°C:</u>					
Hastighet, rørdiam. 6,3 cm (m/s uhindret)	4200	4500	4200	3500	3500
Tetthet i g/ml	1,45	1,45	1,45	1,46	1,20
Viskositet i cps ved 22°C (Brookfield, nr. 6 spindel ved 4 o.p.m.)	40000	45000	18000	38000	59000

Alle blandingerne som er vist i tabell II, strømmet lett og jevnt, etterlot lite eller ingen utfelling på beholderveggene og viste ikke noe tegn til utskillelse etter 4 ukers lagring ved 32°C. I eksempel 6 ble de tørre bestanddeler blandet i en ikke-opphetet båndblander (rotasjonshastighet 36 o.p.m.) og triklor-etylen innblandet i ca. 2 minutter. Vann ble derpå tilsatt og innblandet i 10 minutter for å oppnå en tetthet av 1,2 g/ml. Den sistnevnte blandingstid kan varieres for å fremstille produkter med avvikende tettheter.

Eksempel 7

Et produkt lignende det som er beskrevet i eksempel 4, ble fremstilt bortsett fra at aluminiumet ble erstattet med silisumpulver. Det resulterende produkt kunne lett helles ned i en metallboks med en diameter av 15 cm og det detonerte på en effektiv måte.

P a t e n t k r a v

Vandig oppslemmet sprengstoffprodukt som i alt vesentlig består av minst ett anorganisk oksygen-leverende salt, et vandig oppløsningsmiddel eller bæremiddel for nevnte salt, et brensel og et fortykningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t ved at fortykningsmidlet består av en kombinasjon av fornettet galaktomannan med psylliummel i et forhold på 1:20 til 5:1, fortrinnsvis 1:10 til 2:1, basert på vekt.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 84.341