

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 64046 B1



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

7(51) C 06 B 47/14,
C 06 B 31/02
C 06 B 31/24
C 06 B 31/28
C 06 B 31/42
C 06 B 33/04
C 06 B 33/14

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 103547

(22) Заявено на 01.07.99

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 9808498 (32) 03.07.98 (33) FR

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 1 на 31.01.2000

(45) Отпечатано на 28.11.2003

(46) Публикувано в бюлетин № 11
на 28.11.2003

(56) Информационни източници:
EP 0598115; US 4371408

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприетел(и):

NOBEL EXPLOSIFS FRANCE
COURBEVOIE (FR)

(72) Изобретател(и):

Gerard Chaloyard
Vonges (FR)

(74) Представител по индустриална
собственост:

Никола Костадинов Васев, 1463 София,
ул. "Бузлуджа" 64

(86) № и дата на PCT заявка:

(87) № и дата на PCT публикация:

(54) КАПСУЛИРАНИ ЕНЕРГЕТИЧНИ ЕМУЛСИОННИ ЕКСПЛОЗИВИ

(57) Експлозивната емулсия има едновременно отлична сигурност при използване и при производство, както и повишени енергия и мощност на взрива. Тя е специално предназначена за разбиване на твърди скали. Касетъчната експлозивна емулсия за промишлено приложение от типа вода-масло, сенсibiliзирана с дисперсен газ, съдържа следните компоненти в тегл. %: от 60 до 70 амониев нитрат, от 8 до 14 натриев нитрат, от 4 до 7 вода, от 0,5 до 5 въгледородно гориво, от 0,5 до 5 емулгатор и от 12 до 18 алуминий. Сумата от количеството на амониевия и натриевия нитрат е между 70 и 80% и сумата от количеството на амониевия нитрат, натриевия нитрат, водата, въгледородното гориво, емулгатора и алуминия е между 95 и 100%.

10 претенции

BG 64046 B1

(54) КАПСУЛИРАНИ ЕНЕРГЕТИЧНИ ЕМУЛСИОННИ ЕКСПЛОЗИВИ

Област на техниката

Изобретението се отнася до експлозиви с промишлена приложимост, по-специално до капсулирани емулсионни експлозиви, които са особено подходящи за разрушаване на твърди скали в кариери или в строителството.

Предшестващо състояние на техниката

Капсулираните емулсионни експлозиви от типа вода в масло са добре известни от нивото на техниката. Те съдържат обикновено следните компоненти:

- непрекъсната течна фаза под формата на капчици от воден разтвор на неорганични окислителни соли,

- водно-несмесваема прекъсната органична фаза, в която посочените капчици са диспергирани,

- емулгатор, спомагащ образуването на емулсия от водни капчици в непрекъсната органична фаза,

- непрекъсната газова фаза, едностранно диспергирана в емулсията, което позволява повишаване чувствителността към зареждане на емулсията, като всяко газово мехурче играе ролята на "гореща точка".

В сравнение с обичайните динамити, които съдържат от 25% до 45% нитроглицерин, посочените експлозивни емулсии са безопасни за употреба и тяхното производство е значително улеснено. От друга страна те са с доста по-малка мощност и отделят по-малко експлозивна енергия. Специалистите от областта отдавна изследват емулсионните експлозиви от посочения тип, които притежават едновременно безопасността и чувствителността при зареждане на известните експлозиви и мощността на динамитите със скорост на детонация, близка до 6000 m/s, измерена в затворен съд с диаметър 80 mm, и обща енергия, измерена под вода, по-висока от около 1 1000 cal/g.

Известна е възможността да се увеличи плътността на експлозивите, за да се повиши тяхната скорост на детонация. При капсулирани емулсионни експлозиви, сенсibiliзирани чрез дисперсна газова фаза, повишаването на

плътността води до намаляване на обемното съдържание на газовата фаза и до по-ниска чувствителност при зареждане.

Възможно е да се компенсира тази по-нижана чувствителност, като се въвеждат в съставите сенсibiliзирани молекули като хидразин нитрит и органични нитрати, по-специално нитрати на амини, като нитрат на метиламина, или алтернативно също и реакционни катализатори като меден хлорид или високо реактивни оксиданти като хлорати или перхлорати.

Използването на такива стабилизиращи молекули, катализатори и/или реактивни оксиданти води до значителен риск от пиротехнически произшествия. Причината е, че органичните нитрати, хлорати и перхлорати са изключително опасни за манипулиране, хидразин нитратът е нестабилен и металният катализатор може да реагира с амониевия нитрат, неорганичната оксидираща сол, която винаги се използва в практиката в състави самостоятелно или в смес с други оксидиращи соли.

В литературата (1) са описани енергетични емулсионни експлозиви на база амониев нитрат, съдържащ амониев нитрат и/или хидразин нитрат като сенсibiliзатор.

Известни са също емулсионни експлозиви на база амониев нитрат и натриев нитрат, които са сенсibiliзирани с аминонитрат и съдържат CuCl_2 като детонационен катализатор (2).

Известна е също практиката да се въвежда алуминий в експлозивни емулсии, за да се увеличи тяхната енергия. Увеличаването количеството на алуминий е ограничено на практика от факта, че добивът на енергия, който е съотношението между измерената енергия и теоретично изчислената енергия, в този случай силно намалява.

Известно е, че детонационната скорост намалява, когато се повишава съдържанието на алуминий, което се дължи на редуциране на обемното съдържание на газовете в разпадните продукти. Въз основа на тези проучвания изглежда невъзможно за специалистите от областта да се получат емулсии с всички желани свойства и посочени характеристики.

Това предубеждение е преодоляно.

Установено е, че комбинация от амониев нитрат и натриев нитрат, в определени тегловни съотношения, в отсъствие на други неорганични соли, сенсibiliзиращи молекули, както органични нитрати или хидразин нитрат

и метални катализатори, и чрез внимателно подбиране на вида и количеството на останалите компоненти, в частност съдържанието на водата и алуминия, могат да бъдат получени емулсионни експлозиви, които имат чувствителност на заряда и безопасно използване, както при производството на стандартни капсулирани емулсионни експлозиви, като в същото време имат експлоатационните характеристики на стандартните динамити, например детонационна скорост около 6000 m/s, измерена в ограничен диаметър от 80 mm, и обща енергия, измерена под вода, по-висока от 1100 cal/g, която може да превиши 1200 cal/g с добив на енергия по-висок от 80%.

Техническа същност на изобретението

Обект на настоящото изобретение са капсулирани емулсионни експлозиви от типа вода в масло, сензибилизирани с дисперсна газова фаза, съдържащи амониев нитрат, натриев нитрат, вода, въглеродородно гориво, емулгатор и алуминий.

Тези емулсии съгласно изобретението съдържат в тегл. % : амониев нитрат между 60 и 70, натриев нитрат между 8 и 14, вода между 4 и 7, въглеродородно гориво между 1 и 4, емулгатор между 0.5 и 4, алуминий между 12 и 18, като количеството на амониевия нитрат и натриевия нитрат е между 70 и 80, а количеството на амониевия нитрат, натриевия нитрат, водата, въглеродородното гориво, емулгатора и алуминия е между 95 и 100, за предпочитане между 98 и 100, най-добре между 99 и 100.

Емулсионните експлозиви съгласно изобретението са свободни от хлорати и перхлорати, например амониеви или алкални или алкалоземни метали, свободни от сензибилизирани молекули като органични нитрати, например алкиламино нитрати и алканоламинови нитрати, или такива като хидразин нитрати, например хидразин нитрат и метилхидразин нитрат, и свободни реакционни метални катализатори като меден хлорид.

Въглеродородното гориво може да бъде смес от няколко въглеродородни горива, а емулгаторът може да бъде смес от няколко емулгатора.

Въглеродородното гориво може да бъде алифатно, циклоалифатно или ароматно наситено и ненаситено. Могат да бъдат цитирани

например толуен, ксилен, петролев алкохол, керосини, течено гориво, парафини, масла, особено парафинови масла или нафтенени масла, мастни киселини и техни производни, въсъци и техни смеси, например всяка смес от поне две от посочените съединения.

Въглеродородното гориво за предпочитане е избрано от групата на масла, въсъци, парафини и техни смеси.

Емулгаторът може да бъде всеки емулгатор, известен от нивото на техниката за подобряване на физическата стабилност на емулсиите вода-масло чрез понижаване вътрешното напрежение между двете фази на емулсията.

Емулгаторът за предпочитане е избран от групата, съдържаща полимерни емулгатори, които едновременно съдържат хидрофилни и хидрофобни вериги, като производни на полиизобутилена и анхидрида на янтарната киселина, амини, особено тези с 12 до 24 въглеродни атома, естери на мастни киселини, като сорбитан монолеат, сорбитан лаурат, сорбитан палмитат и сорбитан стеарат, алкиларил сулфонати и техни смеси.

Използваният алуминий в контекста на изобретението е фино разпръснат, за предпочитане пулверизиран.

Размерът на частиците му е обикновено между 0.1 и 250 μm , най-добре между 0.5 и 150 μm .

Експлозивните емулсии съгласно изобретението са сензибилизирани с дисперсна газова фаза по метод, който е известен от нивото на техниката.

От процесите, които са най-добре известни за въвеждане на газова фаза в експлозивни емулсии, може да бъде посочено механичното смесване, постепенното отделяне на газ *in situ* чрез химични агенти и въвеждането на поръзен материал, съдържащ затворени алвеоли, например стъклени или пластмасови микробалони, перли от стиролова пяна или газова пепел. Различни методи могат също да бъдат комбинирани за непосредствено използване на химически агенти и микросфери.

Съгласно изобретението за предпочитане е използването на постепенно отделяне на газ *in situ* чрез химически агенти, особено използването на нитрити като натриев нитрит, който при реакция с амониевите йони на амониевия нитрат, води до образуване азот *in situ*. Тази реакция може да бъде ускорена чрез повишаване температурата и/или чрез катализа-

тор като карбамид, тиокарбамид или тиоцианат.

В особено предпочитан вариант експлозивните емулсии съгласно изобретението съдържат между 13 и 17 обемни % дисперсна газова фаза, още по-добре между 14 и 16%.

Съгласно предпочитан вариант на изобретението количеството на амониевия и натриевия нитрат в тегл. % е между 73 и 77 още по-добре между 74 и 76.

Съгласно друг предпочитан вариант количеството на амониевия нитрат е между 61 и 67, още по-добре между 62 и 65.

Съгласно друг предпочитан вариант количеството на водата е между 4.5 и 6.5, още по-добре между 5 и 6.

Съгласно друг предпочитан вариант количеството на алуминия е между 13 и 17, по-добре между 13.5 и 16.5 и още по-добре между 14 и 16.

Съгласно друг предпочитан вариант количеството на емулгатора е между 1.5 и 4, по-добре между 2 и 3.5.

Съгласно друг предпочитан вариант количеството на въгледородното гориво е между 0.7 и 4, по-добре между 0.8 и 3 и още по-добре между 1 и 2.

Плътноста на експлозивните емулсии съгласно изобретението е за предпочитане между 1.26 и 1.40, по-добре между 1.28 и 1.37, скоростта на детонация, измерена в затворен съд с диаметър от 80 mm е между 5500 m/s и 6300 m/s, по-добре между 5750 m/s и 6300 m/s, и реалната обща енергия, определена под вода е между 1100 cal/g и 1400 cal/g, още по-добре между 1200 cal/g и 1400 cal/g.

Експлозивните емулсии съгласно изобретението могат да се получат аналогични с известните вече процеси за получаване на експлозивни емулсии от типа вода-масло, сензибилизирани с дисперсна газова фаза и съдържащи амониев нитрат, натриев нитрат, вода, въгледородно гориво емулгатор и алуминий.

Възможно е например да се получи в първия стадий:

1) водна фаза чрез разтваряне на амониевият нитрат и натриевият нитрат във вода при температура около 100°C и 105°C в резервоар, снабден със загряваща и разбъркваща система.

В случай на отделяне на газове, посоченият реакционен катализатор като карбамид, тиокарбамид или тиоцианат може по избор да бъде прибавен на този стадий към водната фаза.

2) маслена фаза, състояща се от въгледородно гориво и по принцип емулгатор в резервоар, снабден със загряваща и разбъркваща система, чрез смесване на компонентите при температура около 95°C.

Емулгаторът може също да не се въвежда в този стадий във въгледородното гориво.

Емулсията вода в масло след това се получава във втори стадий по прекъснат или непрекъснат начин.

Съгласно периодичния процес след внасянето на необходимите количества водна фаза, маслена фаза и емулгатор, ако той не е внесен в маслената фаза, чрез смесител, емулсията може да се получи, като се използва турбомиксер, като се хомогенизира, например като се използва бъркалка-детелина.

Съгласно непрекъснатия процес двете фази и емулгаторът, ако той не е внесен в маслената фаза, се изпомпват с помощта на дозираща помпа в захранващите тръби на емулгираща машина.

Използваните различни адюванти като алуминий, генераторен химически газ и/или микросфери, след това, се внасят в получената емулсия в третия стадий.

Съгласно периодичния процес, алуминият, микросферите и/или генераторният химически газ за предпочитане се внасят в емулсията чрез смесване в смесител използван за получаване на емулсията, или в смесител с планетна бъркалка.

Съгласно непрекъснатия процес адювантите за предпочитане се внасят непрекъснато, например с помощта на скруббер в миксер-смесител, в който се излива също и емулсията вода в масло, постъпваща от емулгиращата машина.

Получената сензибилизирана експлозивна емулсия след това се касетира по избор след първото охлаждане ръчно или автоматично, в обвивки, например от хартия или пластмасови калъфки, с помощта на инсталация за касетки, известна от нивото на техниката.

Получените касетки след това обикновено се охлаждат например със студена вода или студен въздух в зависимост от природата на обвивката, така че да се стабилизира получената крайна емулсия.

Изобретението, както и предимствата му, се илюстрират, без да се ограничава, от следните примери.

Пример 1 и 2: Емулсионни експлозиви
съгласно изобретението.

Състави на емулсионните експлозиви в
тегл. %:

	Пример 1	Пример 2
Амониев нитрат	63.1%	63.6%
Натриев нитрат	11.7%	11.8%
Вода	5.6%	5.7%
Въглеродородно гориво	1.4%	1.1%
Емулгатор	3.1%	2.7%
Алуминий	15.0%	15.0%
Източник на газ (натриев нитрит) с неговия реакционен катализатор (тиокарбамид)	≤ 0.1%	≤ 0.1%

Пример 1.

а) получаване на водната фаза

74.3 тегл.ч. амониев нитрат, 13.8 тегл.ч. натриев нитрат и 0.4 тегл.ч. тиокарбамид се разтварят при температура около 100°C и 105°C в 6.6 тегл.ч. вода и в съд, снабден със загряваща и разбъркваща система.

б) получаване на маслената фаза

Смес от:

- 3.7 тегл.ч. емулгатор, състоящ се от 40/60 тегловна смес, респективно от сорбитан моноолеат и от полимер, съдържащ полиизобутиленови вериги с хидрофилни крайни групи, свързани чрез янтарния анхидрид,

- 1.6 тегл.ч. въглеродородно гориво, състоящо се от 10/35/20/35 тегловна смес, респективно от нафталиново минерално масло с пламна температура над 100°C, твърд парафин с точка на топене над 50°C, течен парафин с пламна температура над 150°C и микрокристален восък с температура на топене над 50°C, се хомогенизира при 95°C в друг съд, също снабден със загряваща система и система за разбъркване.

в) Получаване на емулсията и прибавяне на адюванти

Водната фаза (а) и маслената фаза (б) след това се внасят в смесител, след което емулсията се приготвя с помощта на турбомиксер, като сместа се хомогенизира едновременно чрез бъркалка-детелина. Температурата в смесителя се поддържа автотермично при температура между 105 и 110°C.

След получаване на хомогенна стабилна емулсия 17.7 тегл.ч. алуминий на прах с размер на частиците от 0-150 μm (среден диа-

метър около 80 μm) се прибавя към смесителя при разбъркване и температурата се поддържа, след което непосредствено преди стадия на приготвяне на капсулата, се добавя 0.09 тегл.ч. натриев нитрит.

г) Зареждане на експлозивната емулсия в касети.

Полученият в стадий (в) емулсионен експлозив, чиято температура се поддържа, след това се капсулова в пластмасови опаковки, които са защипани от двете страни, така че да се получи приблизително цилиндрична капсула с дължина например около 320 mm и диаметър около 80 mm.

Количеството емулсионен експлозив, което се внася във всяка опаковка, зависи по очевиден начин от обема на желаната касета, от плътността на експлозивната емулсия, която се измерва преди зареждането в касетата, както и от прибавянето на натриев нитрит съгласно желаното обемно съдържание на газова фаза (около 15%).

Когато експлозивната емулсия, съдържаща се в опаковката, заема целия предложен обем от касетата, желаното обемно съдържание на газова фаза се достига и химическата реакция за образуване на азот тогава се спира чрез рязко понижаване температурата на емулсията, което се осъществява лесно чрез напръскване на касетата със студена вода.

Пример 2. Процесът се осъществява както в пример 1 със следните разлики:

а) Получаване на водната фаза в тегл.ч:

Използват се 74.9 амониев нитрат (вместо 74.3), 13.9 натриев нитрит (вместо 13.8) и

6.7 вода (вместо 6.6).

б) Получаване на маслена фаза в тегл.ч:

Използват се 3.2 от емулгатора (вместо 3.7) и 1.3 въглеродородно гориво (вместо 1.6).

Физичните и детонационни характеристики на експлозивните емулсии, получени съгласно известните методи от нивото на техниката, са следните:

	Пример 1	Пример 2
Теоретична енергия	1470 cal/g	1480 cal/g
Обща енергия, определена под вода	1203 cal/g	1225 cal/g
Добив на енергия (определена енергия/теоретична енергия)	0.82	0.83
Обемно съдържание газ	14.8%	14.9%
Измерена плътност	1.32	1.32
Чувствителност на заряда (детонатори оловен нитрид)	0.5 g	0.5 g
Детонационна скорост, определена в затворен стоманен съд с диаметър 80 mm	5800 m/s	5900 m/s
Динамична чувствителност (30 kg съпротивление на удар)	> 1200 J	> 1200 J

Патентни претенции

1. Капсулиран емулсионен експлозив от типа на вода-масло, сенсibiliзиран чрез газова дисперсионна фаза, съдържащ амониев нитрат, натриев нитрат, вода, въглеродородно гориво, емулгатор и алуминий, характеризира се с това, че:

- количеството на амониевия нитрат е между 60 и 70% тегл.,

- количеството на натриевия нитрат е между 8 и 14% тегл.;

- количеството на водата е между 4 и 7% тегл.,

- количеството на въглеродородното гориво е между 0.5 и 5% тегл.,

- количеството на емулгатора е между 0.5 и 5% тегл.,

- количеството на алуминия е между 12 и 18% тегл.,

- количеството на амониевия и натриевия нитрат е между 70% и 80% тегл.

- количеството на амониевия и натриевия нитрат е между 70 и 80% тегл.,

- количеството на амониевия нитрат, натриевия нитрат, водата, въглеродородното гориво, емулгатора и алуминия е между 95 и 100% тегл.

2. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че количеството на водата е между 5 и 6% тегл.

3. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че количеството на алуминия е между 13.5 и 16.5%.

4. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1 и 2, характеризира се с това, че количеството на амониевия и натриевия нитрат е между 73 и 77%.

5. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че неговата плътност е между 1.26 и 1.40.

6. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че скоростта на детонация, измерена в затворен съд с диаметър 80 mm, е между 5500 и 6300 m/s.

7. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че неговата реална обща енергия, определена под вода, е между 1100 и 1400 cal/g.

8. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че обемът на диспергираната газова фаза е между 13 и 17%.

9. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризира се с това, че въглеродородното гориво е избрано от групата на масла, восъци, парафини и техни смеси.

10. Емулсионен експлозив съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че емулгаторът е избран от групата, съдържаща амини, естери на мастни киселини, алкиларил сулфонати, полимери, съдържащи едновременно 5

хидрофилни вериги и хидрофобни вериги, както и смеси от изброените вещества.

Литература

1. EP 0 598 115.
2. US 4 371 408.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Л. Цингилева

Редактор: Р. Георгиева

Пор. № 42061

Тираж: 40 ВК