



(51) МПК
C06B 31/28 (2006.01)
C06B 43/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004101651/02, 20.01.2004

(24) Дата начала действия патента: 20.01.2004

(45) Опубликовано: 20.01.2006 Бюл. № 02

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2199514 C2, 27.02.2003. RU 2205167 C2, 27.05.2003. GB 1362352 A, 07.08.1974. SU 728711 A3, 15.04.1980. US 3996078 A, 07.12.1976. US 2602732 A, 08.07.1952. RU 2113423 C1, 20.06.1998. GB 1402469 A, 05.08.1975.

Адрес для переписки:
 152918, Ярославская обл., г. Рыбинск-18, ул.
 Горького, 59, кв.7, В.С.Никитину

(72) Автор(ы):
 Никитин Владимир Степанович (RU),
 Белин Владимир Арнольдович (RU)

(73) Патентообладатель(ли):
 Никитин Владимир Степанович (RU)

(54) СМЕСЕВОЙ ВЗРЫВЧАТЫЙ СОСТАВ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к промышленным взрывчатым веществам и может быть использовано в горной промышленности при разработке месторождений полезных ископаемых. Предложен смесевой взрывчатый состав (вариант 1), содержащий аммиачную селитру и в качестве горючего водный клатрат метана или кратрат горючего природного газа. Смесевой взрывчатый состав (вариант 2) содержит аммиачную селитру и в качестве горючего кратрат горючего природного газа или метана на основе тиомочевины. Смесевой взрывчатый состав (вариант 3) содержит аммиачную селитру и в качестве горючего кратрат горючего природного газа на основе мочевины. Смесевой взрывчатый состав (вариант 4) содержит аммиачную селитру и в качестве горючего кратрат

горючего природного газа или метана на основе гидрохинона. Смесевой взрывчатый состав (вариант 5) содержит аммиачную селитру и в качестве горючего кратрат горючего природного газа или метана на основе минерала меланофлогита. Смесевой взрывчатый состав (вариант 6) содержит аммиачную селитру и в качестве горючего горючий природный газ или метан, капсулированный в микросферах. Смесевой взрывчатый состав (вариант 7) содержит аммиачную селитру, насыщенную горючим природным газом или метаном. Изобретение направлено на замену нефтепродуктов и взрывчатых веществ, используемых в составе промышленных взрывчатых веществ на соединения, содержащие природный газ или метан. 7 н.п. ф-лы, 1 табл.

C 2
0 5 0
2 2 8
2 6 2
2 2 2
R UR U
2 2 6 8 2 5 0
C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU (11) 2 268 250 (13) C2

(51) Int. Cl.
C06B 31/28 (2006.01)
C06B 43/00 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004101651/02, 20.01.2004

(24) Effective date for property rights: 20.01.2004

(45) Date of publication: 20.01.2006 Bull. 02

Mail address:

152918, Jaroslavskaja obl., g. Rybinsk-18,
ul. Gor'kogo, 59, kv.7, V.S.Nikitinu

(72) Inventor(s):

Nikitin Vladimir Stepanovich (RU),
Belin Vladimir Arnol'dovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Nikitin Vladimir Stepanovich (RU)

(54) MIXED BLASTING COMPOSITION (OPTIONS)

(57) Abstract:

FIELD: explosives.

SUBSTANCE: invention relates to industrial blasting compositions for use in field development. Composition of invention (variant 1) contains ammonium nitrate and, as fuel, aqueous metal clathrate or combustible natural gas clathrate. Variant 2 of composition contains ammonium nitrate and thiourea-based combustible natural gas or methane clathrate. Variant 3 contains ammonium nitrate and urea-based combustible natural gas clathrate. Variant 4 contains ammonium nitrate and hydroquinone-based combustible natural gas or methane clathrate.

Variant 5 of composition contains ammonium nitrate and melanophlogite mineral-based combustible natural gas or methane clathrate. Variant 6 of composition contains ammonium nitrate and combustible natural gas or methane encapsulated in microspheres. Variant 7 of composition contains ammonium nitrate saturated with combustible natural gas or methane.

EFFECT: extended resource of industrial blasting compositions by replacement of commonly used petroleum products and explosives with substances containing natural gas or methane.

7 cl, 1 tbl

C 2

0
2
5
0
2
6
8
2
5
0

R U

R U
2 2 6 8 2 5 0 C 2

Изобретение относится к промышленным взрывчатым веществам и может быть использовано в горной промышленности при разработке месторождений полезных ископаемых. По этим признакам классификация изобретения по 6-й редакции МПК соответствует индексам 7 ред С 06 В 25/00 и С 06 В 31/32.

5 Аналоги изобретения - Вещества взрывчатые промышленные. ГОСТ 21988-76. ГРАММОНИТ 79/21. RU 2120929 С1, 27.10.1998. RU 2114095 С1, 27.06.1998. US 3304211 A, 14.02.1967. US 3361603, 02.01.1968. US 2602732, 08.07.1952. DE 2605632, 16.03.1978. RU 2176632 С1, 10.12.2001. RU 94003786 А1, 27.03.1996. RU 2183209 С1, 10.06.2002. US 3321344, 23.05.1967. US 3235423, 15.02.1966. GB 1154430, 11.06.1969.

10 Известно промышленное взрывчатое вещество - граммонит 79/21, представляющее собой механическую смесь гранулированной аммиачной селитры (79%) и тротила (21%), чешуированного или гранулированного.

Граммонит 79/21 изготавливается только в заводских условиях, широко применяется в горнодобывающей промышленности при ведении взрывных работ на карьерах, разрезах и 15 в шахтах в необводненных условиях по породам средней крепости.

Недостатками граммонита 79/21 являются высокая стоимость, обусловленная, с одной стороны, большим содержанием в составе дорогостоящего тротила, с другой, - издержками заводского производства и транспортными расходами по доставке граммонита как взрывоопасного груза потребителю.

20 Известны взрывчатые составы, содержащие в своем составе нефтепродукты. Однако в связи с истощением запасов нефти стоимость нефтепродуктов и органических соединений на их основе будет расти. Такие горючие вещества постепенно будут вытесняться из производства взрывчатых составов.

Потребность в промышленных ВВ в настоящее время составляет 700 тысяч тонн в год. 25 Она может возрасти при широком освоении территорий, покрытых вечной мерзлотой. По разным оценкам от 2 до 5 млн тонн в год.

Запасов же природного газа хватит на значительно больший период времени. Поэтому уже сейчас необходимо разрабатывать принципиально новые взрывчатые составы на основе природного газа и наиболее распространенной его формы - газогидратных 30 клатратов. В форме таких клатратов по оценкам специалистов находится более 70 процентов запасов природного газа. Большие залежи кратратов разведаны в акваториях океанов. Из сухопутных запасов известны мощные залежи кратратов метана на территории Заполярья, Норвегии, Канады и Аляски.

Целью изобретения является замена нефтепродуктов и взрывчатых веществ, 35 используемых в составе промышленных взрывчатых веществ на более дешевые и распространенные соединения, содержащие природный газ или метан в разных формах. Учитывая широкую газификацию территорий Российской Федерации, производство связанных форм метана можно будет организовать в местах использования промышленных взрывчатых веществ - непосредственно на карьерах и таким образом 40 снизить их себестоимость за счет снижения транспортных издержек.

Справочные данные

Газовые гидраты или кратраты - кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и газа. Имя кратраты, от латинского «*clathratus*», что значит «сажать в клетку», было дано Пауэллом в 1948. Гидраты газа 45 относятся к нестехиометрическим, т.е. к соединениям переменного состава (Супрамолекулярная химия: кратратные соединения (ДЯДИН Ю.А., 1998), ХИМИЯ). Газовые гидраты имеют широкое распространение в природе. Область их существования приурочена к морским донным осадкам и к областям многолетнемерзлых пород. Преобладающими природными газовыми гидратами являются гидраты метана.

50 В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (т.е. решетку хозяина), в котором имеются полости. Эти полости могут занимать молекулы газа (молекулы-«гости»). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой M^nH_2O , где M -

молекула газа-гидратообразователя, n - число молекул воды, приходящихся на одну включенную молекулу газа, причем n - переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

Метан, как и большинство природных газов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , N_2 , H_2S , изобутан и т.п.), образует гидраты. Благодаря своей клатратной структуре единичный объем газового гидрата может содержать до 160-180 cm^3 чистого газа. Учитывая это, газовые гидраты в настоящее время рассматриваются как один из перспективных источников энергии.

Клатраты далеко не столь стабильны, как кристаллогидраты, сложенные из воды и полярных молекул. Они возникают только при низких (ближе к 0°C) температурах и высоких давлениях, когда из-за давления в воду внедряется много молекул неполярного газа. В клатратах молекулы H_2O насыщают все свои водородные связи, как во льду, но этот лед имеет другую, чем обычный лед, геометрию. При этом создается как бы кристалл, где квазилед обволакивает и держит в своих ячейках регулярно расположенные молекулы газа.

Известны клатраты, образованные между молекулами газов или предельных углеводородов, с одной стороны, и молекулами мочевины, тиомочевины и гидрохинона.

Можно обратить внимание на то, что такие соединения изоструктурны и состоят из существенно различных подсистем: относительно жесткой каркасной подсистемы из связанных водородными связями молекул вещества каркаса, например молекул гидрохинона (они были названы им молекулами-хозяевами) с полостями молекулярного размера, в которых и располагаются упомянутые выше молекулы гостей. Последние в идеале могут быть координационно насыщенными и не связаны с каркасом никакими силами, кроме слабых ван-дер-ваальсовых. Однако благоприятное пространственное соответствие (комplementarity) гостевой и хозяйской подсистем приводит к тому, что кратратное соединение становится термодинамически более устойчивым, чем смесь из компонентов гостя и хозяина при тех же условиях.

Решетчатые кратраты - кратраты, в которых хозяйский каркас построен из молекул, связанных друг с другом относительно слабой специфической связью (чаще других водородной). Молекула гостя в полостях такого каркаса окружена несколькими молекулами хозяина (например, шестью в гидрохиноновых и 20-34 в водных кратратах). При растворении или плавлении кратратное соединение этого типа разлагается. Термическая стойкость кратрата может быть на несколько десятков градусов (но не более) выше температуры плавления компонента-хозяина и для решетчатых кратратов верхний предел устойчивости порядка 200-250 градусов С.

Известны макромолекулярные кратраты, каркас которых построен полностью на ковалентных связях, в нем невозможно выделить молекулу хозяина и он как бы в целом представляет макромолекулу.

Примером могут служить кратрасилы, в каркасах которых формульной единицей является SiO_2 . Так, минерал меланофлогит имеет структуру, полностью аналогичную структуре гидрата метана, в которой на месте атомов кислорода воды расположены атомы кремния SiO_2 , а вместо водородных (H-) связей - связи Si-O-Si. Гостями в кратрасилах могут быть те же молекулы, что и в гидратах, так как полости близки по размерам, но вполне понятно, что в термических свойствах наблюдаются колоссальные различия. Так, при нагревании додекасила 3С (аналога гидратов КС-II) молекулы-гости (диметил-, trimetilamin) не удаляются из кратрата при нагревании его до 950 градусов С и экспозиции при этой температуре в течение 3 ч. Более того, с молекулами гостей не происходит никаких превращений при такой обработке, что, конечно, было бы невозможным при соприкосновении молекул-гостей друг с другом (Супрамолекулярная химия кратратные соединения - ДЯДИН Ю.А.htm (с поправками автора заявки)).

В мономолекулярных кратратах вещество хозяин состоит из достаточно крупных молекул, каждая из которых имеет одну или более полостей, в которых могут располагаться молекулы-гости. Особенностью мономолекулярных кратратов является то,

что они в отличие от рассмотренных выше клатратов могут существовать и в жидкой фазе.

Известны клатраты мочевины. В элементарной ячейке b -мочевины содержится шесть молекул и приходящаяся на них длина канала составляет 11,00 Б . Отсюда легко рассчитать состав клатрата: число молекул мочевины, приходящихся на молекулу гостя,

- 5 очевидно равно $m=6L$: 11,00, где L - длина молекулы гостя в Б . Диаметр гексагонального канала ($\approx 5,5 \text{ Б}$) практически одинаков по всей длине. Наиболее подходящими гостями являются углеводороды, спирты, амины и другие вещества, молекулы которых имеют нормальное строение. С ростом длины гостевой молекулы растет термическая устойчивость клатратов, например, клатрат с н-гексаном разлагается при 38 градусах С ,
- 10 с н-гексадеканом - при 106 градусах С , с полиэтиленом - при 148 градусах С (на 15 градусов выше плавления мочевины).

Канальные соединения тиомочевины похожи на соединения мочевины, но канал имеет зоны расширения ($\approx 7 \text{ Б}$) и сужения ($\approx 6,2 \text{ Б}$). Клатраты образуются с CH_4 , цикло- C_6H_{12} , изопарафинами.

- 15 Известны различные типы микрокапсул и микросфер, в том числе и такие, которые содержат газ, преимущественно воздух. Например, специальные микросфераe используются во взрывчатых составах для повышения стабильности их детонационных и эксплуатационных характеристик. Однако микросфераe, содержащие горючий газ и предназначенные для использования в качестве горючего, не известны.

20 Прототип

Наиболее близок к заявляемому составу смесевой взрывчатый состав по патенту РФ №2199514, включающий гранулированную аммиачную селитру и гранулированный тротил, отличающийся тем, что он дополнительно содержит минеральное масло или дизельное топливо при следующем соотношении компонентов, мас.%: Аммиачная селитра - 87,

- 25 Тротил - 10, Минеральное масло - 3.

Недостатком прототипа является использование тротила и нефтепродуктов.

- Целью изобретения является замена нефтепродуктов и взрывчатых веществ, используемых в составе промышленных взрывчатых веществ, на более дешевые и распространенные соединения и вещества, содержащие природный газ или метан в разных формах.

Предлагаемый взрывчатый состав «метанит» содержит аммиачную селитру и другие вещества.

- Техническим результатом изобретения является замена нефтепродуктов и взрывчатых веществ, используемых в составе промышленных взрывчатых веществ на более дешевые и распространенные соединения и вещества, содержащие природный газ или метан в разных формах.

Предлагаемый взрывчатый состав содержит аммиачную селитру и горючее.

- По п.1 формулы он отличается от известных тем, что в качестве горючего он содержит водный клатрат метана или кратрат горючего природного газа в количестве от 50 массовых процентов и менее.

По п.2 формулы он отличается от известных тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа или метана на основе тиомочевины в количестве от 50 массовых процентов и менее.

- По п.3 формулы он отличается от известных тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа на основе мочевины в количестве от 50 массовых процентов и менее.

По п.4 формулы он отличается от известных тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа или метана на основе гидрохинона в количестве от 50 массовых процентов и менее.

- По п.5 формулы он отличается от известных тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа или метана на основе минерала меланофлогита в количестве от 50 массовых процентов и менее.

По п.6 формулы он отличается от известных тем, что в качестве горючего он содержит

горючий природный газ или метан, капсулированный в микросферах, в количестве от 50 массовых процентов и менее.

По п.7 формулы он отличается от известных тем, что аммиачная селитра насыщена горючим природным газом или метаном в количестве от 50 массовых процентов и менее.

5 Предлагаемый взрывчатый состав изготавляется различными способами. Одним из таких способов является механическое смешивание его компонентов - аммиачной селитры, веществ, содержащих метан в разных его формах, и других технологических добавок.

Несколько рецептур заявляемого взрывчатого состава приведено в таблице 1. Расчеты производились исходя из условия обеспечения 5% горючего вещества и 95% аммиачной 10 селитры в каждом составе, кроме состава №8. В составе №8 всего 2.8% горючего (метана) в селитре. За счет насыщения селитры метаном значительно повышается ее чувствительность к детонации, поэтому состав №8 становится работоспособным с минимальным количеством горючего.

Таблица 1 Ориентировочный расчет взрывчатых составов на основе кратратов метана							
№ пп	Наименование кратрата	Удельный вес кратрата, кг/м ³	Содерж. метана в кратрате, м ³ /м ³	Содерж. метана в кратрате, %	Содерж. горючего в-ва в кратрате, кг/м ³	Содерж. кратрата в составе промВВ, %	Содерж. амм. селитры в составе промВВ, %
1	Газогидратный кратрат №1	1115	160	10,3	115	33	67
2	Газогидратный кратрат №2	1129	180	11,4	129	30	70
3	Кратрат на основе тиомочевины	1630	321	14,1	1467	5	95
4	Кратрат на основе мочевины	1429	180	9,0	1286	5	95
5	Кратрат на основе гидрохинона	1530	240	11,2	1377	5	95
6	Меланофлогит	2429	180	5,3	129	48	52
7	Метан капсулированный в микросферах	1032	240	16,7	929	5	95
8	Аммиачная селитра, насыщенная метаном	1775	70	2,8	50	-	100

30 В виде кратратов в природе содержится много больше природного газа, чем в обычных его залежах, и добыча кратратов дело будущего. Потребность в промышленных взрывчатых веществах ежегодно будет расти в связи с предстоящим освоением районов, покрытых вечной мерзлотой и горных районов планеты. Запасы нефти истощаются, а стоимость нефтепродуктов и взрывчатых веществ, используемых для производства промышленных ВВ, постоянно растет. Предлагаемый взрывчатый состав позволит расширить сырьевую базу промВВ за счет применения в нем природного газа в качестве горючего вещества и будет способствовать снижению стоимости промышленных взрывчатых веществ.

- 40 Формула изобретения
1. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит водный кратрат метана или кратрат горючего природного газа в количестве от 50 мас.% и менее.
 2. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа или метана на основе тиомочевины в количестве от 50 мас.% и менее.
 3. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа на основе мочевины в количестве от 50 мас.% и менее.
 4. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит кратрат горючего природного газа или метана на основе гидрохинона в количестве от 50 мас.% и менее.
 5. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее,

отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит клатрат горючего природного газа или метана на основе минерала меланофлогита в количестве от 50 мас.% и менее.

6. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит горючий природный газ или 5 метан, капсулированный в микросферах, в количестве от 50 мас.% и менее.

7. Смесевой взрывчатый состав, включающий аммиачную селитру, горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит горючий природный газ или метан, которым насыщена аммиачная селитра в количестве от 50 мас.% и менее.

10

15

20

25

30

35

40

45

50