

Цей винахід стосується способу зниження густини продукту з нітрату амонію у вигляді частинок, такого як гранульований нітрат амонію або гранульований ствердінням розпилених крапель нітрат амонію, а також продуктів, утворених згідно з цим способом.

Нітрат амонію у вигляді частинок у формі гранульованого ствердінням розпилених крапель нітрату амонію та особливо пористий гранульований ствердінням розпилених крапель нітрат амонію (PPAN) широко застосовуються, наприклад, у виробництві вибухових композицій. Пористий гранульований ствердінням розпилених крапель нітрат амонію звичайно утворюється шляхом гранулювання ствердінням розпилених крапель водного розчину нітрату амонію з наступним висушуванням гранул. Під час процесу висушування вода, що знаходиться у гранулах, випаровується, надаючи гранулам пористісті, що знижує густину та сприяє абсорбції палива під час приготування вибухових речовин. Процес висушування гранул є дорогим, та сушарка також потребує багато коштів.

За патентом США 5540793 інкапсульовані мікросфери вводили у гранульований ствердінням розпилених крапель продукт для регулювання густини та для надання більшої чутливості гранулам з паливом. Патент також пояснює, що так зроблений пористий гранульований ствердінням розпилених крапель продукт може включати вапняк у достатньо великих кількостях від 30,0% до 0,1%, за масою, відносно маси кінцевого продукту. Деякі автори винаходу за патентом США 5540793 та цього винаходу є тими ж самими, та авторам цього винаходу відомо, що вапняк, про який згадується у патенті США 5540793 мав достатньо великий розмір частинок, від 200мкм до 500мкм, та що його застосовували для десенсибілізації продукту.

Коли вапняк додається у такий спосіб, тоді не відбувається ніякого газотворення під час утворення гранул шляхом гранулювання ствердінням розпилених крапель, здебільшого внаслідок великого розміру частинок вапняку, але також внаслідок таких факторів, як кислотність нітрату амонію та часові характеристики додавання вапняку.

У патенті США 5540793 також пояснюється, що пористість пористого гранульованого ствердінням розпилених крапель продукту, який містить інкапсульовані мікросфери, можна далі підвищити шляхом включення газу у продукт під час процесу гранулювання ствердінням розпилених крапель. Пояснюється, що цей газ можна утворювати *in situ* у продукті шляхом придатної хімічної реакції. Газ може включати діоксид вуглецю, який утворюється шляхом розщеплення придатного карбонату у кислотному середовищі. Патент далі пояснює, що карбонат може містити будь-яку придатну водорозчинну неорганічну сіль вугільної кислоти, наприклад, карбонат калію та/або карбонат натрію, або альтернативно він може включати менш розчинну сіль.

Проте, визначили, що дуже важко регулювати швидкість виділення газу та розмір бульбашок, коли газ утворюється *in situ* таким способом. Коли газотворення буде надмірним для кірки, яка поступово утворюється внаслідок твердіння нітрату амонію на поверхні частинки, кірка буде занадто слабкою, та газ, що утворюється, зруйнує кірку, наслідком чого буде надмірне руйнування частинок. Коли газотворення є занадто малим або занадто повільним, тоді не досягається необхідна густина та підвищена пористість.

Загальною тенденцією вважають те, що чим дрібніші пори (менш ніж 30мкм) у пористому гранульованому ствердінням розпилених крапель нітраті амонію, тим вище буде швидкість детонації, тиск детонації та, як слідство, бризантність вибухової композиції, яка містить такий пористий гранульований ствердінням розпилених крапель нітрат амонію.

Несподівано виявили, що, коли застосовується водонерозчинна сполука (здатна утворювати газ у хімічній реакції), а умови є відповідними, наприклад, коли забезпечено менший, ніж звичайно, розмір частинок сполуки, то можна досягти регульованого виділення газу для одержання зниженої густини та придатного розміру пор при утворенні нітрату амонію у вигляді частинок.

У цьому описі термін "водонерозчинна сполука" застосовується для позначення сполуки, яка має розчинність у воді менш ніж 1г/100г води при кімнатній температурі.

Згідно з цим винаходом спосіб зниження густини продукту з нітрату амонію містить:

- забезпечення газотвірним агентом у формі водонерозчинної твердої і сполуки, здатної утворювати газ шляхом хімічної реакції;
- забезпечення продуктом з нітрату амонію;
- введення водонерозчинного твердого газотвірного агента у нітрат амонію при умовах, що спричиняють газотворення газотвірним агентом у продукті з нітрату амонію; та
- утворення частинок з продукту з нітрату амонію для одержання продукту з нітрату амонію у вигляді частинок зі зниженою густиною.

Густина частинок та об'ємна густина нітрату амонію у вигляді частинок знижується завдяки утворенню закритих порожнин (які також називаються закритими порами) у продукті у вигляді частинок. Деякі пори або порожнини можуть відкриватися ззовні продукту у вигляді частинок. Такі відкриті пори будуть також знижувати густину та будуть мати додаткову перевагу стосовно підвищення пористості продукту у вигляді частинок. (Пористість нітрату амонію у вигляді частинок є важливою для абсорбції нафтового палива при виробництві ANFO (нітрату амонію з нафтовим паливом (вибухова речовина))).

Визначили, що, коли застосовується водонерозчинний твердий газотвірний агент, набагато легше регулювати швидкість виділення та кількість газу, який утворюється під час утворення продукту у вигляді частинок, та гарантувати те, щоб бульбашки газу утворювалися з розміром придатним для утворення пор ; придатного розміру. Пори придатного розміру - це переважно пори з діаметром, менш ніж 150мкм, переважно менш ніж 70мкм, переважно біля 30мкм.

Треба відзначити, що усі фактори, такі як тип газотвірного агента, що додається, кількість газотвірного агента, що додається, розмір частинок газотвірного агента, що додається, рН реакційної суміші газотвірного агента та продукту з нітрату амонію, рН продукту з нітрату амонію, тип та концентрація кислоти, що застосовується для реакції з газотвірним агентом (де газотвірний агент є того типу, що реагує з кислотою з утворенням газу), тип та концентрація основи, що застосовується у нітраті амонію, температура, при якій відбувається реакція газотворення, часові характеристики додавання газотвірного агента, концентрація

нітрату амонію - усі впливають на швидкість газотворення, розмір бульбашок газу, що утворюється, та часові характеристики, коли газ утворюється. Під час застосування ці фактори можна регулювати для того, щоб газ утворювався з придатною швидкістю та мав придатний розмір бульбашок для утворення пор придатного розміру. Отже, фактори, які впливають на швидкість газотворення, розмір бульбашок газу, що утворюється, та часові характеристики можна і регулювати для отримання бажаного ефекту при утворенні газу.

Газотвірний агент може включати водонерозчинну карбонатну сполуку, переважно карбонатну сіль. Переважно вона включає карбонат металу, переважно карбонат лужноземельного металу. Переважно вона включає, принаймні, одну сполуку, обрану з групи, що складається з карбонату кальцію та карбонату магнію. Найбільш переважно вона включає карбонат кальцію.

Газотвірний агент може включати сполуку, здатну утворювати газ, переважно діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ), шляхом хімічної реакції з придатною кислотою. Карбонат кальцію є таким газотвірним агентом. Переважно, кислота - це кислота, що є присутньою у продукті з нітрату амонію.

Середній діаметр частинок водонерозчинного газотвірного агента становить переважно менше ніж 100мкм. Більш переважно він становить менше ніж 40мкм, переважно менше ніж 2мкм, переважно менше ніж 1мкм та переважно менше ніж 0,5мкм. У переважному варіанті здійснення середній діаметр частинок становить біля 0,33мкм. У переважному варіанті здійснення винаходу газотвірний агент включає осаджений карбонат кальцію, який переважно має середній діаметр частинок біля 0,33мкм. Визначили, що умови для утворення газу *in situ* можна регулювати переважно шляхом застосування газотвірного агента з розміром частинок, як вказано вище. Вище описані діапазони діаметра частинок менше 40мкм є особливо (проте не обмежуються ними) придатними для карбонату кальцію.

Газотвірний агент переважно застосовується у формі водної суспензії. Переважно суспензія включає від 1% до 70%, за масою, газотвірного агента відносно загальної маси суспензії, переважно приблизно 30%, за масою, газотвірного агента відносно загальної маси суспензії, особливо у випадку застосування карбонату кальцію.

У переважному варіанті здійснення винаходу, де газотвірний агент включає осаджений карбонат кальцію із середнім діаметром частинок приблизно 0,33мкм, карбонат кальцію додають у продукт з нітрату амонію у концентрації від 0,001% до 2%, за масою, карбонату кальцію відносно маси продукту з нітрату амонію. Переважно карбонат кальцію додається у концентрації від 0,01% до 0,06%, за масою, карбонату кальцію відносно маси нітрату амонію, та переважно у концентрації приблизно 0,03%, за масою, карбонату кальцію відносно маси нітрату амонію.

Продукт з нітрату амонію, який слід отримати у вигляді частинок, може бути розплавом нітрату амонію.

Альтернативно, продукт з нітрату амонію, який слід отримати у вигляді частинок, може бути водним розчином нітрату амонію. Водний розчин нітрату амонію може містити більш ніж 90%, переважно більш ніж 96%, за масою, нітрату амонію відносно загальної маси водного розчину нітрату амонію. З метою запобігання ствердінню розчинів нітрату амонію при таких високих концентраціях та з метою сприяння утворенню частинок, температуру розчину слід підвищувати. Наприклад, у випадку концентрації 97%, за масою, нітрату амонію відносно маси водного розчину нітрату амонію для запобігання ствердінню та для сприяння утворенню частинок необхідно застосовувати температуру біля 158°C. У випадку концентрації 99%, за масою, нітрату амонію відносно маси водного розчину нітрату амонію для запобігання ствердінню та для сприяння утворенню частинок і необхідно застосовувати температуру біля 170°C.

Переважно продукт з нітрату амонію є кислотним, переважно з рН від 2 до 5, переважно біля 4. Це особливо необхідно у випадку, де газотвірний агент є того типу, що утворює газ шляхом реакції з придатною кислотою. Проте, передбачається, що в інших варіантах здійснення винаходу розчин може бути лужним. Наприклад, вважають, що газотвірний агент, такий як  $\text{CaCO}_3$ , буде виділяти  $\text{NH}_3$  з нітрату амонію, особливо з нітрату амонію з високою лужністю. Альтернативно, аміак можна утворити шляхом додавання газотвірного агента, А такого як оксид кальцію, до нітрату амонію.

Газотвірний агент можна вводити у продукт з нітрату амонію до утворення частинок з продукту з нітрату амонію. Альтернативно, його можна вводити під час утворення частинок з нітрату амонію.

З продукту з нітрату амонію можна утворити частинки шляхом гранулювання ствердінням розпилених крапель. Альтернативно, його можна гранулювати, і наприклад, шляхом застосування чашкового гранулятора.

Вважають, що газотвірний агент буде корисним у більш концентрованих розчинах, де є менше води, що випаровується, та, як слідство, спричиняє пористість.

Порожні мікросфери (які також називають мікрокульками) можна також застосовувати у комбінації з газотвірним агентом. Порожні мікросфери можна застосовувати для підвищення ефективності детонації, чутливості та швидкості детонації гранул з паливом. Можна застосовувати будь-який тип порожніх мікросфер, проте переважно застосовуються порожні мікросфери, що не містять складу, який може розкладатися при високих температурах, утворюючи кислоту. Одним з таких складів є полівініліденхлорид (PVDC), який розпадається при високих температурах, утворюючи соляну кислоту. Підвищення кількості кислоти у продукті, з якого слід утворити частинки, підвищить швидкість газотворення у випадках, коли газотвірний агент є того типу, що утворює газ при реакції з кислотою. Крім того, підвищення кількості кислоти, що є присутньою у нітраті амонію, викликає зниження температури розпаду нітрату амонію. При низькому рН температура розпаду нітрату амонію знижується до такого ступеня, що він стає нестійким, що може спричинити дефлаграцію або детонацію.

Порожні мікросфери з низькою густиною, що не містять хлору, які доступні у певних сортах Expancel (що постачаються Akzo Nobel, Швеція), є переважними порожніми мікросферами для застосування у цьому винаході.

Винахід також стосується застосування газотвірного агента у формі водонерозчинної твердої сполуки, здатної утворювати газ шляхом хімічної реакції, де середній діаметр частинок газотвірного агента становить менше ніж 100мкм, під час приготування продукту з нітрату амонію у вигляді частинок для утворення продукту з нітрату амонію у вигляді частинок зі зниженою густиною.

Винахід також стосується продукту з нітрату амонію у вигляді частинок зі зниженою густиною, виготовленого згідно зі способом, по суті способом, описаним вище. Нітрат амонію у вигляді частинок може включати пористий продукт, такий як пористий гранульований ствердінням розпиливаних крапель нітрат амонію (PPAN) або пористий гранульований нітрат амонію.

Винахід також стосується вибухової композиції, яка включає нітрат амонію у вигляді частинок, який по суті є таким, як описано вище. Вибухова композиція може включати ANFO або важкий ANFO.

Далі винахід буде описано за допомогою наступних не обмежувальних прикладів.

Приклад 1.

У звичайній установці для гранулювання ствердінням розпиливаних крапель, де пористий гранульований ствердінням розпиливаних крапель нітрат амонію виробляли з розчину нітрату амонію, протягом трьох годин проводили експеримент шляхом введення газотвірного агента у нітрат амонію, який слід гранулювати ствердінням розпиливаних крапель.

Установка для гранулювання ствердінням розпиливаних крапель є звичайною та внаслідок цього не описується докладно у цьому описі винаходу. Докладніше пристрій, який застосовується, описано у Патенті США 5540793. Серед іншого пристрій містить насадку для гранулювання ствердінням розпиливаних крапель для утворення гранул.

Газотвірний агент у формі осажденного карбонату кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) з діаметром частинок біля 0,33мкм приготували як водну суспензію, що включала 30%, за масою,  $\text{CaCO}_3$  відносно маси водної суспензії. Визначили, що коли у розчині нітрату амонію застосовуються великі частинки  $\text{CaCO}_3$ , тоді рН розчину нітрату амонію слід знизити для отримання доречної швидкості газотворення. Якщо рН нітрату амонію знизити надмірно, надаючи йому меншої стійкості, підвищується розпад нітрату амонію.

Нітрат амонію, який слід гранулювати ствердінням розпиливаних крапель, був водним розчином нітрату амонію, який містив 97%, за масою, нітрату амонію відносно маси розчину нітрату амонію. Розчин застосовували при температурі 158°C. Під час експерименту рН розчину нітрату амонію знизили з нормального рН 5,8 до рН 3,8 для підвищення швидкості газотворення. Відрегулювали рН розчину нітрату амонію шляхом зменшення додавання аміаку після етапу концентрації.

Суспензію карбонату кальцію додавали для того, щоб розчин нітрату амонію містив біля 0,03%, за масою, карбонату кальцію відносно загальної маси розчину нітрату амонію. Карбонат кальцію додавали таким чином, щоб він зберігався у розчині нітрату амонію протягом приблизно 2 секунд перед перетворенням нітрату амонію у краплі, які перетворюються у гранули.

Таблиця 1 демонструє результати дослідів з одержаним пористим гранульованим ствердінням розпиливаних крапель нітратом амонію у порівнянні з пористим гранульованим ствердінням розпиливаних крапель нітратом амонію, що виробляється у схожих умовах, але без додавання  $\text{CaCO}_3$ .

У Таблиці 1 відсотковий вміст  $\text{CaCO}_3$  виражено як відсоткове відношення маси  $\text{CaCO}_3$  до маси розчину пористого гранульованого ствердінням розпиливаних крапель нітрату амонію. Об'єм закритих пор або порожнин підраховали з насипної та дійсної густини частинок. Об'єм пор визначили із застосуванням ртутного вимірника пористості, який визначає об'єм пор як функцію тиску ртуті та, отже, розміру пор. Насипна густина частинок визначається шляхом вимірювання змін об'єму, коли 50 грамів гранул ретельно додають до 50мл дизельного палива у 100-мілілітровому вимірювальному циліндрі. На вимірювальному циліндрі розташовують пробку, циліндр збовтують та його вміст осаджують легкими ударами для того, щоб дизельне паливо проникло у більшість відкритих пор. Належно закриті пори можна потім підрахувати на підставі насипної густини частинок та дійсної густини частинок. Формула є такою: закриті пори =  $(1/\text{насипна густина частинок}) - 1/1,724$  (дійсна густина частинок нітрату амонію при кімнатній температурі становить 1,724г/кубічний сантиметр). Абсорбційна здатність щодо нафтопродукту виражається як відсоткове відношення маси нафтопродукту до маси гранул.

Гранули з паливом утворилися завдяки додаванню дизельного палива у кількості 6%, за масою, дизельного палива відносно маси ANFO.

Таблиця 1

Результати дослідів		
	PPAN з $\text{CaCO}_3$	PPAN без $\text{CaCO}_3$
Кальцій (як $\text{CaCO}_3$ ), %	0,03	0
Сипка об'ємна густина (кг/л)	0,67	0,74
Насипна густина частинок (г/мл)	1,41	1,50
Закриті пори (мл/г)	0,13	0,08
Об'єм пор (20-70мкм, мл/г)	0,057	0,013
Абсорбційна здатність щодо нафтопродукту (%)	10	10
Чутливість гранул з паливом (6%, маса/маси, дизельного палива у ANFO. Стиснення свинцю у мм)	49	1

З Таблиці 1 можна побачити, що наслідком газування  $\text{CO}_2$ , що утворюється in situ з  $\text{CaCO}_3$ , який реагує з азотною кислотою у розчині нітрату амонію, є:

а) значне підвищення об'єму закритих пор та, отже, зниження сипкої об'ємної густини, та

б) більш чутлива гранула з паливом (ANFO), на що вказує тест стиснення свинцю. Підвищення чутливості ймовірно є наслідком підвищення об'єму дрібних (20-70мкм) закритих пор. Ці пори повинні бути закритими або ці отвори повинні бути таким дрібними, щоб дизельне паливо не абсорбувалося.

Приклад 2.

Чашковий гранулятор застосували для утворення гранул нітрату амонію зі зниженою густиною шляхом

введення газотвірного агента у нітрат амонію.

Нітрат амонію, з якого слід утворити частинки, містив 99,5% нітрату амонію та 0,5% води. Нітрат амонію застосовували у формі розплаву при температурі приблизно 170°C, а pH нітрату амонію становив 3,8.

Газотвірний агент знов був у формі осажденного  $\text{CaCO}_3$  з діаметром частинок приблизно 0,33мкм.

Чашковий гранулятор та матеріал затравки (у формі частинок нітрату амонію придатного розміру) застосовували для перетворення розплаву нітрату амонію у гранули. У досліді 1 матеріал затравки вводили у чашковий гранулятор та розпилювали з розплавом нітрату амонію, який перетворився на гранули. У досліді 2 матеріал затравки змішали з  $\text{CaCO}_3$ . Цю суміш вводили у чашковий гранулятор та розпилювали з розплавом нітрату амонію. Гранульований нітрат амонію, що утворився, містив приблизно 0,1% (маса/маси)  $\text{CaCO}_3$ . У досліді 3  $\text{CaCO}_3$  приготували як водну суспензію, що містила 20%, за масою,  $\text{CaCO}_3$  відносно маси водної суспензії.  $\text{CaCO}_3$  впорскували у розплав нітрату амонію, цю суміш потім розпилювали на матеріал затравки у чашковому грануляторі для утворення гранул. Розплав нітрату амонію, розпилений на матеріал затравки, містив приблизно 0,1%, за масою,  $\text{CaCO}_3$  відносно маси усього розплаву нітрату амонію.  $\text{CaCO}_3$  додавали з тим, щоб він зберігався у розплаві нітрату амонію протягом приблизно 2 секунд до розпилення на матеріал затравки.

Таблиця 2 демонструє характеристики гранульованого нітрату амонію, утвореного у різних дослідях. Відсоткове відношення виражено як відношення маси до маси.

Таблиця 2

Результати тестів			
	Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3
Вологість, %	0,17	0,16	0,20
Абсорбційна здатність щодо нафтопродукту, %	7	8	10
Сипка об'ємна густина (кг/л)	0,66	0,62	0,62

З таблиці 2 видно, що внаслідок застосування газотвірного агента отримали продукт з підвищеною абсорбційною здатністю щодо нафтопродукту та зниженою об'ємною густиною.

Використовуючи газотвірний агент, такий як осаджений  $\text{CaCO}_3$ , можна застосовувати для приготування вибухового сорту нітрату амонію більш концентровані розчини нітрату амонію, ніж у звичайному процесі гранулювання ствердінням розпилених крапель. Це дозволяє виробляти пористий нітрат амонію або нітрат амонію зі зниженою густиною при застосуванні чашкового гранулятора, глином'ялки, барабанного гранулятора або інших способів гранулювання.

Треба відзначити, що багато змін у деталях є можливими без відходу від об'єму та суті цього винаходу.