

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191889** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.11.18

(51) Int. Cl. **C06B 21/00** (2006.01)
C06B 31/28 (2006.01)
C06B 31/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.02.03

(54) ГРАНУЛЫ ФАЗОСТАБИЛИЗИРОВАННОГО НИТРАТА АММОНИЯ И РОДСТВЕННЫЕ ПРОДУКТЫ И СПОСОБЫ

(31) 2019900348; 2019904447

(72) Изобретатель:

(32) 2019.02.05; 2019.11.25

Гор Джефф, Грэхэм Брайан (AU)

(33) AU

(74) Представитель:

(86) PCT/AU2020/050069

Медведев В.Н. (RU)

(87) WO 2020/160596 2020.08.13

(71) Заявитель:

**ДИНО НОБЕЛЬ ЭЙЖА ПАСИФИК
ПТИ ЛИМИТЕД (AU)**

(57) Представлена гранула фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN), содержащая нитрат аммония и калиевую соль. Гранула PSAN может относиться к классу взрывчатых веществ и характеризоваться низкой плотностью. Гранула PSAN может содержать средство, увеличивающее пористость, такое как модификатор поверхности раздела фаз или порообразователь. Также представлены способы получения гранулы PSAN и родственных эмульсий.

202191889

A1

A1

202191889

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-570094EA/061

ГРАНУЛЫ ФАЗОСТАБИЛИЗИРОВАННОГО НИТРАТА АММОНИЯ И РОДСТВЕННЫЕ ПРОДУКТЫ И СПОСОБЫ ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ССЫЛКИ НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Настоящая заявка заявляет приоритет предварительной заявки на патент Австралии № 2019900348 под названием “ГРАНУЛЫ ФАЗОСТАБИЛИЗИРОВАННОГО НИТРАТА АММОНИЯ”, поданной 5 февраля 2019 г., и предварительной заявки на патент Австралии № 2019904447 под названием “ГРАНУЛЫ ФАЗОСТАБИЛИЗИРОВАННОГО НИТРАТА АММОНИЯ И РОДСТВЕННЫЕ ПРОДУКТЫ И СПОСОБЫ”, поданной 25 ноября 2019 г., содержание каждой из которых полностью включено в настоящий документ посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0002] Настоящее изобретение относится, в общем, к взрывчатым веществам. Более конкретно, настоящее изобретение относится к грануле фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN), содержащей нитрат аммония и калиевую соль. Гранула PSAN может относиться к классу взрывчатых веществ и характеризоваться низкой плотностью. Настоящее изобретение также относится к способам получения гранулы PSAN и родственных эмульсий.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0003] Варианты осуществления, раскрытые в настоящем описании, станут понятнее из последующего описания и прилагаемой формулы изобретения со ссылками на прилагаемые графические материалы.

[0004] На фиг. 1 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью дифференциального сканирующего калориметра (DSC) иллюстративных образцов, содержащих различные уровни гидроксида калия (KOH), сокристаллизованного с нитратом аммония (AN).

[0005] На фиг. 2 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью DSC образца, содержащего только AN.

[0006] На фиг. 3 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью DSC иллюстративного образца, содержащего AN, 700 ppm GALORYL® AT (ARRMAZ™) (называемого “GAL”) и 3,5% KNO₃.

[0007] На фиг. 4 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью DSC иллюстративного образца, содержащего AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,5 мол. % KOH.

[0008] На фиг. 5 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью DSC иллюстративного образца, содержащего AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,3 мол. % K₂SO₄.

[0009] На фиг. 6 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью термогравиметрического анализатора (TGA) образца, содержащего только AN.

[0010] На фиг. 7 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью TGA иллюстративного образца, содержащего AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,5% KNO₃.

[0011] На фиг. 8 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью TGA иллюстративного образца с AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,5 мол. % KOH.

[0012] На фиг. 9 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью TGA иллюстративного образца, содержащего AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,3 мол. % K₂SO₄.

[0013] На фиг. 10 представлен график, демонстрирующий прочность на раздавливание в зависимости от термических циклов различных образцов без калия.

[0014] На фиг. 11 представлен график, демонстрирующий прочность на раздавливание в зависимости от термических циклов различных иллюстративных образцов, содержащих калий.

[0015] На фиг. 12 изображены результаты испытаний на прочность на раздавливание для нескольких иллюстративных образцов.

[0016] На фиг. 13 представлен график результатов, изображенных на фиг. 12.

[0017] На фиг. 14 представлен график, демонстрирующий результаты анализа с помощью DSC иллюстративных образцов, содержащих различные уровни нитрата калия (KN или KNO₃), сокристаллизованного с нитратом аммония (AN).

[0018] На фиг. 15 представлен график, демонстрирующий TGA образца LDAN.

[0019] На фиг. 16 представлен график, демонстрирующий TGA образца гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе.

[0020] На фиг. 17 представлен график, демонстрирующий DSC образца гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе.

[0021] На фиг. 18 представлен график, демонстрирующий DSC образца LDAN.

[0022] На фиг. 19 представлен график, демонстрирующий прочность на раздавливание в зависимости от термических циклов гранулы LDAN и гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе.

[0023] На фиг. 20А изображена морфология и элементная карта внутренней части гранулы LDAN, проанализированной с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS). На левой панели показаны изображения объединенной морфологии и элементной карты. На верхней правой панели показаны элементы, представляющие собой кислород, азот и углерод, обнаруженные с помощью анализа с получением элементной карты. На нижней правой панели изображена морфология внутренней части гранулы LDAN.

[0024] На фиг. 20В, панели слева направо, изображена элементная карта кислорода, азота и углерода во внутренней части гранулы LDAN.

[0025] На фиг. 21А изображены морфология и элементная карта внутренней части гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе, проанализированной с помощью сканирующего электронного микроскопа с

энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS). На левой панели показаны изображения объединенной морфологии и элементной карты. На верхней правой панели показаны элементы, представляющие собой кислород, азот, углерод и калий, обнаруженные при анализе с получением элементной карты. На нижней правой панели изображена морфология внутренней части гранулы А.

[0026] На фиг. 21В, верхние панели слева направо, изображена элементная карта кислорода, азота и углерода во внутренней части гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе. На нижней панели изображена элементная карта калия во внутренней части гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе.

[0027] На фиг. 22А изображены морфология и элементная карта наружной части гранулы LDAN, проанализированной с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS). На левой панели показаны изображения объединенной морфологии и элементной карты. На верхней правой панели показаны элементы, представляющие собой кислород, азот и углерод, обнаруженные с помощью анализа с получением элементной карты. Нижняя правая панель изображает морфологию наружной части гранулы LDAN.

[0028] На фиг. 22В, панели слева направо, изображена элементная карта кислорода, азота и углерода наружной части гранулы LDAN.

[0029] На фиг. 23А изображены морфология и элементная карта наружной части гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе, проанализированной с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS). На левой панели показаны изображения объединенной морфологии и элементной карты. На верхней правой панели показаны элементы, представляющие собой кислород, азот, углерод и калий, обнаруженные при анализе с получением элементной карты. На нижней правой панели изображена морфология наружной части гранулы А.

[0030] На фиг. 23В, верхние панели слева направо, изображена элементная карта кислорода, азота и углерода наружной части гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе. На нижней панели изображена элементная карта калия наружной части гранулы А согласно варианту осуществления, раскрытому в данном документе.

[0031] На фиг. 24 изображена иллюстративная прочность на раздавливание в зависимости от термоциклирования для иллюстративных гранул с различными концентрациями калия.

[0032] На фиг. 25 изображена иллюстративная прочность на раздавливание в зависимости от термоциклирования для дополнительных иллюстративных гранул с различными концентрациями калия.

[0033] На фиг. 26 изображена иллюстративная прочность на раздавливание в зависимости от термоциклирования для иллюстративных гранул с различными концентрациями иллюстративного модификатора поверхности раздела фаз.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0034] Гранулы фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN), содержащие нитрат аммония и калиевую соль, раскрыты в данном документе вместе с родственными способами. Гранула PSAN может относиться к классу взрывчатых веществ и характеризоваться низкой плотностью. Кроме того, гранула PSAN может содержать средство, увеличивающее пористость, такое как модификатор поверхности раздела фаз или порообразователь.

[0035] Термоциклирование нитрата аммония выше и ниже приблизительно 32°C приводит к изменениям кристаллической фазы. Термоциклирование гранулы AN приводит к расширению и сжатию гранулы AN, причем в каждом случае это связано с изменением кристаллической фазы. Изменения кристаллической фазы AN также происходят при других температурах, как показано в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллические фазы AN

Система	Температура (°C)	Структура	Изменение объема (%)
	>169,6	жидкость	
I	от 169,6 до 125,2	кубическая	-2,1
II	от 125,2 до 84,2	тетрагональная	+1,3
III	от 84,2 до 32,3	α -ромбическая	-3,6
IV	от 32,3 до -16,8	β -ромбическая	+2,9
V	-16,8	тетрагональная	

[0036] Механизм расширения и сжатия гранулы AN может отрицательно влиять на целостность и/или стабильность гранулы AN. Например, расширение и сжатие может приводить к i) снижению прочности гранулы AN; ii) увеличению образования мелкодисперсного AN (например, гранула AN может разрушаться); iii) увеличению хрупкости гранулы AN и/или iv) увеличению проникновения влаги в гранулу AN. Эти характеристики или эффекты могут способствовать слеживанию гранул AN, что может приводить к проблемам с обработкой и транспортированием, потере характеристик свободнотекучности и/или к продукту, не удовлетворяющему техническим условиям. Композиция и способы, представленные в данном документе, могут ограничивать или сдерживать снижение прочности гранулы, уменьшать образование мелкодисперсных частиц, уменьшать хрупкость и/или уменьшать проникновение влаги.

[0037] Любые способы, раскрытые в данном документе, включают одну или несколько стадий или одно или несколько действий для осуществления описанного способа. Стадии и/или действия способа можно менять местами друг с другом. Другими словами, если для надлежащей работы варианта осуществления не требуется конкретный

порядок стадий или действий, порядок и/или применение конкретных стадий и/или действий могут изменяться. Кроме того, подэтапы или только часть способа, описанного в данном документе, могут быть отдельным способом в пределах объема настоящего изобретения. Иными словами, некоторые способы могут включать только часть стадий, описанных в более подробном способе.

[0038] Ссылка во всем данном описании на "один вариант осуществления" или "вариант осуществления" означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные по отношению к этому варианту осуществления, включены в по меньшей мере один вариант осуществления. Таким образом, процитированные фразы или их варианты, цитируемые по всему данному описанию, не обязательно относятся к одному и тому же варианту осуществления.

[0039] Как отражено в нижеследующей формуле изобретения, аспекты настоящего изобретения заключаются в комбинации меньше чем всех признаков любого одного вышеуказанного раскрытого варианта осуществления. Таким образом, формула изобретения, следующая после этого подробного описания, явным образом включена в данном документе в это подробное описание, при этом каждый пункт формулы изобретения сам по себе является отдельным вариантом осуществления. Данное изобретение включает все комбинации независимых пунктов формулы с их зависимыми пунктами формулы.

[0040] Указание в формуле изобретения термина "первый" в отношении признака или элемента не обязательно подразумевает присутствие второго или дополнительного такого признака или элемента. Специалистам в данной области техники будет понятно, что в детали вариантов осуществления, описанных в данном документе, могут вноситься изменения без отступления от основных принципов настоящего изобретения.

[0041] Гранула PSAN, представленная в данном документе, может характеризоваться значительно увеличенным сроком годности по сравнению со стандартной гранулой нитрата аммония с низкой плотностью (LDAN), например, в летние месяцы, когда значения температуры могут часто колебаться выше и ниже 32°C. Следовательно, гранулу PSAN можно отправлять в тропические регионы или использовать в них, и она характеризуется увеличенным сроком годности по сравнению с традиционным LDAN. Гранула PSAN может значительно снижать риски для здоровья, безопасности и/или окружающей среды, связанные со слежавшимися и/или массивными гранулами AN. Гранула PSAN может исключать необходимость в инфраструктуре хранилищ с регулируемой температурой (например, склады для хранения большого количества AN с оборудованием для кондиционирования воздуха). Гранула PSAN может повышать гибкость в планировании доставки AN покупателям. Гранула PSAN может снижать или исключать узкие места изготовления. Кроме того, гранула PSAN может использоваться на множестве рынков (например, в Азиатско-тихоокеанском регионе и Северной Америке).

[0042] Гранула PSAN и способы получения гранулы PSAN раскрыты в данном документе. Будет легко понять, что компоненты вариантов осуществления, которые в основном описаны ниже, могут быть скомпонованы и спроектированы в широком

разнообразии разных конфигураций. Таким образом, нижеследующее более подробное описание различных вариантов осуществления, описанных ниже и описанных на фигурах, не предназначено для ограничения объема настоящего изобретения, а лишь представляет различные варианты осуществления.

[0043] Один аспект настоящего изобретения относится к грануле фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN). Гранула PSAN может содержать нитрат аммония и калиевую соль. В некоторых вариантах осуществления гранула PSAN может содержать от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия из калиевой соли в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония. В различных вариантах осуществления мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония может составлять от 2 мол. % до 5 мол. %, от 2 мол. % до 4 мол. %, от 2,1 мол. % до 4,0 мол. % или приблизительно 3 мол. %. Гранула PSAN может относиться к классу взрывчатых веществ. В некоторых вариантах осуществления гранула PSAN может иметь низкую плотность (гранула с “низкой плотностью” имеет насыпную плотность 0,84 кг/л или меньше).

[0044] “Относящаяся к классу взрывчатых веществ” гранула AN характеризуется минимальной пористостью, составляющей по меньшей мере 5,7 FOR%. Гранула AN, относящаяся к классу взрывчатых веществ, с низкой плотностью (LDAN) обычно изготовлена так, чтобы предусматривать доступную и недоступную пористость, например, путем включения подходящего порообразующего средства в концентрированный раствор нитрата аммония перед гранулированием. Гранула, относящаяся к классу взрывчатых веществ, обычно изготовлена так, чтобы предусматривать доступную и недоступную пористость, которая обеспечивает абсорбцию достаточного количества топливной нефти, так что материал может эффективно детонировать. Для определения, является ли пористость подходящей для изготовления взрывчатых средств, используют способность гранулы абсорбировать дизельное топливо. Функциональное определение пористости можно проводить с применением испытания на удержание топливной нефти, в котором взвешенное количество гранулы AN добавляют во взвешенное количество топливной нефти и перемешивают в течение определенного времени. Избыток топливной нефти удаляют с использованием впитывающей бумажной салфетки, общую массу образованного продукта ANFO записывают и рассчитывают % увеличения массы. Пористость гранулы PSAN, определенная по проценту удержания топливной нефти (FOR%), может составлять от 6 FOR% до 15 FOR%, от 6 FOR% до 12 FOR% или от 5,5 FOR% до 9 FOR%. Часто предпочтительно, чтобы пористость являлась такой, чтобы уровень абсорбции топливной нефти составлял по меньшей мере 5,7 FOR%, так что приемлемый баланс кислорода достигается, когда достаточное количество топливной нефти добавляется в гранулу PSAN с получением ANFO. Расчет общей пористости, включающей недоступную пористость, можно определять в подходящей жидкой среде.

[0045] Следующий способ можно использовать для измерения FOR%, что соответствует пористости гранулированного нитрата аммония. В способе измеряется увеличение массы выбранного образца гранулы после полного погружения в дизельное

топливо (DFO) и удаления избытка DFO с помощью бумажного полотенца. Этот способ может являться проверкой качества, используемой при оценке сырьевого материала для продукта. Сначала образец гранулы AN (с удаленными мелкодисперсными частицами) весом 40 г (+0,05 г) можно взвесить в помеченной и тарированной банке для проб с винтовой крышкой объемом 250 мл. Это записывается как "исходный вес". Затем можно добавлять 6,5 мл DFO и равномерно распределять по образцу. Крышку плотно закручивают и содержимое можно энергично встряхивать в течение 30 секунд. Затем можно помещать банку для проб в бутылочный агитатор и обеспечивать работу устройства в течение 20 минут при 40 об/мин. Через 20 минут можно постучать банкой по столу для удаления гранул, прилипших к крышке. Можно размещать две полосы промокательной бумаги: одну свободно намотать, чтобы установить вдоль сторон банки; вторую полосу плотно намотать и поместить в центр первой полосы промокательной бумаги. Крышку можно вернуть на место, затем банку встряхивают вручную в течение 3 минут. Гранулы будут свободно перекачиваться в банке. Можно помещать банку для проб в бутылочный агитатор и обеспечивать работу устройства в течение 15 минут при 40 об/мин. Гранулы должны равномерно распределиться по длине банки, и для достижения этого можно отрегулировать агитатор. Затем полосы впитывающей бумаги можно аккуратно удалить, следя за тем, чтобы гранулы не удалялись из банки. Гранулы можно переносить во тарированный химический стакан объемом 100 мл и взвешивать с точностью до 0,05 г. Это записывается как "конечный вес". % удержания топливной нефти (FOR) можно рассчитать следующим образом:

$$\text{FOR (\%)} = ((\text{конечный вес} - \text{исходный вес}) / \text{конечный вес}) \times 100$$

[0046] В некоторых вариантах осуществления гранула PSAN может содержать средство, увеличивающее пористость. Средство, увеличивающее пористость, может включать модификатор поверхности раздела фаз и/или порообразователь. Модификатор поверхности раздела фаз может быть выбран из по меньшей мере одного из алкилсульфонатного полимера, соли щелочного металла и нафталинсульфоновой кислоты или аммониевой соли нафталинсульфоновой кислоты, соли щелочного металла и алкилсульфоновой кислоты, соли щелочного металла и полистиролсульфоновой кислоты, гидрата сульфата алюминия, соли щелочного металла и сополимера нафталинсульфоната и формальдегида и их комбинаций.

[0047] В некоторых вариантах осуществления модификатор поверхности раздела фаз может представлять собой алкилсульфонатный полимер, выбранный из по меньшей мере одного из нафталинсульфоната натрия, сополимера нафталина натрия и формальдегида, или и того и другого. В различных вариантах осуществления модификатор поверхности раздела фаз может представлять собой соль щелочного металла, такую как соль натрия или калия, или аммониевую соль нафталинсульфоновой кислоты. Модификатор поверхности раздела фаз также может представлять собой модификатор габитуса кристаллов.

[0048] В некоторых вариантах осуществления концентрация модификатора поверхности раздела фаз может составлять от 400 ppm до 4000 ppm, такая как, например, от 400 ppm до 1000 ppm, от 500 ppm до 900 ppm, от 600 ppm до 800 ppm или приблизительно 700 ppm, или такая как, например, от 2000 ppm до 4000 ppm, от 2500 ppm до 3900 ppm, от 3000 ppm до 3700 ppm или приблизительно 3500 ppm.

[0049] Порообразователь может быть выбран из по меньшей мере одного из мела, линейного алкилбензолсульфоната, сульфоновой кислоты, простого эфира моноалкилфенолов, простого эфира диалкилгидроксиламинов и их комбинаций.

[0050] Калиевая соль может представлять собой любую калиевую соль, например, выбранную из по меньшей мере одного из гидроксида калия, нитрата калия, сульфата калия, гидросульфата калия, карбоната калия и гидрокарбоната калия. В некоторых вариантах осуществления калий может быть выбран из по меньшей мере одного из гидроксида калия, нитрата калия и сульфата калия.

[0051] В некоторых вариантах осуществления гранула PSAN может содержать от 0,5 мол. % до 5 мол. % ионов калия из гидроксида калия в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония (что соответствует весовому проценту (вес. %), составляющему от 0,4 вес. % до 4 вес. % гидроксида калия в пересчете на нитрат аммония). В различных вариантах осуществления мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония может составлять от 2 мол. % до 5 мол. % (от приблизительно 1,5 вес. % до 4 вес. % гидроксида калия), от 2 мол. % до 4 мол. % (от приблизительно 1,5 вес. % до 3 вес. % гидроксида калия), от 2,1 мол. % до 4,0 мол. % (от приблизительно 1,5 вес. % до 3 вес. % гидроксида калия) или приблизительно 3 мол. % (приблизительно 2 вес. % гидроксида калия).

[0052] В некоторых вариантах осуществления гранула PSAN может содержать от 0,5 мол. % до 5 мол. % ионов калия из нитрата калия в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония (от 1 вес. % до 6 вес. % нитрата калия в пересчете на нитрат аммония). В различных вариантах осуществления мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония может составлять от 2 мол. % до 5 мол. % (от приблизительно 3 вес. % до 6 вес. % нитрата калия), от 2 мол. % до 4 мол. % (от приблизительно 3 вес. % до 5 вес. % нитрата калия), от 2,1 мол. % до 4,0 мол. % (от приблизительно 3 вес. % до 5 вес. % нитрата калия) или приблизительно 3 мол. % (приблизительно 4 вес. % нитрата калия).

[0053] В различных вариантах осуществления гранула PSAN может содержать от 0,5 мол. % до 5 мол. % ионов калия из сульфата калия в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония (от 1 вес. % до 10 вес. % сульфата калия в пересчете на нитрат аммония). В различных вариантах осуществления мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония может составлять от 2 мол. % до 5 мол. % (от приблизительно 5 вес. % до 10 вес. % сульфата калия), от 2 мол. % до 4 мол. % (от приблизительно 5 вес. % до 8 вес. % сульфата калия), от 2,1 мол. % до 4,0 мол. % (от приблизительно 5 вес. % до 8 вес. % сульфата калия) или приблизительно 3 мол. % (приблизительно 6 вес. % сульфата калия).

[0054] В некоторых вариантах осуществления насыпная плотность гранул PSAN может составлять менее 0,9 кг/л. Кроме того, в грануле PSAN может отсутствовать или по

сути отсутствовать изменение кристаллической фазы при 32°C. В качестве альтернативы изменение кристаллической фазы при 32°C может быть сдвинуто к температуре выше 50°C. В грануле PSAN может отсутствовать или по сути отсутствовать изменение кристаллической фазы при 84°C. В некоторых вариантах осуществления наличие изменения кристаллической фазы при 32°C и/или изменение кристаллической фазы при 84°C можно определять с помощью термического анализа и/или измерений рентгеновской дифракции. Например, термический анализ может включать анализ с помощью DSC и/или анализ с помощью TGA. “Существенное отсутствие” фазового изменения при 32°C может соответствовать достаточному исключению фазового изменения, при этом гранула PSAN может подвергаться 50-кратному термоциклированию и оставаться в пределах технических условий заказчика, например, технических условий, перечисленных в таблице 2.

[0055] В различных вариантах осуществления при 50-кратном термоциклировании гранулы PSAN гранула PSAN, подвергнутая термоциклированию, может иметь среднюю прочность на раздавливание, составляющую более 0,4 кг, такую как от 0,4 кг до 2,0 кг, от 0,5 кг до 1,5 кг, от 0,6 кг до 1,0 кг или от 0,7 кг до 0,9 кг. Один цикл может включать выдерживание гранулы PSAN при 15°C в течение четырех часов с последующими четырьмя часами при 45°C.

[0056] В некоторых вариантах осуществления при 20-кратном термоциклировании гранулы PSAN (“тестируемая гранула PSAN”) средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, может быть большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию. Один цикл включает выдерживание гранулы PSAN при 15°C в течение четырех часов с последующими четырьмя часами при 45°C. Тестируемая гранула PSAN и контрольная гранула PSAN содержат одинаковые компоненты; однако, в то время как тестируемую гранулу PSAN подвергают термоциклированию, контрольную гранулу PSAN не подвергают термоциклированию.

[0057] Средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, может быть на 5-100% большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию. В некоторых вариантах осуществления средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, может быть на 10-80%, 20-60% или 25-40% большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию. Таким образом, термоциклирование можно использовать для повышения твердости гранул PSAN, относящихся к классу взрывчатых веществ, с низкой плотностью.

[0058] Прочность на раздавливание можно определять следующим способом. Все оборудование, включая перчатки, должно быть сухим, а образцы закрыты в герметичном контейнере во время хранения. Образцы получают путем взвешивания сначала 250 г образца конечного продукта в виде гранул AN и переноса на верхнюю часть набора сит, состоящего из сита 2,36 мм, сита 2,00 мм и поддона для сбора. Образцы и набор сит

помещают на встряхиватель для сит на 10 минут с настройкой амплитуды на значение 60. Мелкодисперсные частицы в поддоне для сбора и частицы слишком большого размера на сите 2,36 мм отбрасывают. Отбирают фракцию образца с сита 2,00 мм для использования в испытании на раздавливание. Для испытания на раздавливание произвольно выбирают 20 отдельных гранул AN с сита 2,00 мм. Устройство для испытания на раздавливание, содержащее динамометр (такой как модель M5-5) и стенд для испытания (такой как механизированный стенд для испытания ESM301L) используют для записи единиц килограмм-силы. Гранулу помещают в центр стенда для испытания. Динамометр обнуляют. Поршень динамометра снижается для раздавливания тестовой гранулы. После того, как динамометр полностью удлиняется, приложенную силу записывают как сопротивление раздавливанию. Этот процесс проводят для каждой из 20 гранул. Сопротивление раздавливанию рассчитывают как среднее сопротивление раздавливанию 20 гранул.

[0059] Срок годности гранулы PSAN, представленной в данном документе, может составлять по меньшей мере шесть месяцев. Например, гранула PSAN может иметь срок годности до шести месяцев или более (например, по меньшей мере два месяца, по меньшей мере четыре месяца или по меньшей мере шесть месяцев) при хранении в жаркий летний период со средней температурой окружающей среды в дневное время, составляющей от 30°C до 50°C, и средней температурой в ночное время, составляющей от 10°C до 30°C. Для сравнения, срок годности традиционной гранулы LDAN без вспомогательных средств для хранения при регулируемой температуре будет намного меньшим.

[0060] Гранула PSAN может иметь кристаллические домены, которые более плотно упакованы и более равномерно распределены, чем кристаллические домены гранулы нитрата аммония, относящейся к классу взрывчатых веществ, не содержащей калий. Без ограничения какой-либо теорией, более плотно упакованные кристаллические домены гранулы PSAN могут способствовать улучшенной твердости гранулы PSAN по сравнению с традиционной гранулой LDAN. Без ограничения какой-либо теорией считается, что комбинация калия и средства, увеличивающего пористость, может способствовать более плотной упаковке и более равномерному распределению кристаллических доменов гранулы PSAN. Таким образом, комбинация калия и средства, увеличивающего пористость, может способствовать неожиданно увеличенной прочности на раздавливание гранул PSAN с сохранением в то же время пористости и низкой плотности гранул. Кристаллические домены можно определять с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS).

[0061] Гранула PSAN может содержать калий, равномерно распределенный по грануле. Если гранула PSAN содержит модификатор поверхности раздела фаз, содержащий алкильную группу (такую как часть полимера), то гранула PSAN может иметь углерод, равномерно распределенный по грануле.

[0062] Другой аспект настоящего изобретения направлен на способы получения гранулы PSAN. Способ может включать образование раствора PSAN, содержащего калиевую соль и нитрат аммония, и кристаллизацию раствора PSAN с получением гранулы

PSAN. Гранула PSAN может относиться к классу взрывчатых веществ и характеризоваться низкой плотностью. Способ может дополнительно включать объединение средства, увеличивающего пористость, с раствором PSAN. Образование раствора PSAN может включать смешивание калиевой соли с азотной кислотой и проведение реакции смеси с аммиаком с получением раствора PSAN, например, в нейтрализаторе. Например, калиевую соль можно смешивать с азотной кислотой непосредственно перед введением смеси в нейтрализатор или калиевую соль можно отдельно вводить в нейтрализатор. В качестве альтернативы калиевую соль можно добавлять после нейтрализатора в виде жидкости или даже в виде твердого вещества, например, либо в бак переплавки, либо напорный бак установки. Это будет требовать изменений большинства установок и, возможно, даже второго нейтрализатора, а также испарителя/испарительного барабана и второго потока продукта. В общем, возможно добавление калиевой соли в различных точках на мокрой части установки для гранулирования (т. е. в точке в процессе перед образованием твердой гранулы).

[0063] Любую комбинацию компонентов и их количеств или концентраций, описанную со ссылкой на гранулу PSAN, как представлено выше, можно также включать в способы получения гранулы PSAN. Кроме того, любую из характеристик или измерений гранулы PSAN, как представлено выше (например, насыпная плотность, средняя прочность на раздавливание и срок годности), можно также применять к грануле PSAN, полученной раскрытыми способами.

[0064] Другой аспект настоящего изобретения относится к способам повышения твердости (например, средней прочности на раздавливание) гранулы PSAN. Способ может включать образование раствора PSAN, содержащего калиевую соль и нитрат аммония, и кристаллизацию раствора PSAN с получением гранулы PSAN.

[0065] В некоторых вариантах осуществления при 20-кратном термоциклировании гранулы PSAN средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, может быть большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию. Один цикл может включать выдерживание гранулы PSAN при 15°C в течение четырех часов с последующими четырьмя часами при 45°C.

[0066] Средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, может быть на 25-100% большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию. В некоторых вариантах осуществления средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, может быть на 35-90%, 45-80% или 55-70% большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию.

[0067] Другой аспект настоящего изобретения относится к эмульсионному взрывчатому веществу, содержащему дисперсную фазу окислителя, содержащую переплав любого варианта осуществления гранулы PSAN, раскрытой в данном документе.

[0068] Другой аспект настоящего изобретения относится к эмульсионному взрывчатому веществу, содержащему по меньшей мере (а) дисперсную фазу окислителя, содержащую нитрат аммония и от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония, и (b) непрерывную фазу топлива.

[0069] Примеры непрерывной фазы топлива включают без ограничения жидкие виды топлива, такие как топливная нефть, дизельное масло, дистиллят, печное топливо, керосин, бензин и нафта; воски, такие как микрокристаллический воск, парафиновый воск и гач; масла, такие как парафиновые масла, бензольные, толуольные и ксилольные масла, битумные материалы, полимерные масла, такие как низкомолекулярные полимеры олефинов, животные масла, такие как рыбий жир, и другие минеральные, углеводородные или жирные масла; и их смеси. Можно использовать любую топливную фазу, известную в данной области техники и совместимую с фазой окислителя и эмульгатором, если имеется.

[0070] Аналогично, другой аспект настоящего изобретения относится к эмульсионной взрывчатой смеси, содержащей эмульсионное взрывчатое вещество, и любым вариантам осуществления гранулы PSAN, раскрытой в данном документе, смешанной с эмульсионным взрывчатым веществом.

[0071] Другой аспект настоящего изобретения относится к способу получения эмульсионного взрывчатого вещества, при этом способ включает: плавление гранулы PSAN в жидкость, причем жидкость содержит нитрат аммония и калиевую соль, где гранула PSAN содержит от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия из калиевой соли в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония. Способ дополнительно может включать образование из жидкости дисперсной фазы окислителя эмульсии. Эмульсия при необходимости может быть сенсibilизирована с получением эмульсионного взрывчатого вещества.

[0072] Любую комбинацию компонентов и их количеств или концентраций, описанную со ссылкой на гранулу PSAN или способы получения гранулы PSAN, как представлено выше, можно также включать в способы повышения твердости гранулы PSAN. Кроме того, любые из характеристик или измерений гранулы PSAN, как представлено выше, также могут быть применимы к грануле PSAN, полученной с помощью способов повышения твердости гранулы PSAN.

ПРИМЕРЫ

[0073] Следующие примеры являются иллюстрацией раскрытых способов и композиций. В свете настоящего изобретения специалисты в данной области поймут, что вариации этих примеров и других примеров раскрытых способов и композиций были возможны без излишнего экспериментирования.

Пример 1. Получение гранул для анализа

[0074] Для получения гранул применяли следующий способ. Отверстия диаметром 2,8 мм высверливали сверху пластины из TEFLON™ толщиной 5 мм до глубины приблизительно 3 мм. В этих отверстиях высверливали отверстия для слива диаметром 0,9 мм. Затем раствор AN добавляли на пластину для заполнения 2,8 мм отверстий. Как только

гранулы охлаждались, их выталкивали из 2,8 мм отверстий в пластине из TEFLON™ через сливные отверстия.

Пример 2. Анализ гранул с помощью DSC

[0075] Как только получали гранулы, изготавливали множество различных составов из AN и ионов калия. Их содержание варьировалось от только AN (без калия) до 5 мол. % гидроксида калия (KOH), сокристаллизованного с нитратом аммония, или до 25 мол. % нитрата калия (KNO_3), сокристаллизованного с нитратом аммония. В частности, получали и тестировали следующие составы гранул KOH: а) только AN, б) AN и 0,7 мол. % KOH, в) AN и 1,4 мол. % KOH, г) AN и 2,15 мол. % KOH, д) AN и 3 мол. % KOH, е) AN и 3,2 мол. % KOH, з) AN и 3,5 мол. % KOH, и) AN и 4 мол. % KOH и j) AN и 5 мол. % KOH. Получали и тестировали следующие составы гранул KNO_3 : а) только AN, б) 1 мол. % KNO_3 , в) 2 мол. % KNO_3 , г) 3 мол. % KNO_3 , д) 3,5 мол. % KNO_3 , е) 4 мол. % KNO_3 , з) 5 мол. % KNO_3 , и) 10 мол. % KNO_3 , j) 15 мол. % KNO_3 , k) 20 мол. % KNO_3 , л) 25 мол. % KNO_3 и м) чистый KNO_3 .

[0076] Эти образцы затем анализировали посредством DSC с использованием NETZSCH™ DSC 214 Polyma. Было продемонстрировано, что при 5 мол. % ионов калия, присутствующих в нитрате аммония, фазовое изменение при 32°C в нитрате аммония исключалось. Кроме того, такие низкие количества, как 3,2 мол. % KOH, сокристаллизованного с нитратом аммония, также демонстрируют исключение фазового изменения при 32°C (см. фиг. 1). Образование смешанных нитратных солей со структурной формой $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{NO}_3$ и исключение фазового изменения при 32°C наблюдали в зависимости от мол. % KNO_3 (см. фиг. 14).

Пример 3. Анализ различных калиевых солей

[0077] Изготавливали гранулы, которые содержали GALORYL® AT (“GAL”), в дополнение к AN и/или калиевой соли. GALORYL® AT добавляли во множество составов на уровне 700 ppm. Основным компонентом GALORYL® AT является нафталинсульфонат натрия (сополимер с формальдегидом). Таким образом, GALORYL® AT является иллюстративным модификатором поверхности раздела фаз. Также тестировали множество типов калиевой соли. Множество калиевых солей тестировали, например, для: а) определения, будут ли работать различные калиевые соли, при приблизительно одинаковом уровне ионов калия, присутствующих в составе, и/или б) создания вариантов для выбора калиевых солей (например, из-за стоимости и/или простоты введения данной калиевой соли в данный производственный процесс).

[0078] Следующие образцы получали для анализа: 1) AN с низкой плотностью (LDAN), 2) только AN, 3) AN и 700 ppm GALORYL® AT, 4) AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,5 мол. % KNO_3 , 5) AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,5 мол. % KOH и 6) AN, 700 ppm GALORYL® AT и 3,3 мол. % K_2SO_4 . В ходе изготовления гранул и анализа различных составов с помощью DSC было показано, что такое низкое содержание, как 3,2 мол. % присутствующих ионов калия исключало фазовое изменение при 32°C.

Пример 4. Термический анализ гранул

[0079] Гранулы с различными составами, полученными выше, затем анализировали с помощью DSC (NETZSCH™ DSC 214 Polyma) и TGA (NETZSCH™ TG 209 F3 TARSUS®). Анализ с помощью DSC подтверждал, что фазовое изменение при 32°C для нитрата аммония исключалось в присутствии как калиевых солей, так и GALORYL® AT. Это сравнивали с анализом содержания только AN, который продемонстрировал наличие изменения кристаллической фазы при 32°C (см. фиг. 2, только AN; фиг. 3, AN, GALORYL® AT (700 ppm) и 3,5% KNO₃; фиг. 4, AN, GALORYL® AT (700 ppm) и 3,5 мол. % KOH; и фиг. 5, AN, GALORYL® AT (700 ppm) и 3,3 мол. % K₂SO₄).

[0080] Анализ с помощью TGA также проводили с различными составами. Температура разложения (начало) для чистого нитрата аммония составляет приблизительно 210-212°C. Для различных составов было показано, что температура разложения не сильно отличалась от продукта на основе стандартного LDAN (см. фиг. 6, только AN; фиг. 7, AN, GALORYL® AT (700 ppm) и 3,5% KNO₃; фиг. 8, AN, GALORYL® AT (700 ppm) и 3,5 мол. % KOH; и фиг. 9, AN, GALORYL® AT (700 ppm) и 3,3 мол. % K₂SO₄).

Пример 5. Термоциклирование и испытание на раздавливание гранул

[0081] Шесть образцов, описанных в примере 3, помещали в печь для циклирования (охлаждаемый инкубатор PANASONIC™ MIR-254). Печь для циклирования была разработана для имитации термоциклирования, которое происходит в условиях эксплуатации. Печь регулировали таким образом, что один цикл включал четырехчасовой период при 15°C с последующим четырехчасовым периодом при 45°C. Образцы подвергали в общей сложности 200-кратному циклированию.

[0082] На протяжении всего процесса циклирования визуально наблюдали состояние и вероятное разложение образцов. Также проводили испытание на раздавливание в различных точках, чтобы показать вероятные изменения твердости образцов на протяжении процесса циклирования (с использованием механизированного стенда для испытания Mark-10 ESM303 и цифрового динамометра Mark-10 M5-20).

[0083] Образцы испытывали на прочность на раздавливание (твердость) на протяжении всего процесса термоциклирования. Испытание на раздавливание проводили в точках, указанных на фиг. 12.

[0084] Как указано на фиг. 12 и фиг. 13, у образцов, содержащих только AN, и образцов, содержащих AN и GALORYL® AT (AN+GALORYL® AT), существенно снижалась прочность на раздавливание при продолжающемся термическом циклировании до такой степени, что их больше нельзя было испытывать на прочность на раздавливание, поскольку образцы превращались в порошок.

[0085] Неожиданно у образцов, содержащих калиевую соль и GALORYL® AT, значительно повышалась прочность на раздавливание (твердость) после 20 термических циклов и оставалась более высокой, чем исходная прочность на раздавливание для значительного количества термических циклов после этой точки (см. фиг. 10 и 11).

[0086] Например, со ссылкой на фиг. 12, составы AN, содержащие калиевые соли и GALORYL® AT, продемонстрировали, что после 200 термических циклов продукт не

разлагался (хотя данные не показаны, продукт также не разлагался после 300 термических циклов). Это значительно увеличенный результат по сравнению со стандартным составом LDAN, который демонстрирует признаки разрушения после 20 термических циклов.

Пример 6. Получение гранулы в установке для анализа

[0087] Следующие примеры изготавливали посредством процесса Kaltenbach Thuring: 1) AN с низкой плотностью (LDAN) и 2) AN, приблизительно 700 ppm GALORYL[®] AT, 3,5 мол. % KNO₃ и GALORYL[®] ATH 626M (иллюстративная гранула PSAN, называемая “гранулой А”). GALORYL[®] ATH 626M содержит алкил-(C16-C18)-нафталинсульфонатную соль натрия в качестве активного материала, которая смешивается с восками и/или минеральными маслами и служит в качестве средства против слеживания, нанесенного в виде покрытия на гранулу А. Для изготовления гранулы А в установке раствор нитрата калия (KNO₃) с концентрацией приблизительно 26,5 вес. %, непрерывно вводили дозами в производственный процесс со скоростью приблизительно 2,5 тонны в час. Уровень вводимого дозами раствора нитрата калия был эквивалентным 3,5 мол. % нитрата калия, присутствующего в конечном продукте в виде гранул. Точка добавления доз (присоединения) для раствора нитрата калия находилась в линии для технологического конденсата, которая расположена непосредственно перед нейтрализатором (а затем направляет поток прямо в него). Раствор KNO₃ вводили дозами при температуре окружающей среды в производственный процесс. GALORYL[®] AT (также называемый “GAL”) добавляли в процесс гранулирования при приблизительно 700 ppm, и гранулы PSAN образовывались в грануляционной башне. Добавление покрытия (GALORYL[®] ATH 626M) также проводили согласно стандартным параметрам изготовления и продукт хранили в транспортировочных контейнерах при приблизительно 20 тоннах гранул А на контейнер. В ходе этого производственного испытания на установке изготовили приблизительно 200 тонн гранул А. Производительность гранул составляла ~20 тонн в час (3 грануляционные головки из 6 были на линии) в течение приблизительно 10 часов. Производительность сохранялась в течение всей длительности испытания. Образцы гранул А регулярно отбирали и анализировали на протяжении всего испытания. Образцы, собранные в ходе производственного испытания, продемонстрировали, что продукт в виде гранул А, полученный в установке, соответствовал торговой спецификации. Установка могла работать в стабильном режиме на протяжении всего испытания гранул А. В ходе производственного испытания контролировали основные параметры гранул, и данные, представленные в таблице 2, показали, что гранулу А изготавливали в соответствии с торговой спецификации на протяжении всего испытания.

Таблица 2. Результаты испытания гранул А - производственное испытание

Время отбора образца	10:30	12:00	14:00	15:00	16:00	17:30	19:20	Технические условия заказчика
Параметр гранулы								
Влажность (%)	0,06	0,06	0,09	0,06	0,06	0,06	0,07	< 0,2%
рН (10%)	4,72	4,73	4,82	4,90	4,90	4,97	4,93	4,5-5,5
Насыпная плотность (кг/л)	0,74	0,72	0,70	0,70	0,71	0,70	0,71	0,70-0,78
Удержание топливной нефти (%)	9,4	9,2	н/о	н/о	8,9	8,6	8,0	>6,0%
Мелкодисперсные частицы (%)	0,09	0,11	0,08	0,08	0,09	0,07	0,06	< 1,0%
Средний размер частиц (мм)	1,75	1,72	1,74	1,74	1,71	1,73	1,68	1,6-2,4
Хрупкость (перед циклированием) (%)	0,08	0,07	н/о	н/о	0,15	0,06	0,18	< 4%
Средняя прочность на раздавливание (кг)	1,1	0,6	0,5	0,6	0,6	0,8	0,6	н/о

Пример 7. Анализ абсорбции топлива и пористости гранулированного AN

[0088] Следующий способ использовали для измерения удержания топливной нефти (т. е. для определения пористости гранулы А). С помощью способа измеряли увеличение массы выбранного образца гранулы после полного погружения в дизельное топливо (DFO) и удаления избытка DFO с помощью бумажного полотенца. Этот способ являлся проверкой качества, используемой при оценке сырьевого материала для продукта. Сначала образец гранулы AN (с удаленными мелкодисперсными частицами) весом 40 г (+0,05 г) взвешивали в помеченной и тарированной банке для проб с винтовой крышкой объемом 250 мл. Это записывали как "исходный вес". Затем добавляли 6,5 мл DFO и равномерно распределяли по образцу. Крышку плотно закручивали и содержимое энергично встряхивали в течение 30 секунд. Банку для проб затем помещали в бутылочный агитатор и обеспечивали работу устройства в течение 20 минут при 40 об/мин. Через 20 минут постукивали банкой по столу для удаления гранул, прилипших к крышке. Размещали две полосы промокательной бумаги: одну свободно наматывали вдоль сторон банки; вторую полосу плотно наматывали и вставляли в центр первой полосы промокательной бумаги. Крышку возвращали на место, затем банку встряхивали вручную в течение 3 минут. Гранулы свободно перекатывались в банке. Банку для проб помещали в бутылочный агитатор и обеспечивали работу устройства в течение 15 минут при 40 об/мин. Гранулы А равномерно распределялись по длине банки, и агитатор регулировали для достижения этого. Полосы впитывающей бумаги затем аккуратно удаляли, следя за тем, чтобы гранулы не удалялись из банки. Гранулы переносили во тарированный химический стакан объемом 100 мл и взвешивали с точностью до 0,05 г. Это записывали как "конечный вес". % удержания топливной нефти (FOR) рассчитывали следующим образом:

$$[0089] \text{FOR (\%)} = ((\text{конечный вес} - \text{исходный вес}) / \text{конечный вес}) \times 100$$

Пример 8. Термический анализ гранул

[0090] Гранулы с различными составами, полученные выше, затем анализировали с помощью DSC (NETZSCH™ DSC 214 Polyma) и TGA (NETZSCH™ TG 209 F3 TARSUS®). Анализ с помощью TGA проводили с различными составами. Термический анализ, который проводили в отношении LDAN и гранулы А, продемонстрировал, что начало термического разложения в присутствии нитрата калия значительно не отличалось по сравнению со стандартным AN, как показано с помощью данных TGA (фиг. 15, LDAN; и фиг. 16, гранула А). Данные DSC показали, что фазовое изменение при 32°C было практически устранено в грануле А, только с очень небольшим пиком для фазового изменения при 32°C, видимым в данных DSC (см. фиг. 17). Также фазовое изменение при 84°C сдвинулось выше до фазового изменения при приблизительно 98°C в данных DSC для гранулы А (фиг. 17) по сравнению с данными DSC для LDAN (фиг. 18). Оба эти явления согласуются с данными, полученными с использованием гранул, полученных в лабораторных условиях.

Пример 9. Термоциклирование и испытание на раздавливание гранул

[0091] Образцы гранул А, описанные в примере 6, помещали в печь для циклирования (охлаждаемый инкубатор PANASONIC™ MIR-254). Печь для циклирования

была разработана для имитации термоциклирования, которое происходит в условиях эксплуатации. Печь регулировали таким образом, что один цикл включал четырехчасовой период при 15°C с последующим четырехчасовым периодом при 45°C. Образцы подвергали в общей сложности 300-кратному циклированию, хотя данные, показанные в таблице 3, представлены для 200 циклов.

[0092] На протяжении всего процесса циклирования визуально наблюдали состояние и вероятное разложение образцов. Также испытание на раздавливание проводили в различных точках, чтобы показать вероятные изменения твердости образцов на протяжении процесса циклирования.

[0093] 20 произвольно выбранных гранул AN определенного размера ($2,00 \text{ мм} \leq \text{гранула} \leq 2,36 \text{ мм}$) испытывали на сопротивление раздавливанию с использованием динамометра модели M5-5. Затем записывали среднее сопротивление раздавливанию. Все оборудование, включая перчатки, было сухим, и образцы были закрыты в герметичном контейнере при хранении. Образцы получали путем взвешивания сначала 250 г образца конечного продукта в виде гранул AN и переноса на верхнюю часть набора сит, состоящего из сита 2,36 мм, сита 2,00 мм и поддона для сбора. Образцы и набор сит помещали на встряхиватель для сит на 10 минут с настройкой амплитуды на значение 60. Мелкодисперсные частицы в поддоне для сбора и частицы слишком большого размера на сите 2,36 мм отбрасывали. Фракцию образца с сита 2,00 мм отбирали для использования в испытании на раздавливание. Для испытания на раздавливание произвольно выбирали 20 отдельных гранул AN с сита 2,00 мм. Устройство для испытания на раздавливание, содержащее динамометр (модель M5-5) и стенд для испытания (механизированный стенд для испытания ESM301L) использовали для записи единиц килограмм-силы. Гранулу помещали в центр стенда для испытания. На динамометре устанавливали ноль, затем нажимали на кнопку со стрелкой вниз на контроллере тестовой станции. Поршень динамометра снижался для раздавливания тестируемой гранулы. После того, как динамометр полностью удлинялся, приложенную силу записывали как сопротивление раздавливанию. Этот процесс проводили в общей сложности для 20 гранул. Сопротивление раздавливанию рассчитывали как среднее сопротивление раздавливанию 20 гранул.

[0094] Образцы испытывали на прочность на раздавливание (твердость) на протяжении всего процесса термоциклирования. Испытание на раздавливание проводили в точках, указанных в таблице 3.

Таблица 3. Данные испытания на раздавливание - стандартный LDAN в сравнении с гранулой А

Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 20 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (20 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 40 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (40 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 50 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (50 циклов)
Стандартная гранула LDAN	0,98	0,174	-82,2	0,05	-94,9	Невозможно раздавить - образец является пылью	
Гранула А	0,68	0,87	27,9	0,94	38,2	0,783	15,1
Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 60 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (60 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 80 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (80 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 100 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (100 циклов)
Стандартная гранула LDAN (пр. MBH)	0,98	Невозможно раздавить - образец является пылью		Невозможно раздавить - образец является пылью		Невозможно раздавить - образец является пылью	
Гранула А	0,68	0,826	21,5	0,722	6,2	0,814	19,7
Образец	Исходная средняя	Средняя прочность на	% изменения относительно	Средняя прочность на	% изменения относительно	Средняя прочность на	% изменения относительно

	прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	раздавливание (кг) 120 циклов	исходной средней прочности на раздавливание (120 циклов)	раздавливание (кг) 140 циклов	исходной средней прочности на раздавливание (140 циклов)	раздавливание (кг) 150 циклов	исходной средней прочности на раздавливание (150 циклов)
Стандартная гранула LDAN	0,98	Невозможно раздавить - образец является пылью		Невозможно раздавить - образец является пылью		Невозможно раздавить - образец является пылью	
Гранула А	0,68	0,810	19,1	0,854	25,6	0,892	31,2
Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 160 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (160 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 180 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (180 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 200 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (200 циклов)
Стандартная гранула LOAN	0,98	Невозможно раздавить - образец является пылью		Невозможно раздавить - образец является пылью		Невозможно раздавить - образец является пылью	
Гранула А	0,68	0,853	25,4	0,886	30,3	0,832	22,4

[0095] Данные испытания на раздавливание, показанные в таблице 3 и на фиг. 19, продемонстрировали, что продукт на основе стандартного LDAN значительно разрушался после 20 термических циклов и продолжал разрушаться при термоциклировании до тех пор, пока его уже невозможно было подвергать раздавливанию. В грануле А прочность на раздавливание при термоциклировании изначально повышалась и сохранялась более высокой, чем исходная прочность на раздавливание в течение по меньшей мере 200 термических циклов. Это соответствует данным, полученным с применением образцов гранул, содержащих калиевую соль и GALORYL® AT, показанным на фиг. 12 и 13.

Пример 10. Морфология и элементная карта гранулы

[0096] Образцы гранулы А и образцы стандартного LDAN анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS). Целью этого являлось сравнение морфологии/микроструктуры гранулы фазостабилизированного AN (фиг. 21А, 21В, 23А и 23В) и гранулы со стандартным LDAN (фиг. 20А, 20В, 22А и 22В). Также элементную карту получали для определения (в частности) распределения ионов калия в фазостабилизированном AN. Гранулы каждого образца разрезали пополам с помощью устройства для резки гранул, чтобы просканировать внутреннюю часть гранулы (фиг. 20А, 20В, 21А и 21В). Все гранулы также сканировали снаружи гранулы (см. фиг. 22А, 22В, 23А и 23В). Морфология гранулы А и стандартного LDAN, одной внутренней половины гранулы, показала, что гранулы А имеют более равномерно распределенные/более плотно упакованные кристаллические домены по сравнению со стандартной гранулой LDAN. Элементная карта показала, что калий равномерно распределяется как на внутренней половине, так и снаружи гранулы. Этот эффект также наблюдали с полученными в лабораторных условиях гранулами.

Пример 11. Получение эмульсий для анализа

[0097] С введением калиевой соли в поток раствора AN (ANSol) в установке для AN эмульсионные продукты также можно получать с использованием калия в растворе окислителя дисперсной фазы. Применение нитрата калия на ожидаемом процентном уровне во всех эмульсионных продуктах проверяли на совместимость. Кроме того, с учетом различий в составе при переплавке гранулы AN в эмульсию по сравнению с изготовлением с применением только ANSol, изготавливали три традиционных состава, каждый в виде чистого ANSol и 100% переплава, и получали их полные характеристики с включением калия в фазу окислителя (от 3,3 до 3,5 масс. % в зависимости от эмульсии). Традиционные эмульсии (содержащие калий) изготавливали партиями по 1 кг. Эти партии эмульсий затем использовали для выполнения сравнения с традиционными эмульсионными составами без калия в окислителе. В каждом случае эмульсии, содержащие калий в окислителе, соответствуют стандартам спецификаций для данной эмульсии.

Каждый эмульсионный состав очищали в течение различного количества времени при 1700 об/мин. для достижения целевой вязкости. Использовали вертикальную мешалку Lightnin и лопастной смеситель Jiffy. При измерении вязкости использовали Brookfield RV,

шпиндель №7, 20 об/мин. Что касается времени, затраченного на очистку до целевой вязкости, результаты, полученные при анализе, проводимом для составов ANSol и переплава с нитратом калия, присутствующим в окислителе, существенно не отличались от результатов для традиционных эмульсионных составов без калия в окислителе.

[0098] Для каждого эмульсионного состава были проведены испытания на изменение сдвига и удержание. Что касается реологии, результаты, полученные при анализе, проводимом для составов ANSol и переплава с нитратом калия, присутствующим в окислителе, существенно не отличались от результатов для традиционных эмульсионных составов без калия в окислителе.

[0099] Образцы каждой эмульсии хранили при комнатной температуре (~25°C) и при 40°C. Контролировали стабильность и вязкость образцов в течение 28 дней. Что касается стабильности эмульсии, результаты, полученные при анализе, проводимом для составов ANSol и переплава с присутствующим нитратом калия, существенно не отличались от результатов для традиционных эмульсионных составов без калия, присутствующего в окислителе.

[00100] Смеси эмульсий (как с нитратом калия в эмульсии, так и без него) подвергали газированию при комнатной температуре с помощью химического газообразователя. Что касается параметров газообразования, результаты, полученные при анализе, проводимом для составов ANSol и переплава с нитратом калия, присутствующим в окислителе, значительно не отличались от результатов для традиционных эмульсионных составов без калия, присутствующего в окислителе.

[00101] Стабильность газированных смесей составов ANSol и переплава испытывали в течение 28 дней. Статическая водостойкость (набухание и проникание) каждой из газированных смесей составов ANSol и переплава испытывали в течение 28 дней. Что касается стабильности газированной смеси, результаты, полученные при анализе, проводимом для составов ANSol и переплава с нитратом калия, присутствующим в окислителе, значительно не отличались от результатов для традиционных эмульсионных составов без калия в окислителе.

Пример 12. Анализ скорости детонации

[00102] Образцы стандартного LDAN и гранулы А подвергали испытаниям на взрыв. Как LDAN, так и гранулу А использовали для получения ANFO при соотношении 94:6. Получение ANFO заключалось в смешивании вручную гранул с дизельным топливом до абсорбции и однородности, и затем их навалом загружали в трубки из PVC. Это проводили в двух повторностях для ANFO с использованием LDAN и ANFO с использованием гранул А. Каждая из данных трубок имела внутренний диаметр 75 мм и длину приблизительно 0,5 м. Вес загрузки для каждой трубки составлял приблизительно 2 кг. Для инициирования взрыва каждой из трубок использовали сильный электродетонатор MS №12 и 400 г пентолитового усилителя Trojan NBU. Для каждого заряда измеряли скорость детонации (VoD). Для измерения скорости детонации использовали регистратор VoD Handitrap II™, оборудованный датчиками на 300Ω. Результаты VoD можно увидеть в таблице 20. Все

взорванные трубки полностью разрушались при каждом взрыве, что указывает на полную детонацию всех продуктов. Тестовое взрывание гранулы А (в виде ANFO) продемонстрировало, что гранула А и стандартный LDAN успешно детонировали при одних и тех же условиях, при этом приемлемая VoD наблюдалась для обоих продуктов.

Таблица 4. Результаты скорости детонации

Продукт	Скорость детонации (м/с)	Неточность (м/с)
Стандартный LDAN ANFO	3100	+30
PSAN ANFO	2900	+26

Пример 13. Испытания в отношении реакционноспособной породы

[00103] Проводили испытания в отношении реакционноспособной породы с использованием изготовленных в установке гранул А для ANFO в ингибированной эмульсионной смеси, содержащей нитрат калия в окислителе, чтобы убедиться, что не было существенной разницы в ингибировании, если калий присутствовал как в грануле, так и в эмульсии. Смеси стандартная эмульсия/ANFO использовали в качестве контролей с такими же образцами реакционноспособной породы. Образцы тестировали при 70°C в течение 28 дней в соответствии с Appendix 3 в AEISG Code of Practice: Elevated Temperature and Reactive Ground. Экзотермы не наблюдали, за исключением внутреннего контроля AN. Результаты для реакционноспособной породы продемонстрировали, что присутствие калия как в матрице эмульсий, так и грануле А не влияет на ингибирующие свойства ингибированной эмульсионной смеси при тестировании с известными реакционноспособными образцами. Не наблюдали существенной разницы в испытаниях в отношении реакционноспособной породы, проводимых с применением ингибированной эмульсии (с калием в матрице эмульсии и грануле А) по сравнению со стандартными ингибированными эмульсионными смесями с гранулами LDAN.

Пример 14. Испытание серии 8 ООН

[00104] Испытание на разрыв серии 2(a) ООН проводили для гранулы А в соответствии с Руководством по испытаниям и критериям ООН. Испытание проводили дважды, и в обоих случаях трубка оставалась неповрежденной, и контрольная пластина не была пробита. Таким образом, гранулу А определяли как нечувствительную к ударному воздействию взрыва при заключении в стальной трубке. Испытание ООН в отношении гранулы А продемонстрировало, что гранула А, полученная в установке, соответствовала критериям испытания на передачу детонации через зазор серии 2(a) ООН.

[00105] В лаборатории изготавливали три традиционных эмульсионных состава, при этом в окислителе присутствовал нитрат калия (от 3,3 до 3,5 масс. %, в зависимости от эмульсии). В отношении эмульсий проводили испытание серии 8 ООН. Проводили испытания серий 8(a), 8(b), 8(c) и 8(d)(ii) ООН. Результаты испытаний продемонстрировали, что каждый из трех продуктов характеризовался достаточной нечувствительностью для

включения в раздел 5.1 и для перевозки в цистернах. Эти три эмульсионных продукта могут быть классифицированы как окисляющее средство UN3375 DG класса 5.1.

Пример 15. Анализ различных уровней калия

[00106] Для определения того, можно ли снижать уровень калия, но при этом обеспечивать значительно улучшенный срок годности по сравнению со стандартным LDAN, изготавливали несколько повторов партий гранул с помощью способа из примера 1. Каждую из этих партий подвергали термоциклированию и испытанию на прочность на раздавливание, проводимому в течение некоторого времени.

[00107] Получали следующие гранулы:

- 1) AN+700 ppm GAL+3,0 мол. % KNO₃,
- 2) AN+700 ppm GAL+2,5 мол. % KNO₃,
- 3) AN+700 ppm GAL+ 2,0 мол. % KNO₃,
- 4) AN+700 ppm GAL+1,5 мол. % KNO₃,
- 5) AN+700 ppm GAL+1,0 мол. % KNO₃,
- 6) AN+700 ppm GAL+0,5 мол. % KNO₃.

[00108] Эти партии гранул подвергали циклированию в течение в общей сложности 200 термических циклов, и результаты показаны в таблице 5 и на фиг. 24.

Таблица 5

Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 20 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (20 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 40 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (40 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 50 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (50 циклов)
AN+GAL+3, 0 мол. % KNO ₃	2,58	3,42	32,6	2,68	3,9	2,650	2,7
AN+GAL+2, 5 мол. % KNO ₃	2,67	3,42	28,1	2,71	1,5	1,550	-41,9
AN+GAL+2, 0 мол. % KNO ₃	2,71	1,97	-27,3	0,24	-91,1	0,26	-90,4
AN+GAL+1, 5 мол. % KNO ₃	3,18	0,335	-89,5	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN+GAL+1, 0 мол. % KNO ₃	3,04	0,181	-94,0	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	

AN+GAL+0, 5 мол. % KNO ₃	2,46	1,000	-59,3	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
Образец	Исходная средняя прочность на раздавливании (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливании (кг) 65 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливании (65 циклов)	Средняя прочность на раздавливании (кг) 80 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливании (80 циклов)	Средняя прочность на раздавливании (кг) 100 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливании (100 циклов)
AN+GAL+3, 0 мол. % KNO ₃	2,58	2,19	-15,1	2,690	4,3	2,470	-4,3
AN+GAL+2, 5 мол. % KNO ₃	2,67	2,76	3,4	2,94	10,1	2,770	3,7
AN+GAL+2, 0 мол. % KNO ₃	2,71	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN+GAL+1, 5 мол. % KNO ₃	3,18	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	

AN+GAL+1, 0 мол. % KNO ₃	3,04	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN+GAL+0, 5 мол. % KNO ₃	2,46	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 120 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (120 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 140 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (140 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 160 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (160 циклов)
AN+GAL+3, 0 мол. % KNO ₃	2,58	2,92	13,2	1,874	-27,4	2,176	-15,7
AN+GAL+2, 5 мол. % KNO ₃	2,67	2,878	7,8	2,404	-10	2,496	-6,5
AN+GAL+2, 0 мол. % KNO ₃	2,71	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	

AN+GAL+1,5 мол. % KNO ₃	3,18	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком
AN+GAL+1,0 мол. % KNO ₃	3,04	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком
AN+GAL+0,5 мол. % KNO ₃	2,46	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком
Образец	Исходная средняя прочность на раздавливании (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливании (кг) 180 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливании (180 циклов)	Средняя прочность на раздавливании (кг) 200 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливании (200 циклов)	
AN+GAL+3,0 мол. % KNO ₃	2,58	2,876	11,5	2,442	-5,3	
AN+GAL+2,5 мол. % KNO ₃	2,67	2,581	-3,3	2,553	-4,4	

AN+GAL+2,0 мол. % KNO ₃	2,71	Невозможно раздавить - образец является порошком	Невозможно раздавить - образец является порошком
AN+GAL+1,5 мол. % KNO ₃	3,18	Невозможно раздавить - образец является порошком	Невозможно раздавить - образец является порошком
AN+GAL+1,0 мол. % KNO ₃	3,04	Невозможно раздавить - образец является порошком	Невозможно раздавить - образец является порошком
AN+GAL+0,5 мол. % KNO ₃	2,46	Невозможно раздавить - образец является порошком	Невозможно раздавить - образец является порошком

[00109] Получали другой набор партий гранул с помощью способа из примера 1. Эти партии также подвергали термоциклированию и анализу на прочность на раздавливание. Эти партии включали:

- 1) AN+700 ppm GAL+2,4 мол. % KNO₃,
- 2) AN+700 ppm GAL+2,3 мол. % KNO₃,
- 3) AN+700 ppm GAL+2,2 мол. % KNO₃,
- 4) AN+700 ppm GAL+2,1 мол. % KNO₃.

[00110] Эти образцы подвергали в общей сложности 120-кратному термоциклированию, и результаты показаны в таблице 6 и на фиг. 25.

Таблица 6

Образец	Исходная средняя прочность на раздавлив ание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 20 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (20 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 40 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (40 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 60 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (60 циклов)
AN+GAL+2,4 мол. % KNO ₃	2,655	3,169	19,4	2,824	6,4	3,521	32,6
AN+GAL+2,3 мол. % KNO ₃	2,541	2,848	12,1	2,111	-16,9	2,175	-14,4
AN+GAL+2,2 мол. % KNO ₃	3,543	3,146	-11,2	2,182	-38,4	1,970	-44,4
AN+GAL+2,1 мол. % KNO ₃	3,856	2,781	-27,9	1,985	-48,5	1,883	-51,2

Образец	Исходная средняя прочность на раздавлив ание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 80 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (80 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 100 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (100 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 120 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (120 циклов)
AN+GAL+2,4 мол. % KNO ₃	2,655	2,533	-4,6	3,111	17,2	2,469	-7,0
AN+GAL+2,3 мол. % KNO ₃	2,541	1,959	-22,9	1,822	-28,3	1,261	-50,4
AN+GAL+2,2 мол. % KNO ₃	3,543	2,273	-35,8	2,890	-18,4	0,514	-85,5
AN+GAL+2,1 мол. % KNO ₃	3,856	1,568	-59,3	1,112	-71,2	0,411	-89,3

[00111] В партиях 2,1 мол. %, 2,2 мол. % и 2,3 мол. % начинали появляться уровни порошка/мелкодисперсных частиц, начиная с 60 термических циклов и далее. В партии 2,4 мол. % не показан какой-либо значительный уровень мелкодисперсных частиц даже при 120 термических циклах.

Пример 16. Анализ альтернативного модификатора поверхности раздела фаз

[00112] Получали партии гранул с помощью способа из примера 1. Вместо GAL в качестве модификатора поверхности раздела фаз использовали сульфат алюминия. Эти партии подвергали термоциклированию и анализу на прочность на раздавливание.

[00113] Эти партии включали:

- 1) Только AN,
- 2) AN+0,07% Al₂SO₄,
- 3) AN+0,07% Al₂SO₄+3,5 мол. % KNO₃,
- 4) AN+0,07% Al₂SO₄+2,5 мол. % KNO₃.

[00114] Эти образцы подвергали в общей сложности 160-кратному термоциклированию, и результаты показаны в таблице 7 и на фиг. 26.

Таблица 7

Образец	Исходная средняя прочность на раздавлив ание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 20 циклов	% изменени я относитель но исходной средней прочности и на раздавлив ание (20 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 40 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (40 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 60 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавливани е (60 циклов)
Только AN	2,93	0,110	-96,2	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN+0,07% Al ₂ SO ₄	3,283	0,421	-87,2	0,631	-80,8	0,559	-83
AN +0,07% Al ₂ SO ₄ +3,5 мол. % KNO ₃	1,870	2,250	20,3	2,719	45,4	2,169	16,0
AN +0,07% Al ₂ SO ₄ +2,5 мол. % KNO ₃	1,041	1,017	-2,3	2,568	146,7	1,289	23,8

Образец	Исходная средняя прочность на раздавлив ание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 80 циклов	% изменени я относитель но исходной средней прочности и на раздавлив ание (80 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 100 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавлив ание (100 циклов)	Средняя прочность на раздавлив ание (кг) 120 циклов	% изменения относитель но исходной средней прочности на раздавливани е (120 циклов)
Только AN	2,93	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	

AN+0,07% Al ₂ SO ₄	3,283	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN +0,07% Al ₂ SO ₄ +3,5 мол. % KNO ₃	1,870	2,846	52,2	2,122	13,5	2,017	7,9
AN +0,07% Al ₂ SO ₄ +2,5 мол. % KNO ₃	1,041	1,080	3,7	1,061	1,9	1,025	-1,5

Образец	Исходная средняя прочность на раздавливан ие (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливан ие (кг) 140 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливани е (140 циклов)	Средняя прочность на раздавливан ие (кг) 160 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливани е (160 циклов)
Только AN	2,93	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN+0,07% Al ₂ SO ₄	3,283	Невозможно раздавить - образец является порошком		Невозможно раздавить - образец является порошком	
AN +0,07% Al ₂ SO ₄ +3,5 мол. % KNO ₃	1,870	2,679	43,3	2,164	15,7
AN +0,07% Al ₂ SO ₄ +2,5 мол. % KNO ₃	1,041	1,002	-3,7	0,830	-20,3

[00115] Данные испытания на раздавливание показали, что гранулы с только AN и AN+0,07% Al₂SO₄ значительно разрушались после 20 термических циклов и продолжали разрушаться при термоциклировании до тех пор, пока их уже невозможно было подвергать раздавливанию. AN+0,07% Al₂SO₄+2,5 мол. % KNO₃ и AN+0,07% Al₂SO₄+3,5 мол. % KNO₃ продемонстрировали значительно улучшенную способность выдерживать воздействие термоциклирования.

[00116] Без дополнительных уточнений считается, что специалист в данной области может использовать вышеуказанное описание для использования настоящего изобретения в его самом полном объеме. Примеры и варианты осуществления, раскрытые в данном

документе, следует рассматривать только как иллюстративные и приводимые в качестве примера, а не ограничивающие объем настоящего изобретения каким-либо образом. Специалистам в данной области, извлекающим пользу из настоящего изобретения, будет очевидно, что могут быть внесены изменения в детали вышеописанных вариантов осуществления без отступления от основных принципов настоящего изобретения в данном документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гранула фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN), содержащая:
нитрат аммония и
калиевую соль, при этом гранула PSAN содержит от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия из калиевой соли в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония;
при этом гранула PSAN относится к классу взрывчатых веществ и имеет насыпную плотность, составляющую менее 0,9 кг/л.
2. Гранула PSAN по п. 1, где мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония составляет от 2 мол. % до 5 мол. %, от 2 мол. % до 4 мол. %, от 2,1 мол. % до 4,0 мол. % или приблизительно 3 мол. %.
3. Гранула PSAN по п. 1 или п. 2, где гранула PSAN характеризуется пористостью, составляющей по меньшей мере приблизительно 5,7%.
4. Гранула PSAN по любому из пп. 1-3, дополнительно содержащая средство, увеличивающее пористость.
5. Гранула PSAN по п. 4, где средство, увеличивающее пористость, содержит модификатор поверхности раздела фаз, порообразователь или и то, и другое.
6. Гранула PSAN по п. 5, где модификатор поверхности раздела фаз содержит по меньшей мере одно из алкилсульфонатного полимера, соли щелочного металла и нафталинсульфоновой кислоты, соли щелочного металла и алкилсульфоновой кислоты, соли щелочного металла и полистиролсульфоновой кислоты или гидрата сульфата алюминия.
7. Гранула PSAN по п. 5 или п. 6, где концентрация модификатора поверхности раздела фаз составляет от 400 ppm до 4000 ppm, от 400 ppm до 1000 ppm, от 500 ppm до 900 ppm, от 600 ppm до 800 ppm, приблизительно 700 ppm, от 2000 ppm до 4000 ppm, от 2500 ppm до 3900 ppm, от 3000 ppm до 3700 ppm или приблизительно 3500 ppm.
8. Гранула PSAN по п. 6, где модификатор поверхности раздела фаз содержит алкилсульфонатный полимер.
9. Гранула PSAN по п. 6, где модификатор поверхности раздела фаз содержит соль щелочного металла и нафталинсульфоновой кислоты или аммониевую соль нафталинсульфоновой кислоты.
10. Гранула PSAN по п. 6, где модификатор поверхности раздела фаз содержит сополимер нафталинсульфоната натрия и формальдегида.
11. Гранула PSAN по п. 6, где модификатор поверхности раздела фаз содержит соль щелочного металла и алкилсульфоновой кислоты.
12. Гранула PSAN по п. 6, где модификатор поверхности раздела фаз содержит соль щелочного металла и полистиролсульфоновой кислоты.
13. Гранула PSAN по п. 5, где модификатор поверхности раздела фаз представляет собой также модификатор габитуса кристаллов.
14. Гранула PSAN по п. 5, где порообразователь включает по меньшей мере одно из мела, линейного алкилбензолсульфоната, сульфоновой кислоты, простого эфира

моноалкилфенолов или простого эфира диалкилгидроксиламинов.

15. Гранула PSAN по любому из пп. 1-14, где калиевая соль включает по меньшей мере одно из гидроксида калия, нитрата калия или сульфата калия.

16. Гранула PSAN по любому из пп. 1-15, где насыпная плотность гранулы PSAN составляет менее 0,84 кг/л.

17. Гранула PSAN по любому из пп. 1-16, где в грануле PSAN по сути отсутствует изменение кристаллической фазы при 32°C.

18. Гранула PSAN по любому из пп. 1-17, где в грануле PSAN по сути отсутствует изменение кристаллической фазы при 84°C.

19. Гранула PSAN по п. 17 или п. 18, где наличие изменения кристаллической фазы при 32°C или изменения кристаллической фазы при 84°C определяется с помощью термического анализа или измерений рентгеновской дифракции.

20. Гранула PSAN по п. 19, где термический анализ предусматривает анализ с помощью дифференциального сканирующего калориметра и термогравиметрического анализатора.

21. Гранула PSAN по любому из пп. 1-20, где после 50-кратного термоциклирования гранулы PSAN, при котором один цикл предусматривает четыре часа при 15°C с последующими четырьмя часами при 45°C, гранула PSAN, подвергнутая термоциклированию, характеризуется средней прочностью на раздавливание, составляющей более 0,4 кг, в том числе от 0,4 кг до 2,0 кг, от 0,5 кг до 1,5 кг, от 0,6 кг до 1,0 кг или от 0,7 кг до 0,9 кг.

22. Гранула PSAN по любому из пп. 1-20, где после 20-кратного термоциклирования гранулы PSAN, при котором один цикл предусматривает четыре часа при 15°C с последующими четырьмя часами при 45°C, средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, является большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию.

23. Гранула PSAN по п. 22, где средняя прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, является на 5-100%, 10-80%, 20-60% или 25-40% большей, чем средняя прочность на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию.

24. Гранула PSAN по любому из пп. 1-23, где срок годности гранулы PSAN составляет по меньшей мере два месяца, по меньшей мере четыре месяца или по меньшей мере шесть месяцев при средней температуре окружающей среды в дневное время, составляющей от приблизительно 30°C до приблизительно 50°C, и средней температуре в ночное время, составляющей от приблизительно 10°C до приблизительно 30°C.

25. Гранула PSAN по любому из пп. 1-24, где кристаллические домены гранулы PSAN являются более плотно упакованными и более равномерно распределенными, чем кристаллические домены гранулы нитрата аммония, относящейся к классу взрывчатых веществ, не содержащей калий и имеющей плотность и пористость, аналогичные грануле PSAN.

26. Гранула PSAN по любому из пп. 1-25, где гранула PSAN содержит калий, равномерно распределенный по грануле.

27. Гранула PSAN по п. 26, дополнительно содержащая углерод, равномерно распределенный по грануле.

28. Эмульсионное взрывчатое вещество, содержащее дисперсную фазу окислителя, содержащую переплав гранулы PSAN по любому из пп. 1-27.

29. Эмульсионная взрывчатая смесь, содержащая эмульсионное взрывчатое вещество и гранулу PSAN по любому из пп. 1-27, смешанную с эмульсионным взрывчатым веществом.

30. Способ получения гранулы фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN), при этом способ включает:

образование раствора PSAN, содержащего калиевую соль и нитрат аммония; и

кристаллизацию раствора PSAN с образованием гранулы PSAN, где гранула PSAN содержит от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия из калиевой соли в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония, и

при этом гранула PSAN относится к классу взрывчатых веществ и имеет насыпную плотность, составляющую менее 0,9 кг/л.

31. Способ по п. 30, дополнительно включающий:

объединение средства, увеличивающего пористость, с раствором PSAN.

32. Способ по п. 30 или п. 31, где образование раствора PSAN включает смешивание калиевой соли с азотной кислотой и проведение реакции смеси с аммиаком с образованием раствора PSAN.

33. Способ по п. 32, где калиевую соль смешивают с азотной кислотой непосредственно перед введением смеси в нейтрализатор, и где проведение реакции смеси с аммиаком с образованием раствора PSAN происходит в нейтрализаторе.

34. Способ повышения твердости гранулы фазостабилизированного нитрата аммония (PSAN), при этом способ включает:

образование раствора PSAN, содержащего калиевую соль и нитрат аммония; и

кристаллизацию раствора PSAN с образованием гранулы PSAN, где гранула PSAN содержит от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия из калиевой соли в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония.

35. Способ по п. 34, дополнительно включающий 20-кратное термоциклирование гранулы PSAN или с большей кратностью.

36. Способ по п. 35, где среднюю прочность на раздавливание гранулы PSAN, подвергнутой термоциклированию, повышают по меньшей мере на 5% относительно средней прочности на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию, в том числе на 5-100%, 10-80%, 20-60% или 25-40% относительно средней прочности на раздавливание контрольной гранулы PSAN, не подвергнутой термоциклированию.

37. Способ по любому из пп. 34-36, где мол. % ионов калия в пересчете на ионы

аммония составляет от 2 мол. % до 5 мол. %, от 2 мол. % до 4 мол. %, от 2,1 мол. % до 4,0 мол. % или приблизительно 3 мол. %.

38. Способ по любому из пп. 34-37, дополнительно включающий объединение средства, увеличивающего пористость, с калиевой солью и нитратом аммония.

39. Способ по п. 38, где средство, увеличивающее пористость, содержит модификатор поверхности раздела фаз или порообразователь.

40. Способ по п. 39, где модификатор поверхности раздела фаз выбран из по меньшей мере одного из алкилсульфонатного полимера, соли щелочного металла и нафталинсульфоновой кислоты, соли щелочного металла и алкилсульфоновой кислоты, соли щелочного металла и полистиролсульфоновой кислоты или гидрата сульфата алюминия.

41. Способ по п. 39 или п. 40, где концентрация модификатора поверхности раздела фаз составляет от 400 ppm до 4000 ppm, от 400 ppm до 1000 ppm, от 500 ppm до 900 ppm, от 600 ppm до 800 ppm, приблизительно 700 ppm, от 2000 ppm до 4000 ppm, от 2500 ppm до 3900 ppm, от 3000 ppm до 3700 ppm или приблизительно 3500 ppm.

42. Способ по п. 39, где модификатор поверхности раздела фаз также представляет собой модификатор габитуса кристаллов.

43. Способ по п. 39, где порообразователь выбран из по меньшей мере одного из мела, линейного алкилбензолсульфоната, сульфоновой кислоты, простого эфира моноалкилфенолов или простого эфира диалкилгидроксиламинов.

44. Способ по любому из пп. 34-43, где калиевая соль выбрана по меньшей мере из одного из гидроксида калия, нитрата калия или сульфата калия.

45. Способ по любому из пп. 34-44, где гранула PSAN является пористой, относится к классу взрывчатых веществ и имеет насыпную плотность, составляющую менее 0,9 кг/л.

46. Способ получения эмульсионного взрывчатого вещества, при этом способ включает:

плавление гранулы PSAN в жидкость, при этом жидкость содержит:

нитрат аммония и

калиевую соль, при этом гранула PSAN содержит от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия из калиевой соли в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония; и

образование из жидкости дисперсной фазы окислителя эмульсии.

47. Эмульсионное взрывчатое вещество, содержащее:

дисперсную фазу окислителя, содержащую:

нитрат аммония и от 0,5 мольного процента (мол. %) до 5 мол. % ионов калия в пересчете на ионы аммония из нитрата аммония; и

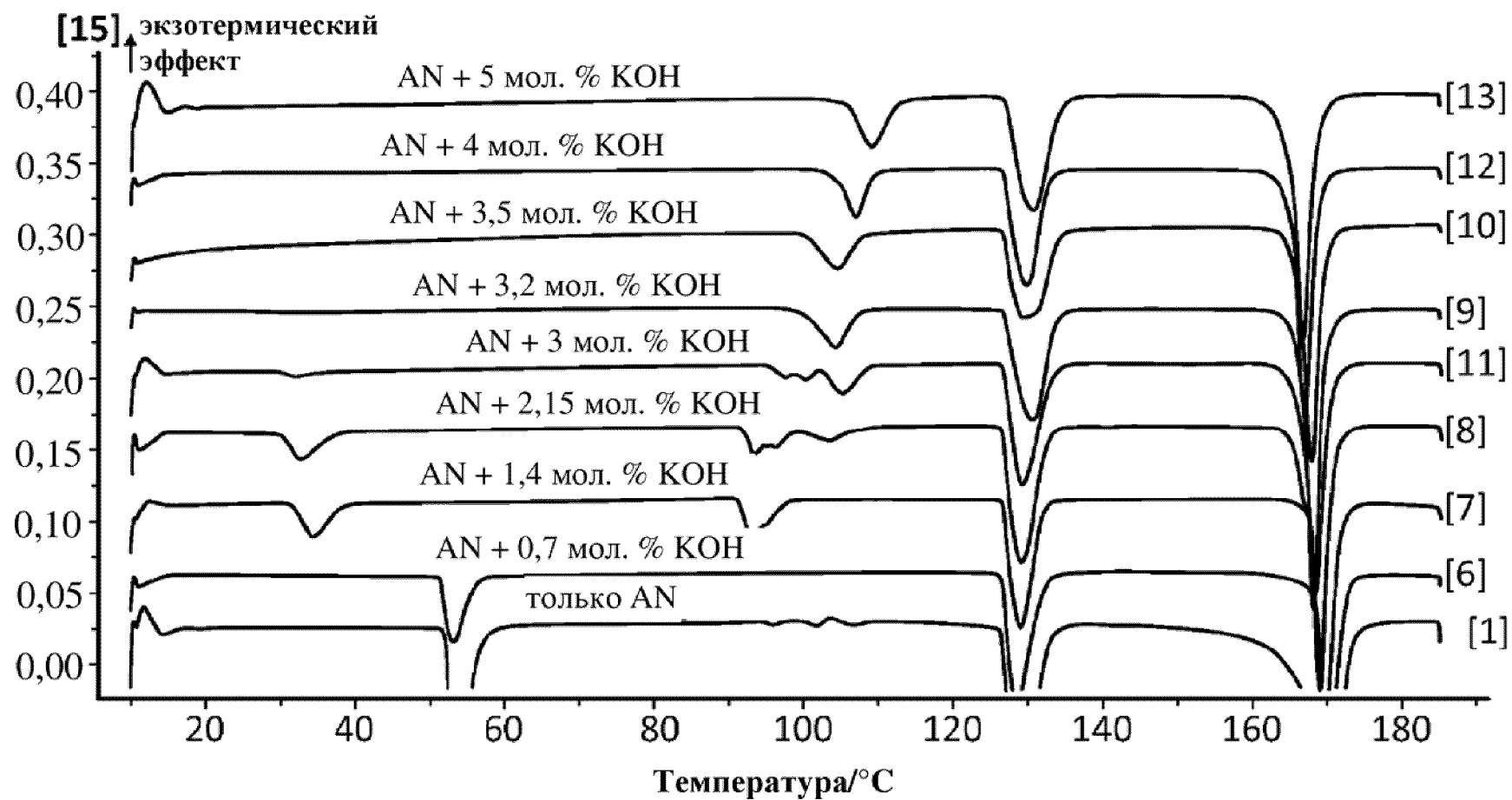
непрерывную топливную фазу.

48. Эмульсионное взрывчатое вещество по п. 47, где непрерывная топливная фаза содержит: жидкие виды топлива, в том числе топливную нефть, дизельное масло, дистиллят, печное топливо, керосин, бензин или нефть; воски, в том числе

микрокристаллический воск, парафиновый воск или гач; масла, в том числе парафиновые масла, бензольные, толуольные или ксилольные масла, битумные материалы, полимерные масла, животные масла или другие минеральные, углеводородные или жирные масла; и их смеси.

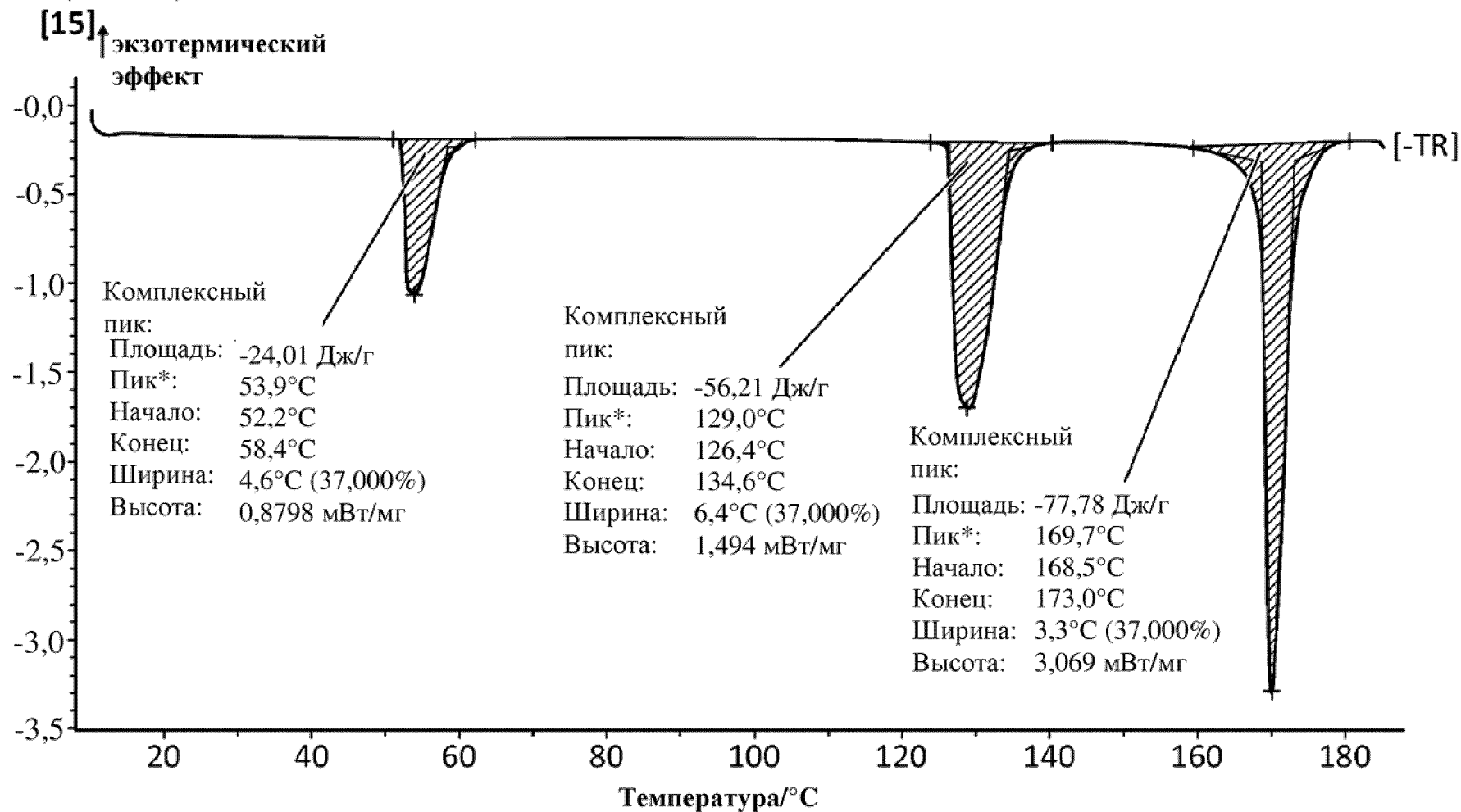
По доверенности

DSC (мВт/мг)



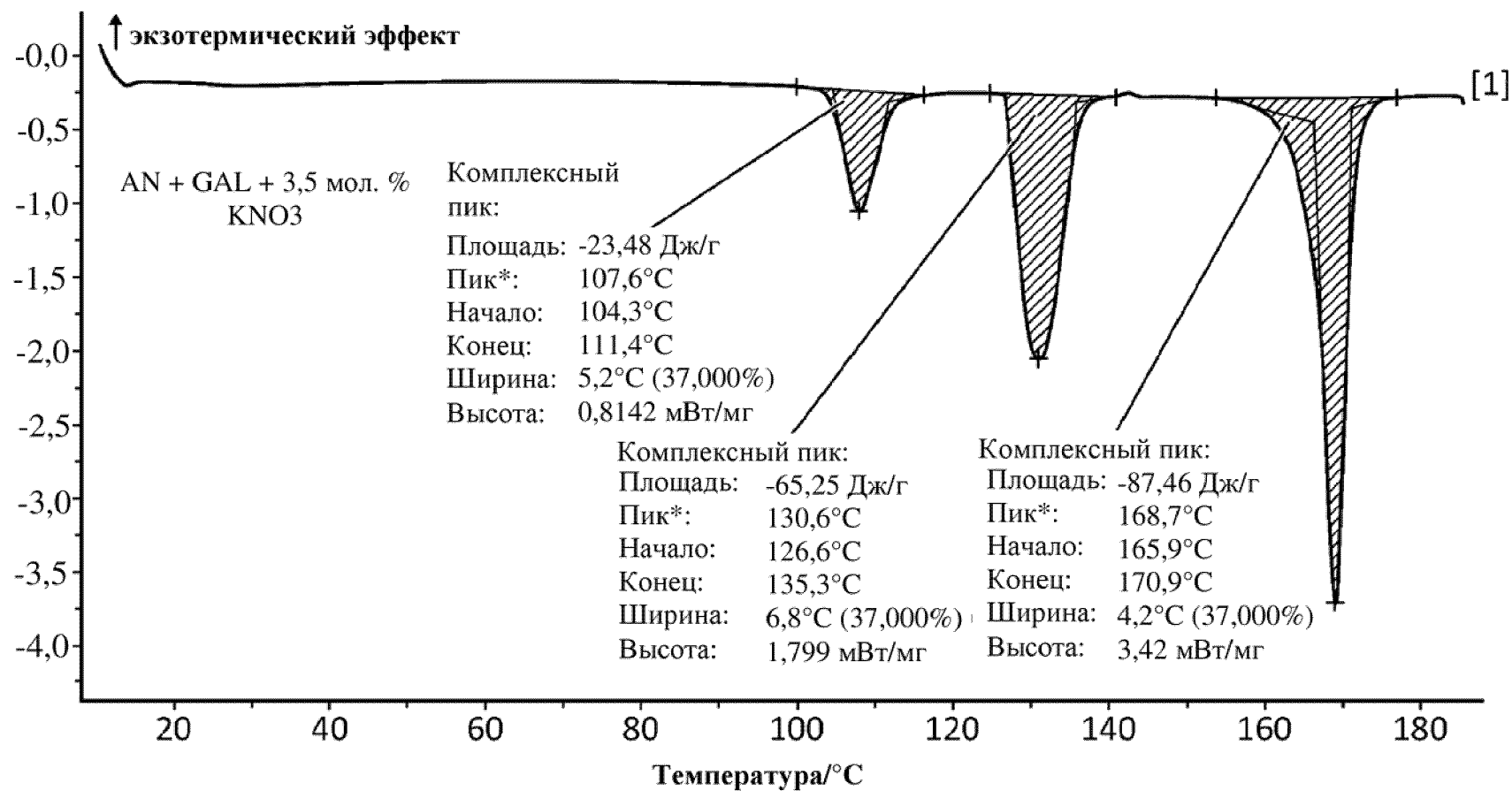
ФИГ. 1

DSC (мВт/мг)



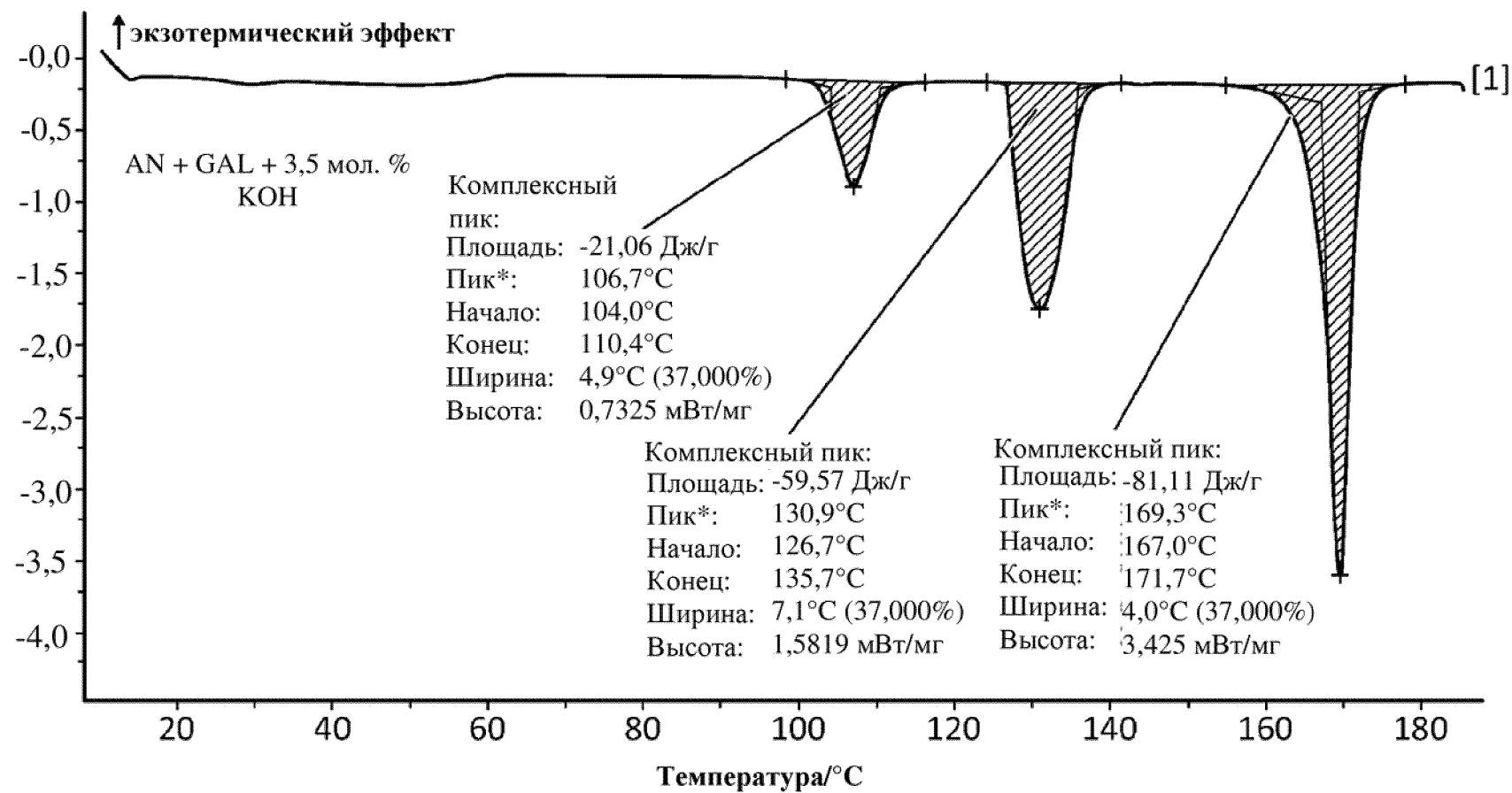
ФИГ. 2

DSC (мВт/мг)



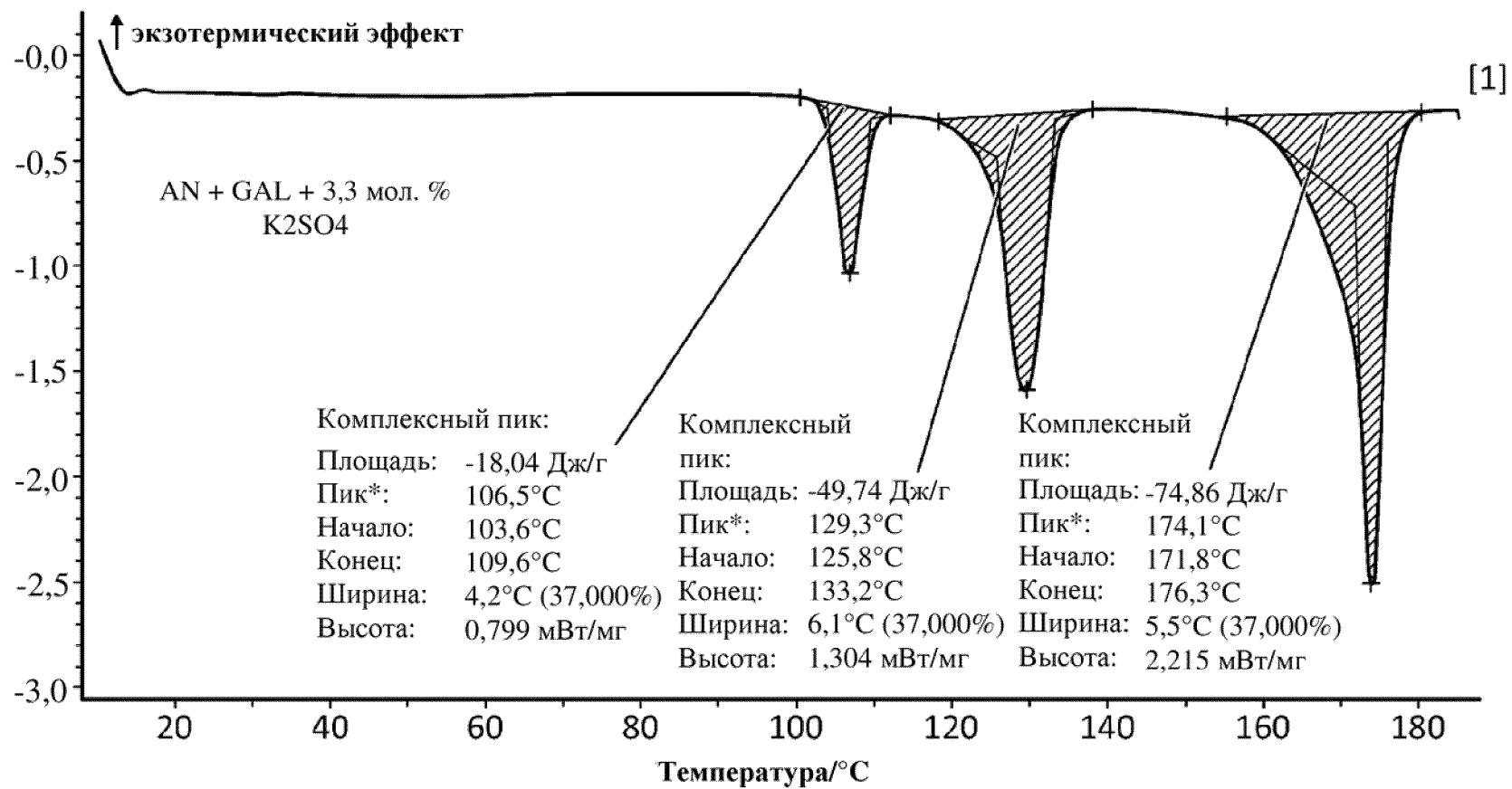
ФИГ. 3

DSC (мВт/мг)

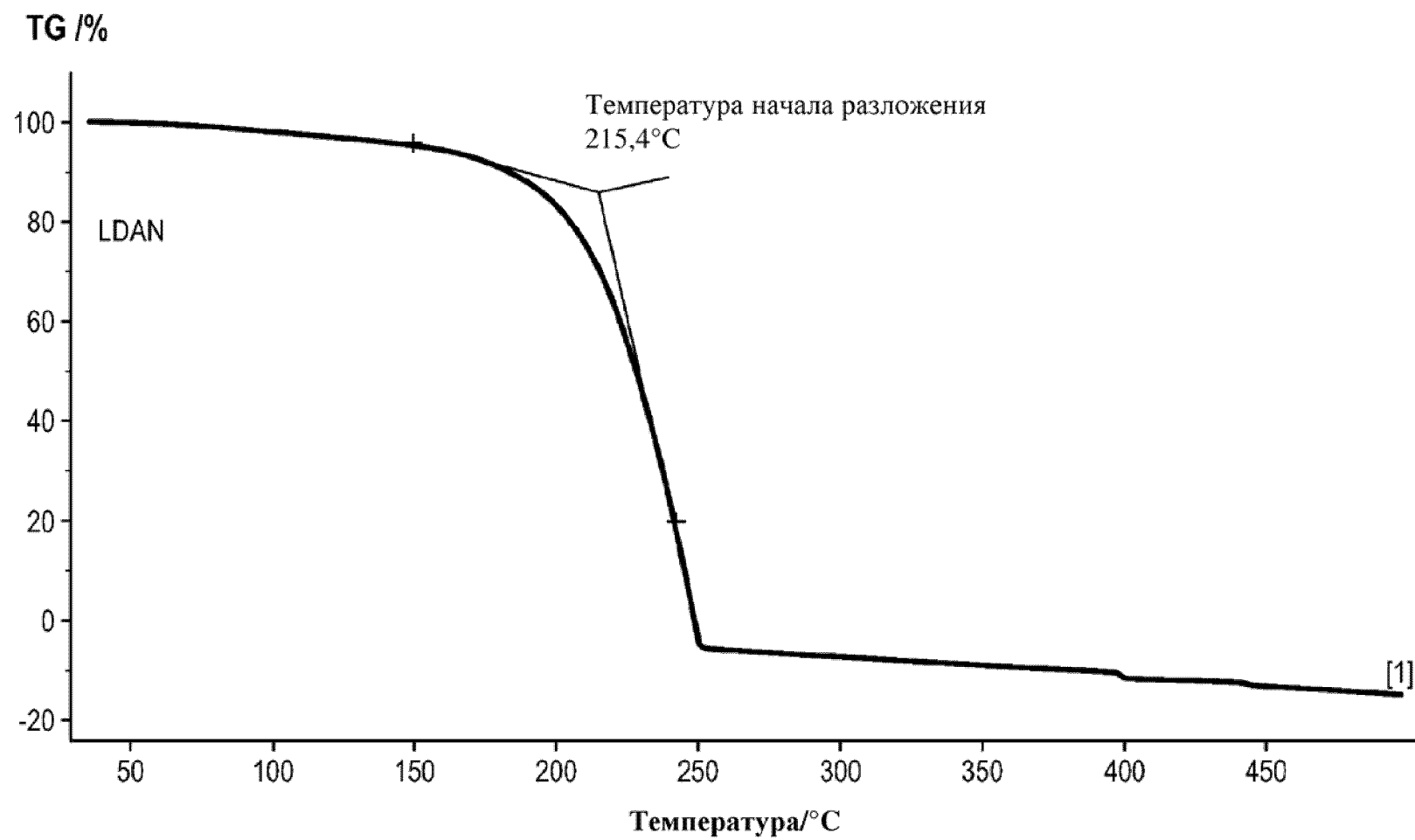


ФИГ. 4

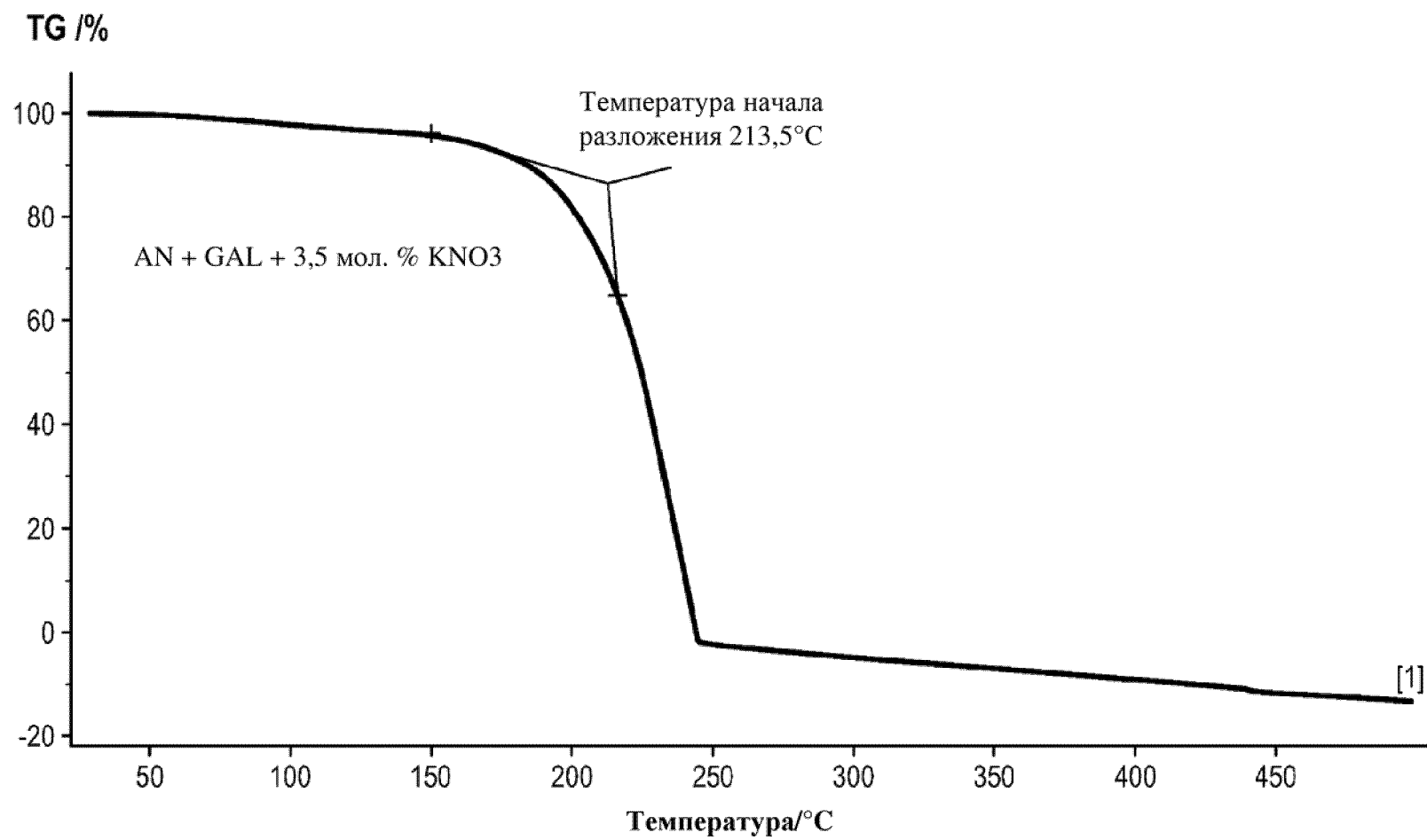
DSC (мВт/мг)



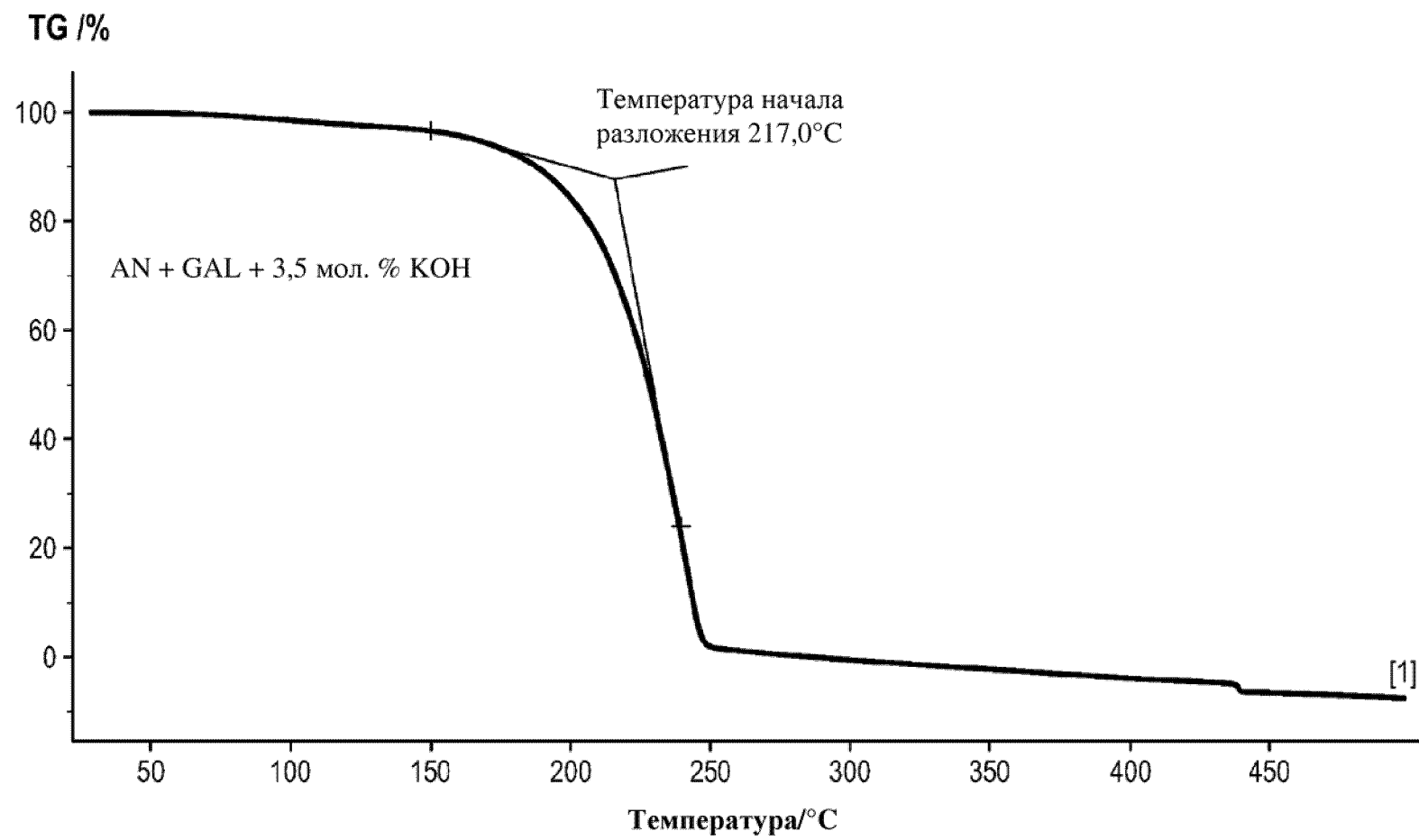
ФИГ. 5



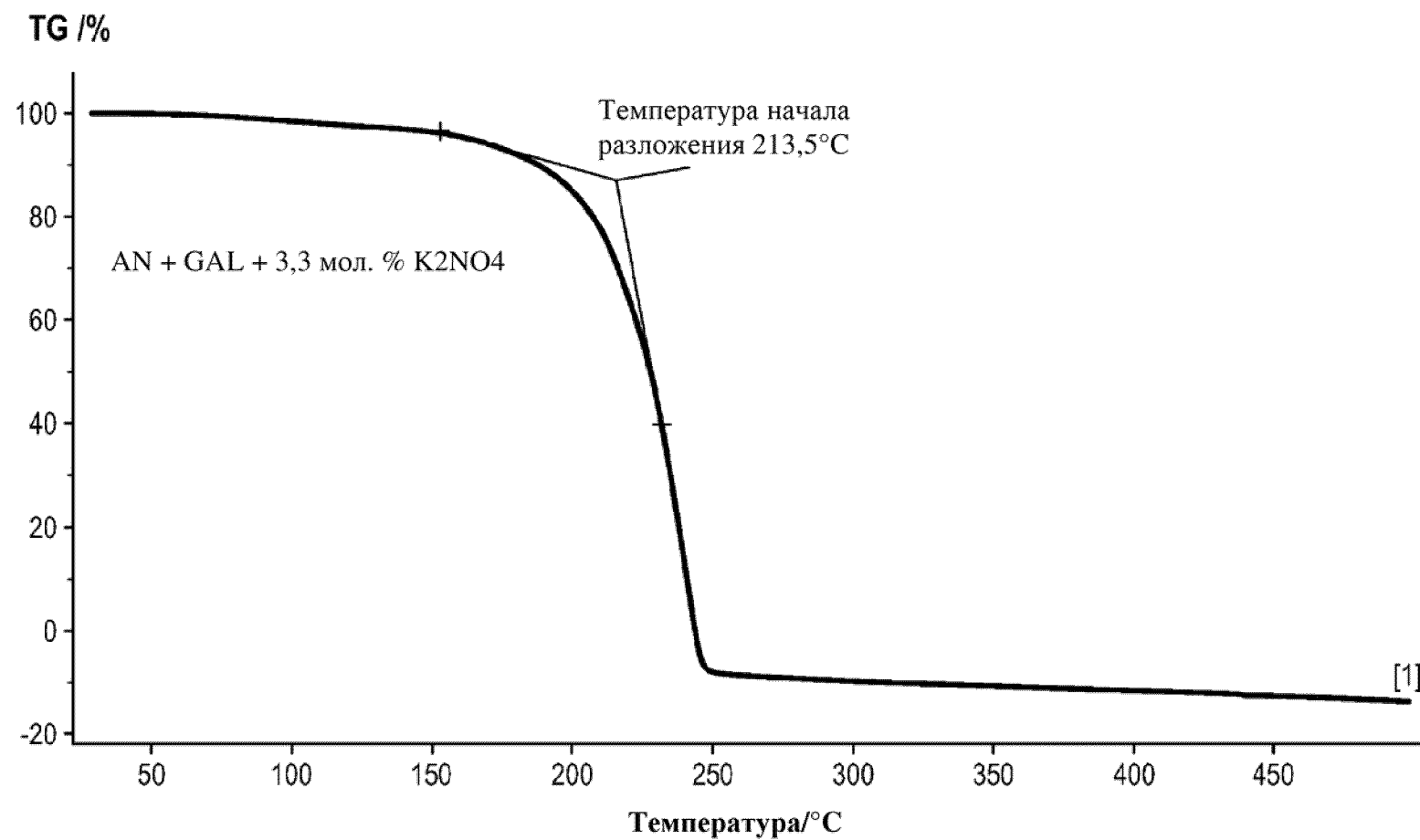
ФИГ. 6



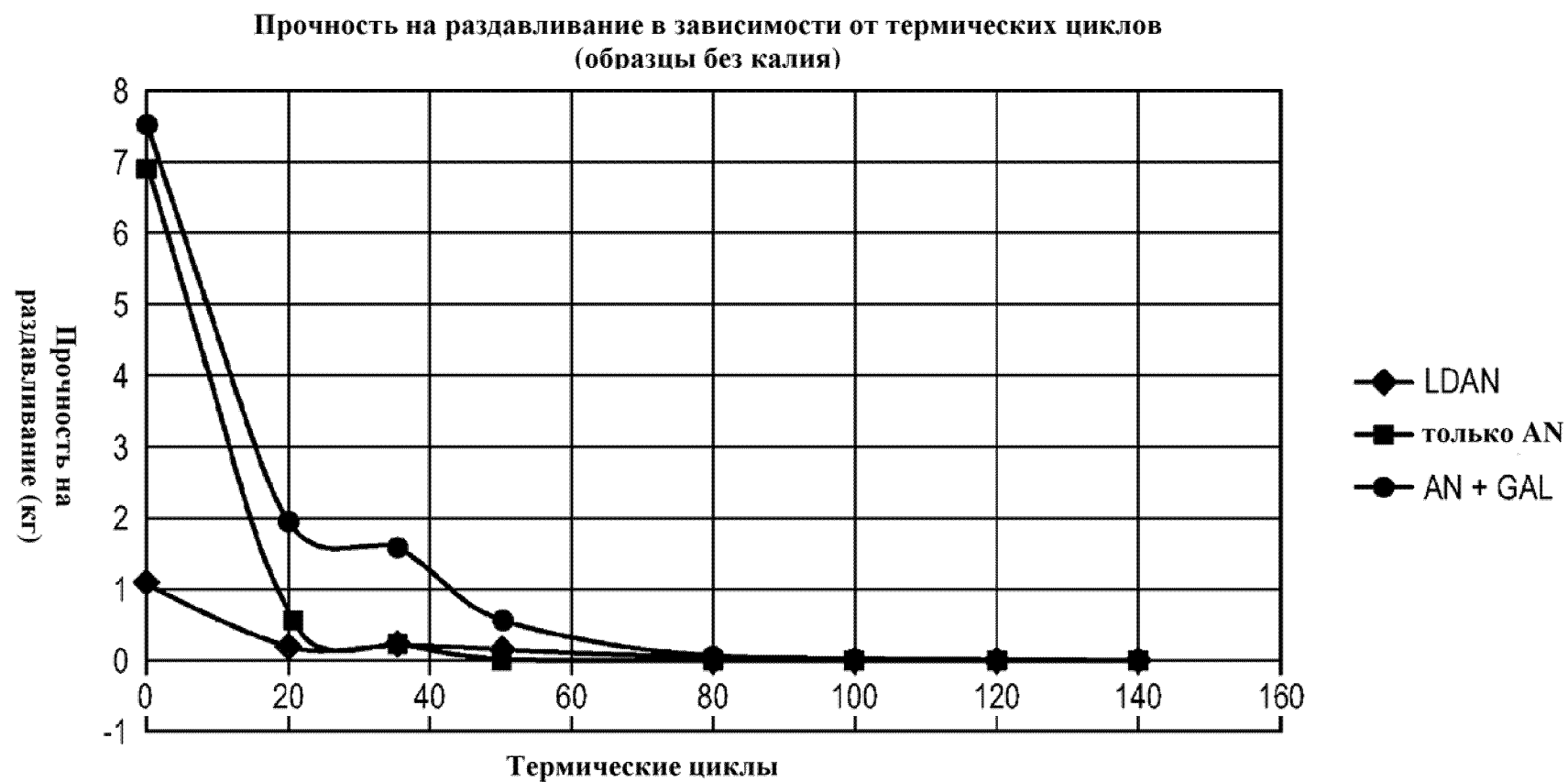
ФИГ. 7



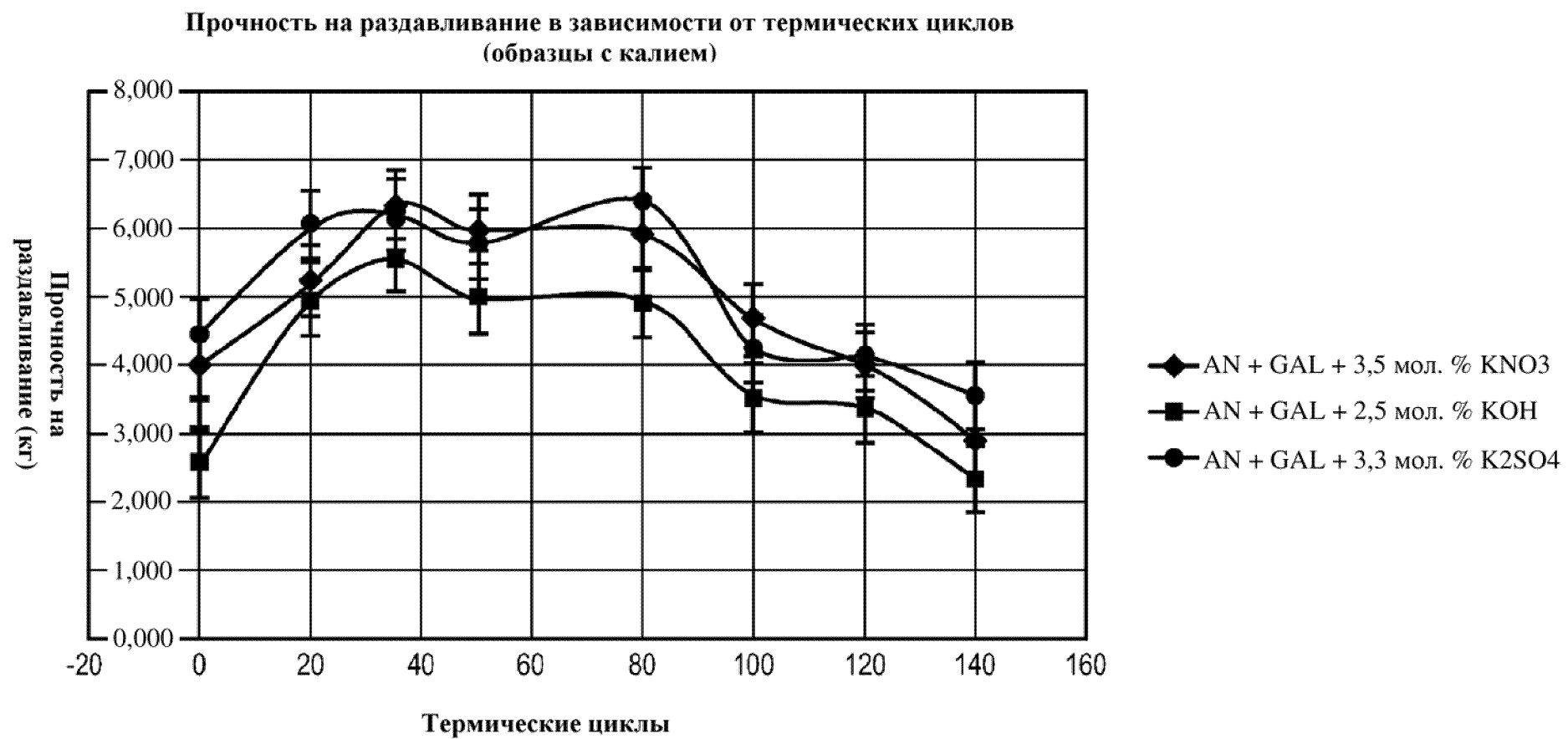
ФИГ. 8



ФИГ. 9



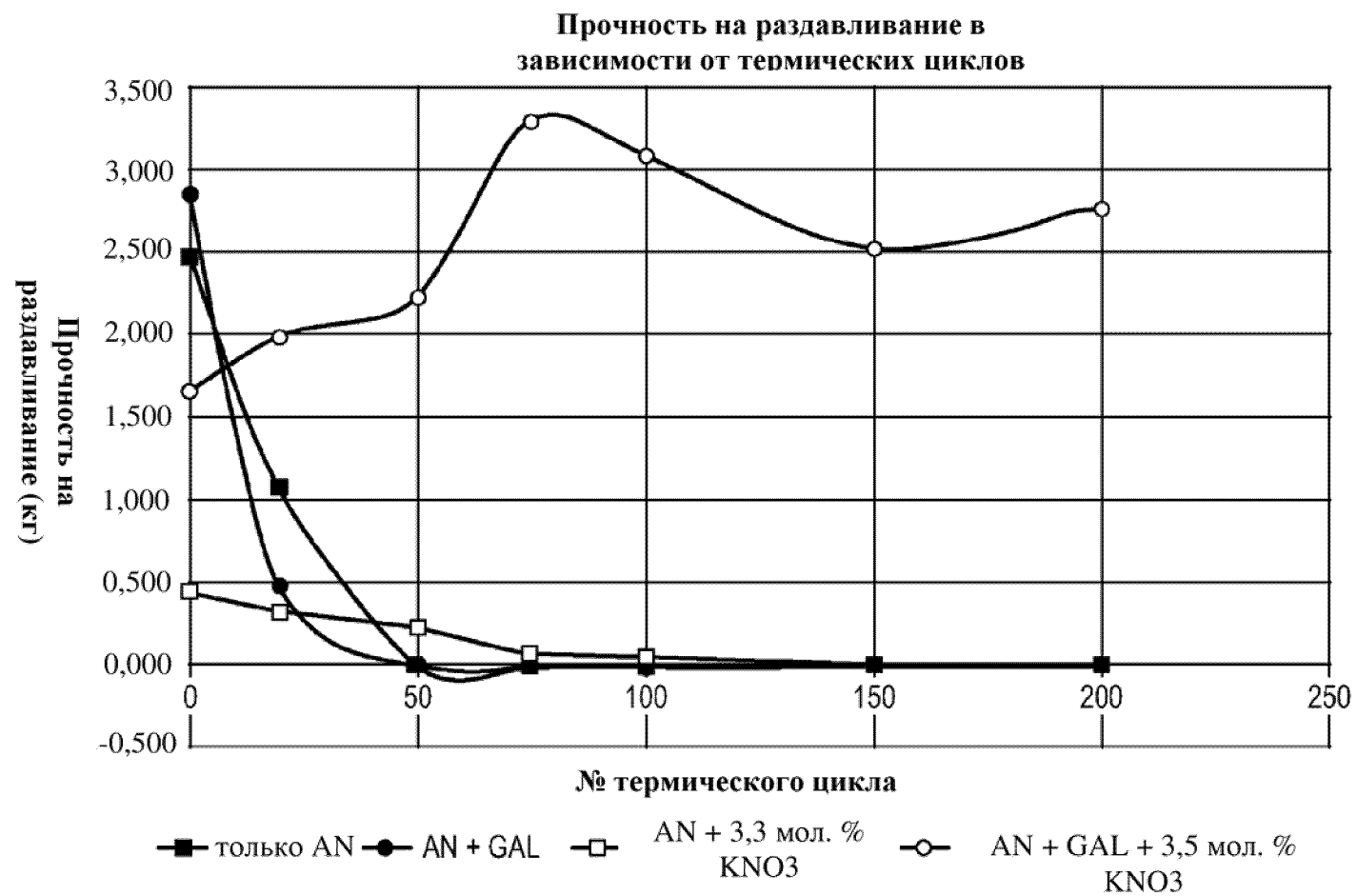
ФИГ. 10



ФИГ. 11

Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 20 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (20 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 50 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (35 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 75 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (75 циклов)
Только AN	2,480	1,066	-57,0	Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью	
AN+GAL	2,850	0,485	-83,0	Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью	
AN+KNO ₃ (3,5 мол. %)	0,453	0,334	-26,3	0,234	-48,3	0,070	-84,5
AN+GAL+ 3,5 мол. % KNO ₃	1,657	1,989	20,0	2,234	34,8	3,289	98,5
Образец	Исходная средняя прочность на раздавливание (кг) (0 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 100 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (100 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 150 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (150 циклов)	Средняя прочность на раздавливание (кг) 200 циклов	% изменения относительно исходной средней прочности на раздавливание (200 циклов)
Только AN	2,480	Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью	
AN+GAL	2,850	Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью	
AN+KNO ₃ (3,5 мол. %)	0,453	0,042	-90,7	Невозможно раздавить – образец является пылью		Невозможно раздавить – образец является пылью	
AN+GAL+ 3,5 мол. % KNO ₃	1,657	3,085	86,2	2,522	52,2	2,766	66,9

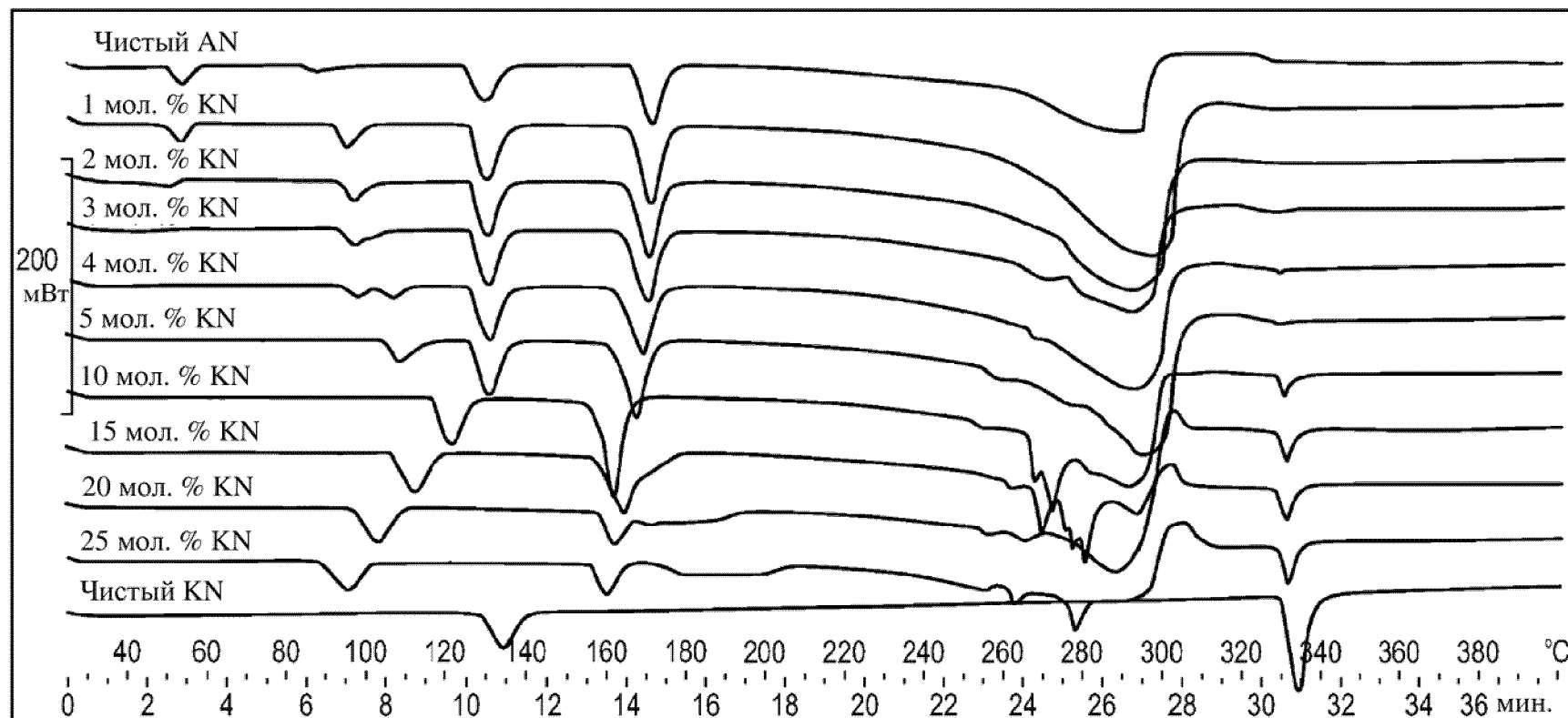
ФИГ. 12



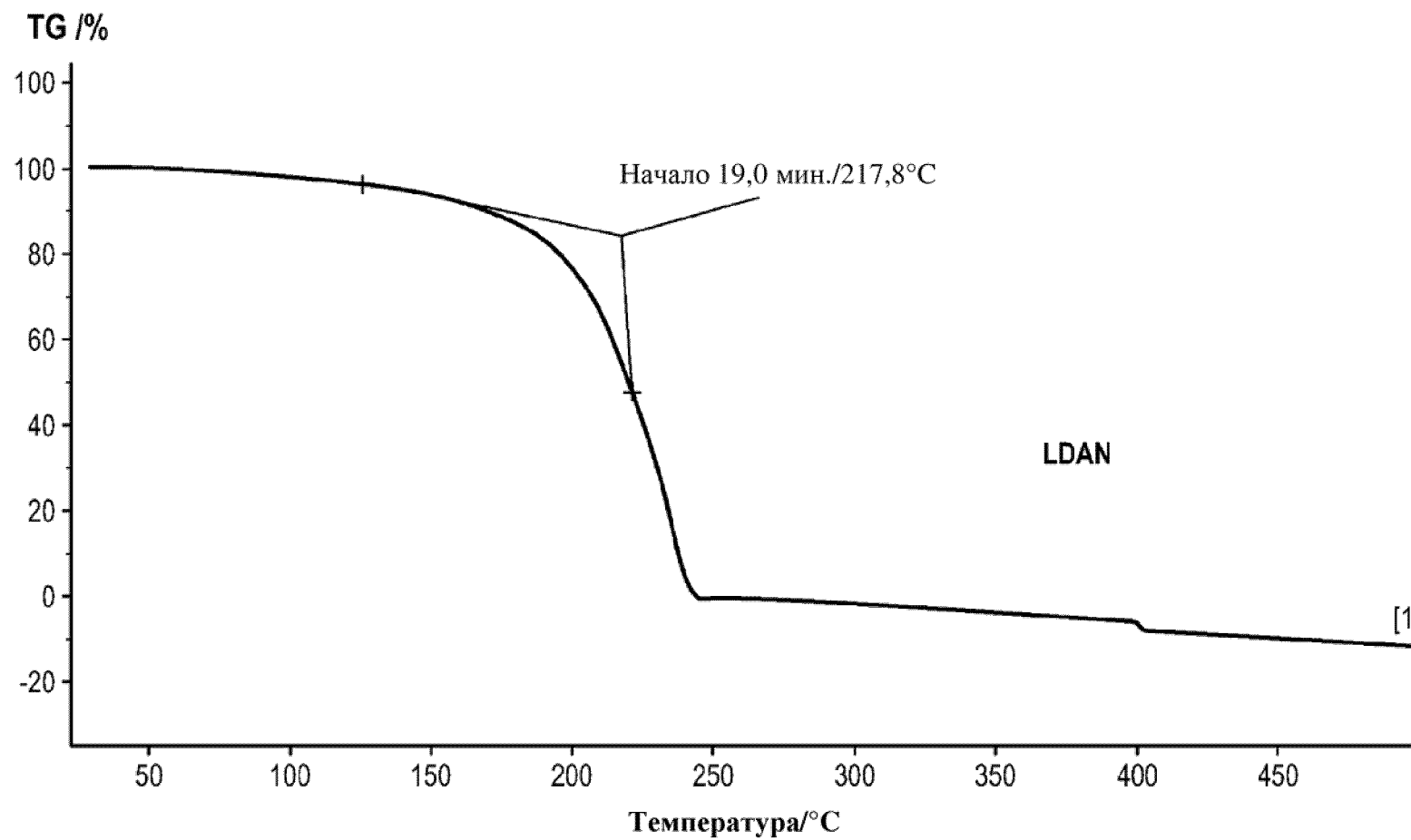
ФИГ. 13

^экзотермический эффект

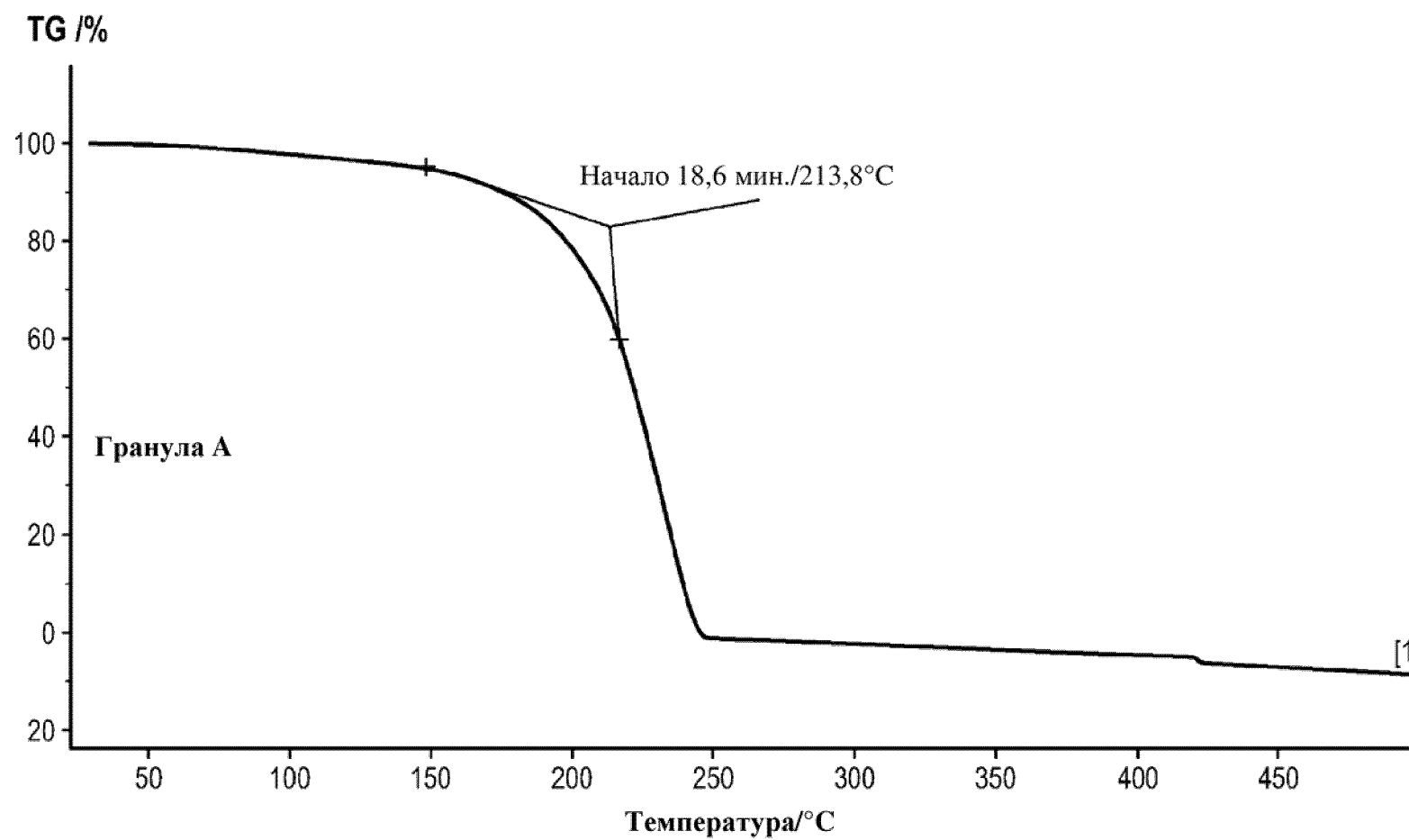
DSC перекристаллизованных солей AN и KN



ФИГ. 14

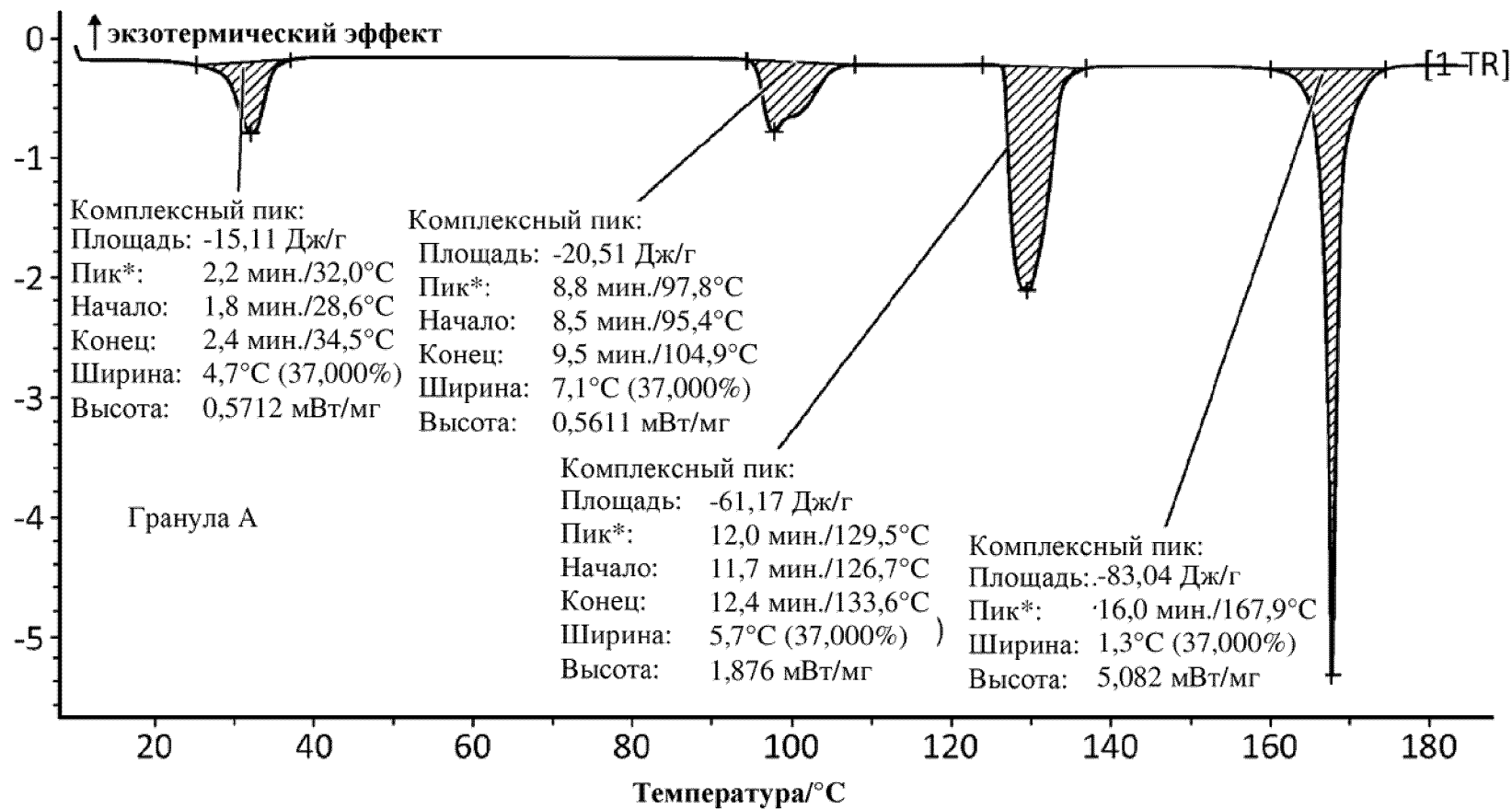


ФИГ. 15



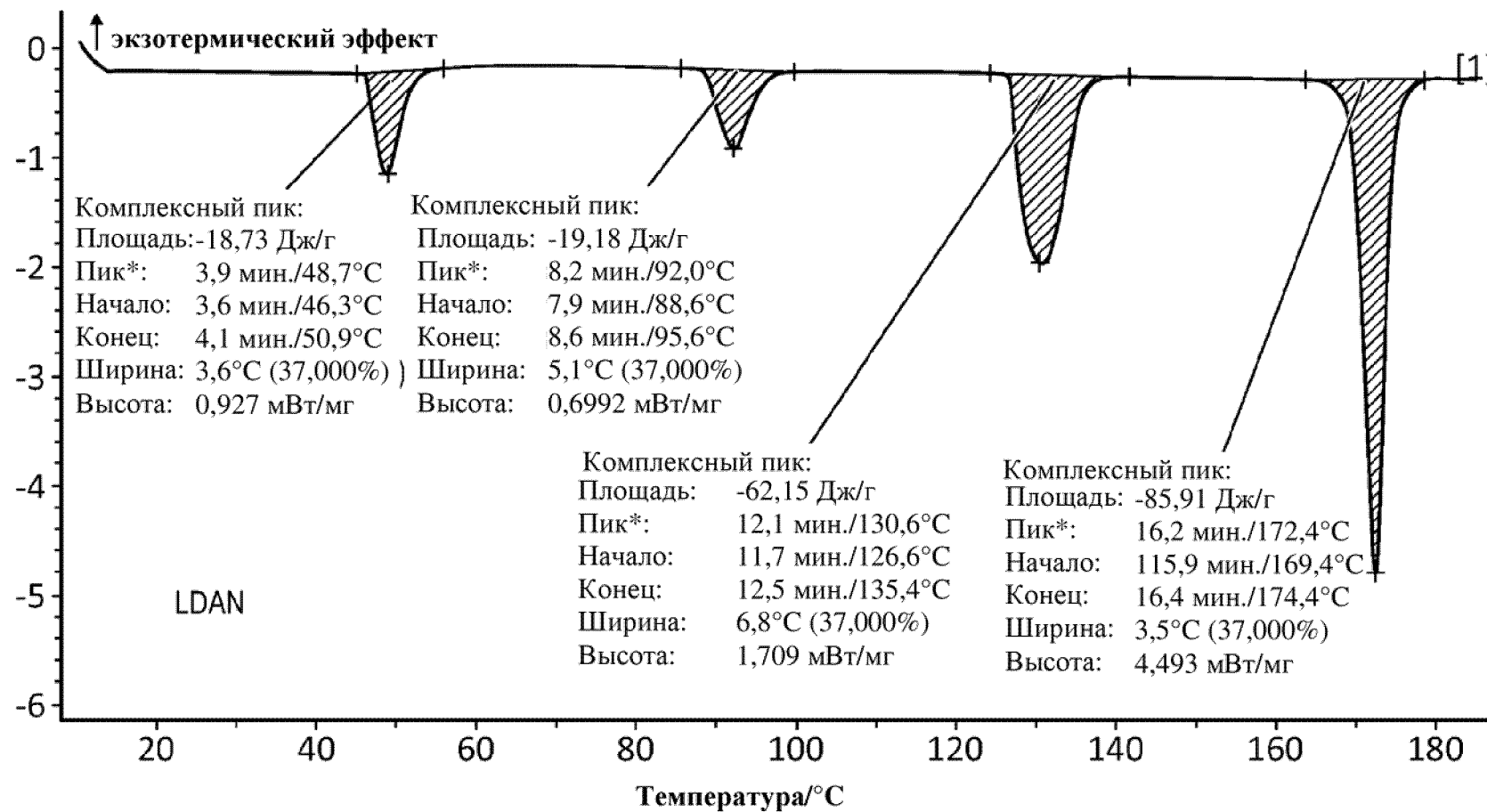
ФИГ. 16

DSC (мВт/мг)

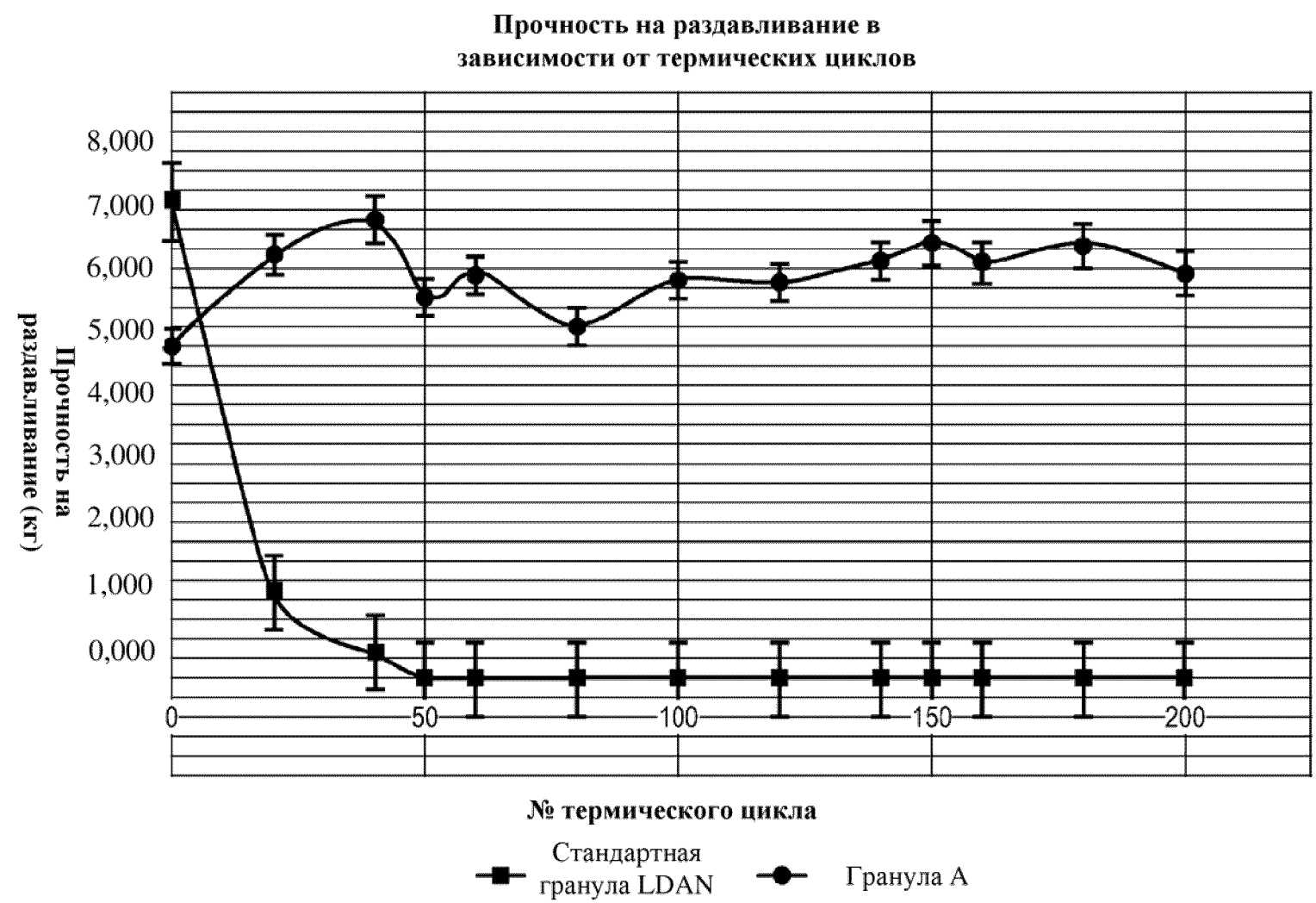


ФИГ. 17

DSC (мВт/мг)



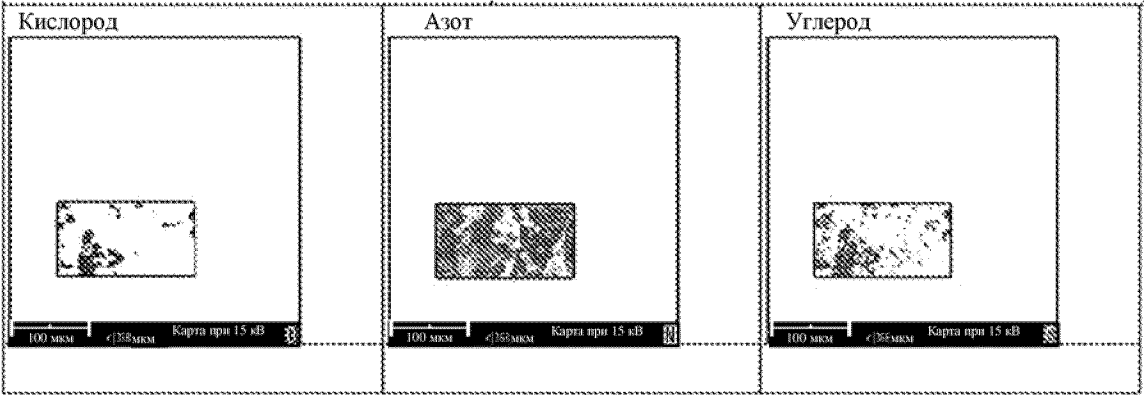
ФИГ. 18



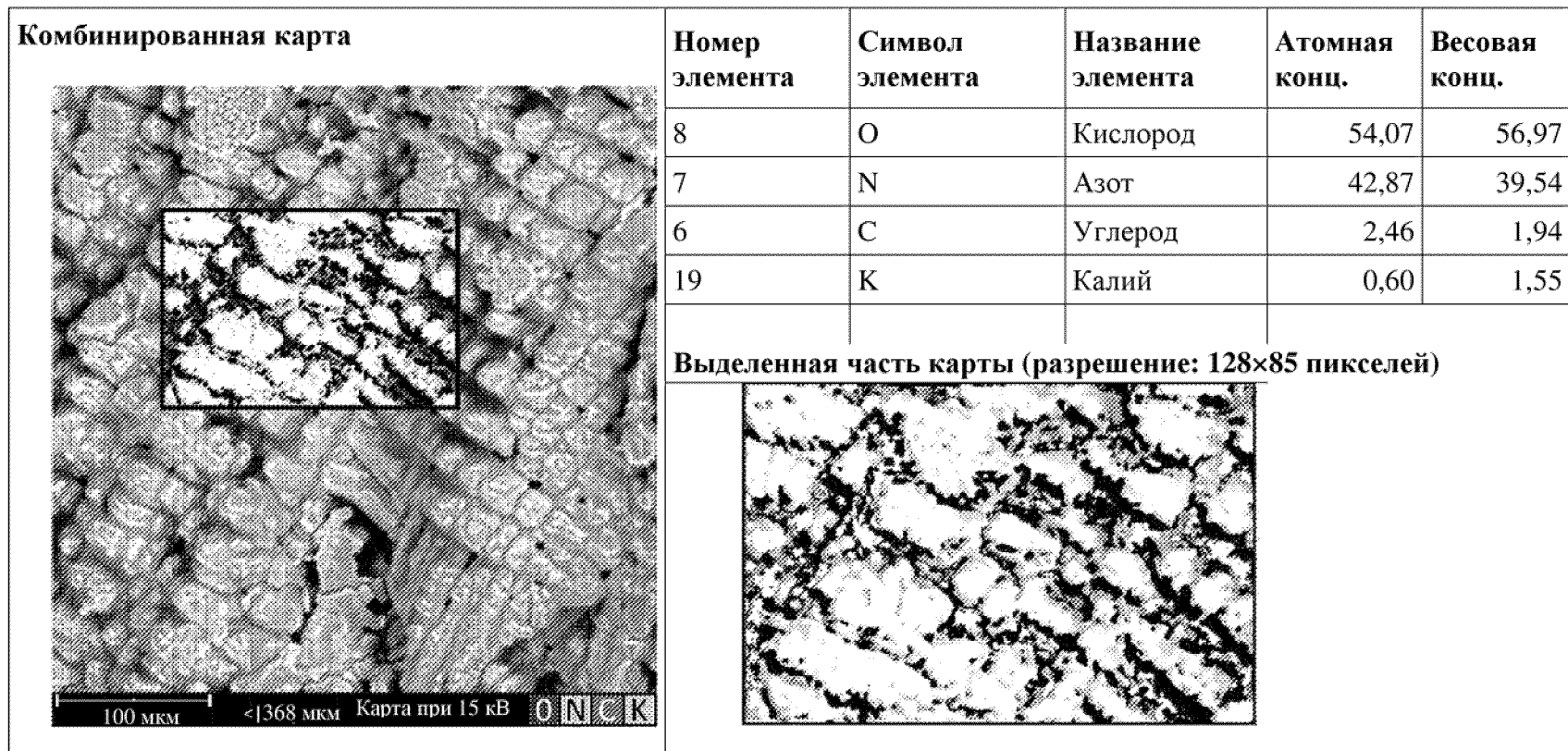
ФИГ. 19



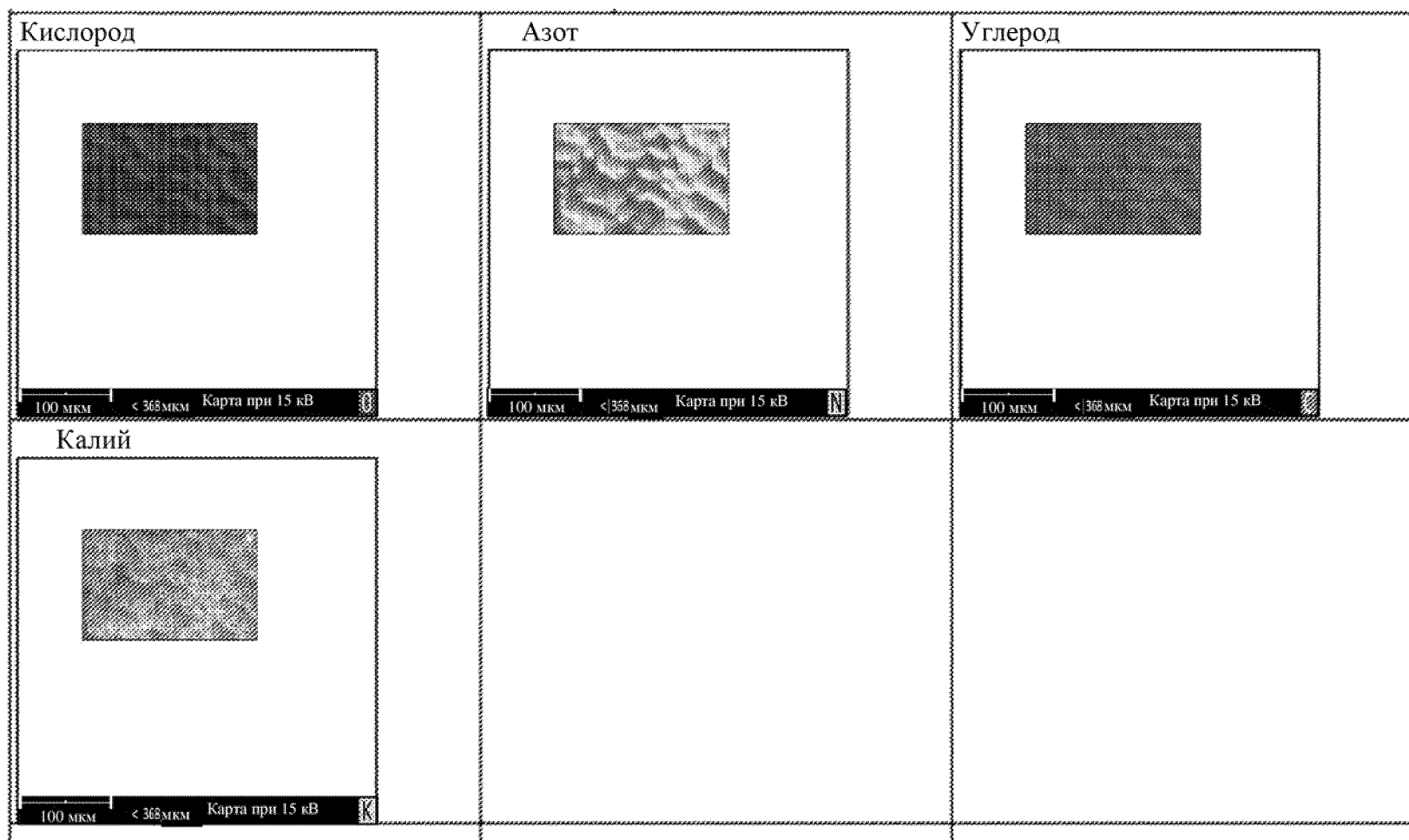
ФИГ. 20А



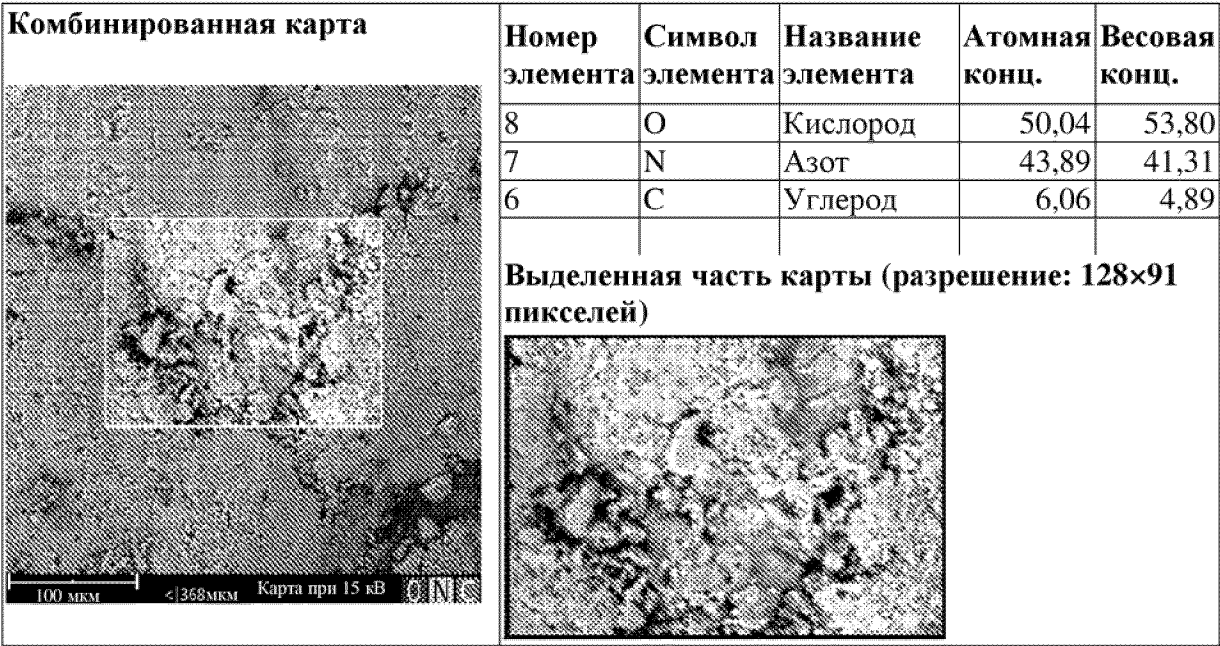
ФИГ. 20В



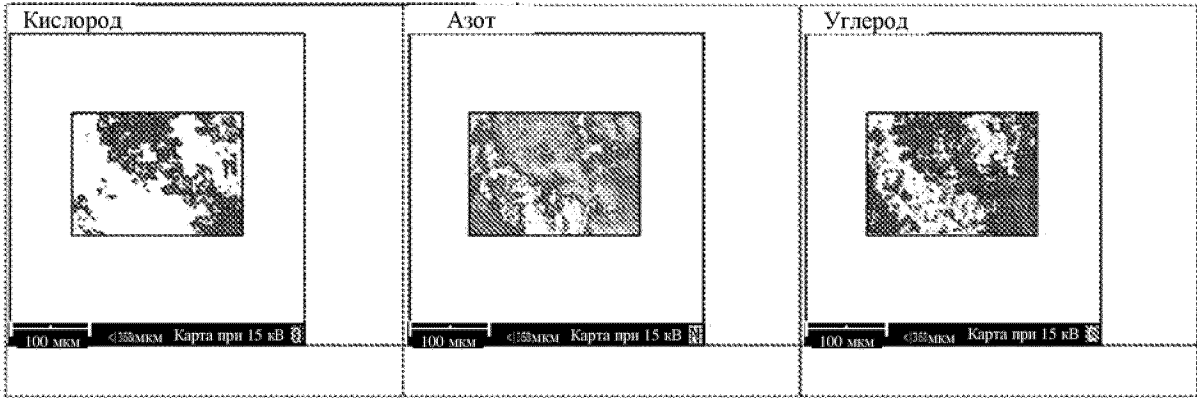
ФИГ. 21А



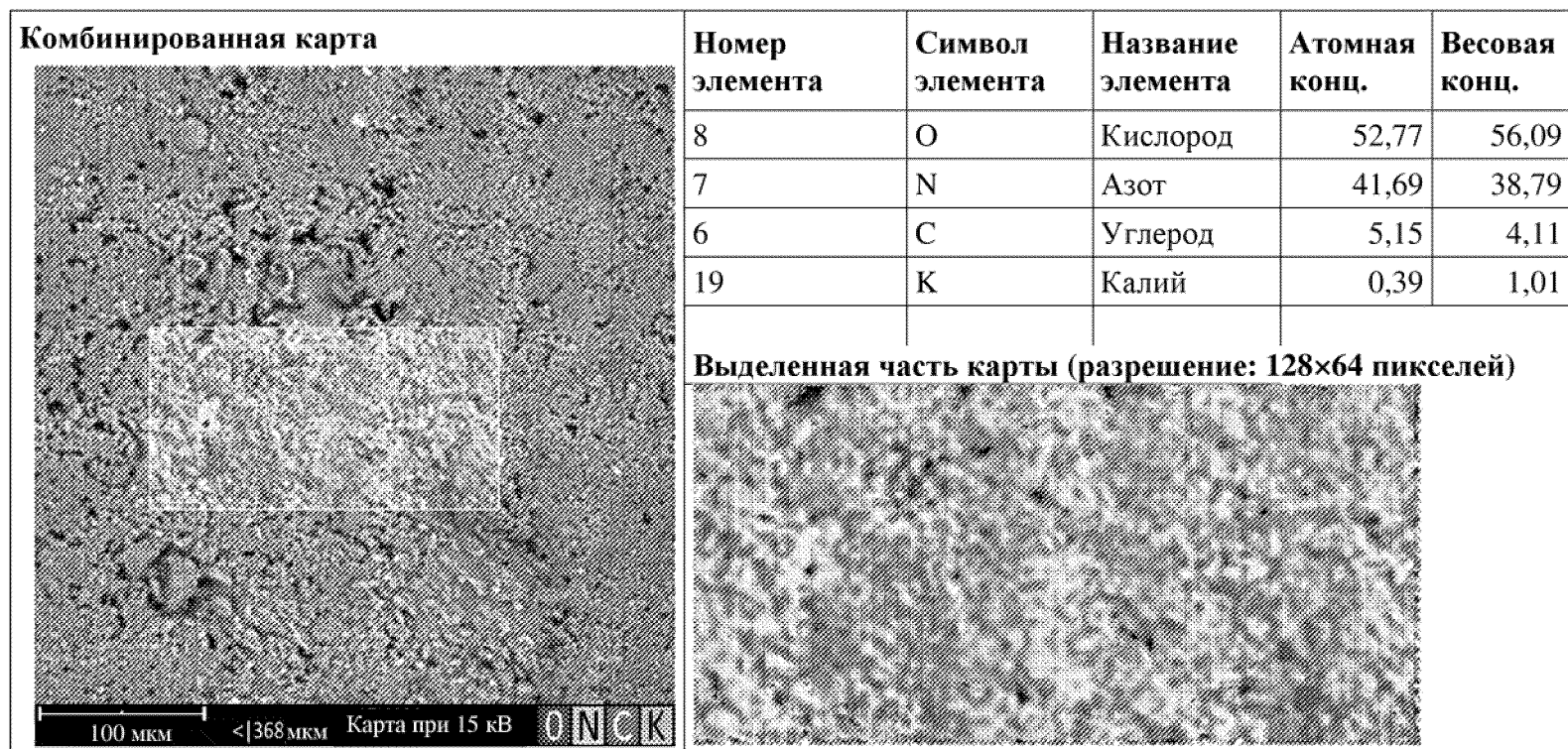
ФИГ. 21В



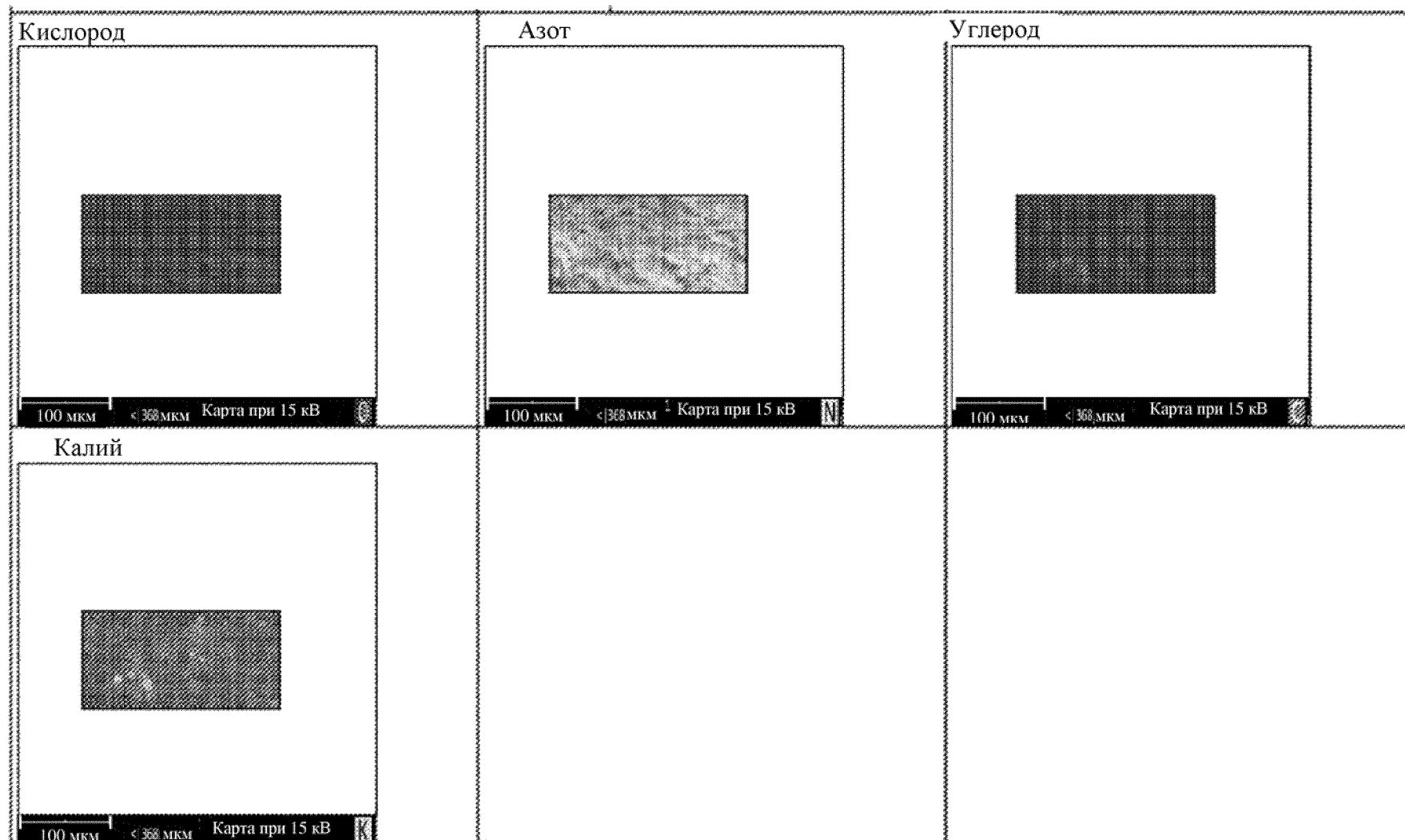
ФИГ. 22А



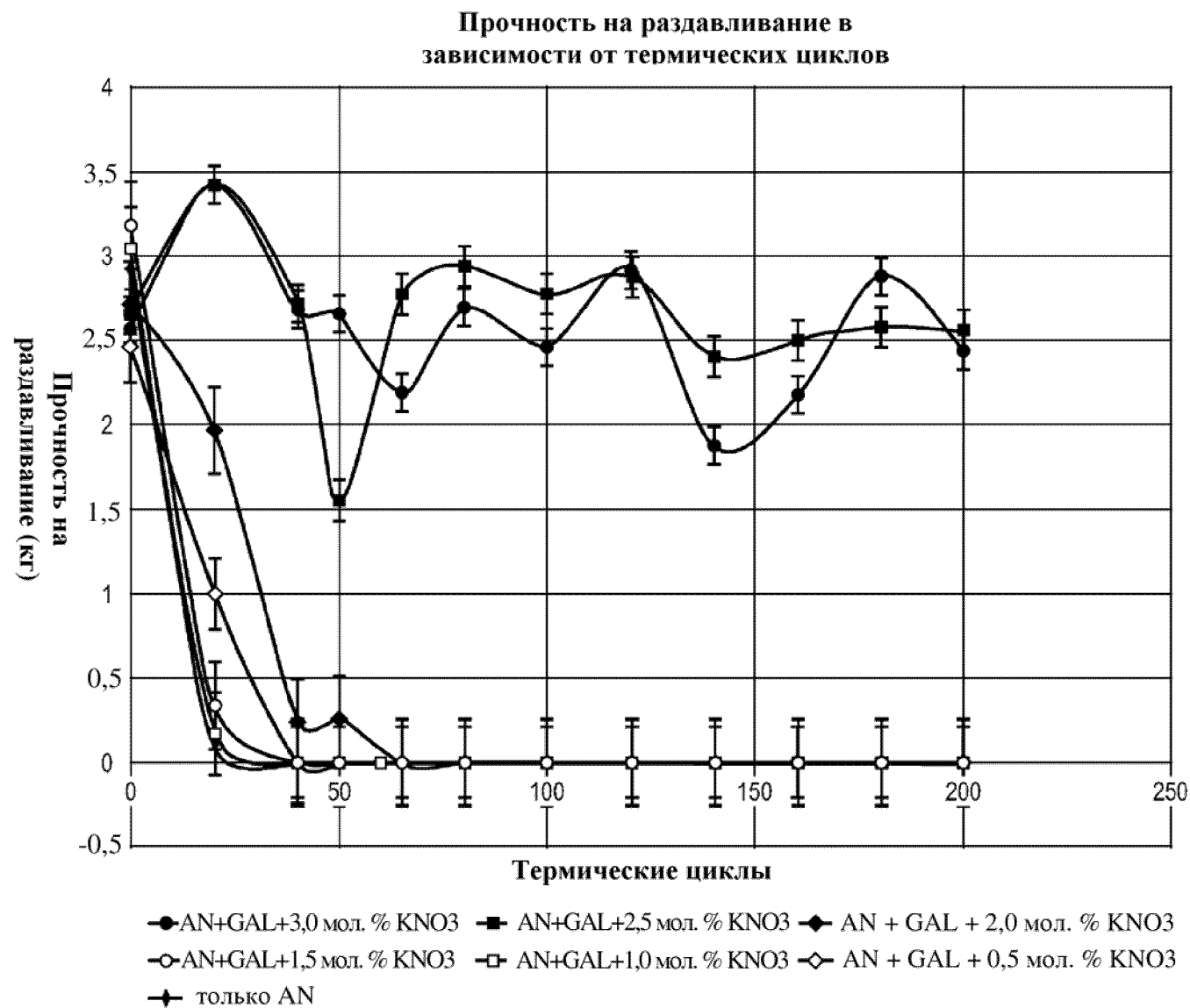
ФИГ. 22В



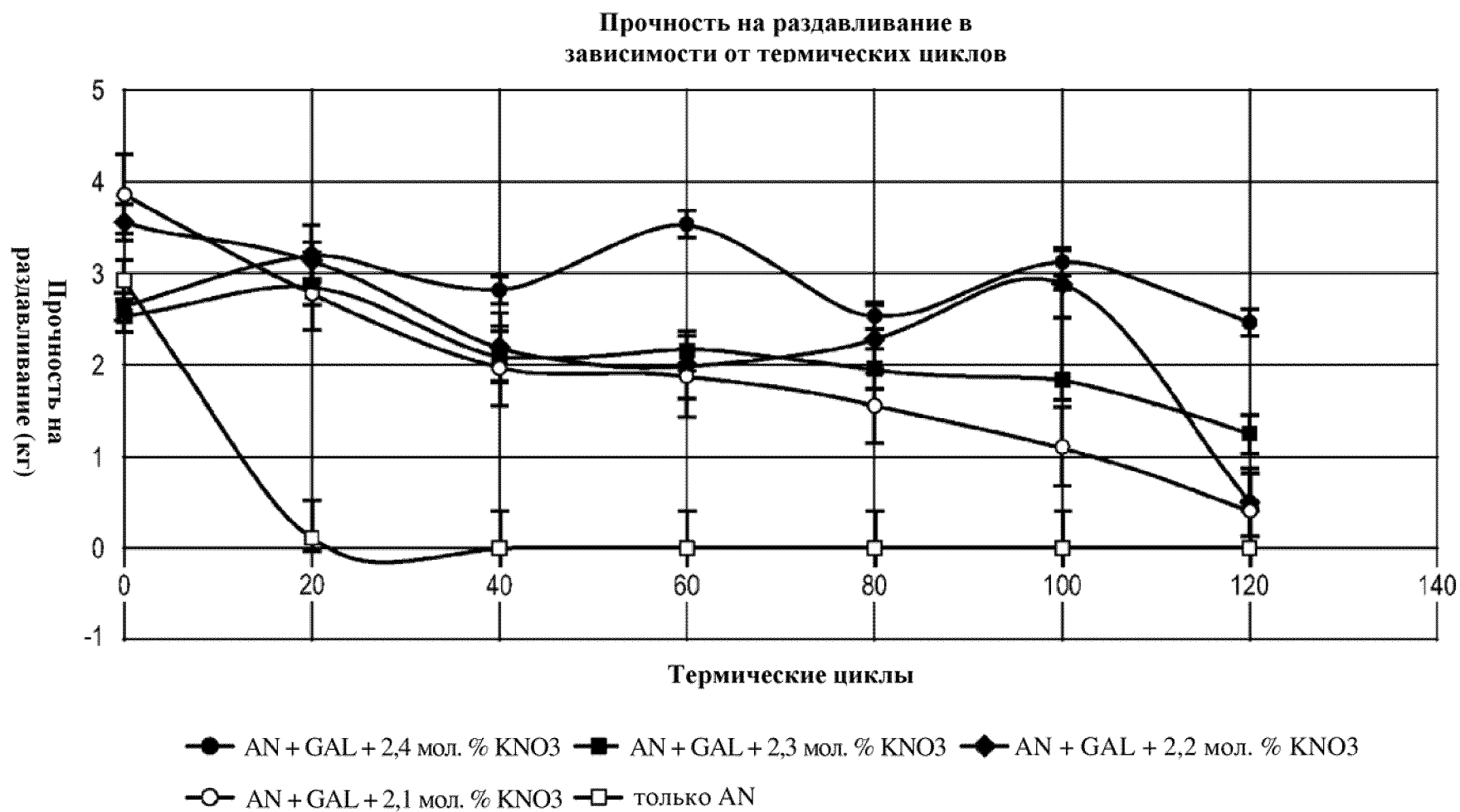
ФИГ. 23А



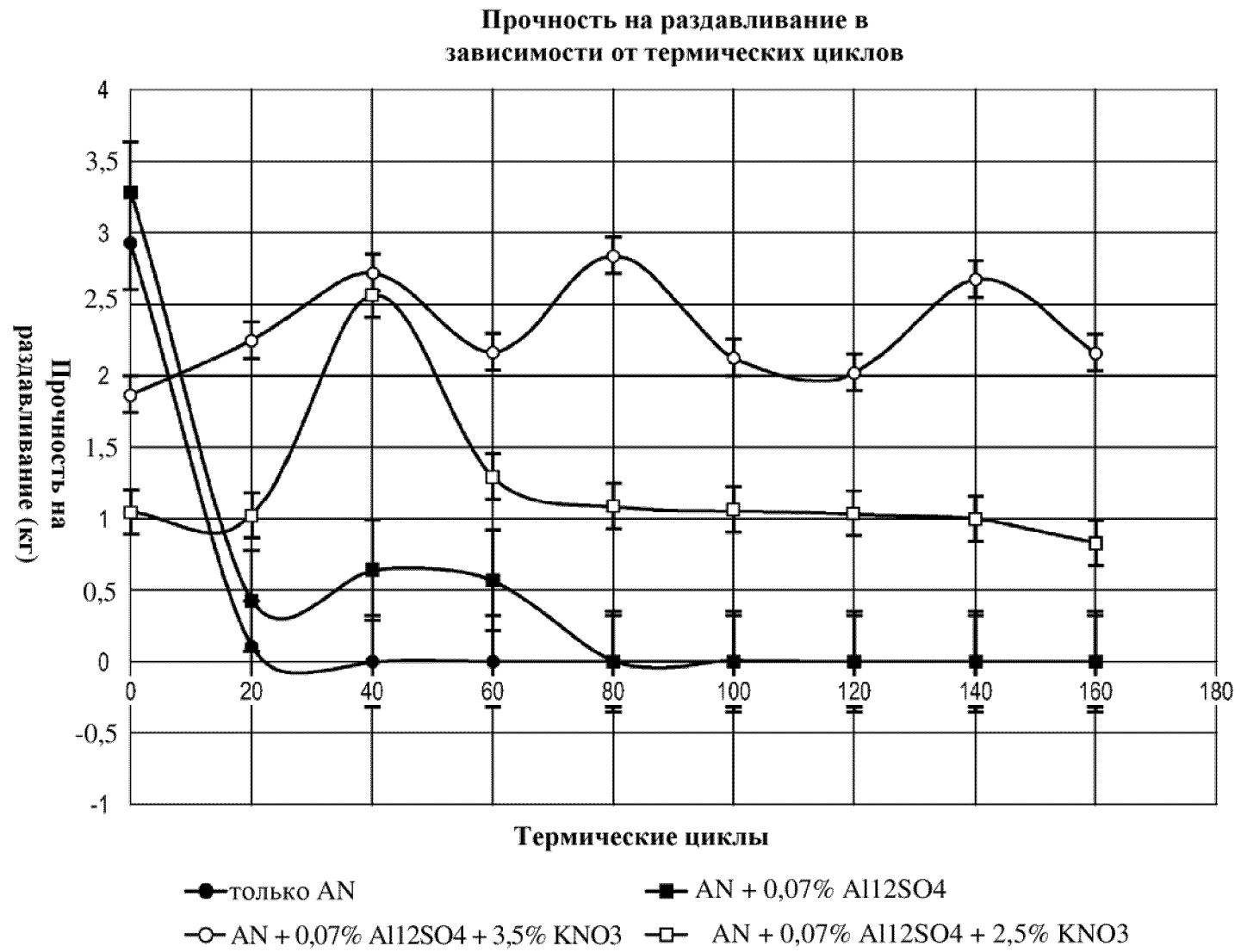
ФИГ. 23В



ФИГ. 24



ФИГ. 25



ФИГ. 26