

제1도는 전형적인 캐스케이드 배열 회전 자켓 팬의 개략도를 보여준다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 ANFO(흡수되는 연료 오일(FO)을 약 6 중량% 또는 그 이상 함유하는 암모늄 니트레이트(AN)프릴 (prill)) 및 HANFO(즉 "중 ANFO"(Heavy ANFO), AN프릴 (또는 ANFO)과 폭발성 메틸전의 배합물)와 같은 폭약 제제에 사용되는 암모늄 니트레이트 프릴(prill)에 관한다.

폭약 등급(Explosives grade)암모늄 니트레이트 프릴(본원에서는 "EGAN 프릴"로 명가됨)은 효과적인 폭약 조성물이 필요로 하는 연료 오일의 양을 흡수할 수 있을 정도로 충분한 다공성을 지녀야만 한다. 다공성(porosity)는, 입자밀도와 부피밀도에 의해 상대적으로 표시되고, 프릴형성 조건(특히, 분무 용융물 냉조기 수(水)함량) 및, 건조공정에 의해 프릴 탑(prill tower) 저부(底部)에 수집된 생성물 내의 소량의 진수(5 중량%까지)를 제거(예컨대, 0.1 내지 0.2중량%까지 감소되도록)하는 조건에 의해 영향을 받는다. EGAN프릴의 크기는 대개 직경 약 2에서 3mm직경이지만, 이보다 더 큰 직경일 수도 있다.

본출원인에 의한 1993년 5월 19일자 유럽 특허출원 제 0 542 545호에는 공개 EP 제 0 320 153 호에 기술된 방법의 개량을 통한 프릴링 탑(prilling tower) 내 현저한 단일 크기화된 EGEN프릴(monomized EGAN prill)의 생산 방법이 기재되어 있다.

상기 유럽특허출원 제 0 542 545 호의 기재사항은 다음과 같다.

"EP -A- 제 03201253 호는 고농축 암모늄 니트레이트 용액을 포함하는 액체 분출물의 해체(disintegration)가 사실상의 단일크기화된 액정 분포를 만들고, 그리하여, 응고에 의해 입자를 형성하도록 제어될 수 있음을 밝힌 바 있다. 이 해체는 액체 분출물을 생산하는 오리피스(orifices)가 위치한 플레이트를 선결 진동수범위내에서 분류 유동 방향에 대해 사실상 수직인 평면으로 진동토록하여, 이에의해 분류표면상에 소위 비대칭 외란(disturbance)이라 불리는 것이 유도되도록 하는 방법을 통해 조절된다. 이때의 진동은 오리피스 함유 플레이트가 액체 분출물의 유동 방향에 평행인 평면으로 진동하거나 및/또는 오리피스 함유 플레이트가 측면 사이를 진동하는 여타 다른 시스템들에 이용되는 진동의 진폭보다 사실상 더 작은 진폭(amplitude)이어야 한다.

상기 선결 진동수(predeterminded frequency)는 다음 방정식에 따라 계산되는 것이 필요하다.

$$f_{opt} = u_j \cdot (4.5d_j)^{-1} \quad \dots (1)$$

식중, f_{opt} 는 헤르츠로 표기되는 진동수,

u_j 는 오리피스로부터 나오는 분출물의 속도 ($m \cdot s^{-1}$) 그리고

d_j 는 오리피스의 직경 (m) 이다.

선결 진동수의 진동을 적용한 효과는 유동 특성이 고농축 암모늄 니트레이트 용액물과 유사한 수(水)를 통해 확인되었고, 비료 등급(fertilizer grade)의 암모늄 니트레이트의 프릴링(prilling)에 성공적으로 적용되었다. 비료 등급 암모늄 니트레이트는 고 부피밀도(high bulk density)를 지녀야하고, 그러므로 상대적으로 비다공성(non-porous)이어야만 하는 것으로 공지되어있고, 이에따라, 이를 목적하는 특성을 이루기 위해 이 비료 등급 암모늄 니트레이트는 최소한 99중량%의 암모늄 니트레이트 농도를 지니는 고농축 암모늄 니트레이트 용액(당업계에는 암모늄 니트레이트 용융물 또는 용융 암모늄 니트레이트 알려진)으로 만들게된다.

99%보다 작은, 예컨대, 96 중량%의 암모늄 니트레이트 농도를 지니는 암모늄 니트레이트 용액의 프릴링(prilling)은, 통상 대조적으로, 비료 등급으로는 부적합한 저밀도, 다공성의 물리적으로 약한 물질을 생산해낸다.

그렇지만, 암모늄 니트레이트를 폭약으로서 사용하기 위해서는, 폭약 등급 암모늄 니트레이트가 다양한 첨가제 및 조정제(암모늄 니트레이트를 폭발에 민감토록 해주는)를 흡수할 수 있을 정도의 다공성이어야 한다는 점에서, 폭약 등급 암모늄 니트레이트에 필요한 특성과 비료 등급 암모늄 니트레이트의 필요 특성은 다르다는 것이 또한 공지되었다. 그러므로, 폭약 등급 암모늄 니트레이트 제조시에는, 저농도 암모늄 니트레이트 용액(즉, 99%w/w 이하의)을 프릴링시킨 뒤, 얻어진 액적들을 비료 등급 암모늄 니트레이트 제조에 사용된 방법과 유사한 방법으로 응고시켜야만 한다. 폭약 등급 암모늄 니트레이트 제조시에도 역시 단일 크기로 분포된 입자들을 얻는 것이 바람직하다. 그렇지만, EP-A-제 0320153 호에 기재된 식에 따라 계산된 선결 진동수단에서 오리피스 함유 플레이트에 대해 비대칭적 진동을 적용하는 것은 단일크기 분포도를 가진 입자들을 폭약 등급 암모늄 니트레이트의 제조를 유도하지 못한다.

상기 방정식(1)과는 다른 방정식에 따라 결정된 진동수를 지니는 진동을 오리피스 함유 플레이트에 적용함으로써, 저농도 암모늄 니트레이트 함유 용액의 프릴링(prilling)이 단일크기로 분포된 액적들, 및 입

자들이 얻어지도록 제어될 수 있다는 사실이 이제 막 밝혀졌다.

이에 따라, 본 발명은 종량 백분율(w/w) 90에서 98%사이의 암모늄 니트레이트액이 분무 플레이트(spray plate)내 오리피스를 통해 흐르도록함으로써 액체 분출물을 이루도록 하고, 상기 액이 상기 오리피스를 통해 흐르는 동안, 상기 플레이트를 상기 분출물의 방향에 대해 사실상 수직인 평면으로 진동시키므로써 상기 액체 분출물 표면에 비대칭 외란(asymmetric disturbance)을 창출시키는, 그리고 상기 진동의 진동수가 하기 방정식(2)으로 주어지는 최적 진동수 범위내 또는 이 최적 진동수의 10% 범위내에 존재케 되는 것을 특징으로 하는 프릴링 방법을 제공케되었다.

$$f_{OPT} = u_J \cdot (\pi \cdot 2^{0.5} d_J (1 + 3z))^{-1} \quad \dots (2)$$

식중, f_{OPT} 는 헤르쯔 (Hertz) 로 표기되는 진동수,

u_J 는 오리피스로부터 나오는 액체 분출물의 속도 ($m \cdot s^{-1}$),

d_J 는 오리피스의 직경 (m),

z 는 무차원군 (dimensionless group) (we_J) $=^{0.5} \cdot (Re_J)^{-1}$,

we_J 는 $d_J u_J^2 \rho \cdot y^{-1}$,

Re_J 는 $d_J u_J \rho \cdot g^{-1}$,

ρ 는 액체의 밀도 ($kg \cdot m^{-3}$),

y 는 액체의 표면장력 ($N \cdot m^{-1}$) 그리고

g 는 액체의 점도 ($Ns \cdot m^{-2}$) 이다.

비료등급 암모늄 니트레이트 프릴링과 폭약 등급 암모늄 니트레이트 프릴링의 차이점 중의 하나는 물리적 특성(특히, 암모늄 니트레이트 용액의 점도)이 액적 형성과정의 유체역학에 영향을 미쳐 오리피스 함유 플레이트의 최적 진동수 결정에 방정식(1)을 직접적으로 사용하는 것을 막는다는 것이다. 암모늄 니트레이트 용액의 점도는 암모늄 니트레이트 용융물 및 수(水)보다 상당히 크고, 따라서, 방정식(1)의 유도시 가정했던 비점성 액체가 아니고 점성 액체이어서, 그 유동특성이 방정식(2)에 의해 보다 잘 기술된다. 비록 비점성유동과 점성유동 사이의 전이가 급전적 성격을 지니는 않는다해도, 액체점도가 $1.5 \text{ cp}(0.0015 \text{ Ns}, m^{-2})$ 이하의 경우엔 방정식(1)이, 그보다 높은 점도를 갖는 액체인 경우엔 방정식(2)가 좀더 적합하다.

프릴링 방법에 사용되는 플레이트는 평면도로볼 때 대개 원형이고, 접시형 또한 될 수 있어서 분출물이 플레이트의 볼록한 면으로 분사된다. 보통 각각의 플레이트는 많은 오리피스들(예컨대, 플레이트당 2000에서 3000의)을 함유한다. 비록 상기 플레이트의 진동을 왕복 병진운동을 통해 이루어낼수 있다하더라도, 이 플레이트를 왕복회전 운동[이 경우 회전축은 통상 이 플레이트를 (예컨대, 이 플레이트의 중앙부를)생산된 액체분출물 또는 분출물들의 방향과 일치하는 방향으로 통과케되는]을 통해 진동시키는 것이 특히 더 바람직한 것으로 사료된다.

상기 진동이 왕복회전 운동을 통해 이루어지는 것일 경우, 이 진동은 10^{-5} 에서 10^{-3} 회전 라디안(radian)에 상당하는 진폭을 지니는 것이 바람직하다.

대개 폭약 등급 암모늄 니트레이트 제조용 액체는 90 내지 98%w/w의 암모늄 니트레이트(좀더 일반적으로는 92 내지 95 %w/w 의 암모늄 니트레이트)를 함유하는 용액으로 구성된다.

오리피스를 통해 형성된 액체 분출물은 오리피스의 크기 및 유체 질량 속도(mass flow rate)에 의해 좌우되는 속도를 지닌다. 이 오리피스는 대개 직경 0.5에서 2mm의 (예를 들면, 0.75, 1.1 또는 1.13mm)원형 구멍(circular hole)형태를 취한다. EP-A-제 0320153 호의 교지와 일치되도록, 이 오리피스를 통한 흐름은 층류(laminar)이고, 액체분출물의 균일 흐름(uniform flow)이 되도록 하는 것이 또한 바람직하다. 마찬가지로, 레이놀드수(Reynolds Number)는 2300을 초과치않도록 하는것(좀더 구체적으로는 500에서 2000의 범위)이 바람직하다"

EP 특허출원 제 0320153 호를 본원 참고문원으로 기재하였다.

EGAN 프릴을 주성분으로한 또는 효과적인 유효 매트릭스(energetic matrix)에 EGAN 프릴을 첨합시킨 폭약조성물의 폭발성능은 여러 가지 변수들의 함수이지만, 이 가운데 중요한 변수로는 EGAN 프릴의 조성, 구조 및 크기를 들 수 있다. 의약 제조업계에서는, 점차, 서로 상이한 기원을 갖는 EGAN프릴을 사용함으로써 비롯되는 성능차들(기폭 민감성, 강도, 내수성, 오일흡수도, V.O.D와 같은)을 인식하고 있다. 현재 소비자가 다양한 EGAN 제품을 이용할 수 있도록 선별적 용도에 바람직한 특성을 “엔지니어링”하는데 관심이 집중되고 있다.

상술한 목적 성취를 가로막는 장애물은 공지 및 공용의 EGAN 제품 제조방법에 고유한 단계인 입자 - 형성 레벨에서의 제어의 결핍이다. 고상 EGAN제품 제조용용융물/용액에 동일한 성분들이 들어감에도 불구하고, 얻어진 구성입자들은 다양한 크기, 함습량, 다공도 및 여타의 좀더 미묘한 구조적 특성들을 지니게 된다. 이것은 제품내 균일성을 잃게할 뿐 아니라, 제품간 분화에 길항 작용을 한다.

우리는, 지금, 입도, 구조 및 조성에 있어서의 사실상의 균일성(즉, 모든 입자가 매우 동일한)을 가져올 뿐만 아니라, 배합 및/또는 고정조건/처리방식의 변경을 통해 분화된 제품들을 반복적으로, 재현성있게 제조할수 있는 기회(개선된)도 제공해주는 방법(두개의 서로 다른 고상 EGAN 입자 제조용 단계가 관계되는)을 고안해내었다.

본원 방법은 하기 구성단계들을 이루어진다:

(A)첫번째, 사실상 단일 크기화된 프릴(특히, 상기 특허 참고문헌에 기술된 방법에 의한)과 같은 시드 AN프릴(seed AN prill)(EGAN 또는 FGAN, 즉, 다공성이며, 오일흡수성을 지니는 저밀도 폭약용 프릴 또는 밀도가 높고, 낮은 오일 흡수성을 지니는 비료용 프릴)을 생산하는 단계 및 두 번째로

(B)경각(傾角)회전 자켓 팬 조립기(inclined rotating jacketed pan granulator)또는 캐스케이드식의 그 같은 팬들 내에서 상기 시드 프릴을 건조 및 열처리와 동시에 패트닝(fattening)시키므로써, 최종 패트된 EGAN프릴 제품을 생산하는 단계.

경각 회전 자켓 팬 조립기는 공지의 장치이다. 상기 조립기내 패트닝은 팬내 회전 텀블링하는 일은 입자층에 용융물 또는 용액(개질제를 포함하는 또는 포함치않는)을 분무한 뒤, (이동 입자층과 접촉하는 자켓 팬 내표면과의 열 전도에 의해 열처리(가열 또는 냉각)를 함으로써 이루어진다. 냉수, 열수, 또는 과열 증기와 같은 열전달 유체는 자켓을 통해 흐르게 된다.

망모늄 니트레이트 입자 패트닝의 경우, 비록 혼합 AN/MN시스템(이 MN은 AN을 주원료로한 폭약 전구체 및 제제에 공통산화성분으로서 용인되는 니트레이트인)사용이 제한되지는 아니한다해도, 주로 약 95 내지 98 중량 % 의 AN(바람직스럽기로는 95내지 96%의)을 함유하고, 나머지 여타성분이 본질적으로 수(水)인 수(水)내 AN 용융물/용액이 사용될 수 있을 것이다. 부가적으로, 이 용융물/용액은 결정 습성 개질제, 표면 처리제, 응결 방지제 및/또는, EGAN 생산업체 기술인에게 공지인 있는 다른 여타의 효과-부여 물질을 함유할 수도 (바람직스럽기로는 함유하는)있다.

상기 첫 번째 단계에서 생산된 시드 프릴은 프릴 생산설비 저부(예컨대, 프릴링 탭 제품 쪽 스트림)로부터 팬 조립 설비에 직접 공급되는 것이 유리하다. 이같은 시드 프릴은 예컨대, 0.3 내지 0.4 중량%의 수(水)를 함유하는 소위 “습윤”프릴(비교적 건조한 FGAN 프릴과 비교적 습기를 함유하는 EGAN프릴을 포함하는)이 될 수 있을 것이다. 이같은 시드프릴은 직경 약 3mm 이하(바람직스럽기로는 직경 약 2mm이하)의 입자로 이루어지는 것이 바람직하고, FGAN시드 프릴의 경우엔 직경 1 내지 1.5mm의 입자로 이루어지는 것이 좀 더 바람직[FGAN 제조 패트화된 EGAN 프릴의 적절한 오일 흡수도를 담보해주므로써 과도하게 큰 최종 EGAN 제품(즉, 바람직스런 직경이 최대 약 4mm인)의 생산을 배제키위함인]하다.

상기 시드 프릴은 잔수를 제외한 나머지가 AN만으로 이루어질 수도 있고, AN/MN혼합물(여기서 MN은 FGAN 및 EGAN 업계 공지의 또다른 니트레이트인)을 함유할 수도 있다.

하지만, 시드 프릴이 통상의 부가제(최종 FGAN 또는 EGAN 제품에 필요로 될 수 있는)을 함유하는 것을 이들 부가제들이 패트닝 단계에서 첨할 수도 있으므로 별로 중요치 않은 것으로 사료된다.

팬 패트닝 설비에 대한 사실상 단일 크기화된 균일 프릴의 공급은 경각 회전 팬의 어떤 주어진 협소 크기 범위를 갖는 제품 배출(입자의 오버스피일에 의한)성향이 완전히 발휘되도록 해줌으로써, EGAN 제품제조를 유리하게 해준다. 본원 방법은 소비자에게 판매하기 이전의 추가적 제품 스크린을 불필요하게 만들뿐 아니라 고품질 재순환 없는 연속 운동을 가능케 해준다. 팬 패트닝 단계의 제어 매개 변수들(즉, 분무용액/용융 조성물, 입자 공급에 상대적인 분무 속도, 패트닝이 행해지는 팬의 냉각 및/ 또는 기온 정도, 체류시간에 영향을 미치는 팬의 치수 및 자세)은 다양한 입자 구조와 표면 특성을 가능케 한다. 팬 처리(바람직스럽기로는, 첫 번째 팬이 패트인 팬인 캐스케이드 배열의 팬들에서)다음 단계로는 열을 전도하여 패트된 프릴의 결정질 구조를 건조 및 상태조정함으로써, 다공도, 밀도, 경도 및 표면 조직에 변화를 주는 단계 및, 그에 후속되는 또다른 열처리(예컨대, 급속냉각 또는 감소된 온도에서의 어닐링)에 의한 최종 EGAN 제품 수득단계가 포함될 수도 있다.

제1도를 참조하면, 3개의 경각 자켓 회전 팬(1,2,3)이 하나의 캐스케이드 배열로 도시되어 있다. 팬(1)은 트랙(4)으로 부터의 시이트 프릴(도시되지 않았음) 및 요동식 탱크(6)로부터 펌프(7)를 거쳐 라인(5)를 통과하여 분무헤드(8)를 통해 방출되는 분무 용융물/용액을 수용하는 패트닝 팬(fattening pan)이다. 팬(1,2,3)에는, 공정 중의 필요명령어 떨어질 때마다 내부벽 공동을 통과하는 열 전달유체(예컨대, 증기 또는 냉각수)가 공급된다. 패트화된 프릴이 AN 용융물/용액의 응고화/결정화에 의해 팬(1)내에 형성되는바, 그 패트닝 정도는 공급속도 및 체류시간에 의해 조절된다. 패트화된 프릴은 자켓 열처리에 의한 열전도가 발생하는 팬(2)에 본질적으로 단일 크기로 유지되는 입자로서 방출된다. 이는 주요 열처리 단계로써 공극 성장 및 건조를 가져온다. 팬(3)에는 공공을 통해 냉각수가 공급되어 팬(2)으로부터 분출하는 열처리된 프릴이 용기(12)로 유도되는 트랙(9)에 최종 방출되기 전에 팬(3)에서 냉각된다.(예컨대 응결 방지제의 공급을 위한)임의의 고품질 첨가제 공급 시스템이 참조번호(10,11)로 도시되어 있다.

전형적인 가능운용 조건은 다음과 같다.

시드프릴 공급	- 50 kg/hr
분무용액	95 AN/5 수(水) (중량) + 전형적 부가제
분무속도	- 50 kg Sol ⁿ /hr
프릴크기 IN	- 1.5 mm 평균
프릴크기 OUT	- 2 mm 평균
공급 EGAN 프릴의 온도	- 80 ℃
분무 온도	- 135 - 140 ℃
팬 직경	- 60 cm
팬 깊이	- 10 cm
팬 체류시간	- 30 mins
팬 2 운용 온도	120 ℃
팬 3 운용 온도	20 ℃

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)사실상 단일 크기화된 프릴과 같은 시드 암모늄 니트레이트 프릴을 생산하는 단계; 및 (B)경각(傾角) 회전 자켓 팬 조립기(inclined rotating jacketed pan granulator)또는 캐스케이드식의 그같은 팬 내에서 상기 시드 프릴을 건조 및 열처리와 동시에 패트닝(fattening)시키므로써, 최종 패트된(fattened) EGAN프릴 제품을 생산하는 단계를 포함하는 폭약용 암모늄 니트레이트 프릴(EGAN)생산 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조립기(granulator)내 패트닝이 조립기내 얇은 층으로서 회전 및 텀블링하는 시드 프릴 입자에, 수(水)내 또는 수와 함께 약 95 내지 98 중량%의 AN을 함유하는 암모늄 니트레이트(AN) 용융물/용액(개질제를 포함하는 또는 포함치 아니하는)을 분무시킴으로써 달성되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 패트닝(fattening)이 혼합 AN/MN 시스템 (여기서 MN은 AN을 주원료한 폭약 천구체 및 제제 내의 공통 산화 성분으로서 용인되는 니트레이트인)을 분무시킴으로써 달성되는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 용융물/용액이 수(水)내 AN용액 (단독 니트레이트만이 존재하는)이고, 95 내지 98 중량%의 AN을 함유하는 것을 특징으로하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계(A)에서 상용된 시드 프릴이 프릴생산 설비의 저부로부터 팬 조립기(들)에 직접 공급되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 1.5mm크기의 시드프릴이 80℃의 프릴 온도에 캐스케이드 배열 팬들 중에 첫 번째인 팬조립기에 공급되어, 이 프릴이 온도 135 내지 140℃에서 95 내지 96%(w/w)AN 용융물/용액으로써 분무시켜져서 입자 패트닝을 발생시키고, 열 및 건조처리가 다운스트림 팬 내에서 행해지는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 팬조립기가 직경 약 60cm 및 깊이 약 10cm를 갖는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 최종적인, 패턴된 EGAN 프릴이 4mm이하의 직경을 가지는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 시드 암모늄 니트레이트 프릴이 다공성,오일 흡수성 폭약용 프릴이거나, 또는 고밀도, 저흡수성 비료용 프릴인 방법.

도면

도면1

