

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 021 609**

51 Int. Cl.:

**C06B 31/28** (2006.01)

**C06B 23/00** (2006.01)

**C06B 47/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2016 PCT/AU2016/050825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17035594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2016 E 16840423 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025 EP 3344595**

54 Título: **Agente de voladura estabilizado**

30 Prioridad:

**01.09.2015 AU 2015903557**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.05.2025**

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF SYDNEY (100.00%)  
Business Liason Office, John Woolley Building  
A20 ,CNR Manning Road and Western Avenue  
Sydney, New South Wales 2006, AU**

72 Inventor/es:

**BEATTIE, JAMES KENNETH;  
DJERDJEV, ALEX MASATO;  
HAWKETT, BRIAN STANLEY;  
NETO, CHIARA y  
PRIYANANDA, PRAMITH**

74 Agente/Representante:

**FORTEA LAGUNA, Juan José**

ES 3 021 609 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Agente de voladura estabilizado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere generalmente al campo de explosivos a base de nitratos. Más en particular, la presente invención se refiere al campo de la estabilización de explosivos a base de nitratos, la prevención de la descomposición involuntaria y el aumento de la seguridad y la estabilidad de los explosivos a base de nitratos en la minería a temperatura elevada y en terrenos reactivos.

**Antecedentes de la técnica**

Los agentes de voladura que comprenden nitrato de amonio (NA) u otras sales de nitrato tales como nitrato de potasio o nitrato de sodio son ampliamente utilizados en la industria minera. Un "agente de voladura" es un tipo de explosivo conocido como "explosivo terciario". Los agentes de voladura -o explosivos terciarios (a veces denominados simplemente explosivos)- se seleccionan a veces por seguridad debido a su incapacidad para activarse por choque u otras formas de activación de explosivos convencionales. De esta manera, los agentes de voladura requieren normalmente una carga iniciadora para iniciar la reacción. Esta carga iniciadora es mucho más energética que la requerida por los explosivos primarios (por ejemplo, fulminato de plata, azida de etilo o nitrato de mercurio), que son tan sensibles a los golpes que pueden iniciarse de forma fiable mediante el impacto de un martillo; incluso los explosivos secundarios (tales como TNT o RDX) pueden activarse mediante el uso de un detonador, que normalmente es una carga menor que una carga iniciadora.

Los explosivos a base de nitrato utilizados comercialmente son agentes de voladura, y por tanto son relativamente insensibles a la iniciación accidental de explosivos. Esta extrema insensibilidad a la iniciación explosiva hace que los agentes de voladura sean ideales para su uso en minas. Sin embargo, la seguridad y eficacia de dichos agentes de voladura pueden verse comprometidas si se utilizan en terrenos reactivos, y más aún si la temperatura del terreno es elevada (por ejemplo, por encima de aproximadamente 55 °C). El terreno reactivo es el terreno que contiene especies químicas que pueden reaccionar con el componente de nitrato del explosivo, e incluye el terreno que contiene cantidades significativas de sulfuros metálicos como la pirita (aunque la presencia de pirita en una perforación no se requiere necesariamente, ya que sus componentes reactivos - Fe(II) y ácido - pueden generarse en cualquier otro sitio y lixivarse en la perforación). Cuando se cargan agentes de voladura a base de nitrato en perforaciones de terrenos reactivos, el componente de nitrato reacciona con el sulfuro metálico y el ácido para generar calor. Si se genera suficiente calor, el agente de voladura puede detonar prematuramente. Una detonación prematura puede provocar la detonación de agentes de voladura en la superficie y en otros orificios y posibles lesiones o la muerte de las personas que trabajan en el disparo. Además, la presencia de terreno reactivo en las perforaciones donde la temperatura es elevada puede dar como resultado que se produzca el proceso de descomposición a un ritmo más rápido.

Los términos terreno reactivo y temperatura elevada/terreno caliente se describen en el Código de Prácticas de la Edición 3 de Australian Explosives Industry And Safety Group Inc (AEISG), junio de 2012, cuyo contenido se incorpora al presente documento a modo de referencia. Por "terreno reactivo" puede entenderse el material con una fase de inducción inferior a un periodo de tiempo deseado, en donde la etapa de inducción es el tiempo que tarda en reaccionar el sistema químico que comprende los constituyentes del terreno reactivo y el agente de voladura para provocar la descomposición térmica del nitrato. En términos generales, el material se considera terreno reactivo si la etapa de inducción es inferior a una semana, o inferior a cuatro veces el tiempo de reposo deseado para el agente de voladura.

Tal y como se define en el Código de Buenas Prácticas de la AEISG, "terreno caliente" puede significar un terreno con una temperatura entre 55 °C y 100 °C, mientras que "terreno de alta temperatura" es un terreno con una temperatura superior a 100 °C. Por "terreno de temperatura elevada" se entiende tanto el terreno caliente como el terreno de alta temperatura.

La temperatura elevada y el terreno reactivo se han identificado como un problema que se remonta a 1963, cuando se cargó ANFO en terreno reactivo en Mt Isa, QLD, Australia resultando en una detonación prematura. Un incidente similar ocurrió en la mina de Mt Whaleback, WA, Australia en 1983, donde un orificio cargado con ANFO detonó prematuramente. Cuatro años después, en la mina de Mt Whaleback, un orificio, forrado con una funda protectora que se rompió, se cargó con ANFO, lo que provocó que el ANFO entrara en contacto directo con el terreno y se produjera una detonación prematura.

Los agentes de voladura a base de nitrato que entran en contacto con terrenos de temperatura elevada o reactivos siguen siendo un problema. En 2010, la mina Drayton, NSW, Australia tuvo un incidente en el que tres personas resultaron heridas debido a la detonación prematura de un agente de voladura que comprendía nitrato de amonio en un terreno reactivo con una temperatura del terreno elevada.

Por lo tanto, ha habido un gran desarrollo en la industria dirigido a la operación segura de agentes de voladura a base de nitrato en terrenos de temperatura elevada o reactivos. Se conocen y usan varios métodos para inhibir el inicio de

la descomposición térmica del explosivo de nitrato. Inicialmente, se usaron barreras físicas para impedir que el explosivo y el terreno reactivo entraran en contacto. Esto podría hacerse en forma de camisas que se introducen en el orificio de voladura antes de cargar el explosivo. Estos revestimientos funcionan bien cuando se usan en condiciones ideales, pero son propensos al fracaso. Los revestimientos pueden dañarse durante la inserción en la perforación o pueden formar una barrera de tamaño inadecuado. Además, los recortes de perforación procedentes de la perforación en la superficie se oxidan fácilmente en sustancias capaces de reaccionar con el NA. Es posible que parte del agente de voladura que se carga en la camisa caiga junto al orificio e interactúe con los recortes de perforación. Por lo tanto, siguen existiendo riesgos de seguridad inherentes al uso de tales barreras físicas.

Otro método para hacer que los agentes de voladura a base de nitrato sean más seguros para usar en terrenos reactivos es incluir un aditivo en el agente de voladura que inhiba las reacciones, siendo uno de los aditivos más conocidos la urea. Uno de los medios más eficaces de utilizar la urea como inhibidor consiste en añadir urea a la fase oxidante de una emulsión explosiva o de un gel de agua. En lugar de formar una barrera física, la urea reacciona químicamente para inhibir la reacción de descomposición térmica. Sin embargo, la aplicación de la urea es limitada, ya que tiende a sufrir una reacción de hidrólisis a temperaturas elevadas, además de simplemente hidrolizarse con el tiempo. El resultado es la pérdida de protección, pero también produce amoníaco y dióxido de carbono, que plantean problemas de salud en espacios cerrados como los que son habituales en las explotaciones mineras.

Son deseables métodos y/o composiciones explosivas destinadas a mejorar la seguridad de los explosivos, incluyendo explosivos terciarios tales como agentes de voladura, en terrenos de temperatura elevada o terrenos reactivos.

El documento EP1458660 divulga un método para sensibilizar una emulsión explosiva sin crear NO<sub>x</sub> durante el proceso de gaseado. Comprende además una composición a base de nitrato de amonio y que comprende un 1 % de urea.

El documento US6125761 divulga un método de voladura en minerales reactivos para el que se utiliza un explosivo de emulsión a base de nitrato de amonio, ANFO y del 1-20 % en peso de polvo de óxido de cinc como estabilizador inhibidor.

### 30 **Divulgación de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto de la invención se proporciona un método de estabilización de un explosivo a base de nitrato utilizado en terrenos de temperatura elevada o reactivos de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención pretende abordar un factor del sistema químico de los explosivos en terrenos calientes o reactivos que sólo se ha comprendido recientemente; la presencia de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). El papel del gas NO<sub>x</sub> en el desencadenamiento de la descomposición térmica de los explosivos a base de nitrato aún no se conoce a la perfección, pero es conocido que la presencia de NO<sub>x</sub> actúa acelerando el inicio de la descomposición térmica del explosivo.

Por lo tanto, es ventajoso proporcionar medios para eliminar sustancialmente o al menos disminuir el gas NO<sub>x</sub> del sistema químico explosivo. En una realización, al menos aproximadamente un 80, 85, 90, 95 o 100 % del NO<sub>x</sub> se elimina mediante el método de la invención. Además, es ventajoso que estos medios de eliminación de NO<sub>x</sub> sean estables con respecto a las sales de nitrato utilizadas en los explosivos, así como térmicamente estables y generalmente no reactivos con sulfuros metálicos o terrenos reactivos en general.

Estas y otras ventajas pueden lograrse con la presente invención, que proporciona un método de estabilización de un agente de voladura a base de nitrato para su uso dentro de un terreno reactivo mediante la adición de un eliminador de NO<sub>x</sub>, que puede ser un agente o mezcla de agentes capaces de retirar o eliminar sustancialmente el NO<sub>x</sub> que entra en contacto con el agente de voladura. El eliminador de NO<sub>x</sub> es una sustancia química que se añade para retirar o desactivar el NO<sub>x</sub> no deseado.

La invención se basa en el novedoso concepto de que si las especies de NO<sub>x</sub> se eliminan cuando, por ejemplo, la pirita y el nitrato de amonio (AN) reaccionan en las perforaciones mineras, se pueden inhibir las reacciones entre el NA y el terreno reactivo, proporcionando de este modo un tiempo extra antes de que el NA se descomponga térmicamente dentro de la perforación. Por lo tanto, los explosivos de la presente invención pueden ser más seguros para usar en terrenos reactivos que las composiciones de voladura de NA existentes, aunque la temperatura del terreno sea elevada.

La presente invención tiene como objetivo NO<sub>x</sub>, que puede provocar la generación de HNO<sub>2</sub> que posteriormente actúa como catalizador para acelerar la reacción exotérmica entre la pirita y el nitrato. Puede añadirse un eliminador de NO<sub>x</sub> como fase separada en el aceite, a emulsiones que pueden contener ya la cantidad óptima de urea en la fase oxidante. La eliminación de NO<sub>x</sub> disuelto en el aceite puede retrasar la acumulación de NO<sub>x</sub> en el explosivo, que posteriormente puede proporcionar un tiempo extra antes de la descomposición térmica del nitrato explosivo (en una realización nitrato de amonio). Por lo tanto, eliminando los óxidos nítricos, el ciclo de generación de HNO<sub>2</sub> puede romperse eliminando la causa raíz de su generación repetida.

- La reacción entre Fe(II) y nitrato no requiere un terreno reactivo tal como la piritita para plantear un problema. En algunos casos, la descomposición del explosivo simplemente se produce rápidamente en terreno caliente (temperatura > 55 °C) debido a la aceleración inducida por la temperatura. Utilizar un eliminador de NO<sub>x</sub> en un explosivo puede ofrecer la ventaja de impedir o reducir sustancialmente la acumulación de NO<sub>x</sub> en el explosivo. El NO<sub>x</sub> puede catalizar la generación de HNO<sub>3</sub> en terreno caliente. Provocar una reducción de la temperatura de descomposición térmica puede ser peligrosa en terrenos calientes, por lo que adicionalmente a un eliminador de NO<sub>x</sub>, se puede añadir urea a la fase oxidante de una emulsión para que interactúe con el nitrato a nivel molecular. Se conoce que la urea aumenta la temperatura de descomposición térmica de los nitratos.
- En una realización del método de la presente invención, el eliminador de NO<sub>x</sub> es un sólido poroso que absorbe y/o adsorbe NO<sub>x</sub>. La porosidad del eliminador puede aumentar el área superficial del eliminador de NO<sub>x</sub> disponible para la adsorción de NO<sub>x</sub>. En una realización, el eliminador de NO<sub>x</sub> sólido poroso es una zeolita. La zeolita puede ser Zeolita 5A, A o 4A. El eliminador de NO<sub>x</sub> poroso puede ser un sólido de estructura molecular. El sólido de estructura molecular puede ser Basolite - C300. El eliminador sólido poroso puede ser un mineral arcilloso modificado. El mineral arcilloso puede ser un hidróxido doble estratificado. En una realización, el sólido poroso de doble hidróxido eliminador de NO<sub>x</sub> es hidrotalcita. Las estructuras similares a hidrotalcita también pueden usarse en el método de la invención. El método también incluye mezclas de sólidos porosos.
- De acuerdo con el método de la presente invención, el explosivo estabilizado a base de nitrato comprende una fase oleosa, y el método comprende además la etapa de proporcionar el eliminador de NO<sub>x</sub> en la fase oleosa del explosivo antes de usarlo. Esto puede aumentar el contacto entre el NO<sub>x</sub> y el eliminador de NO<sub>x</sub>, ya que se conoce que las especies NO<sub>x</sub> son más solubles en fases hidrófobas.
- En una realización del método de la presente invención, el explosivo estabilizado a base de nitrato es una emulsión de agua en aceite, y el eliminador de NO<sub>x</sub> está disperso en la fase oleosa de la emulsión.
- En una realización alternativa del método de la presente invención, el explosivo estabilizado a base de nitrato comprende pastillas de nitrato, la fase oleosa comprende un fuelóleo, y el método comprende además la etapa de dispersar partículas del eliminador de NO<sub>x</sub> en el fuelóleo de modo que el eliminador de NO<sub>x</sub> entre en mayor contacto con la especie NO<sub>x</sub>.
- El método de acuerdo con la invención comprende la etapa de hidrofobizar las partículas del eliminador de NO<sub>x</sub> para ayudar a dispersar las partículas en la fase oleosa. La hidrofobización puede realizarse recubriendo las partículas con un emulsionante. La etapa de hidrofobización de las partículas del eliminador NO<sub>x</sub> puede comprender la preparación de una pasta del eliminador de NO<sub>x</sub>. La pasta puede utilizarse para formar la emulsión explosiva. El emulsionante puede ser un emulsionante a base de anhídrido poliisobutilen succínico (PIBSA).
- En una realización del método de la presente invención, el método comprende además la etapa de añadir al agente de voladura uno o más de urea, eliminadores de ácido, burbujas de gas, microbolas de vidrio y microbolas de polímero, con el fin de perfeccionar diversas características del agente de voladura tales como sus propiedades explosivas o su estabilidad, según lo exija la naturaleza de la voladura que se vaya a realizar.
- De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un agente de voladura adaptado para su uso en terrenos de temperatura elevada y/o reactivos de acuerdo con la reivindicación 9.
- La descripción del primer aspecto de la invención se aplica a los demás aspectos de la invención, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.
- En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el eliminador de NO<sub>x</sub> es un eliminador inorgánico de NO<sub>x</sub> seleccionado de zeolitas, estructura molecular, hidróxidos dobles estratificados y mezclas de los mismos. Se cree que son capaces de adsorber y/o absorber NO<sub>x</sub> del sistema químico, inhibiendo potencialmente de ese modo la descomposición térmica del explosivo a base de nitrato en el agente de voladura.
- En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el eliminador inorgánico de NO<sub>x</sub> es un hidróxido doble estratificado. En una realización, el eliminador inorgánico de NO<sub>x</sub> es hidrotalcita.
- En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el eliminador inorgánico de NO<sub>x</sub> está en forma particulada. En una realización adicional, las partículas del eliminador están en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 micrómetros de diámetro. En una realización, el tamaño de partícula promedio es al menos de aproximadamente 0,5, 5, 10, 20, 30, 40 o 50 micrómetros. El tamaño de las partículas puede medirse como diámetro equivalente mediante dispersión de luz.
- Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un método de voladura de acuerdo con la reivindicación 16. En algunas realizaciones, al menos una parte de la perforación tiene una temperatura superior a aproximadamente 130 °C y se considera "terreno de alta temperatura".

**Breve descripción de las figuras**

Las realizaciones de la invención se describirán ahora con referencia a las siguientes figuras en las que:

- 5 La figura 1 es un gráfico que muestra el trazado típico de la temperatura en función del tiempo para la reacción entre el esquistó negro pirítico y el NA. A-B es la fase inicial (la fase de inducción o Fase I), B-C es la fase intermedia, o Fase II. La fase de encendido comienza en C (Fase III).
- 10 La figura 2 es un espectro de XRD de pirita pura y terreno reactivo.
- La figura 3 muestra un cambio en la concentración de urea y el pH con el tiempo para el terreno reactivo 1, NA y mezclas WS que contienen un 5 % en peso de urea y calentadas a 55 °C. No se ha alcanzado el final del tiempo de inducción.
- 15 La figura 5 es un gráfico que muestra el NO y el NO<sub>2</sub> observados al tomar muestras de la atmósfera por encima de la mezcla de reacción que contiene NA, RG 1 y WS a 55 °C. El inicio de la Fase II se produce después de ~ 260 minutos.
- 20 La figura 6 muestra el tiempo de inducción de los inhibidores particulados presentes en la mezcla reactiva de RG 1, NA y WS después del calentamiento a 55 °C durante los tiempos indicados.

**Descripción detallada de las realizaciones**

- 25 Es sabido que los terrenos reactivos que comprenden pirita producen de forma natural ácido sulfúrico e iones ferrosos (Fe(II)); los terrenos reactivos que comprenden sulfuros metálicos similares (tales como sulfuros de cadmio o de cobre) no producirán iones ferrosos, pero de lo contrario producirá ácido sulfúrico. Dada la capacidad tanto del ácido sulfúrico como de los iones ferrosos para migrar a través de las aguas subterráneas en movimiento y otros medios, sin embargo, no es necesario que todos los componentes se generen *in situ*. Cuando se carga una perforación en un terreno reactivo con un agente de voladura a base de nitrato, el Fe(II) y el ácido sulfúrico de la perforación reaccionan lentamente con las sales de nitrato, generando HNO<sub>3</sub> y Fe(III). No se produce ningún aumento significativo de la temperatura de la mezcla de reacción durante este periodo de reacción, que se denomina "fase de inducción".

- 35 Los explosivos a base de nitrato, incluidos los agentes de voladura (los que comprenden al menos una sal de nitrato como constituyente principal del explosivo), comienzan normalmente a descomponerse térmicamente desde aproximadamente 160 °C, pero en perforaciones donde están en contacto con pirita y ácido sulfúrico, esta temperatura de descomposición térmica puede reducirse considerablemente. Se ha determinado que el HNO<sub>3</sub> se acumula durante la etapa de inducción y actúa como catalizador para aumentar la velocidad de reacción entre el terreno reactivo y las sales de nitrato en una fase intermedia - la presencia de ácido nitroso puede disminuir la temperatura de iniciación de la reacción de descomposición térmica.

- 45 A medida que aumenta la concentración de ácido nitroso y la temperatura del sistema, la reacción de descomposición térmica (que se produce a un ritmo bastante bajo a temperaturas ambiente típicas) comienza a acelerarse, lo que provoca un "desbordamiento térmico" en donde la temperatura del sistema químico aumenta rápidamente. Además, un aumento suficiente de la temperatura puede provocar la detonación prematura del explosivo, lo que constituye un resultado no deseable en el mejor de los casos y un riesgo importante para la seguridad en el peor de ellos.

- 50 Por lo tanto, para que la voladura se realice con seguridad, la longitud de la etapa de inducción debe hacerse lo más larga posible. Es conocido que el ácido nitroso, presente debido a la descomposición de las sales de nitrato en el agente explosivo de voladura, acelerará el inicio del periodo de descomposición térmica. Sin embargo, ahora se ha descubierto que el gas NO<sub>x</sub>, que también puede disolverse en una o más fases presentes en el sistema químico de la perforación y agente de voladura a base de nitrato, realiza prácticamente el mismo proceso.

**Explosivo/Agente de voladura**

- 55 El explosivo a base de nitrato se proporciona junto con un aditivo inhibidor de la descomposición. La composición puede incluir opcionalmente otros componentes, siempre y cuando esos componentes adicionales no mermen significativamente las propiedades del agente de voladura (p. ej. su estabilidad de almacenamiento, sus propiedades de manipulación y sus propiedades explosivas).

- 60 El explosivo a base de nitrato comprende al menos parcialmente una sal de nitrato y puede además incluir una fuente de material carbonoso que sirva como fuente de combustible. Existe una amplia gama de sales de nitrato conocidas por sus propiedades explosivas. El nitrato de amonio (NA) es la sal de nitrato más conocida que puede adaptarse para fines explosivos, pero otros ejemplos incluyen el nitrato de sodio y el nitrato de potasio.

- 65 El aditivo inhibidor de la descomposición es un eliminador de NO<sub>x</sub>. El eliminador puede ser poroso y capaz de adsorber

o absorber NO<sub>x</sub>.

- 5 El explosivo puede ser un agente de voladura. El explosivo o agente de voladura puede proporcionarse en cualquier forma adecuada. Por ejemplo, el explosivo o agente de voladura puede comprender una emulsión de agua en aceite, una mezcla de NA y fuelóleo (ANFO) o una mezcla que comprenda dos de estos agentes de voladura.

#### Eliminadores de NO<sub>x</sub>

- 10 Un eliminador de NO<sub>x</sub> puede retardar más eficazmente la reacción entre los sulfuros metálicos y las sales de nitrato que los neutralizadores de ácido utilizados actualmente (tales como óxido de cinc, óxido de magnesio y carbonato de calcio). La neutralización de ácido puede ofrecer un único nivel de protección mediante la eliminación del ácido en las perforaciones. Sin embargo, se ha encontrado que la eliminación de NO<sub>x</sub> inhibe aún más la progresión del sistema químico explosivo hacia el inicio de la descomposición térmica.

- 15 En la presente invención, uno o más eliminadores de NO<sub>x</sub> (es decir, NO y NO<sub>2</sub>) pueden usarse en el explosivo para impedir (o al menos ralentizar) la acumulación de NO y NO<sub>2</sub> reactivos en el explosivo cuando se encuentra en una perforación en un terreno reactivo o de temperatura elevada. Esta eliminación de NO<sub>x</sub> puede reducir la disponibilidad de los reactantes para la reacción de descomposición térmica.

- 20 En algunas realizaciones, el eliminador de NO<sub>x</sub> puede recubrirse con un tensioactivo hidrófobo y dispersarse directamente en el aceite utilizado para fabricar explosivos a base de nitrato para terrenos ligeramente reactivos.

- 25 Las cantidades de sales de nitrato y el eliminador de NO<sub>x</sub>, así como sus proporciones relativas, en el agente de voladura dependerá de las condiciones a las que estará expuesto el agente de voladura en uso. Está al alcance de un experto habitual en la materia determinar estas proporciones basándose en las enseñanzas de esta memoria descriptiva y utilizando ensayos de campo. En general, el agente de voladura estará compuesto en el intervalo de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 94 % en peso (del total del agente de voladura) del explosivo a base de nitrato y en el intervalo de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 15 % en peso (del total del agente de voladura) del eliminador de NO<sub>x</sub>. En algunas realizaciones, el agente de voladura estará compuesto en el intervalo de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 90 % en peso del explosivo a base de nitrato, en el intervalo de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 85 % en peso del explosivo a base de nitrato, o en el intervalo de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 85 % en peso del explosivo a base de nitrato. En algunas realizaciones, el agente de voladura estará compuesto en el intervalo de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 12 % en peso del eliminador de NO<sub>x</sub>, en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 % en peso del eliminador de NO<sub>x</sub>, en el intervalo de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso del eliminador de NO<sub>x</sub>, o en el intervalo de aproximadamente el 7 % a aproximadamente el 9 % en peso del eliminador de NO<sub>x</sub>. En una realización, el eliminador de NO<sub>x</sub> comprende al menos aproximadamente el 3, 5, 7, 9, 11 % en peso del agente de voladura. La cantidad del eliminador en la composición debe ser suficiente para eliminar NO<sub>x</sub>, de modo que el NO<sub>x</sub> no esté disponible como catalizador o reactivo para una reacción química posterior. Puede haber algo de NO<sub>x</sub> en el agente de voladura que no se haya eliminado, pero puede tratarse de una pequeña cantidad que no tiene ningún efecto químico sustancial continuado.
- 40

#### Eliminadores de NO<sub>x</sub> de tipo adsorción/absorción

- 45 El eliminador de NO<sub>x</sub> puede ser cualquier cosa capaz de eliminar especies de NO<sub>x</sub> (siempre que sea estable con respecto a los explosivos a base de nitratos), por ejemplo adsorbiendo o absorbiendo las especies NO<sub>x</sub> (p. ej. reaccionando en una superficie y/o adhiriéndose a una superficie, etc., de un eliminador de NO<sub>x</sub> adecuado). Una vez eliminadas, se impide sustancialmente que las especies de NO<sub>x</sub> participen en cualquiera de las reacciones posteriores.

- 50 En algunas realizaciones, el eliminador de NO<sub>x</sub> puede ser un eliminador inorgánico de NO<sub>x</sub>. Los eliminadores de NO<sub>x</sub> inorgánicos son útiles porque no suelen desestabilizar una emulsión que contiene nitratos. El eliminador puede ser un sólido poroso. Los eliminadores de NO<sub>x</sub> inorgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, los siguientes: zeolitas (p. ej. Zeolita 5A, A y 4A), sólidos de estructura molecular (p. ej. Basolite - C300), hidróxidos dobles estratificados (p. ej. hidrotalcita y otras estructuras similares a hidrotalcita) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los hidróxidos dobles estratificados pueden calcinarse. La hidrotalcita (HT) se ha utilizado como modelo de eliminador de NO<sub>x</sub> en la fase oleosa de las emulsiones de NA, aunque un experto habitual en la materia, con el beneficio de la presente divulgación, entendería que los principios aplicados a la HT son igualmente aplicables a los demás eliminadores de NO<sub>x</sub> porosos divulgados en el presente documento.

- 60 En algunas realizaciones, el eliminador de NO<sub>x</sub> puede comprender partículas capaces de adsorber o absorber óxidos nítricos. Las partículas pueden dispersarse en cualquier fase que pueda estar presente en el agente de voladura sin afectar a la estabilidad de ninguna emulsión. Las partículas pueden tener cualquier tamaño, siempre que no sean tan grandes que dificulten las propiedades explosivas del agente de voladura ni tan pequeñas que dificulten demasiado el trabajo con ellas. Se determina que el intervalo de tamaño de partícula es óptimo cuando está dentro de los límites de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros.
- 65

En general, se prefiere que la mayor parte del eliminador de NO<sub>x</sub> esté presente en la fase combustible del explosivo, porque el NO<sub>x</sub> es más soluble en una fase hidrófoba que en el agua. El hecho de que el eliminador de NO<sub>x</sub> se encuentre principalmente en la fase de combustible aumenta de este modo su capacidad para impedir la acumulación de NO<sub>x</sub>, inhibiendo así la velocidad de la reacción de inducción.

5 En algunas realizaciones, las partículas del eliminador pueden estar recubiertas con un tensioactivo/un emulsionante para aumentar la afinidad de las partículas por una fase oleosa o de combustible del explosivo. Una de esas clases adecuadas de emulsionantes son los emulsionantes basados en anhídrido poliisobutilen succínico (PIBSA), que suelen usarse para fabricar explosivos de emulsión. Otros emulsionantes o tensioactivos adecuados incluyen ácidos grasos y aminas de ácidos grasos.

10 Se ha descubierto que cuando se mezcla un eliminador de NO<sub>x</sub> con una solución de un emulsionante tal como PIBSA, las moléculas de emulsionante se unen al eliminador de NO<sub>x</sub> para darle una superficie hidrófoba. Así modificado o hidrofobizado, el eliminador de NO<sub>x</sub> puede dispersarse más fácilmente en la fase oleosa de una emulsión, así como en la fase oleosa de un ANFO.

20 Por lo tanto, un eliminador de NO<sub>x</sub> tal como hidrotalcita mezclada con un tensioactivo (preferentemente el mismo tensioactivo utilizado para hacer explosiva la emulsión de agua en aceite) puede introducirse, p. ej. como una pasta, en una emulsión previamente preparada y agitarse para dispersarla. El uso de una pasta de eliminador-emulsionante puede eliminar los problemas relacionados con la eliminación del manejo de polvos finos a escala industrial. Cuando la pasta se introduce en la emulsión, la emulsión debería haberse hecho con el contenido adecuado de aceite, para que el aceite añadido con el eliminador no haga que el total de aceite en la emulsión sea demasiado alto tras el mezclado. La otra ventaja de usar la pasta es que puede bombearse fácilmente con una bomba dosificadora para adaptarse a procesos continuos.

25 La introducción del eliminador de NO<sub>x</sub> hidrofobizado en el material explosivo granulado puede realizarse poniendo en contacto el material granulado con el fuelóleo que comprende el eliminador dispersado. Esto puede dar lugar a formulaciones de ANFO modificadas. El eliminador tal como hidrotalcita se mezcla primero con aceite que contiene, por ejemplo, tensioactivo PIBSA y a continuación esta dispersión se mezcla con el material granulado.

30 Otra opción es recubrir el eliminador de NO<sub>x</sub> con un tensioactivo hidrófobo y a continuación utilizarlo como polvo seco para recubrir el material granulado. Esto puede realizarse durante la fabricación de, por ejemplo, NA. Es posible que las bentonitas y otros polvos utilizados actualmente como antiaglomerantes puedan ser sustituidos por el eliminador hidrofobizado.

35 La hidrofobización del eliminador de NO<sub>x</sub> no puede inducir la cristalización de, por ejemplo, NA en un agente de voladura de tipo emulsión o de tipo ANFO. Por lo tanto, una combinación del eliminador de NO<sub>x</sub> con un emulsionante (normalmente el mismo agente emulsionante utilizado para preparar la emulsión, aunque pueden utilizarse otros emulsionantes) puede introducirse *in situ* en los explosivos de emulsión previamente preparados y agitarse para dispersarla. De esta manera, el eliminador de NO<sub>x</sub> de la presente invención puede utilizarse para adaptar cualquier explosivo prefabricado a fin de formar el agente de voladura de la presente invención.

#### Otros aditivos

45 En algunas realizaciones, el explosivo o agente de voladura puede comprender además otros componentes, tales como urea, burbujas de gas, microglobos de vidrio o de polímero, o mezclas de los mismos. Estos componentes adicionales pueden impartir otras propiedades ventajosas, según sea necesario para aplicaciones específicas (p. ej., cuando el terreno es más reactivo o está más caliente de lo habitual).

50 La urea aumenta la temperatura de descomposición térmica de las sales de nitrato en contacto con minerales de sulfuro metálico y también reacciona con ácido nitroso cuando entra en contacto con agua de perforación de pH bajo. Por lo tanto, dependiendo de los contenidos de ácido, de Fe(II) y de humedad del terreno y la reactividad de las rocas en el lugar de la voladura, la adición de una cantidad de urea al agente de voladura puede prolongar aún más la fase de inducción. Una cantidad óptima de urea en el agente de voladura aumenta la temperatura de descomposición térmica de la sal de nitrato en contacto con los sulfuros metálicos y elimina el HNO<sub>2</sub> existente en los lugares de reacción a pH bajo. En realizaciones, el agente de voladura de la presente invención comprende una emulsión de agua en aceite, y/o una mezcla de NA y fuelóleo (ANFO). La emulsión de agua en aceite puede comprender un combustible de hidrocarburo inmiscible en agua como fase continua y una fase de gotas acuosa dispersada que contiene nitrato de amonio sobresaturado (esta fase dispersada se denomina "fase oxidante"). Las gotas dispersadas pueden estabilizarse en la fase continua utilizando un emulsionante adecuado (p. ej. PIBSA o Mono Oleato de Sorbitán (SMO)).

65 Además de las gotas de nitrato, las partículas finas del aditivo inhibidor de la descomposición pueden dispersarse en la fase oleosa. Esta fase de partículas puede ser de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % en peso en el agente de voladura.

Dependiendo de la reactividad y temperatura del terreno, también puede introducirse urea en la fase oxidante hasta aproximadamente el 5, 8, 10 % en peso para aumentar la temperatura de descomposición térmica del agente de voladura a base de nitrato en presencia de sulfuros metálicos y para retardar la reacción de los nitratos con los sulfuros. El aditivo inhibidor de la descomposición en la fase oleosa continua puede contribuir a la acción inhibidora de la urea, y puede aumentar significativamente el tiempo hasta la descomposición térmica del NA en comparación con el correspondiente agente de voladura que contiene sólo urea.

En situaciones donde la urea incide negativamente en la energía de fragmentación del explosivo, el contenido de urea puede mantenerse a un nivel adecuadamente bajo y el efecto inhibidor requerido puede conseguirse aumentando la cantidad de eliminador de NO<sub>x</sub>, por ejemplo, HT, en la fase oleosa. De este modo, el agente de voladura puede estar provisto de inhibidores de reacción en la fase oleosa continua y en la fase de oxidante dispersada, que se complementan entre sí y ofrecen dos tipos/niveles de protección contra la reacción de NA con pirita y sus productos deteriorados. El agente de voladura puede sensibilizarse generando químicamente burbujas de gas en la emulsión o añadiendo microglobos de vidrio/polímero. Además, en orificios de chorro húmedo, los granulados de urea en ANFO pueden sustituirse por HT, que es insoluble en agua.

#### Método de la presente invención

La presente invención también se refiere a un método para prolongar una fase de inducción de reacciones que se producen cuando un agente de voladura que comprende nitrato de amonio se expone a terreno reactivo de acuerdo con la reivindicación 1.

El método comprende la adición de un aditivo inhibidor de la descomposición al agente de voladura. El aditivo es un eliminador de NO<sub>x</sub>.

El agente de voladura utilizado en el método de la presente invención puede ser el mismo que el agente de voladura descrito en detalle anteriormente. El agente de voladura puede prepararse utilizando técnicas conocidas en la técnica, que dependen de factores tales como el tipo de agente de voladura (p. ej. emulsión de nitrato/ANFO, etc.) y su uso previsto.

Como se ha señalado anteriormente, NO<sub>x</sub> es más soluble en aceite que en agua. De esta manera, en realizaciones donde el agente de voladura comprende una emulsión de agua en aceite, el aditivo inhibidor de la descomposición se añadiría normalmente a la fase oleosa de la emulsión. El aditivo inhibidor de la descomposición puede añadirse a la fase oleosa en cualquier momento (antes, durante o después de la formación de la emulsión). De manera similar, en realizaciones donde el agente de voladura comprende una mezcla de nitrato de amonio y fuelóleo, el aditivo inhibidor de la descomposición se añadiría normalmente al fuelóleo. El aditivo inhibidor de la descomposición puede añadirse al fuelóleo en cualquier momento adecuado (antes, durante o después de la formación del ANFO).

En realizaciones donde el aditivo inhibidor de la descomposición está al menos parcialmente particulado, la porción particulada del aditivo inhibidor de la descomposición puede recubrirse con un agente aglutinante antes de mezclarse con el agente de voladura para reforzar la unión entre las partículas y los granulados de nitrato, o para mejorar la estabilidad de la emulsión.

En algunas realizaciones, el aditivo inhibidor de la descomposición se añade al agente de voladura en el lugar de la voladura. Por ejemplo, una unidad móvil de procesamiento configurada para fabricar el agente de voladura puede modificarse para mezclar el aditivo inhibidor de la descomposición con una matriz de emulsión y/o una mezcla de ANFO. La presente invención también se refiere a métodos de voladura. Los métodos comprenden la determinación de si un material que va a volarse comprende terreno reactivo y la carga de una perforación en el material con un agente de voladura que comprende nitrato de amonio y un aditivo inhibidor de la descomposición. Los métodos pueden usarse con perforaciones húmedas y/o calientes (es decir, > 55 °C, incluidas perforaciones más calientes que la temperatura de descomposición de la urea, aproximadamente 130 °C).

#### **Ejemplos**

A continuación se describen la base química y los datos experimentales en apoyo de la hipótesis de que la eliminación de NO<sub>x</sub> es ventajosa. Los ejemplos describen agentes de voladura explosivos sometidos a ensayo de acuerdo con diversos métodos. Los ejemplos pretenden ilustrar las realizaciones de la invención, aunque la invención no se limita a los reactivos, cantidades y proporciones usados en el presente documento.

#### **60 Materiales y métodos**

Se usaron varias fuentes de pirita. RG1 fue suministrada por Dyno Nobel y es una muestra de terreno de grado reactivo que contiene ~2,50 % en peso de agua adsorbida, y un contenido de pirita inferior al 30 % en peso. El material restante es una mezcla de arcillas, cuarzos y materia orgánica. El tamaño de partícula era inferior a 50 micrómetros en promedio.



La pirita pura (PY) se obtuvo de Spectrum Chemicals y es pirita oxidada al 100 % con un tamaño de grano de 200-400 micrómetros. Las piritas se usaron tal como se recibieron, a menos que se indique lo contrario. En algunos casos se lavó con agua para eliminar las sales residuales y, a continuación, se secó a 100 °C.

- 5 Se usó nitrato de amonio, NA, (Acros Organics, 99 +%) tal como se recibió, pero se molió en un mortero antes de usarlo para romper los grumos grandes. Se usaron dodecano (Sigma,  $\geq 99\%$ ), sulfato de hierro(II) 7 hidratado (BDH,  $>99,5\%$ ), sulfato de hierro(III) 5 hidratado (Fluka), urea (Ajax chemicals,  $99,5\%$ ), sulfato de hidracinio (Ajax chemicals,  $> 99,5\%$ ), Caolín (Kaolin Australia, Pty Ltd, Eckafine BDF), hidrotalcita (Sigma) y Basolite C300 (BASF) tal como se recibieron. También se usaron nitrito de sodio (Mallinckrodt), diacetil monoxima, DCM (Fluka), tiosemicarbazida, TSC
- 10 (BDH), ácido fosfórico (85 %, Ajax Finechem Pty. Ltd), ácido sulfúrico (96 %, Ajax Finechem Pty. Ltd), y cloruro de hierro(III) 6 hidratado (Merck), PIBSA-DEEA (Clariant) tal como se recibieron.

#### *Determinación de urea*

- 15 Se determinó urea por espectroscopia UV-vis a una longitud de onda de 525 nm utilizando diacetil monoxima, DCM y tiosemicarbazida, TSC.31. Se preparó una solución férrica ácida que contenía ácido fosfórico (100 ml), ácido sulfúrico (300 ml), agua (600 ml) y cloruro férrico (0,10 g). Se mezclaron DCM y TSC (0,50:0,01 g) y se llevaron a volumen (100 ml). Cuando estuvo listo para usar, se mezclaron el reactivo cromogénico que contenía la solución ácida (2 partes) y la solución DCM/TSC (1 parte). Se prepararon soluciones de reserva de urea que contenían ~ 20 ppm de urea.

- 20 Las soluciones de urea patrón se prepararon diluyendo soluciones de reserva de urea en agua. La solución de urea (0,32 ml) se mezcló con la solución cromogénica hasta 10 ml, se cubrió con papel de aluminio y se calentó en agua hirviendo durante 10 minutos. La muestra se enfrió rápidamente en hielo y se midió el espectro UV-vis de 400 a 600 nm.

- 25 Seis muestras que contenían un 5 % en peso de urea (basándose en NA), nitrato de amonio (0,9 g), terreno reactivo 1 (0,9 g) y solución de meteorización que contenía urea disuelta (0,245 g) se prepararon y se introdujeron en 2 termos y se calentaron hasta 55 °C en un baño de arena. Se extrajeron muestras a intervalos de tiempo seleccionados, la primera a los 5 minutos y la última a los 20 días. Las muestras se enfriaron con agua (8,4 g) y se midió el pH. Se
- 30 añadió más agua (30 g en total) y la suspensión se filtró a continuación a través de un filtro de 0,2 micrómetros en un matraz aforado de 50 ml que contenía una gota de ácido sulfúrico concentrado. La solución se diluyó adicionalmente (1,0 ml en 50 ml) y se pipetearon 0,32 ml en matraces aforados de 10 ml a los que se añadió la solución cromogénica hasta el volumen. La muestra se calentó como antes y se enfrió, a continuación se midió el espectro UV-vis de 400-600 nm.

- 35 *Solución de meteorización*
- Se preparó una solución sintética de meteorización que contenía sulfato de hierro(II) 7 hidratado (0,245 g), sulfato de hierro(III) 5 hidratado (0,50 g) y agua (3,3 g). La mezcla se sonicó suavemente hasta su total disolución. En un experimento típico, se usan 0,2 g de esta solución.
- 40

#### *Mediciones de pH*

- 45 Las mezclas de terreno reactivo (RG1), nitrato de amonio (NA) y solución de meteorización (WS) se hicieron reaccionar (0,9:0,9:0,2 g) en pequeños viales de vidrio y se calentaron en un baño de agua a 55 °C durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, la muestra se inactivó con ~ 6,5 g de agua y se midió el pH. En algunos casos, la temperatura de calentamiento era de 80 °C.

#### *Adsorción de NO*

- 50 Se mezcló terreno reactivo con NA y WS (0,9:0,9:0,2 g) y se colocó en el fondo de un pequeño tubo de vidrio de 5 ml. Los inhibidores potenciales (eliminadores) se separaron físicamente de la mezcla reactiva para que sólo estuvieran en contacto a través de la fase gaseosa. Los inhibidores sólidos se dispersaron en dodecano (~ 40 % en peso), y se usaron ~ 0,7 g de mezcla. La mezcla reactiva se calentó y mezcló hasta conseguir una pasta uniforme, a continuación, se añadió al fondo del tubo de reacción.
- 55

- A continuación se colocó un soporte de espuma de polietileno cortado a medida a media altura del tubo sobre el que se colocó un disco de filtro de fibra de vidrio (250 micrómetros de tamaño de poro) cortado a medida. Los inhibidores se colocaron encima de este filtro para impedir que estuvieran en contacto directo con la mezcla reactiva. El filtro servía para impedir que pequeñas partículas cayeran en la mezcla reactiva e inhibieran la reacción por contacto. Se sometió a prueba caolín junto con zeolita A e hidrotalcita. Se preparó un blanco añadiendo una cantidad similar de dodecano al filtro de vidrio.
- 60

- Los tubos de reacción se cerraron con una caperuza de plástico que contenía un pequeño orificio de pasador y se sumergieron en un baño de agua a 55 °C. La reacción comenzó cuando empezó a formarse la primera señal visible de NO<sub>2</sub> marrón.
- 65

*Análisis de NOx*

5 La acumulación de NOx durante la fase I y en la fase II se determinó con un Kane, analizador de gases de combustión Quintox. Se prepararon cuatro muestras duplicadas a las que se añadió terreno reactivo, nitrato de amonio y agua (0,9:0,9:0,2 g) en tubos de ensayo de vidrio de 16 mm (d.i.) (15 cm de largo). Las muestras se sellaron con un tapón de goma y se calentaron en un baño de agua a 55 °C. A intervalos de tiempo designados, cada muestra se analizó para determinar NO y NO2 en el espacio de cabeza por encima de la muestra, a continuación, continuó calentándose. En algunas muestras se tomaron muestras de gas hasta 10 veces antes del final de la Fase I, mientras que otras muestras sólo se analizaron una o 3 veces.

*Espectroscopía IR, UV-vis y XRD*

15 Los espectros IR se registraron con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 utilizando el método DRIFTS entre 400-4000 cm<sup>-1</sup> utilizando KBr como fondo. También se prepararon mezclas de NA y PY y se midieron los espectros IR usando NA como fondo.

Los espectros de absorbancia UV-vis se registraron con un espectrofotómetro UV-vis (Cary 1E) entre 200-700 nm.

20 Los datos de difracción de rayos X se obtuvieron con radiación CuKα utilizando un difractómetro X'Pert Pro (Pan analytical). La fuente de cobre se hizo funcionar a 45 KeV y 45 mA y se midió entre 5-90°.

*Procedimiento general de preparación de emulsiones*

25 Las emulsiones que contienen explosivos a base de nitrato descritas en los Ejemplos que se exponen a continuación se prepararon usando el siguiente método general. Los ingredientes de la fase oxidante se calentaron hasta 75 °C para formar una solución acuosa. Por separado, los ingredientes de la fase de combustible se mezclaron mientras se calentaban a 65 °C. A continuación, la fase oxidante caliente se vertió lentamente en la fase de combustible, con agitación proporcionada por un mezclador Lightnin' Labmaster™ equipado con una pala agitadora Jiffy™ de 65 mm que gira inicialmente a 600 rpm durante 30 segundos. La emulsión cruda se refinó agitando a 1000 rpm durante 30 segundos, 1500 rpm durante 30 segundos y 1700 rpm hasta alcanzar la viscosidad indicada. La cantidad de producto preparado en cada muestra fue de 2,00 kg.

*Procedimiento de prueba isotérmica*

35 El procedimiento de prueba isotérmica al que se hace referencia en los Ejemplos que se exponen a continuación ha sido desarrollado por el Australian Explosives Industry Safety Group (AEISG) y adoptado por los proveedores australianos de explosivos para la determinación del terreno reactivo (AEISG Code of Practice, Elevated Temperature and Reactive Ground, Edición 3, junio de 2012).

40 Las muestras de terreno se trituran y tamizan hasta 250 µm. Se pesan 18 g del material triturado y tamizado en un tubo limpio y seco, junto con 18 g de producto y 4 g de solución de meteorización. La solución de meteorización consiste en 2 g de una solución de sulfato ferroso al 13,6 % en peso y 2 g de una solución de sulfato férrico al 38,5 % en peso. Se mezclan todos los componentes y se cierra el extremo abierto del tubo con papel de aluminio.

45 Los tubos de vidrio se colocan en un bloque de aluminio a la temperatura deseada. El papel de aluminio se perfora con una sonda de temperatura termopar que se introduce en la mezcla. El tubo permanece en el bloque de aluminio hasta que la muestra reacciona o 28 días, lo que se produzca primero.

50 Se considera que se produce una reacción cuando se observa una exotermia de 2 °C o más y se considera tiempo de inducción desde el inicio de la prueba hasta el pico máximo.

*Procedimiento de ensayo adiabático*

55 A continuación se describirá el Procedimiento de Ensayo Adiabático al que se hace referencia en los Ejemplos que se exponen a continuación. La disipación de calor desde una región de reacción en un orificio de voladura depende de la conductividad térmica de las rocas circundantes, que puede ser muy limitado en función del tipo de rocas. Por lo tanto, el peor escenario del fenómeno de autocalentamiento debe producirse en una condición semiadiabática y no isotérmica. Teniendo en cuenta este aspecto práctico, los inventores diseñaron un calorímetro semiadiabático para evaluar la eficacia de los agentes de voladura inhibidos. El aumento de temperatura debido a la reacción entre la pirita y el nitrato de amonio se controló calentando los reactivos en este calorímetro semiadiabático.

65 El calorímetro se fabricó utilizando una botella de viaje a vacío de acero inoxidable de 350 ml (Wellsense). Se fabricó un cilindro hueco con un grosor de pared de aproximadamente 1,2 cm utilizando papel aislante cerámico adquirido en Mathews Industrial Products PTY.LTD (papel FT de 2 mm, conductividad térmica aprox. 0,08 W/mK). El diámetro exterior del cilindro era de aproximadamente 6 cm y la altura de aproximadamente 11 cm. El papel cerámico se

envolvió con una cinta fina aislante de teflón antes de enrollarlo para dar al cilindro una superficie lisa y limpiable. Este cilindro se introdujo en la botella de viaje. Un disco de cerámica de aproximadamente 0,8 cm de grosor, que también estaba envuelto con cinta de teflón, se colocó en el fondo del matraz. Las muestras se guardaron en un tubo Pyrex de paredes finas (diámetro = 1,1 cm) dentro del matraz.

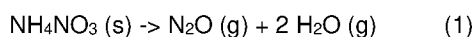
5 La finalidad del aislamiento cerámico era impedir la transferencia de calor desde el tubo de calentamiento hasta la pared metálica del matraz a través de corrientes de convección circulantes durante el rápido autocalentamiento de la muestra. También se hizo una tapa usando el mismo papel cerámico. Esta tapa cerámica tenía un orificio de aproximadamente 2 mm de diámetro y se mantenía sin apretar en la boca del matraz para permitir que el NO<sub>x</sub> escapara sin presurizar el matraz. La boca del tubo de reacción (Pyrex) se bloqueó de manera suelta con un trozo de papel cerámico para que pudiera salirse durante la rápida evolución del NO<sub>x</sub>.

15 Se colocó un termopar fino de tipo K recubierto de acero inoxidable (diámetro de la vaina aprox. 0,05 mm) en el centro de la muestra o se sujetó al tubo calefactor con una cinta de teflón. El termopar se conectó a un registrador de datos (Omega OCTTEMP 2000), que a su vez se conectó a un ordenador para el registro en línea. El calorímetro se calentó hasta la temperatura inicial deseada (normalmente hasta 55 °C) colocándolo en un baño de agua/glicerol de temperatura controlada. En algunos experimentos, el tubo de Pyrex que contenía la mezcla de reacción se conectó directamente a una jeringa (60 ml) utilizando un tubo de teflón para impedir el escape de NO<sub>x</sub> y humedad, y también para impedir la acumulación de presión en el tubo durante la reacción. Este calorímetro semiadiabático permitió a los inventores evaluar agentes de voladura inhibidos utilizando muestras de tan sólo 5 g. Si es necesario, el calorímetro puede ampliarse para analizar muestras de terreno reactivo de mayor tamaño.

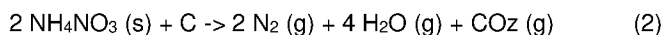
25 La estabilidad de los explosivos sometidos a prueba en presencia de terreno reactivo puede evaluarse calentando una mezcla de pirita, sus productos meteorizados y el agente de voladura. El calentamiento puede ser isotérmico o adiabático. Los métodos isotérmicos son más fáciles de realizar y, por lo tanto, se utilizan normalmente en la industria. Sin embargo, se cree que los métodos adiabáticos son los que más se aproximan a las condiciones de campo.

#### Base química

30 El nitrato de amonio se descompone en una reacción exotérmica para producir tres moles de productos gaseosos por cada mol de reactante sólido:

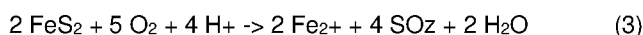


35 La reacción puede hacerse más exotérmica, con más productos gaseosos, si se añade combustible oxidable:



40 De ahí que la mezcla explosiva estándar de nitrato de amonio se denomine ANFO, para una mezcla de "fuelóleo con nitrato de amonio". La temperatura de descomposición del nitrato de amonio puro es de 170 °C, pero recientemente se ha descubierto que una mezcla íntima de nitrato de amonio y pirita puede descomponerse a temperaturas tan bajas como 50 °C en orificios de voladura de más de 0,2 m de diámetro. Esto es coherente con muchas observaciones de campo de detonaciones a bajas temperaturas ambiente. Las mismas reacciones iniciales se producen en el drenaje ácido de las minas, que se ha estudiado ampliamente. Se pueden establecer paralelismos entre ambos procesos y establecer analogías útiles. El agua es necesaria en ambos casos, lo que implica que están implicadas especies solubles.

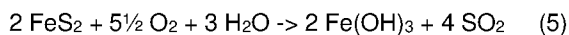
50 La primera etapa del proceso es la oxidación de la pirita por el aire. El producto de oxidación del azufre podría ser diversas sustancias tales como SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, tiosulfato, etc. A título ilustrativo, se elige SO<sub>2</sub> porque se detecta como producto en medios de terreno reactivo; sin embargo, esta elección no afecta a las conclusiones del argumento. Por ejemplo, el oxígeno del aire oxida el anión disulfuro para dar SO<sub>2</sub>:



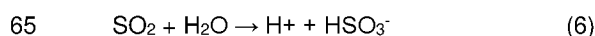
55 El Fe(II) se oxida además para dar Fe(III), que precipita como hidróxido insoluble en soluciones de pH casi neutro.



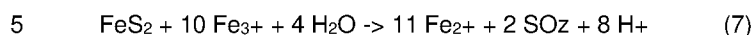
60 La suma de estas dos reacciones ni consume ni produce protones



pero el SO<sub>2</sub> es fácilmente soluble en agua para producir ácido sulfuroso, con pKa1 de 2.



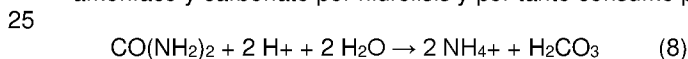
Las dos reacciones de oxidación anteriores son relativamente lentas, pero, a medida que avanzan y aumenta la acidez, parte del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  comienza a disolverse. Resulta que la oxidación de la pirita por el  $\text{Fe}(\text{III})$  es mucho más rápida que por el oxígeno.



El proceso se convierte ahora en autocatalítico, a medida que se produce más ácido y se disuelve más  $\text{Fe}(\text{III})$ . La etapa que limita la velocidad de este ciclo inorgánico es, a continuación, la oxidación del  $\text{Fe}(\text{II})$  a  $\text{Fe}(\text{III})$  por el oxígeno, pero en el campo esto lo consiguen rápidamente las bacterias. En los yacimientos mineros donde hay bacterias presentes, los valores de pH pueden oscilar entre 0,7-3,08 y las concentraciones férricas ( $\text{Fe}(\text{III})$ ) entre 1-20 g/l.

El perfil térmico del proceso de descomposición comprende tres fases: un periodo de inducción, una fase intermedia y la descomposición final altamente exotérmica. (Figura 1) Las reacciones descritas anteriormente podrían explicar la observación del periodo de inducción en la descomposición térmica de explosivos de nitrato de amonio causada por terreno reactivo. Algunos estudios preliminares han indicado una correlación inversa entre la acidez inicial y el tiempo de inducción. De acuerdo con algunos autores, el ácido acelera la velocidad de la fase inicial y tiene poco o ningún efecto en la fase intermedia. La fase inicial del proceso se interpreta como la lenta reducción del pH hasta que se acelera la oxidación rápida y exotérmica por  $\text{Fe}(\text{III})$ .

El método preferido para controlar tanto el drenaje ácido de minas como el terreno reactivo ha sido mantener un pH elevado mediante el uso de sustancias alcalinas. El uso de bases sólidas tales como la piedra caliza no es eficaz, sin embargo, para el  $\text{Fe}(\text{III})$  precipita en la superficie y pasiva la base sólida restante, un proceso denominado "blindaje", haciéndola ineficaz. En consecuencia, se prefiere usar urea que genera de forma homogénea las bases débiles amoníaco y carbonato por hidrólisis y por tanto consume protones (Ecn. 8)



Existen pruebas empíricas convincentes en la industria de que la urea es un inhibidor eficaz de la descomposición térmica del NA en terreno reactivo. El mecanismo de esta inhibición es incierto. Se conoce que la hidrólisis de la urea es una reacción lenta, que procede a una velocidad que es independiente del pH. La duración del periodo de inducción podría estar limitada por el consumo total de urea. Como alternativa, si la velocidad de generación de ácido es mayor que la velocidad de hidrólisis de la urea, a continuación, el pH del sistema podría bajar lentamente, a pesar de la neutralización parcial por la hidrólisis de urea, hasta que alcanza una condición ácida que permite una descomposición autocatalítica fuera de control. Por último, la urea podría actuar como inhibidor por un mecanismo que no implique su química ácido-base.

#### *Pruebas de la hipótesis de neutralización del ácido*

Se utilizaron terreno reactivo y pirita pura y se caracterizaron XRD (Figura 2). La muestra de terreno reactivo contenía mezclas de minerales que consistían predominantemente en cuarzo (Q), con algo de clinocloro (C) y algo de mineral de pirita. El espectro de pirita consistía en un 100 % de pirita. Se prepararon seis reacciones que contienen nitrato de amonio (NA), terreno reactivo (RG 1) y solución de meteorización (WS) con un 5 % en peso de urea y se tomaron muestras cada pocos días. Tras enfriar las muestras con agua, se midió el pH y se analizó la urea total mediante UV-Vis. Los resultados se muestran en la Figura 3.

Durante el transcurso de 17 días de la inhibición de la reacción, el consumo de urea fue sólo parcial; la urea disminuyó desde una masa inicial de 0,046 g hasta ~ 0,02 g. Al mismo tiempo, el pH de la suspensión disminuyó desde 1,5 hasta 1,3. Si la urea se hidrolizara para producir base, el pH debería ser superior a 1,3 después de este tiempo.

Se obtuvieron resultados similares con concentraciones más bajas de urea; con el 0,2 % en peso, la urea disminuyó en un tercio antes del proceso de descomposición al final del periodo de inducción. A lo largo de 25 días a temperatura ambiente no se observó ningún cambio significativo del pH en soluciones casi neutras de urea al 17 % en agua o de NA al 60 % en agua. Se concluye que la hidrólisis de urea es demasiado lenta para neutralizar el ácido de forma significativa y que la presencia de un exceso de urea no aumenta la velocidad de hidrólisis. Esto es coherente con los informes de la bibliografía que indican que la reacción de hidrólisis es lenta, con una constante de velocidad de  $8,4 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  a 25 °C.

#### *Identificación del producto NO*

Los estudios preliminares se llevaron a cabo en una célula de reacción de vidrio que se colocó en una platina caliente de microscopio a 55 °C. Se formó una interfase entre el terreno reactivo (RG 1) y una emulsión de NA. Las fases iniciales de la reacción se observaron directamente con un microscopio de vídeo. Las burbujas de gas se forman rápidamente en la muestra tras un periodo de inducción de aproximadamente 20 minutos cuando la emulsión no tenía inhibidor. El gas incoloro de las burbujas se volvió inmediatamente marrón al entrar en contacto con  $\text{O}_2$ , indicando que era óxido nítrico.

Los espectros IR del nitrato de amonio, pirita y mezclas de NA y PY se muestran en la Figura 4. Las bandas debidas a la generación de especies de NO ligadas a la superficie se observan en la región de 1750-1800 cm<sup>-1</sup>. La presencia del modo vibracional a 1776 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de estiramiento de N=O del NO adsorbido. Para confirmar la formación inicial de NO como precursor del gas NO<sub>2</sub> se hicieron reaccionar terreno reactivo (RG1) y NA en presencia de ~ 2 % de agua. La muestra se mezcló y, a continuación, se selló con un septo de goma y se colocó en un baño de agua a 55 °C durante 1 hora. El oxígeno se generó mezclando iones de permanganato con peróxido y recogiendo el gas en una jeringa. A continuación, se inyectó el gas oxígeno a través del septo de goma. Inmediatamente se formó NO<sub>2</sub> marrón en el vial. El gas NO se formó además a temperatura ambiente mezclando cantidades iguales de terreno reactivo y NA en ausencia de agua adicional y cubriendo la muestra. Después de ~ 1 hora, cuando se retiró la caperuza, se descargó un gas claro que se volvió marrón al exponerlo al aire.

Los experimentos posteriores se realizaron en tubos de reacción mantenidos a 55 °C en un baño de agua. El tiempo de inducción se tomó como el tiempo en el que el primer indicio de gas marrón era evidente por encima de la suspensión. Este punto (final de la Fase I) coincidió estrechamente con una expansión del volumen de la muestra en un factor de ~ 2 (inicio de la Fase II). Después de esta expansión inicial, el volumen aumentó en ~4 veces más con la evolución de más gas marrón oscuro (Fase II). La Fase III comenzó cuando el volumen aumentó aún más con un burbujeo violento, seguido de una vigorosa evolución de gas marrón oscuro, y a veces acompañado de un espeso humo blanco. En general, la presencia de inhibidores redujo la gravedad de la Fase II (y III) y prolongó su duración. En dichos casos, el tiempo de inducción se siguió tomando como el tiempo en el que se desprendió inicialmente gas NO<sub>2</sub> marrón, a pesar de que la huida se retrasase aún más.

Para medir directamente la formación de NO, en lugar de observar su oxidación a NO<sub>2</sub> marrón, se empleó un monitor de emisiones de gases de combustión. La reacción se condujo a 55 °C en un baño de agua, con la atmósfera gaseosa extraída para la medición en cada punto de datos. Esta eliminación de la atmósfera gaseosa también inhibe la reacción, que alcanzó la Fase II sólo después de cuatro horas cuando se tomaron muestras 10 veces a lo largo del período de inducción, pero cuando no se eliminó NO, el tiempo de inducción fue de sólo ~ 100 minutos. Los resultados indican que la acumulación de NO sigue siendo baja, al menos en fase gaseosa, hasta el final del período de inducción (Figura 5), cuando se forma en cantidad acompañado de NO<sub>2</sub>.

### 30 *Inhibidores (eliminadores) y NO*

Los resultados descritos anteriormente sugieren que la descomposición del NA se produce en presencia de NO, pero que el NO y el NO<sub>2</sub> sólo se acumulan significativamente al final de la fase de inducción, pero su eliminación retrasa la reacción.

Para probar esta inferencia, se realizó la prueba estándar de terreno reactivo con NA, RG 1 y WS pero con los inhibidores potenciales separados físicamente de la mezcla reactiva, de forma que sólo estuvieran en contacto a través de la fase gaseosa. Los inhibidores sólidos se dispersaron en aceite que contenía tensioactivo para simular la condición real dentro de una emulsión de agua en aceite. Esta prueba se diseñó para ver si el gas formado durante la reacción contribuía catalíticamente a la reacción y, en caso afirmativo, qué materiales podían adsorberlo selectivamente para aumentar el tiempo de inducción.

La mezcla reactiva que consistía en RG 1, NA y WS se calentó y mezcló hasta conseguir una pasta uniforme, a continuación, se añadió al fondo del tubo de reacción. A continuación se colocó un soporte de espuma de polietileno cortado a medida a media altura del tubo sobre el que se colocó un disco de filtro de fibra de vidrio cortado a medida. Los inhibidores se colocaron encima de este filtro para impedir que estuvieran en contacto directo con la mezcla reactiva. El filtro servía para impedir que pequeñas partículas cayeran en la mezcla reactiva e inhibieran la reacción por contacto. Dado que los inhibidores particulados estarían presentes en la fase oleosa de una emulsión, los inhibidores se dispersaron en dodecano para formar una pasta espesa, que se colocó en la parte superior del filtro. Se usaron caolín, zeolita A e hidrotalcita. Se preparó un blanco añadiendo una cantidad similar de dodecano al filtro de vidrio.

Los tubos de reacción se cerraron con una caperuza de plástico que contenía un pequeño orificio de pasador y se sumergieron en un baño de agua a 55 °C. Después de 71 minutos de calentamiento, la muestra de zeolita A ya había reaccionado, y el caolín empezaba a reaccionar junto con el blanco, como indicaba el desprendimiento de gas NO<sub>2</sub> marrón. Por último, después de 130 minutos, la muestra de hidrotalcita empezó a reaccionar. Se tomaron fotografías a intervalos de tiempo seleccionados y se anotó el alcance de la reacción. Las ligeras diferencias en los tiempos entre los blancos y los inhibidores se debieron a las cantidades ligeramente diferentes de inhibidor y aceite presentes inicialmente, ya que fue difícil añadir exactamente las mismas cantidades de cada uno.

El único mecanismo de inhibición en estos sistemas es la adsorción de gas, ya que los inhibidores no estaban en contacto con la mezcla reactiva, pero separados por cierta distancia. Al no haber agua presente en el inhibidor, el óxido nítrico permanece como gas disuelto y no produce ácido nitroso en una medida significativa. En ausencia de cualquier inhibidor, la reacción de descomposición se espera después de aproximadamente 20 min. El aumento del tiempo de inducción en presencia de dodecano hasta 71-90 min indica que la adsorción del gas se produce en la fase oleosa con una solubilidad significativa. Es bien conocido que el óxido nítrico tiene una solubilidad mucho mayor en el

aceite que en el agua. Aparentemente, el NO disuelto en el aceite no participa a continuación en las reacciones de descomposición de NA.

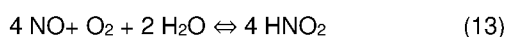
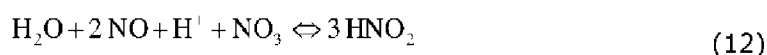
- 5 Inhibidores seleccionados, que ahora incluían una estructura metálica/orgánica (MOF, Basolite C300) y urea, se calentaron a continuación con terreno reactivo, NA y WS a 55 °C (Figura 6) para demostrar la inhibición por eliminación de NO<sub>x</sub> en comparación con la neutralización de ácido.

#### *Mecanismos propuestos*

- 10 Ahora se pueden avanzar mecanismos para las múltiples funciones de los inhibidores de la descomposición del nitrato de amonio.

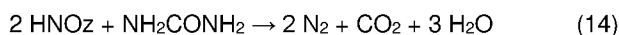
La pirita y/o el Fe<sup>2+</sup> reaccionan con el ion nitrato para formar NO. En presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y ácido parte del NO disuelto formará HNO<sub>2</sub> a través del equilibrio reversible (Ecn 12) o por la oxidación con dióxigeno molecular (Ecn 13).

15



- 20 El NO es un potente autocatalizador que acelera la reacción entre la pirita y los nitratos. (El poder autocatalítico y de aumento de la velocidad del NO se ha utilizado para extraer metales valiosos atrapados dentro de minerales de sulfuro como inclusiones mediante la aniquilación de la red de sulfuros por oxidación rápida.)

- 25 Cuando el NO se disuelve en agua y se convierte en HNO<sub>2</sub>, puede ser reducido por la urea para producir N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (5-60 °C).



- 30 Dado que a bajos niveles de acidez el HNO<sub>2</sub> se descompone para formar NO gaseoso, el proceso de oxidación de urea se lleva a cabo a un pH de aproximadamente 1 para impedir la descomposición. A medida que el pH aumenta por encima de 2, la eficacia del proceso disminuye bruscamente. Por lo tanto, cuando se usan emulsiones, la urea en las gotas de emulsión (a pH~5) no elimina el NO que se difunde en ellas a través de la fase oleosa de la emulsión.

#### *Implicaciones*

35

La especie activa para la descomposición parece ser HNO<sub>2</sub>, con un pKa de ~2,818, pero no el ion nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. El ácido nitroso se forma a partir del NO, por lo que el secuestro de esta especie proporciona otros medios de inhibición. La hidrotalcita parece funcionar por este mecanismo, y otros minerales arcillosos modificados podrían ser eficaces. El secuestro de NO sólo proporciona una reserva que, en última instancia, puede saturarse. Una solución permanente es la descomposición de las especies nitrosas en N<sub>2</sub> inerte y H<sub>2</sub>O, que puede efectuarse por la urea. En condiciones de temperatura moderadamente baja (< ~ 60 °C), la urea actúa como inhibidor eliminando el ácido nitroso, no hidrolizándose lentamente para producir base, como se sugirió en un principio. Es probable que la cinética de esta reacción determine el tiempo de espera de un producto inhibido y es objeto de futuros trabajos.

- 45 Los ejemplos siguientes se centran en ejemplos de diversos eliminadores de NO<sub>x</sub> para ilustrar realizaciones de la invención.

#### Ejemplo 1

- 50 Se preparó una emulsión que contenía un 74,3 % en peso de NA, un 4,9 % en peso de urea, un 14,4 % en peso de agua y un 6,3 % en peso de fase oleosa. La fase oleosa utilizada fue una mezcla del 15 % en peso de emulsionante PIBSA y el 85 % en peso de combustible diésel. Esta emulsión se usó como emulsión estándar para este Ejemplo.

- 55 La hidrotalcita (HT) comprada a Sigma se calcinó a 550 °C durante 4 horas. La HT calcinada se humedeció con una mezcla de hidrocarburos que contenía un 15 % en peso de emulsionante PIBSA. Esta mezcla de HT-aceite contenía un 33,3 % de fase oleosa (incluido el emulsionante). Esta HT recubierta de aceite se mezcló a continuación con la emulsión estándar para obtener una emulsión inhibida que contenía un 4,65 % en peso de HT en peso.

- 60 A continuación, las emulsiones estándar y con adición de HT se sometieron a prueba de acuerdo con la prueba isotérmica del sistema estándar a 130 °C utilizando muestras de terreno de Newman, Australia Occidental. Se considera tiempo de inducción el período comprendido entre el momento en que se añade la muestra al bloque de calentamiento y el máximo aumento de temperatura.

La adición de HT aumentó el tiempo de inducción desde 3,5 horas para la emulsión estándar hasta 42 horas para la

emulsión con HT añadida.

Ejemplo 2

- 5 Se preparó una emulsión que contiene un 72,93 % en peso de NA, un 1,54 % en peso de urea, un 19,6 % en peso de agua y un 5,92 % en peso de fase oleosa. La fase oleosa utilizada contenía un 65 % en peso de dodecano, un 14 % en peso de emulsionante PIBSA DEEA y un 21 % en peso de diésel. Esta emulsión se usó como emulsión estándar para este Ejemplo.
- 10 A continuación, se mezcló HT sin calcinar con la misma fase oleosa (que contenía un 14 % en peso de emulsionante PIBSA DEEA) para preparar una mezcla que contenía un 71,3 % en peso de HT. A continuación, esta HT recubierta de aceite se mezcló bien con una porción de la emulsión estándar para preparar una emulsión que contenía un 1,2 % en peso de HT.
- 15 La emulsión estándar y la emulsión con HT añadida se sometieron a prueba durante periodos de inducción a 55 °C en un calorímetro adiabático de sistema cerrado. En resumen, las muestras de prueba (aproximadamente 4,7 g y realizadas por duplicado) se prepararon mezclando muestras de las emulsiones estándar y con HT añadida con pirita pura adquirida en Spectrum. La pirita se humedeció con una solución que contenía iones Fe(II) y Fe(III) de acuerdo con el código AEISG, respectivamente. Esta solución, que representaba productos meteorizados de pirita, se preparó
- 20 disolviendo sulfatos de Fe(II) y Fe(III) como se describe en el procedimiento de prueba isotérmica. Un gramo de la solución se mezcló con 4,5 g de pirita. A continuación, las muestras se mantuvieron por separado a 55 °C en un calorímetro adiabático mientras se registraba continuamente la temperatura de la muestra, hasta que se produjera una reacción exotérmica. El periodo de calentamiento hasta la exotermia se tomó como tiempo de inducción. La adición de HT aumentó el tiempo de inducción desde aproximadamente 6,8 días para la emulsión estándar hasta 17 días para
- 25 la emulsión con HT añadida.

Ejemplo 3

- 30 Se preparó una emulsión que contenía un 70,7 % en peso de NA, un 19,9 % en peso de agua y un 9,9 % en peso de fase oleosa. La fase oleosa utilizada fue dodecano que contenía un 10,6 % de emulsionante PIBSA DEEA1100 y un 16 % de diésel. Esta emulsión se usó como emulsión estándar para este Ejemplo.
- Una muestra de HT hidrófoba, (comprada en Sigma), (0,05 g) se mezcló bien con una porción de la emulsión (10 g) para preparar una emulsión con HT añadida, que finalmente contenía un 0,50 % de HT. (Esta HT hidrófoba no se humedeció con PIBSA antes de la adición a la emulsión).
- 35 La emulsión de referencia y la emulsión con HT añadida se sometieron a prueba durante periodos de inducción a 55 °C. Las muestras de ensayo se prepararon mezclando las emulsiones con terreno reactivo recibido de Dyno Nobel, de acuerdo con el método de prueba isotérmica. Las muestras (emulsión pura + terreno reactivo y emulsión con HT añadida + terreno reactivo) se mantuvieron a continuación a 55 °C utilizando el calorímetro adiabático hasta que se produjo la reacción.
- 40 Se observó que la adición de un 0,50 % de HT a la emulsión pura aumentaba el tiempo de inducción desde 17 min hasta 135 min.
- 45

Ejemplo 4

- 50 Una mezcla que contenía cristales de NA (89,9 % en peso), aceite (7,5 %) y HT calcinada (2,45 %) se preparó mezclando primero la cantidad necesaria de HT calcinada en dodecano que contenía un 14 % en peso de emulsionante PIBSA DEEA y añadiendo a continuación cristales de NA a esta mezcla de aceite-HT. Esta mezcla se usó para preparar una mezcla de emulsión NA-aceite-HT que contenía un 30 % en peso de emulsión. La composición de la emulsión utilizada era de un 2 % en peso de urea, un 69,56 % en peso de NA, un 11,6 % en peso (aceite + PIBSA), un 17,3 % en peso de agua. También se preparó una mezcla de referencia mezclando NA-Aceite y Emulsión en la misma relación que la primera, pero sin HT.
- 55 La mezcla inhibida de emulsión de NA-aceite-HT y la mezcla de referencia se hicieron reaccionar a continuación con pirita que contenía una solución de meteorización, que se preparó de acuerdo con el método descrito en el código AEISG. Las mezclas de reacción (5 g) se mantuvieron en calorímetros adiabáticos separados, que se mantuvieron a 55 °C. La mezcla de referencia entró en embalamiento térmico después de 2,4 horas y la muestra que contenía HT
- 60 entró en embalamiento térmico después de 57 horas.

Ejemplos que implican mezclas de polvo de NA e inhibidores.

- 65 Se mezcló polvo de HT calcinada y sin calcinar con polvo de NA y se sometieron a prueba sus tiempos de inducción. La pirita utilizada en los Ejemplos 5 a 12 procedía de Spectrum Chemicals. Se usaron nitrato de amonio (Acros Organics, 99+ %), sulfato de hierro (II) heptahidratado (BDH, 99,5 %) y sulfato de hierro (III) pentahidratado (Fluka) tal

como se recibieron.

Ejemplo 5

5 Se mezclaron mezclas a pequeña escala (2 g en total) de NA-pirita o NA-terreno triturado que contenían 0,9 g de pirita o terreno triturado, 0,9 g de NA y 0,2 g de solución de meteorización. Se añadió hidrotalcita en función del contenido de NA, se mezcló la suspensión con un calentamiento suave hasta 55 °C y, a continuación, se selló en una doble célula semiadiabática de vidrio que contenía una jeringa de 25 ml y una aguja para permitir el desprendimiento de gas. Las muestras se calentaron en baños de glicerol a 55, 80 o 95 °C (como se describe en los siguientes Ejemplos) hasta que se produjo un embalamiento térmico.

10 Como control, una mezcla de NA-pirita o NA-terreno triturado sin hidrotalcita alcanzó el embalamiento en menos de 10 minutos a 55 °C, a 80 °C la reacción se produjo en aproximadamente 2 minutos y a 95 °C en el intervalo de 1 minuto.

15

Ejemplo 6: HT a 55 °C

20 Se mezcló HT no calcinada (HT-LD) se mezcló con pirita pura, NA y solución de meteorización a una concentración de 3,0, y 4,16 % en peso, a continuación se calentó hasta 55 °C en un tubo sellado. El 3 % en peso de la muestra reaccionó después de 15 horas y el 4,16 % en peso de HT reaccionó después de 6,75 días.

Ejemplo 7: HT a 80 °C

25 Cuando se repitió el Ejemplo 6 a una temperatura superior de 80 °C, se necesitaron mayores concentraciones de HT para inhibir la reacción. En ausencia de inhibidor, la reacción se embolsó en aproximadamente 2 minutos. Con el 5,5 % en peso de HT (HT-LD), el tiempo de inducción aumentó hasta 5 días, y con el 6,86 % en peso de HT el tiempo de inducción fue de 7,5 días.

30

Ejemplo 8: Uso de HT calcinada a 80 °C

Si la muestra de HT de los Ejemplos 6 y 7 se sustituye por HT calcinada (HT-LD calcinada) y se hace reaccionar a 80 °C con un 5,0 % en peso de inhibidor, entonces el tiempo de inducción aumentó además hasta 13,6 días.

35

Ejemplo 9: 3 % en peso de Urea y 1,9 % en peso de HT a 80 °C

Se combinaron pirita pura, nitrato de amonio y solución de meteorización que contenía urea en una concentración del 3,0 % en peso con HT sin calcinar a una concentración del 1,90 % en peso y se calentaron a 80 °C como se ha descrito en el Ejemplo 5.

40 Se observó que el tiempo de inducción aumentaba desde aproximadamente 10,4 días con un 3 % en peso de urea hasta 65,3 días con la adición de HT.

Ejemplo 10: Tamiz molecular 5A a 55 °C

45 El tamiz molecular 5A se trituró en un mortero y se añadió a la mezcla de NA-pirita a una concentración del 5,11 % en peso. La suspensión se mezcló y se calentó hasta 55 °C en una celda cerrada. El tiempo de inducción resultó ser de aproximadamente 12 horas.

50

Ejemplo 11: Tamiz molecular 4A a 80 °C

El tamiz molecular 4A se trituró en un mortero y se añadió a la mezcla de NA-pirita a una concentración del 6,22 % en peso. La suspensión se mezcló y se calentó hasta 80 °C en una celda cerrada. El tiempo de inducción resultó ser de aproximadamente 5 horas.

55

Ejemplo 12: Estudios usando estructuras moleculares

60 La estructura molecular Basolite - C300 se añadió con un porcentaje en peso del NA en la mezcla de Na-terreno triturado de entre el 1,74 y el 2,4 % en peso. El terreno procedía de Newman. Esta mezcla se mantuvo a 55 °C en un baño de agua a temperatura controlada hasta el inicio de la reacción de embalamiento térmico. Para el 2,4 % en peso de Basolite, el tiempo de inducción aumentó desde 15 hasta 247 minutos. Para el 1,74 % en peso de Basolite, el tiempo de inducción aumentó desde 15 hasta 210 minutos.

Ejemplo 13: Prueba de control de ANFO con el 1,86 % en peso de Urea (no de acuerdo con la invención)

65 Como control, se prepararon sistemas ANFO puros que sólo contenían urea y se hicieron reaccionar a 55 °C. Se mezcló una mezcla de ANFO en blanco (5 g en total) que contenía el 1,86 % de urea y aceite/PIBSA (6,5 % de aceite).



A esto, se añadió una suspensión que contenía pirita (2,25 g) en una solución de meteorización (0,5 g), mezclando bien, y se calentó semadiabáticamente hasta 55 °C en un baño de glicerol a una velocidad de calentamiento no superior a aproximadamente 2,5 °C/min. Se detectó un pico exotérmico después de un tiempo de inducción de 9 horas.

5 Ejemplo 14: Prueba de control de ANFO con el 2,18 % en peso de Urea (no de acuerdo con la invención)

10 Se mezcló una mezcla de ANFO en blanco (5 g en total) que contenía el 2,18 % de urea y aceite/PIBSA (6,5 % de aceite). A esto, se añadió una suspensión que contenía pirita (2,25 g) en una solución de meteorización (0,5 g), mezclando bien, y se calentó semadiabáticamente hasta 55 °C en un baño de glicerol a una velocidad de calentamiento no superior a aprox. 2,5 °C/min. Se detectó un pico exotérmico después de un tiempo de inducción de 2 días y 16 horas.

Ejemplo 18: Prueba de control de ANFO con urea (no de acuerdo con la invención)

15 Las reacciones realizadas a 100 °C se calentaron isotérmicamente en bloques de aluminio cortados a la medida de los tubos de vidrio. Se colocaron termopares en el interior de las muestras. Se mezcló una mezcla de ANFO en blanco (5 g en total) que contenía urea y aceite/PIBSA (6,5 % de aceite). A esto, se añadió una suspensión que contenía pirita (2,25 g) en solución de meteorización (0,5 g), mezclando bien, y se calentó isotérmicamente hasta 100 °C en un bloque metálico de aluminio a una velocidad de calentamiento no superior a aprox. 2,5 °C/min. Cuando se añadió un 3,5 %  
20 de urea como experimento de control, la mezcla reaccionó después de 142 minutos. Cuando se añadió un 4,0 % de urea, la reacción se produjo después de 4 días y 22 ½ horas.

Ejemplo 21: Prueba de ANFO con urea (NA/aceite/Pibsa/PY/WS) a 120 °C: (no de acuerdo con la invención)

25 Se mezcló una mezcla de ANFO en blanco (5 g en total) que contenía el 5,36 % de urea y aceite/PIBSA (6,5 % de aceite). A esto, se añadió una suspensión que contenía pirita (2,25 g) en solución de meteorización (0,5 g), mezclando bien, y se calentó isotérmicamente hasta 120 °C en un bloque metálico de aluminio a una velocidad de calentamiento no superior a aprox. 2,5 °C/min. Se detectó un pico exotérmico después de un tiempo de inducción de 3 días, 20 ½  
30 horas.

35 En las reivindicaciones a continuación y en la descripción de la invención anterior, excepto cuando el contexto requiera otra cosa debido al lenguaje expreso o una implicación necesaria, el término "comprender" o las variaciones tales como "comprende/n" o "que comprende" se usan en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas, pero no para impedir la presencia o la adición de características adicionales en distintas realizaciones de la invención.

40 Se ha de entender que, si se hace referencia a cualquier publicación de la técnica anterior en el presente documento, dicha referencia no constituye una admisión de que la publicación forme parte del conocimiento general común en la técnica, en Australia o en cualquier otro país.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de estabilización de un explosivo a base de nitratos utilizado en terreno de temperatura elevada o reactivo, comprendiendo el método la etapa de eliminación de especies de NOx formadas en el explosivo en el terreno de temperatura elevada o reactivo para retirar NOx como catalizador o reactivo para cualquier reacción química posterior;
- 5
- en donde el explosivo a base de nitratos comprende una fase oleosa, y el método comprende además la etapa de proporcionar partículas de un eliminador de NOx en la fase oleosa del explosivo antes de su uso;
- 10
- comprendiendo además la etapa de hidrofobización de las partículas del eliminador de NOx para contribuir a la dispersión de las partículas en la fase oleosa.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el eliminador de NOx es un sólido poroso que puede adsorber y/o absorber NOx y se selecciona preferentemente de zeolitas (tales como Zeolita 5A, A o 4A), sólidos de estructura molecular (tales como Basolite - C300), hidróxidos dobles estratificados (tales como hidrotalcita y otras estructuras similares a hidrotalcita) y mezclas de los mismos.
- 15
3. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende además la etapa de proporcionar urea en el explosivo a base de nitratos.
- 20
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el eliminador de NOx comprende un óxido de metal de transición, preferentemente en forma cristalina o amorfa, que reacciona con NOx, o de otro modo cataliza su reacción, para producir una especie que es inerte con respecto al explosivo a base de nitratos.
- 25
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el óxido de metal de transición comprende dióxido de manganeso.
- 30
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el explosivo a base de nitratos es un material granulado, la fase oleosa comprende un fuelóleo y el método comprende además la etapa de dispersión de partículas del eliminador de NOx en el fuelóleo.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el explosivo a base de nitratos comprende nitrato de amonio.
- 35
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además la adición al agente de voladura de uno o más agentes seleccionados de los siguientes: eliminadores de ácido, burbujas de gas, microbolas de vidrio y microbolas de polímero.
- 40
9. Un agente de voladura para su uso en terreno de temperatura elevada y/o reactivo, comprendiendo el agente de voladura:
- un explosivo a base de nitratos, que es una emulsión de agua en aceite; y  
un eliminador de NOx en la fase oleosa de la emulsión en un intervalo del 1 % en peso al 10 % en peso.
- 45
10. El agente de voladura de la reivindicación 9, en donde el eliminador de NOx comprende un eliminador de NOx inorgánico seleccionado de zeolitas, estructura molecular, hidróxidos dobles estratificados (tales como hidrotalcita y otras estructuras similares a hidrotalcita) y mezclas de los mismos.
- 50
11. El agente de voladura de la reivindicación 10, en donde el eliminador de NOx comprende hidrotalcita.
12. El agente de voladura de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde el eliminador de NOx está en forma particulada, que tiene preferentemente un tamaño promedio en el intervalo de 0,5 a 50 micrómetros.
- 55
13. El agente de voladura de la reivindicación 12, en donde las partículas están recubiertas con un emulsionante a base de anhídrido poliisobutilen succínico (PIBSA).
- 60
14. El agente de voladura de la reivindicación 9, en donde el eliminador de NOx es una mezcla que comprende urea y un catalizador de reducción de NOx, en donde el catalizador de reducción de NOx está presente en un intervalo del 2 % en peso al 4 % en peso del agente de voladura.
- 65
15. El agente de voladura de la reivindicación 14, en donde el catalizador de reducción de NOx comprende dióxido de manganeso en forma cristalina o amorfa.
16. Un método de voladura, que comprende las etapas de:
- determinar que un material a volar comprende una temperatura elevada superior a 55 °C y/o un terreno reactivo;

y  
cargar una perforación húmeda en el material con un agente de voladura estabilizado por el método de la reivindicación 1 que comprende una sal de nitrato y un eliminador de NOx.

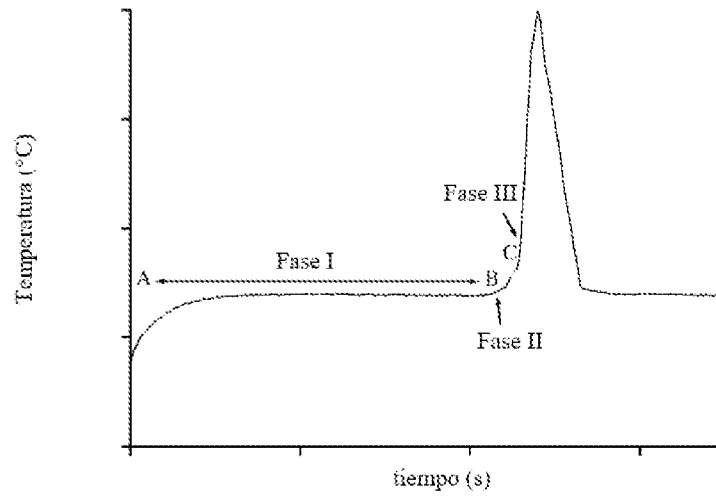


Figura 1

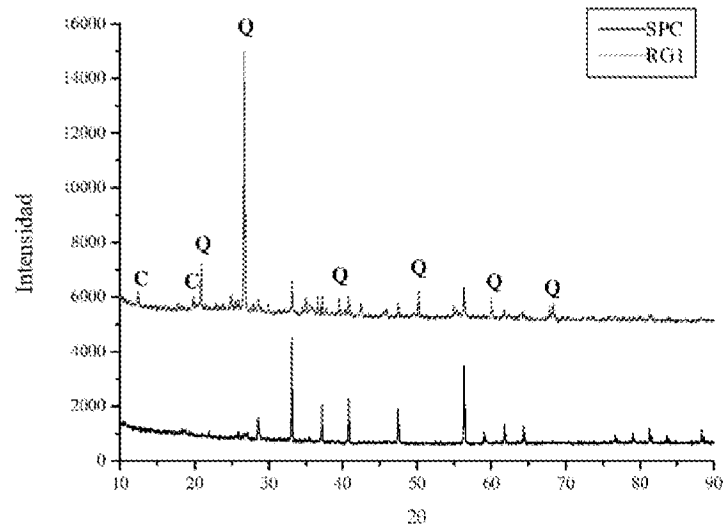


Figura 2

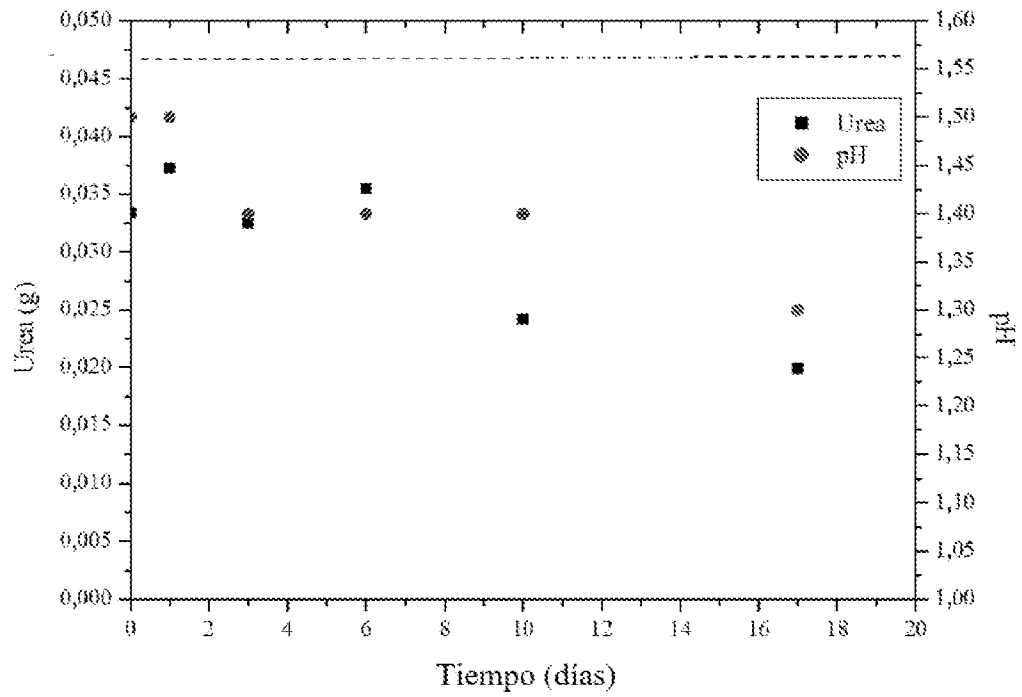


Figura 3

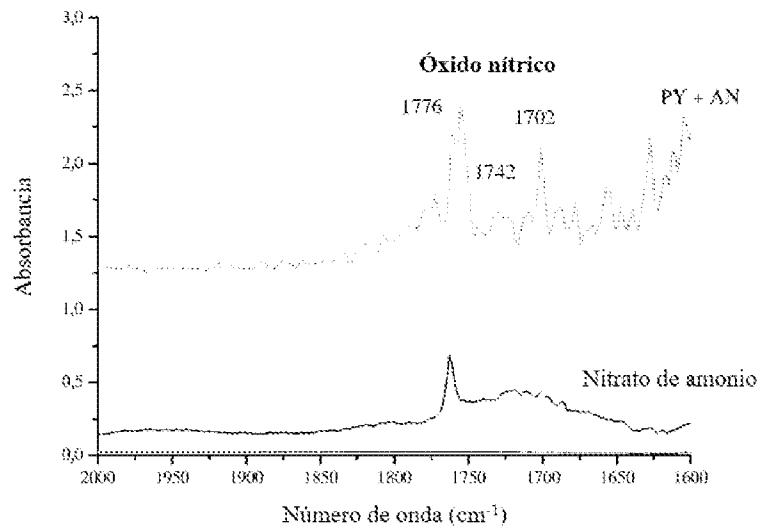


Figura 4

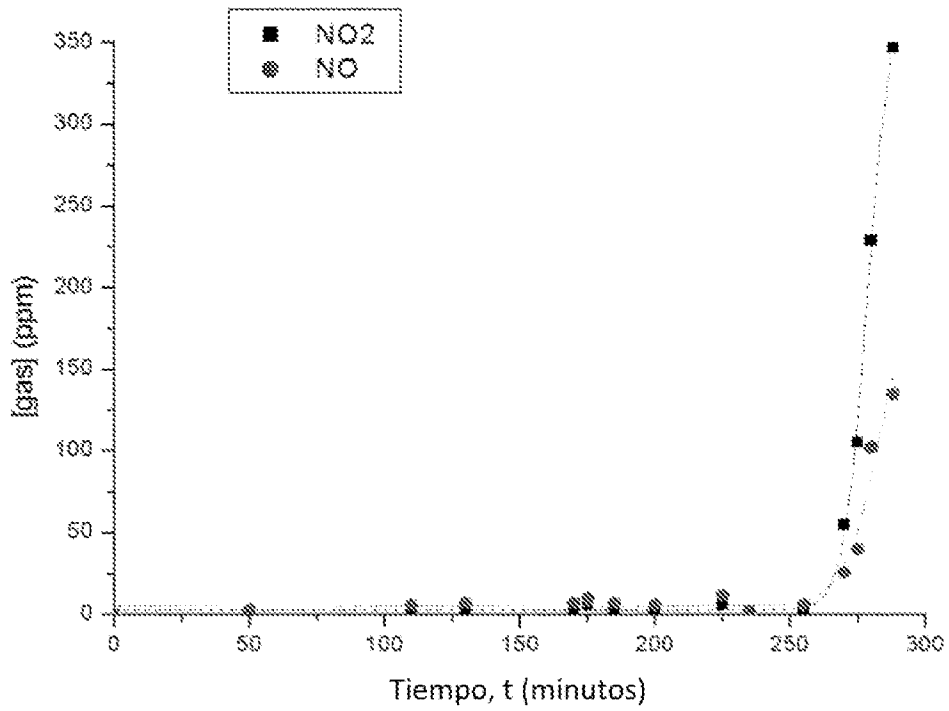


Figura 5

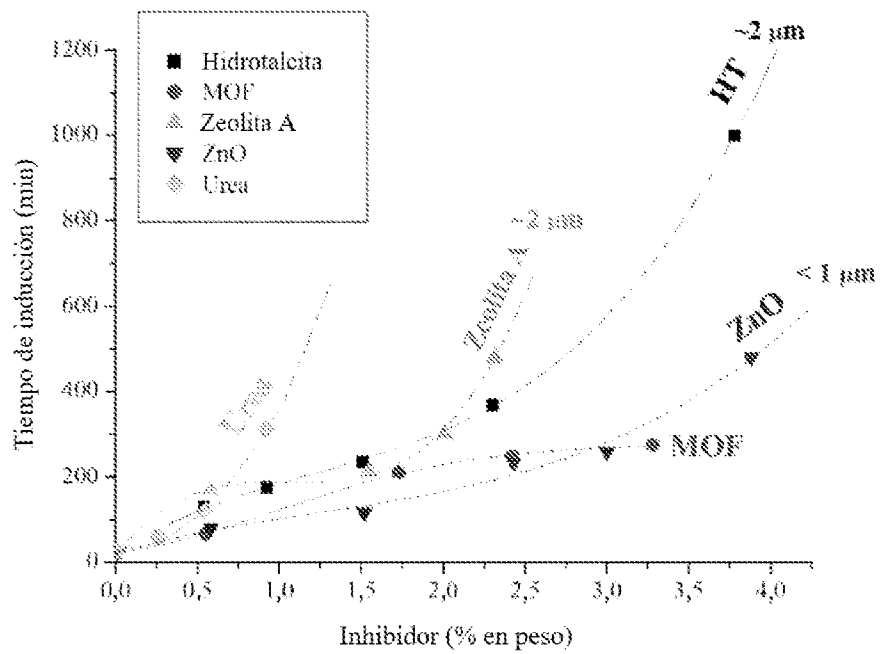


Figura 6