

R U 2 5 1 5 3 7 9 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 515 379<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
C05C 1/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011103258/13, 09.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.07.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
15.07.2008 US 61/080,898;  
08.07.2009 US 12/499,598

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2012 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 10.05.2014 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: SU 675047 A1, 25.07.1979. BY 10782  
C1, 30.06.2008. GB 2115800 A, 14.09.1983. US  
6241795 B1, 05.06.2001

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 15.02.2011

(86) Заявка РСТ:  
US 2009/049993 (09.07.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/053604 (14.05.2010)

Адрес для переписки:  
119019, Москва, Гоголевский бульвар, д. 11, 3й  
этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк."

(72) Автор(ы):

ЛЕВИ Аллан Б. (US),  
КВИДЕР Джеймс А. (US),  
КАРРАССА Хоце (US),  
КУНЦ Кеннет (US)

(73) Патентообладатель(и):

ХОНЕЙВЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ ИНК. (US)

(54) СЛАБО ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НИТРАТА  
АММОНИЯ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композитам на основе нитрата аммония, содержащим нитрат аммония и окислительно-восстановительный реагент, и к способам изготовления таких композитов. Способ получения стабильного композита на основе нитрата аммония включает (а) смешение нитрата аммония, частицы которого имеют средний размер более 1 мм, с неокислительным соединением, средний размер частиц которого составляет 1000 мкм или менее;

и (б) уменьшение среднего размера частиц нитрата аммония в присутствии неокислительного соединения с образованием однородной смеси нитрата аммония и неокислительного соединения со средним размером частиц 1-1000 мкм с получением взрывобезопасного порошка. Изобретение позволяет существенно уменьшить тенденцию нитрата аммония к окислению, а также повысить безопасность композита. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 8 ил., 2 табл., 4 пр.

R U  
2 5 1 5 3 7 9  
C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 515 379<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
C05C 1/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011103258/13, 09.07.2009

(24) Effective date for property rights:  
09.07.2009

Priority:

(30) Convention priority:  
15.07.2008 US 61/080,898;  
08.07.2009 US 12/499,598

(43) Application published: 20.08.2012 Bull. № 23

(45) Date of publication: 10.05.2014 Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: 15.02.2011

(86) PCT application:  
US 2009/049993 (09.07.2009)

(87) PCT publication:  
WO 2010/053604 (14.05.2010)

Mail address:

119019, Moskva, Gogolevskij bul'var, d. 11, 3jehtazh,  
"Goulingz Internehshnl Ink."

(72) Inventor(s):

LEVI Alan B. (US),  
KVIDER Dzhejms A. (US),  
KARRASSA Khose (US),  
KUNTs Kennet (US)

(73) Proprietor(s):

KhONEJVELL INTERNEhShNL INK. (US)

R  
U

2  
5  
1  
5  
3  
7  
9

C  
2

(54) AMMONIUM NITRATE-BASED WEAK OXIDATIVE COMPOSITE MATERIAL AND METHOD OF ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to ammonium nitrate-based composites, which contain ammonium nitrate and redox agent, and to methods of producing such composites. Method of obtaining stable ammonium nitrate-based composite includes (a) mixing ammonium nitrate, particles of which have average size larger than 1 mm, with non-oxidative compound with average size of particles 1000 mcm and smaller; and (b) reduction

of average size of ammonium nitrate particles in presence of non-oxidative compound with formation of homogeneous mixture of ammonium nitrate and non-oxidative compound with average size of particles 1-1000 mcm with obtaining explosion-proof powder.

EFFECT: invention makes it possible to essentially reduce tendency of ammonium nitrate to oxidation, as well as to increase composite safety.

10 cl, 8 dwg, 2 tbl, 4 ex

## Область техники

Данное описание относится к композитам на основе нитрата аммония, содержащим нитрат аммония и окислительно-восстановительный реагент, и к способам изготовления таких композитов.

*5* Уровень техники

Хорошо известно, что из-за высокого содержания нитрат-ионов нитрат аммония и двойные соли, содержащие нитрат аммония, широко применяют в сельском хозяйстве и, в частности, в производстве удобрений. Однако также хорошо известно, что нитрат аммония во многих формах, в которых его до сих пор обычно применяли, довольно

*10* неудобен в обращении и потенциально опасен при использовании в больших количествах и/или хранении в больших массивах (как это практикуется в крупных промышленных хранилищах и на складах), особенно в течение сравнительно длительного времени.

Кроме того, известно, что многие обычно используемые формы нитрата аммония способны взрываться в сравнительно мягких условиях, и поэтому они не находили

*15* применения из-за их взрывоопасности.

Было предложено несколько возможных решений проблемы взрывоопасности и/или способности к детонации композиций, содержащих нитрат аммония. Например, в патенте США 6689181 было предложено использовать нитрат аммония в виде двойной соли с сульфатом аммония для уменьшения опасных свойств нитрата аммония, и

*20* существенная часть указанного патента включена здесь ссылкой. Однако способы получения таких двойных солей довольно сложны. Поэтому актуальным является поиск сравнительно безопасных в обращении композитов нитрата аммония и менее сложных способов изготовления таких композитов.

## Сущность изобретения

*25* Авторы установили, что введение определенных материалов или реагентов в состав таких или подобных композиций обеспечивает существенные и неожиданные преимущества. Кроме того, авторы обнаружили, что некоторые стабилизаторы, которые можно было бы и не рассматривать в связи с такими композициями и, в частности, с композициями удобрений, существенно влияют на свойства предложенных композиций.

*30* Таким образом, авторы предложили способы изготовления устойчивого композитного материала на основе нитрата аммония, включающие (а) смешение частиц нитрата аммония, средний диаметр которых превышает примерно 1 мм, с практически неокислительным соединением в виде мелких частиц; и (б) уменьшение среднего размера частиц указанного нитрата аммония в присутствии указанного неокислительного

*35* соединения с образованием практически однородной смеси нитрата аммония и неокислительного соединения со средним диаметром частиц примерно 1-1000 мкм, т.е. практически невзрывоопасного порошка. Авторы также предлагают взрывобезопасную композицию, включающую практически однородную смесь твердофазного нитрата аммония, средний диаметр частиц которого составляет примерно 1-1000 мкм, с

*40* частицами неокислительного вещества, средний диаметр которых составляет примерно 1-1000 мкм.

Кроме того, авторы предлагают способ изготовления устойчивого композита на основе нитрата аммония, включающий (а) уменьшение среднего размера частиц нитрата аммония, средний диаметр которого превышает примерно 1 мм; и (б) смешение указанного нитрата аммония с практически неокислительным соединением, средний диаметр частиц которого составляет примерно 1000 мкм или менее, с образованием практически однородной смеси нитрата аммония и указанного неокислительного соединения со средним диаметром частиц примерно 1-1000 мкм, т.е. практически

взрывобезопасного порошка.

Краткое описание рисунков

Фиг.1 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для типичного нитрата аммония.

5 Фиг.2 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для двойной соли нитрата сульфата аммония.

Фиг.3 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для одного из предложенных композитов на основе нитрата аммония.

10 Фиг.4 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для другого предложенного композита на основе нитрата аммония.

Фиг.5 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для еще одного композита на основе нитрата аммония.

Фиг.6 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для еще одного композита на основе нитрата аммония

15 Фиг.7 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для еще одного композита на основе нитрата аммония.

Фиг.8 представляет кривые ДТГ и ДТА как функцию температуры для еще одного композита на основе нитрата аммония.

Подробное описание изобретения

20 Следует подчеркнуть, что последующее описание относится к конкретным примерам тестов, выбранных для иллюстрации на рисунках, и не ограничивает признаки, содержащиеся в приложенной формуле.

Авторы предлагают способы изготовления композиций с нитратом аммония, содержащих нитрат аммония и по меньшей мере второе соединение, причем

25 предпочтительно, чтобы второе соединение способствовало существенному уменьшению тенденции нитрата аммония к окислению.

Второе соединение может быть неокислительной солью, которую предпочтительно вводить в композит путем тщательного смешения мелких частиц нитрата аммония с мелкими частицами по меньшей мере одного второго соединения. Используемый здесь

30 термин «мелкая частица» относится к частицам и группам частиц, средний размер которых составляет примерно 1000 мкм или менее.

Авторы установили, что положительный эффект, обнаруженный для двойной соли нитрат аммония: сульфат аммония с соотношением 1:2, можно получить благодаря хорошему смешению мелких частиц обоих компонентов при введении в нитрат аммония

35 неокислительной соли, причем кристаллизация двойной соли не является необходимой. Тесное перемешивание мелких частиц оказывает такое же действие, как эффективный неокислительный разбавитель для частиц нитрата аммония, и этот эффект приближается к эффекту от двойной соли с соотношением 1:2. Однако двойную соль состава 1:2 можно закристаллизовать в любое время. Это возможно, хотя и менее желательно, также при

40 получении двойной соли 1:3.

Поскольку предлагаемые способы можно адаптировать для использования любой неокислительной и/или слабо окислительной соли, можно создавать композиты, в частности для удобрений точно заданного состава.

Авторы также предлагают следующую обработку композитов в виде мелких частиц, 45 включающую их компактирование и/или гранулирование с образованием продукта, размер частиц которого и другие свойства удовлетворяют запросы пользователя/потребителя без потери главного преимущества основного композита, которое заключается в его низкой окислительной способности. Предпочтительно, чтобы мелкие

частицы были частью тонких порошков.

Способы могут включать получение мелких частиц нитрата аммония, получение мелких частиц второго соединения, смешение мелких частиц с образованием нужной практически однородной композиции и затем гранулирование однородной композиции с образованием гранул нужного размера.

Второе соединение можно выбрать по меньшей мере из группы, состоящей из: неокислительных или слабоокислительных солей аммония, таких как сульфат аммония, фосфат аммония, молибдат аммония, гексафторсиликат аммония и т.п.; неокислительных или слабоокислительных солей кальция, таких как нитрат кальция, карбонат кальция и т.п.; неокислительных или слабоокислительных солей калия, таких как нитрат калия, фосфат калия и т.п., и других солей типа нитрата магния, гидроксинитрата неодима и т.п.

Использованный здесь термин «композиция на основе нитрата аммония» относится в широком смысле к композициям, содержащим нитрат аммония в любой форме.

Относительные концентрации нитрата аммония : второе соединение в композитах можно варьировать в широком интервале. Однако предпочтительно, чтобы мольное соотношение нитрата аммония и второго соединения составляло примерно от 0.8:1 до примерно 1:1.2, причем более предпочтительным является мольное соотношение примерно 1:1.

Для изготовления композитов предпочтительно использовать нитрат аммония квалификации "для удобрений", содержащий по меньшей мере примерно 90 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере примерно 95 масс.% и даже более предпочтительно по меньшей мере примерно 97 масс.% основного соединения. Ввиду опасностей, возникающих при смешении органических веществ с нитратом аммония, в высшей степени желательно, чтобы ни нитрат аммония, ни второе соединение не содержали более примерно 0.2 масс.% органических примесей.

Один способ изготовления композитов включает энергосберегающую операцию смешения частиц промышленного нитрата аммония, предпочтительно имеющих средний диаметр более примерно 1 мм, с частицами слабоокислительного либо неокислительного второго соединения и затем гранулирование смеси с образованием однородной смеси мелких частиц нитрата аммония и второго соединения.

Этот способ является предпочтительным, т.к. при обработке и хранении мелких частиц нитрата аммония в отсутствие противоокислительных реагентов могут создаваться более благоприятные условия для детонации, воспламенения или взрыва.

При использовании описанных здесь предпочтительных способов нитрат аммония разбавляют вторым соединением в виде таких же мелких частиц, как и частицы нитрата аммония. Смесь мелких частиц значительно безопаснее хранить и обрабатывать.

Для гранулирования частиц можно использовать многие известные и доступные способы. Способ гранулирования включает получение смеси мелких частиц нитрата аммония и второго соединения и введение смеси частиц в гранулятор, содержащий нетермореактивные кислоты или смесь кислот, таких как серная кислота и/или азотная кислота, в аммиачной атмосфере, где сульфат аммония по меньшей мере частично покрывает частицы или группы частиц, образующих смесь мелких частиц. Это вызывает агломерацию или рост частиц, которые покрываются сульфатом аммония, что также повышает безопасность композита. На основании этих результатов специалисты в данной области могут применять данную методику гранулирования и другие известные методики гранулирования для получения материалов со свойствами, в том числе размерами частиц, необходимыми для получения конкретных удобрений.

Альтернативно, предложенный способ может включать (а) уменьшение среднего размера частиц нитрата аммония, средний диаметр которых превышает примерно 1 мм; и (б) смешение указанного нитрата аммония с практически неокислительным соединением, средний диаметр частиц которого составляет примерно 1000 мкм или 5 менее, с образованием практически однородной смеси нитрата аммония и указанного неокислительного соединения со средним диаметром частиц примерно 1-1000 мкм, т.е. практически взрывобезопасного порошка.

Предложенные способы изготовления относительно устойчивых частиц композита на основе нитрата аммония включают стадию компактирования частиц.

10 Примеры

Сравнительный пример 1

Плавленый нитрат аммония (AN) протестировали на приборе Seiko Instruments SSC-5200, который позволяет проводить дифференциальный термический анализ (ДТА) одновременно с термогравиметрическим анализом (ТГА). Полученные кривые на фиг.1 15 очень похожи на кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и могут быть использованы для идентификации термических эффектов и температур этих эффектов. Фиг.1 иллюстрирует типичные результаты тестирования AN, указывающие на их сравнительную неустойчивость и возможность окисления. Сравнительный пример 2

20 Двойная соль плавленый нитрат-сульфат аммония (ANS) 1:2 протестировали на том же аналитическом приборе, что и в сравнительном примере 1. Полученная термограмма на фиг.2 иллюстрирует типичные результаты тестирования двойной соли ANS состава 1:2, указывающие на ее относительную устойчивость.

Пример 1

25 Серию из четырех (4) изученных авторами практически идентичных композитов на основе нитрата аммония (образцы 1-4), которые в данном примере практически не содержали двойных солей, протестировали на том же аналитическом оборудовании, что и в сравнительном примере 2. Результаты показаны в таблице 1 и на фигурах 3-6 и иллюстрируют тот факт, что их свойства близки к свойствам двойной соли ANS 30 состава 1:2 из сравнительного примера 2.

35

40

45

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 1

Образец	№ образца	Убыль массы на 1 стадии			Убыль массы на 2 стадии			Убыль массы на 3 стадии или данные ДТА			Конечная температура плавления (°C)	Эндотермич. эффекты по данным ДТА	Данные ДТА/ДТГ											
		Нач. темп. (°C)	Нач. убыль массы (%)	Конеч. темп. (°C)	Конеч. убыль массы (%)	Нач. темп. (°C)	Нач. убыль массы (%)	Конеч. темп. (°C)	Конеч. убыль массы (%)	Нач. темп. (°C)	Нач. убыль массы (%)		Темп. плавле- ния	Убыль массы на 1 стадии (%)	Темп. при 3 убыли массы (°C)	Убыль массы на 2 стадии (%)	Темп. при 2 убыли массы (°C)	Убыль массы на 3 стадии (%)	Темп. при 1 убыли массы (°C)					
ASN	1 (F=плавл)	217.1	1.2	251.4	37.7	36.5	268.6	41.2	288.7	48.3	7.1	361.5	56.3	389.3	95.4	39.	99.0	176.4	243.3	283.0	390.6	243.2	282.0	390.0
ASN	2 (F=плавл)	219.3	1.1	250.3	38.5	37.4	277.4	44.5	289.9	48.8	4.3	361.3	54.7	390.9	97.1	42.4	98.2	176.9	244.9	282.0	390.1	243.4	281.7	389.0
ASN	3 (F=плавл)	218.5	1.1	251.8	37.5	36.4	271.9	41.7	288.3	47.8	6.1	361.3	54.0	391.6	97.2	43.2	98.3	177.2	241.9	282.7	390.5	242.7	281.6	389.4
ASN	4 (F=плавл)	219.2	1.1	251.3	38.6	37.5	269.2	42.2	278.5	45.4	3.2	360.0	56.1	390.8	96.9	40.8	98.0	176.9	245.6	283.2	389.8	243.4	283.9	389.4

Прибор ТГА	Газ-носитель: <input type="checkbox"/> Азот <input checked="" type="checkbox"/> Воздух <input type="checkbox"/> Кислород <input type="checkbox"/> Азот до 600 °С, Воздух 600–900 °С
Интервал нагрева:	°С до 500 °С
Скорость нагрева:	°С/мин.

Подготовка образца	<input checked="" type="checkbox"/> Без предварит. обработки <input type="checkbox"/> Сушка в вакууме
Патрон для образца Al чашка	Масса образца: 10 мг

Пример 2

Получили серию из двух (2) образцов (опыты 1-2) в виде таблеток и затем протестировали на том же аналитическом оборудовании. Термограммы приведены в таблице 2 и на фигурах 7-8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45

Таблица 2

Образец	№ образца	Убыль массы на 1 стадии			Убыль массы на 2 стадии			Убыль массы на 3 стадии или данные ДТА			Конечная убыль массы (%)
		Нач. темп (°C)	Нач. убыль массы (%)	Конеч. темп. (°C)	Конеч. убыль массы (%)	Нач. темп (°C)	Нач. убыль массы (%)	Конеч. темп. (°C)	Конеч. убыль массы (%)	Нач. темп (°C)	
ASN	1	221.7	2.0	251.7	38.3	-36.3	273.6	41.6	294.0	48.0	-6.4
ASN	2	223.6	1.5	252.6	32.1	-30.6	274.8	37.8	284.5	42.5	-4.7

Прибор ТГА	Seiko RTG 220U	Газ-носитель: <input type="checkbox"/> Азот <input checked="" type="checkbox"/> Воздух <input type="checkbox"/> Кислород <input type="checkbox"/> Азот до 600 °C, Воздух 600–900 °C
Интервал нагрева	30 °C до 400 °C	Подготовка образца <input checked="" type="checkbox"/> Без предварит. обработки <input type="checkbox"/> Сушка в вакууме
Скорость нагрева	5 °C/мин	Патрон для образца Pt <input type="checkbox"/> Масса образца 10 мг

Подписи к рисункам 1-8:  
DTG ml/min - ДТГ мл/мин

DTA - ДТА

TG - ТГ

TEMP C - Температура, °C

## 5                   Формула изобретения

1. Способ получения стабильного композита на основе нитрата аммония, включающий:

(а) смешение нитрата аммония, частицы которого имеют средний размер более 1 мм, с неокислительным соединением, средний размер частиц которого составляет 1000 мкм или менее; и

(б) уменьшение среднего размера частиц нитрата аммония в присутствии неокислительного соединения с образованием однородной смеси нитрата аммония и неокислительного соединения со средним размером частиц 1-1000 мкм с получением взрывобезопасного порошка.

15                 2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере одно из неокислительных соединений выбирают из группы, состоящей из сульфата аммония, фосфата аммония, молибдата аммония, гексафторсиликата аммония, нитрата кальция, карбоната кальция, нитрата магния, нитрата калия и фосфата калия.

20                 3. Способ по п.1, в котором мольное соотношение нитрата аммония и неокислительного соединения составляет от 0.8:1 до 1:1.2.

4. Способ по п.1, в котором неокислительное соединение содержит менее или равное 0.2 масс.% органических примесей.

25                 5. Способ по п.1, дополнительно включающий kontaktirovaniye взрывобезопасного порошка с нетермореактивной кислотой или смесью кислот в атмосфере амиака, при котором сульфат аммония по меньшей мере частично покрывает частицы или группы частиц и вызывает агломерацию или рост частиц, что приводит к дополнительной стабилизации взрывобезопасного порошка.

30                 6. Взрывобезопасная композиция, представляющая собой однородную смесь твердофазного нитрата аммония, частицы которого имеют средний размер 1-1000 мкм, и неокислительных частиц, средний размер которых составляет 1-1000 мкм.

7. Композиция по п.6, в которой по меньшей мере одно из неокислительных соединений выбирают из группы, состоящей из сульфата аммония, фосфата аммония, молибдата аммония, гексафторсиликата аммония, нитрата кальция, карбоната кальция, нитрата магния, нитрата калия и фосфата калия.

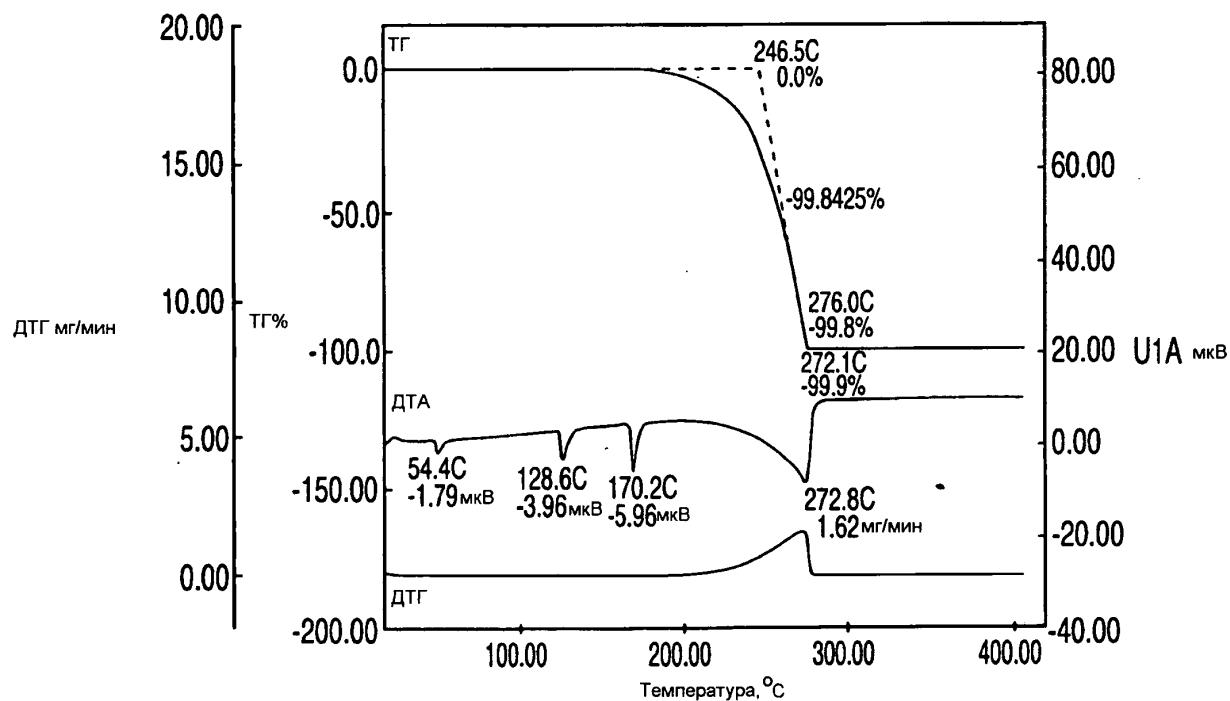
35                 8. Композиция по п.6, в которой мольное соотношение нитрата аммония и неокислительного соединения составляет от 0.8:1 до 1:1.2.

9. Способ изготовления стабильного композита на основе нитрата аммония, включающий:

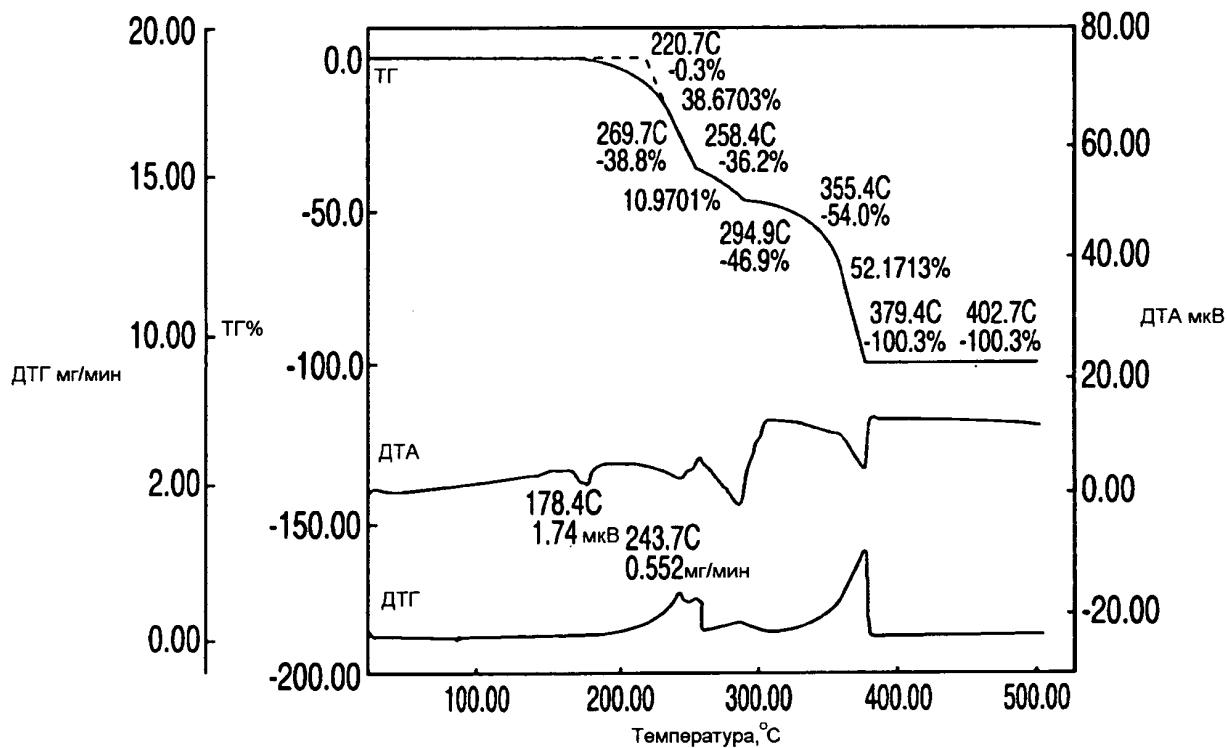
(а) уменьшение среднего размера частиц нитрата аммония, средний размер которых составляет более 1 мм, и

(б) смешение нитрата аммония с неокислительным соединением, средний размер частиц которого составляет 1000 мкм или менее, с образованием однородной смеси нитрата аммония и неокислительного соединения со средним размером частиц 1-1000 мкм, то есть взрывобезопасного порошка.

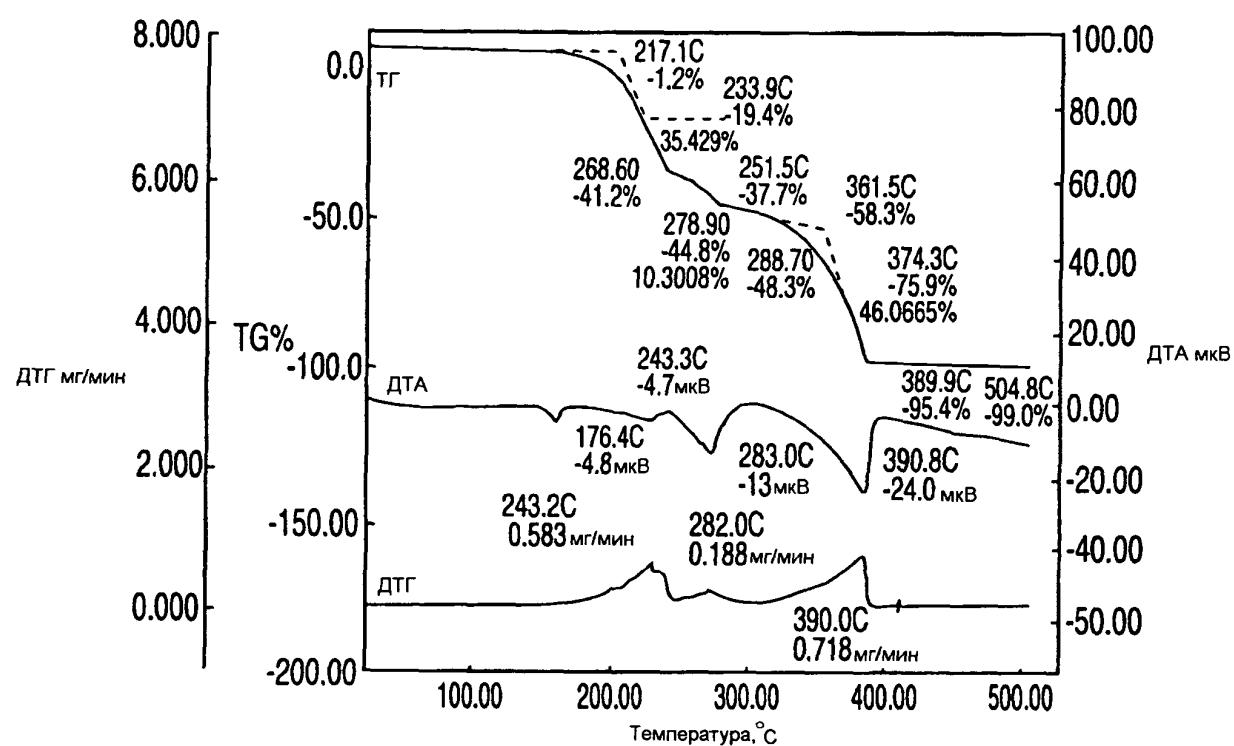
45                 10. Способ по п.9, в котором по меньшей мере одно из неокислительных соединений выбирают из группы, состоящей из сульфата аммония, фосфата аммония, молибдата аммония, гексафторсиликата аммония, нитрата кальция, карбоната кальция, нитрата магния, нитрата калия и фосфата калия.



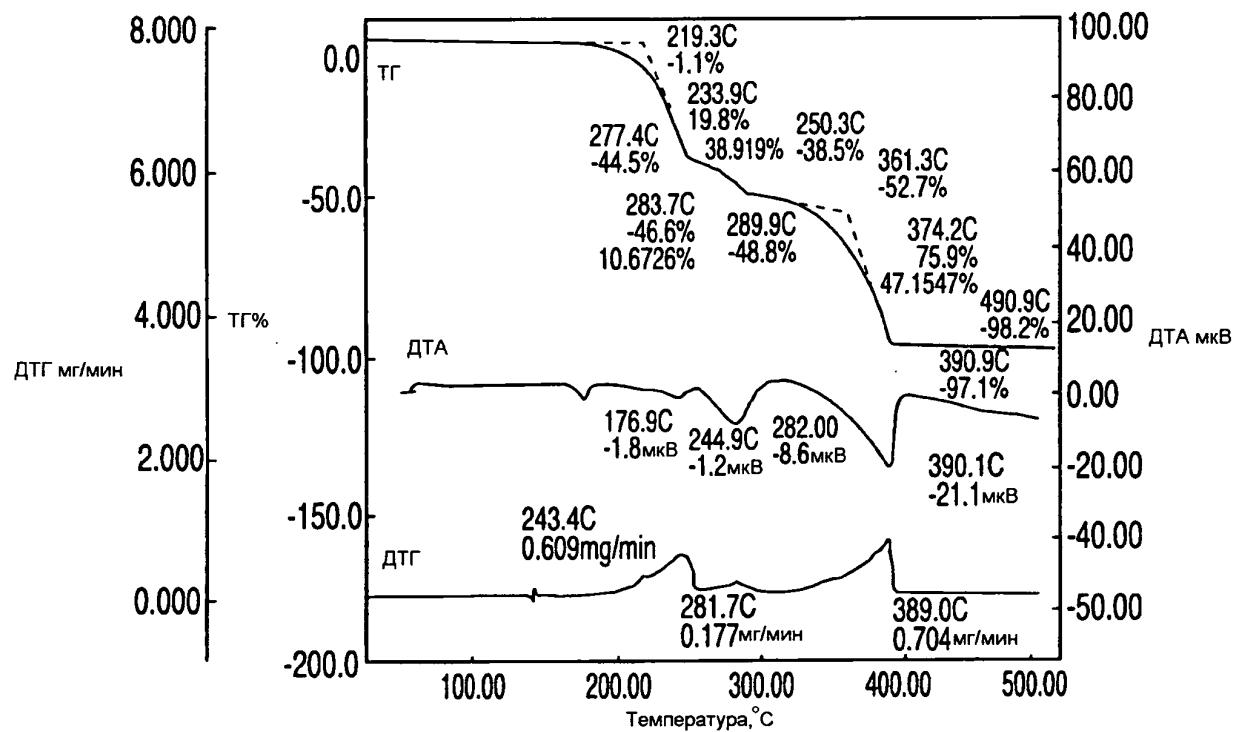
Фиг. 1



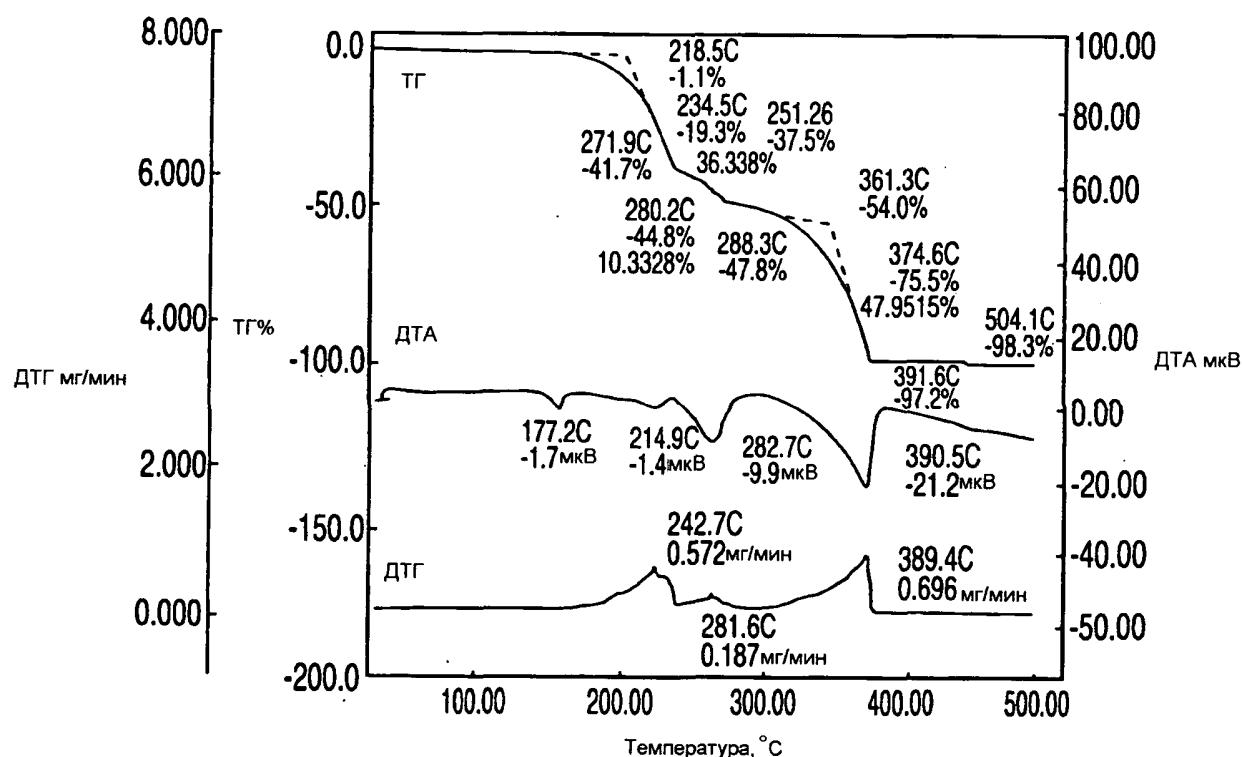
Фиг. 2



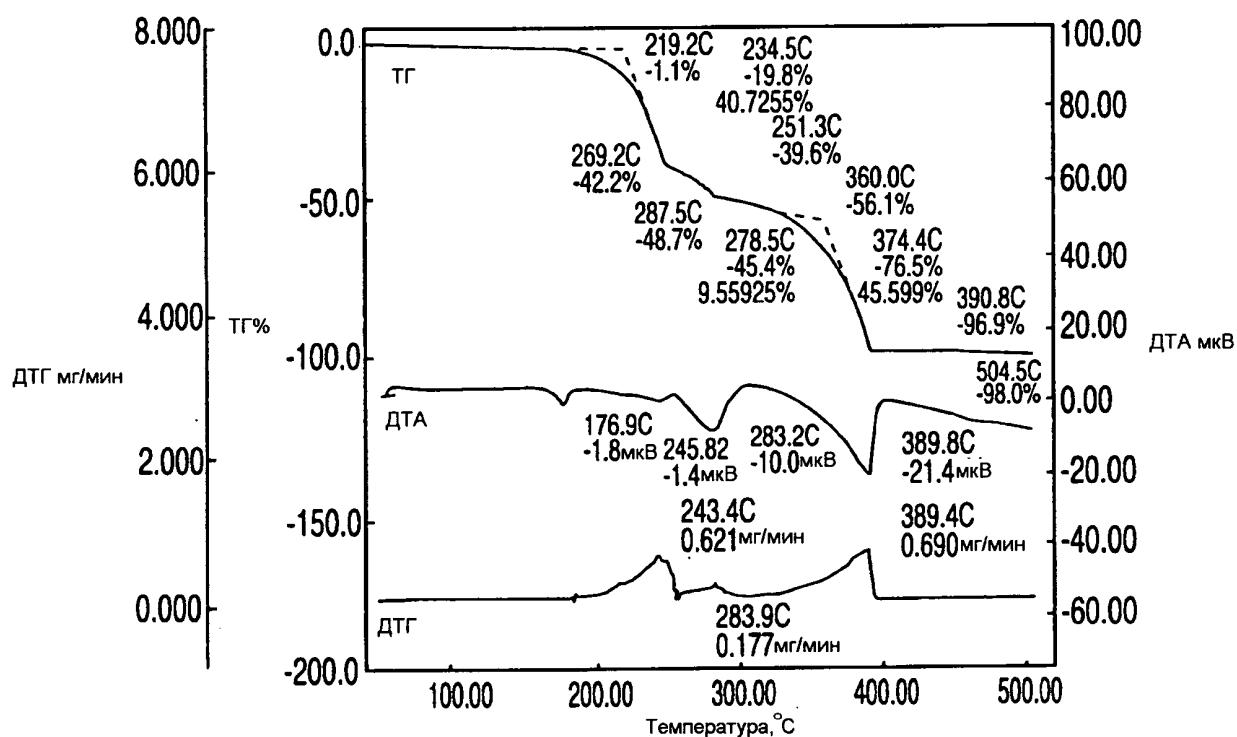
Фиг. 3



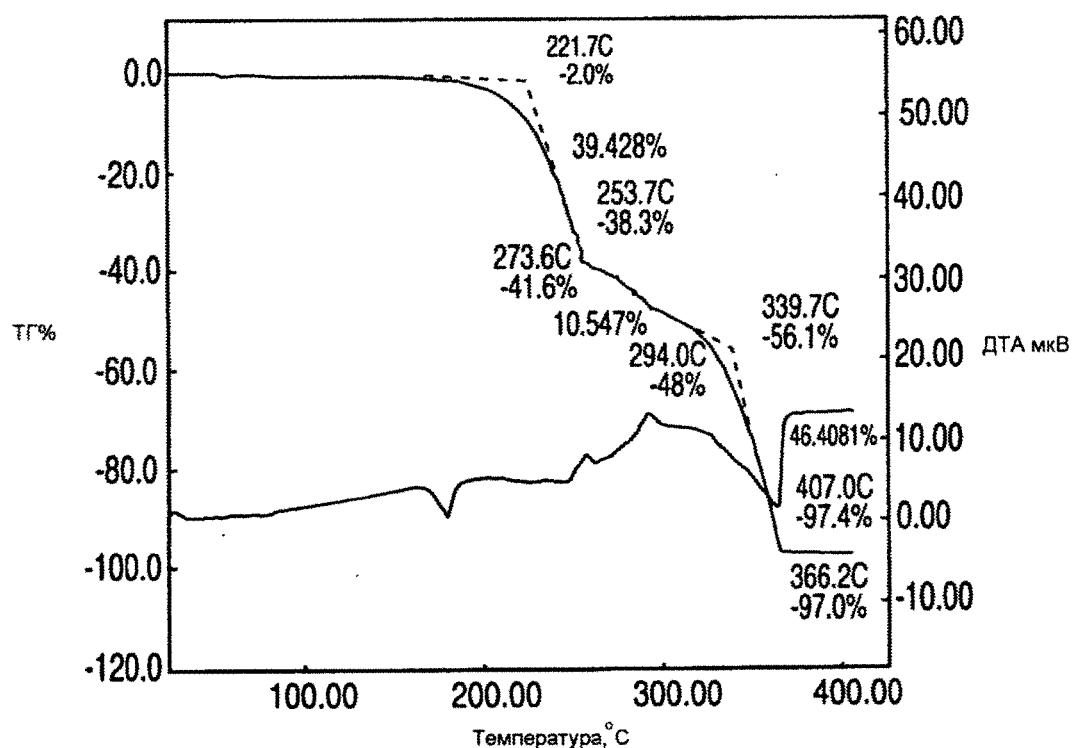
Фиг. 4



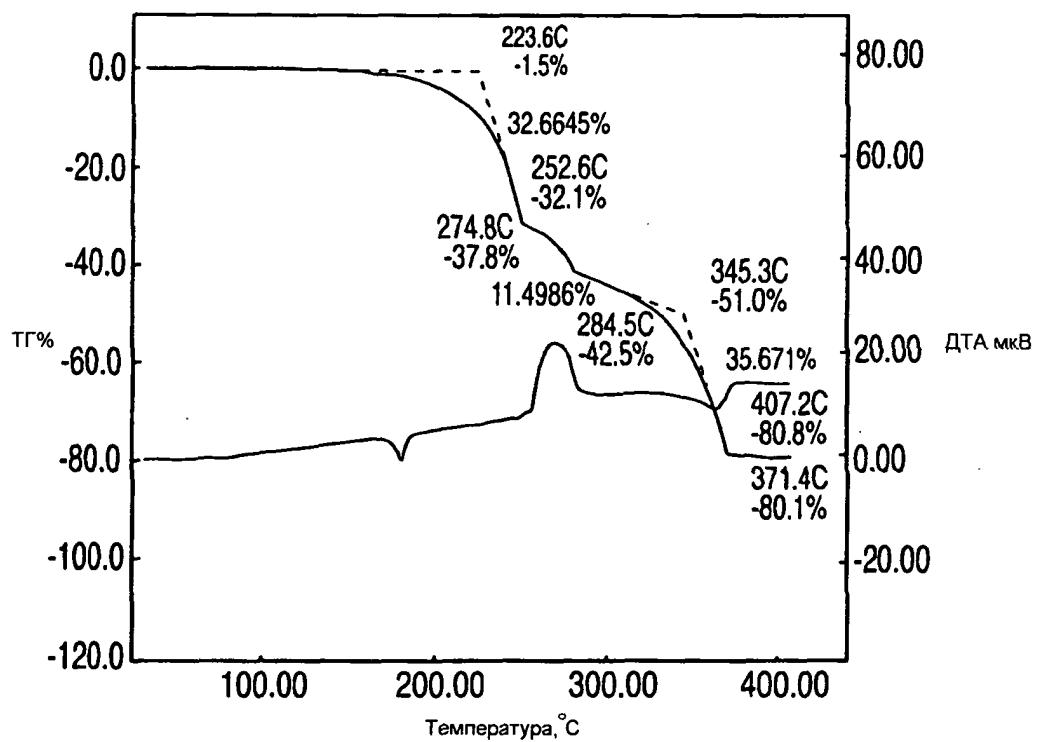
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8