



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 828**

51 Int. Cl.:
C06B 47/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02783866 .3**

86 Fecha de presentación : **20.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1458660**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Un método para preparar un explosivo de emulsión sensibilizada.**

30 Prioridad: **27.12.2001 NO 20016374**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **Dyno Nobel ASA**
P.O. Box 664 Skøyen
0214 Oslo, NO

72 Inventor/es: **Vestre, Jan**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 292 828 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

Un método para preparar un explosivo de emulsión sensibilizada.

5 El presente invento se refiere a un método para preparar un explosivo de emulsión de agua en aceite sensibilizada. (En adelante denominado “explosivo de emulsión”). Más particularmente, el invento se refiere a un método para reducir la formación de óxidos de nitrógeno tóxicos (NO_x) en el producto acabado de explosivo de emulsión que se somete a sensibilización de forma rápida, o se somete a formación de gas con nitrito a valores bajos de pH.

10 **Antecedentes del invento**

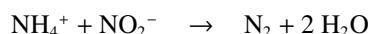
Los explosivos de emulsión son bien conocidos en la técnica. Cuando se forman son fluidos (y pueden diseñarse para permanecer fluidos a la temperatura de utilización) y se emplean tanto envasados como a granel. Pueden emplearse como emulsiones directas o pueden mezclarse con muestras de nitrato de amonio y/o ANFO para formar un producto ANFO pesado, que tiene más energía y, dependiendo de las relaciones de los componentes, mayor resistencia al agua que ANFO. La densidad de tales emulsiones puede reducirse mediante la adición de cavidades en forma de microesferas huecas, otros agentes sólidos de retención de aire o de burbujas de gas, que materialmente sensibilizan la emulsión hasta detonación. Una dispersión estable y uniforme de agente de retención de aire o de burbujas de gas resulta importante para las propiedades de detonantes de la emulsión. Las burbujas de gas, si están presentes, normalmente se producen por la reacción de los agentes químicos de formación de gases.

25 Cuando se cargan barrenos con explosivo de emulsión sensibilizada o sometida químicamente a formación de gases, es importante disponer de la parte correcta del barreno sin cargar, con el fin de evitar la proyección de pequeños trozos de roca que posiblemente puedan causar daños a personas y bienes. Si el proceso de formación de gases es lento, resulta difícil saber cuando detener el proceso de carga y qué cantidad de la emulsión se expandirá hacia arriba en el barreno, con el fin de tener la parte correcta de descarga del barreno.

30 Por otra parte si el proceso de formación de gas es rápido, y del mismo orden, o menor que el tiempo que tarda en cargarse el barreno, resulta fácil encontrar la altura de carga correcta, y al mismo tiempo puede conseguirse el atraque del barreno. También para la voladura en túnel, es importante disponer de un proceso de expansión y de formación de gases que sea lo más rápido posible, especialmente cuando se cargan barrenos verticales.

Un agente sensibilizador común es nitrito, que genera burbujas de nitrógeno en la emulsión cuando el nitrito reacciona con amonio, preferiblemente en presencia de un acelerador.

35 La reacción entre estos componentes puede ilustrarse como sigue:



40 No obstante, cuando un explosivo de emulsión se somete a formación de gases de forma rápida, empleando nitrito como componente de formación de gas y a pH bajo, normalmente se producirá la formación de algún óxido de nitrógeno tóxico además del gas de nitrógeno como producto gaseoso principal.

45 Los explosivos de emulsión sometidos a formación de gases, en determinadas condiciones, pueden salirse o deslizarse fuera del barreno y de esta forma perder parte del gas sensibilizador. En la carga de banco, parte de la emulsión sensibilizada puede colapsar y perderse gas, especialmente cuando se aplica atraque al barreno con un explosivo de emulsión de baja densidad. Bajo condiciones de ventilación pobre, las personas pueden estar expuestas a niveles peligrosos de NO₂, cuando se trabaja cerca de un explosivo de emulsión sensibilizada que pierde su gas sensibilizador, tanto en el trabajo de campo como en el trabajo de laboratorio. El NO₂ es un gas muy tóxico y presenta un valor límite en Europa de 2 ppm.

50 El presente invento proporciona un nuevo método para la sensibilización rápida de un explosivo de emulsión, en el que puede reducirse o eliminarse el gas de NO_x durante el proceso de formación de gases.

55 **Tecnología de la técnica anterior**

La patente de EE.UU. N.º. 6.165.297 describe un proceso y un aparato para la fabricación de componentes de explosivo de emulsión. La patente también se refiere a diferentes aceleradores, por ejemplo, en la reivindicación 12, en la que se mencionan tiourea, tiocianato, yoduro, cianato, acetato y sus combinaciones.

De acuerdo con ello, el presente invento proporciona un método para preparar un explosivo de emulsión sensibilizada en un barreno o en un envase, en el que

65 a) una fase combustible y

una disolución de oxidante que contiene especies de amonio y una sal de oxidante, se emulsionan para formar una emulsión, sometiéndose dicha emulsión a formación de gases mezclándola con

ES 2 292 828 T3

b) una disolución de formación de gases que contiene nitrito inorgánico,

en presencia de urea como acelerador del proceso de formación de gases

5 en el que el explosivo de emulsión se suministra a un barreno o a un envase por medio de un tubo de carga o manga, permitiendo que la formación de gases tenga lugar al final de dicho tubo o manga, que se caracteriza porque el pH de la disolución de oxidante se encuentra dentro del intervalo 0-3, contiene uno o más ácido(s) orgánicos que tienen al menos tres átomos de carbono y porque la urea está presente en la disolución de formación de gases y/o está presente en un fluido de lubricación que se añade al tubo de carga o manga.

10

El pH debe ajustarse a un valor dentro del intervalo de 0-3 por medio de un ácido orgánico que tiene al menos 3 átomos de carbono, tales como ácido cítrico y/o tartárico. El pH preferido está dentro del intervalo de 0,4-2,0, en particular alrededor de 1.

15

Esto significa que la disolución de oxidante de la emulsión normalmente debe contener el ácido orgánico tal como ácido cítrico en una concentración de 0,2 a 5%, preferiblemente de 1,5 a 3%.

20

Cuando se utiliza urea como acelerador de la formación de gases, prácticamente no hay generación de gases nitrosos (NO_x), o cualesquiera otros gases tóxicos que podrían producirse empleando otros aceleradores de la formación de gases.

25

La urea se ha empleado o se ha sugerido su utilización en los explosivos de la emulsión que contienen agua o en los explosivos de tipo gel y en los explosivos ANFO. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º. 5.159.153 describe la utilización de urea en la fase de disolución salina de oxidante del explosivo de emulsión, con el fin de estabilizar el explosivo frente a la degradación térmica en presencia de sulfuro reactivo y de minerales de pirita. La patente de EE.UU. N.º. 4.338.146 describe la utilización de urea como aditivo en explosivos de emulsión sensibles al cebo en una cantidad menor que 5% en peso. La patente de EE.UU. N.º. 4.500.369 describe la utilización de urea en un explosivo de emulsión para rebajar su temperatura de cristalización. La patente de EE.UU. N.º. 3.708.356 describe la utilización de urea para estabilizar ANFO frente a la reacción con minerales de pirita.

30

La patente de EE.UU. N.º. 5.608.185 describe un método para reducir la formación de óxidos de nitrógeno tóxicos (NO_x) en los vapores desprendidos tras la explosión, mediante la utilización de un explosivo de emulsión que presenta una cantidad apreciable de urea su fase discontinua de disolución salina de oxidante. De esta forma, en dicha patente la urea se utiliza para reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno que se forman en los *vapores desprendidos tras la explosión*, mientras que de acuerdo con el presente invento la urea se utiliza junto con el agente de formación de gases junto con la sensibilización del explosivo de emulsión, con el fin de evitar la formación de NO_x en la emulsión sensibilizada antes de que ésta sea detonada.

35

La patente de EE.UU. N.º. 5.972.137 se refiere a la formación de gases de un explosivo de emulsión, pero la finalidad no es reducir la cantidad de NO_x en la emulsión sensibilizada, sino la utilización de un disolvente orgánico para el agente de formación de gases con el fin de minimizar la cantidad total de agua en la composición de explosivo, y de esta forma aumentar la energía del explosivo. Se emplea un pH relativamente elevado, y el agente de formación de gases es un lubricante combinado de manga y un agente de formación de gases. El acelerador de la formación de gases se añade a la fase combustible y se extrae con la disolución de oxidante a medida que se forma la emulsión. Con esta patente no es posible una formación de gases rápida basada en el empleo de un pH de oxidante bajo, ya que la urea (acelerador de la formación de gases) descompone en estas condiciones.

45

En la patente de EE.UU. N.º. 3.711.678 también se describe una técnica de formación de gases, pero en este caso la formación de gases tiene lugar en una etapa muy temprana, principalmente en una etapa en la que se forma la emulsión inicial. El proceso de esta patente no puede emplearse para una formación rápida de gases, dado que la emulsión tiene que formarse a una temperatura elevada de alrededor de 60°C, y en estas condiciones intentar utilizar un pH bajo provoca que la emulsión se gasifique en segundos, como se muestra en el presente invento, véase ejemplo 14 a continuación. La formación rápida de gases de una emulsión únicamente puede llevarse a cabo empleando un extremo de un dispositivo de mezcla de manga, en caso contrario la emulsión pierde su gas sensibilizador en la bomba de emulsión y en la manga de carga.

55

El explosivo de emulsión sensibilizado preparado de acuerdo con el presente invento se suministra a un barreno o envase (cartucho) por medio de una manga tubular de carga, que puede lubricarse de manera apropiada empleando agua de lubricación con el fin de reducir la fricción del explosivo de emulsión a lo largo del tubo o de la manga. De manera apropiada, puede añadirse urea a dicha agua lubricante. También es posible añadir otras sustancias deseadas al agua lubricante, y ejemplos de dichas otras sustancias son ácidos orgánicos para reducir el valor de pH al nivel necesario y también agentes reductores de energía y de llama.

60

Preferiblemente, la concentración de urea en la disolución de formación de gases debe ser de 10 a 45%, en particular de 20 a 30% en peso. Preferiblemente, la concentración de urea en el agua lubricante debe ser de 5 a 50%, preferiblemente de 20 a 40% en peso.

65

ES 2 292 828 T3

En el estado de la técnica, tal como en la patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 mencionada anteriormente, se añade urea en pequeñas cantidades a la composición de formación de gas. En la referida patente de EE.UU. Nº 6.165.297 es necesario mezclar dos ingredientes distintos de formación de gases justo antes del proceso de formación de gases, ya que de otra manera los ingredientes de formación de gases de dicha patente se gasificarían en sí mismos. La patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 (véase col. 12; renglones 8-31) describe el proceso de formación de gases en el Ejemplo 3 como sigue: Se almacenaron nitrito de sodio en disolución acuosa (SIN) y urea en un contenedor del aparato del presente invento, mientras que se almacenó una disolución acuosa de nitrato de amonio (AN) y urea en un contenedor aparte. La disolución de SIN y la disolución de AN/urea se bombearon desde sus contenedores, a través de conductos separados, al interior de un pequeño tanque y se mezclaron empleando un propulsor de giro rápido. A continuación, la premezcla formada de este modo se inyectó en la emulsión de agua en aceite justo antes de que la emulsión de agua en aceite pasara a través de una serie de elementos de mezcla estáticos, lo que distribuyó regularmente los componentes apropiados para la formación de gases a lo largo de la emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite que incorpora los componentes pasó a través de la longitud restante de conducto de acero inoxidable hacia el interior de una manga flexible de carga, cuyo otro extremo se cargó en el barreno.

Se llenó el barreno con las combinaciones de emulsiones de agua en aceite y componentes mezclados. Los componentes mezclados comenzaron a reaccionar transcurridos alrededor de 30 segundos y la reacción de formación de gases se completó transcurridos alrededor de 30 minutos. La densidad de la emulsión de agua en aceite sometida a formación de gases fue de 1,00 g/cc, en comparación con 1,38 g/cc para la emulsión de agua en aceite no sometida a formación de gases. El barreno se detonó de manera satisfactoria. La patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 describe un proceso de formación de gases muy diferente del proceso del presente invento. Aunque la patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 y el presente invento comprenden ambos la utilización de urea, estas dos patentes son muy diferentes:

- la patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 da lugar a una formación lenta de gases (típica de 30 min. para alcanzar una densidad de 1,05 g/cc), y no tiene en cuenta los NO_x que podrían formarse en el propio proceso de formación de gases.
- el objetivo del presente invento es la formación rápida de gases, y al mismo tiempo eliminar o minimizar los NO_x formados durante el proceso de formación de gases. Esto se consigue mediante la utilización de un ácido orgánico en la disolución de oxidante, en el que el ácido orgánico preferido es ácido cítrico y/o ácido tartárico.
- la patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 mezcla dos ingredientes de formación de gases justo antes de la inyección a la emulsión. La premezcla da lugar a la auto-formación de gases, y la propia emulsión de agua en aceite tiene un pH relativamente elevado de 4,2 (Véase col. 10, renglón 45), y las especies de amonio de la disolución de oxidante no reaccionan directamente (o lo hacen muy lentamente) con el nitrito en la disolución de formación de gases.
- en el presente método, se utiliza una disolución de urea como lubricante de manga de carga; y se mezcla con la emulsión en una boquilla de pulverización en el extremo de la manga de carga. El pH de la emulsión de agua en aceite es muy bajo (menor que 3). De manera alternativa, el componente de formación de gases puede añadirse como cordón en el centro de la emulsión (Véase PCT/NO98/00275) o puede mezclarse con un dispositivo de mezcla estático o con un dispositivo de mezcla mecánico justo antes de que la emulsión penetre en la manga de carga.

La patente de EE.UU. Nº. 5.608.185 utiliza urea como componente en la fase salina discontinua de oxidante para reducir la formación de óxido de nitrógeno en los vapores desprendidos tras la explosión. Esta patente también es muy diferente del presente invento por las siguientes razones:

- la patente de EE.UU. Nº. 5.608.185 utiliza urea para reducir los vapores desprendidos tras la explosión.
- el presente invento utiliza urea para eliminar la *pre*-detonación de los óxidos de nitrógeno que pueden generarse durante la formación rápida de gases.
- la patente de EE.UU. Nº. 5.608.185 utiliza de 5 a 30% de urea. Preferiblemente, la urea se disuelve en una disolución salina de oxidante.
- el presente invento emplea urea como aditivo en la disolución acuosa de lubricación, que es necesario utilizar, con el fin de bombear la emulsión a través de una manga de carga larga y fina. Al final de la manga de carga (o conducto), la emulsión y la disolución de lubricación se mezclan en una boquilla de mezcla.
- de acuerdo con el presente invento, el objetivo es sensibilizar la emulsión de forma rápida, y por tanto gasificar de forma rápida. Con el fin de gasificar de forma rápida, la emulsión debe tener un pH bajo en la disolución de oxidante, y en este caso, es imposible tener urea como componente en la disolución de oxidante, ya que la urea descompone lentamente en disolución ácida. En estas condiciones, la urea descompone para dar dióxido de carbono y amonio, lo que eleva el pH y ralentiza la velocidad de formación de gases.

ES 2 292 828 T3

La patente de EE.UU. Nº. 5.159.153 también describe la utilización de urea en explosivos de emulsión de agua en aceite, pero dicha patente también es muy diferente del presente invento por las siguientes razones:

- 5 • en la patente de EE.UU. Nº. 5.159.153, la urea se añade con el fin de estabilizar la emulsión frente a la degradación térmica con sulfuro reactivo/minerales de pirita. Por ello, la finalidad de esta patente es completamente diferente a la de la patente de EE.UU. Nº. 5.08.185 y a la de la actual solicitud de patente, en la que la finalidad es reducir los vapores desprendidos tras la explosión y eliminar los NO_x durante el proceso de formación de gases (o sensibilización) de la emulsión, respectivamente.
- 10 • en la patente de EE.UU. Nº. 5.159.153, se añade urea de 5-20% preferiblemente disuelta en la fase de oxidante, pero también puede añadirse en forma de polvo o de fase sólida.
- 15 • en el presente método, la urea se disuelve en la disolución acuosa de lubricación, y se mezcla con la emulsión en el extremo del conducto, donde la urea actúa como acelerador de la formación de gases y minimiza o reduce los NO_x que se forman normalmente durante el proceso rápido de formación de gases, o de manera alternativa, la urea se añade en la disolución de formación de gases o bien tanto en la disolución de formación de gases como en la disolución acuosa de lubricación.

20 Diferentes patentes describen la utilización de aceleradores de la formación de gases para acelerar la velocidad de generación de gases por parte del agente químico de formación de gases. Todas las patentes de EE.UU. Nos. 4.960.475, 5.017.251, 5.076.867, 5.346.564 y 6.165.297 mencionan la utilización de aceleradores de la formación de gases, pero ninguna de ellas menciona la urea como acelerador de la formación de gases.

25 La patente de EE.UU. Nº. 6.165.297 menciona aceleradores de la formación de gases tales como sales de tiocianato, ácido sulfónico y sus sales o tiourea. (Véase columna 3, renglones 11-12). En estas patentes, lo más común es añadir el acelerador de la formación de gases a la disolución de oxidante de la emulsión de agua en aceite, o añadir el acelerador de la formación de gases en la disolución de formación de gases.

30 En el presente invento, se utiliza urea como acelerador de la formación de gases, y se añade a la disolución acuosa de lubricación o a la disolución de formación de gases. De manera alternativa, puede añadirse urea tanto a la disolución acuosa de lubricación como a la disolución química de formación de gases.

35 La patente de EE.UU. Nº. 4.273.147 y la patente de EE.UU. Nº. 4.259.977 describen un método para reducir la presión de bombeo en los conductos empleando un fluido lubricante que se mueve en una corriente anular alrededor de la emulsión. El fluido lubricante comprende una disolución de nitrato de amonio, o una disolución salina acuosa en la que la sal de dicha fluido lubricante corresponde a la sal principal presente en la emulsión de explosivo. El objetivo principal con estas dos patentes es rebajar la presión de bombeo de la emulsión en el conducto, y evitar que el conducto se obture durante la interrupción del bombeo.

40 En el presente invento, el fluido lubricante no contiene una sal presente en la emulsión de explosivo, y la presencia principal de urea en el fluido lubricante no es para rebajar la presión de bombeo, sino para eliminar o reducir la cantidad de NO_x creados durante el proceso de formación de gases con nitrato.

45 **Conclusión**

50 El objetivo de esta patente es gasificar químicamente de forma rápida un explosivo de emulsión, tanto a temperatura baja como a temperatura elevada, sin crear NO_x durante el proceso de formación de gases. Para lograrlo, es necesario tener una emulsión con un pH bajo y utilizar un acelerador de la formación de gases. De manera sorprendente, se ha comprobado que rebajando el pH con la utilización de un ácido orgánico tal como ácido cítrico prácticamente se elimina la producción de NO_x durante el proceso de formación de gases, cuando se emplea urea como acelerador de la formación de gases.

55 El invento comprende la adición de urea como acelerador de la formación de gases en la disolución de formación de gases, y/o utilizar urea como acelerador de la formación de gases en el fluido de lubricación. De manera sorprendente, también se ha comprobado que rebajando el pH de la disolución de oxidante en la emulsión empleando ácido cítrico (CA), se eliminan completamente los NO_x durante el proceso de formación de gases. Como puede observarse a partir de los ejemplos, una mayor cantidad de CA aporta un pH menor, pero también reduce los NO_x a medida que se aumenta la cantidad de CA. Se ha comprobado que el CA es particularmente ventajoso y en cantidad de 2% de CA elimina completamente los NO_x del proceso de formación de gases. A medida que se aumenta la cantidad de CA también aumenta la velocidad de formación de gases. También se ha comprobado que el ácido tartárico (TA) presenta un efecto positivo sobre la reducción de NO_x en la emulsión sometida a formación de gases.

65 Por otra parte, si se sustituye el CA por ácido acético (HAc), esto da lugar a una mayor velocidad de formación de gases, pero también da lugar a más NO_x . Y a medida que se aumenta la cantidad de HAc, se produce más NO_x , de manera que HAc no presenta el mismo efecto ventajoso que CA y TA.

ES 2 292 828 T3

De manera sorprendente, también se comprobó que la velocidad de formación de gases en estas emulsiones de pH bajo también aumentaba sustituyendo parte del nitrato de amonio (AN) de la emulsión AN sin mezcla (véase ejemplo 16), por otros nitratos orgánicos tales como nitrato de sodio (véase ejemplos 6-8 y 10-15) y nitrato de calcio (véase ejemplo 17). Los NO_x producidos durante el proceso de formación de gases se mantuvieron a un nivel muy bajo.

Para ilustrar que la urea actúa como acelerador de la formación de gases como se reivindica en el presente invento, se sometió a ensayo la velocidad de formación de gases empleando diferentes aceleradores de formación de gases en la composición de formación de gases. También se midió la cantidad de NO_x en los explosivos finales de emulsión sensibilizada.

Todas las composiciones de formación de gases diferentes presentaron la misma cantidad de nitrito de sodio al 15% y se sometieron a ensayo a un nivel de 1% en la emulsión estándar dada.

Ejemplo 1

(No de acuerdo con el invento)

Se preparó una emulsión estándar de agua en aceite de la siguiente composición para ser utilizada en los siguientes ejemplos:

Disolución de oxidante:

94% en peso comprendiendo:

Nitrato de amonio 72,5% en peso

Nitrato de sodio 9,8% en peso

Agua 15,7% en peso

Ácido cítrico 2,0% en peso

Se midió el pH del oxidante

hasta 0,98

Fase combustible:

6% en peso comprendiendo:

Un aceite de hidrocarburo y una mezcla de emulsionante.

El emulsionante era de tipo polimérico.

Se preparó la emulsión añadiendo lentamente una corriente de disolución de oxidante a la fase combustible, con agitación rápida para formar una emulsión homogénea de agua en aceite. Ambas fases se mantuvieron a una temperatura elevada de 80°C durante la preparación de la emulsión. La emulsión resultante estándar se dejó enfriar hasta temperatura ambiente durante un día.

Se combinaron los siguientes componentes en disolución acuosa para proporcionar la siguiente composición de formación de gas:

Nitrito de sodio 15%

Agua 85,0%

Se añadió 1,0% de esta composición de formación de gas a la emulsión de agua en aceite. La mezcla se homogeneizó durante 40 segundos y se transfirió a una copa de plástico de 160 cc. La copa se llenó hasta arriba con la emulsión y se niveló empleando una cuchilla plana y rígida. A medida que se gasificó la emulsión en la copa, ésta se expandió más allá de la parte superior de la copa y se eliminó raspando en cantidad. La copa nivelada se pesó cada minuto y se registró el peso del explosivo de emulsión. Se calculó la densidad del explosivo de emulsión de formación de gases dividiendo su peso entre el volumen de la copa de 160 cc. Cuando el explosivo de emulsión alcanzó su densidad final, la copa junto con el explosivo de emulsión sensibilizado se transfirió a una caja auto-sellada con guantes. La caja con guantes contenía un volumen de 100 litros y se equipó con un pequeño ventilador de 12 voltios para mezclar el aire

ES 2 292 828 T3

en el interior de la caja, y con un medidor de multi-gas (pm-7400) de Metrosonics Inc. La caja presentaba una parte superior desprendible de Plexiglas, y los guantes con los que contaba permitían la utilización de una espátula para agitar el gas sensibilizador del explosivo de emulsión. De manera eficiente, el ventilador mezcló el gas sensibilizador con el total de 100 litros de aire de la caja, y el medidor de multi-gas midió la concentración de NO_x . Para esta mezcla en particular, no se empleó ningún acelerador en la composición de formación de gas, y se comprobó que la velocidad de formación de gases fue de más de 3 horas, midiéndose una concentración de NO_x en la caja con guantes de 10 ppm.

10 Ejemplo 2

(No de acuerdo con el invento)

Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

15	Nitrito de sodio	15%
	Tiocianato de sodio	30%
20	Agua	15,7% en peso

Se añadió 1% de este componente de formación de gas a la emulsión estándar y se mezcló durante 40 segundos. Se midió la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 6 minutos, y la densidad final de la copa fue de 0,68 g/cc. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics mostró una concentración de NO_x de 130 ppm.

30 Ejemplo 3

(No de acuerdo con el invento)

Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

35	Nitrito de sodio	15%
	Tiourea	5%
40	Agua	80%

Se añadió 1% de este componente de formación de gas a la emulsión estándar y se mezcló durante 40 segundos. Se midió la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 55 minutos, y la densidad final de la copa fue de 0,75 g/cc trascurridas 2 horas. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics mostró una concentración de NO_x de 300 ppm.

50 Ejemplo 4

(No de acuerdo con el invento)

Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

55	Nitrito de sodio	15%
	Yoduro de potasio	30%
60	Agua	55%

Se añadió 1% de este componente de formación de gas a la emulsión estándar y se mezcló durante 40 segundos. Se midió la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 70 minutos, y la densidad final de la copa fue de 0,75 g/cc trascurridas 2,5 horas. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics mostró una concentración de NO_x de 22 ppm.

ES 2 292 828 T3

Ejemplo 5

(No de acuerdo con el invento)

5 Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

10	Nitrito de sodio	15%
	Sulfate de amonio	30%
	Agua	55%

15 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a la emulsión estándar y se mezcló durante 40 segundos. Se midió la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 160 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics mostró una concentración de NO_x de 33 ppm.

20 Ejemplo 6

(No de acuerdo con el invento)

25 Se añadieron la misma emulsión y el mismo tipo y cantidad de componente de formación de gases que en el Ejemplo 1. Además también se añadió una disolución de lubricación al 2% que contenía 50% de urea y 50% de agua. Esto se llevó a cabo primero mezclando el componente de formación de gas durante 10 segundos y a continuación mezclando en 2% del agua de lubricación durante 40 segundos. Se midió la velocidad de formación de gas. Se comprobó que esta composición de emulsión se gasificó hasta una densidad de 0,80 g/cc en 9 min., y alcanzó una densidad final de 0,68 g/cc. Cuando se agitó el gas de sensibilización fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, no
30 pudo detectarse ningún NO_x. Este ejemplo muestra que la urea actúa como acelerador y elimina la formación de NO_x durante el proceso de formación de gas.

35 Ejemplo 7

(De acuerdo con el invento)

Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

40	Nitrito de sodio	15%
	Urea	42%
45	Agua	43%

50 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a la emulsión estándar y se mezcló durante 40 segundos. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 9 minutos, alcanzando una densidad de copa final de 0,68 g/cc. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics no pudo detectar ningún NO_x.

Ejemplo 8

55 (De acuerdo con el invento)

Se añadió la emulsión estándar y el mismo tipo y cantidad de componente de formación de gas que en el Ejemplo 7. Además también se añadió agua de lubricación al 2% que contenía 50% de urea. Esto se llevó a cabo primero mezclando en el componente de formación de gas durante 10 segundos y a continuación mezclando en 2% del agua de lubricación durante 40 segundos. Se midió la velocidad de formación de gas. Se comprobó que esta
60 composición de emulsión se gasificó hasta una densidad de 0,80 g/cc en 9 min., y alcanzó una densidad final de 0,68 g/cc. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, no pudo detectarse ningún NO_x.

65

ES 2 292 828 T3

Ejemplo 9

(De acuerdo con el invento)

5 Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

	Nitrito de sodio	15%
	Urea	42%
10	Agua	43%

15 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a una emulsión estándar en la que se sustituyó 2% de ácido cítrico por 2% de ácido acético (60%). El componente de formación de gas y esta emulsión se mezclaron durante 40 segundos. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 40 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 45 ppm.

20 Ejemplo 10

(De acuerdo con el invento)

25 Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

	Nitrito de sodio	15%
	Agua	85%
30		

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

	Agua	60%
35	Urea	40%

40 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a la emulsión estándar junto con 2% de la disolución acuosa de lubricación y se mezcló durante 40 segundos a una temperatura de 50°C. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 1 minuto, y alcanzó una densidad de copa final de 0,69 g/cc tras 3 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics no pudo detectar ningún NO_x.

45 Ejemplo 11

(De acuerdo con el invento)

50 Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

	Nitrito de sodio	15%
	Urea	42%
55	Agua	43%

60 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a una emulsión estándar que contiene 0,3% de ácido cítrico en la disolución de oxidante, y se mezcló durante 40 segundos a temperatura ambiente. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que la composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 180 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 2,5 ppm.

65

ES 2 292 828 T3

Ejemplo 12

(De acuerdo con el invento)

5 Para este experimento se preparó el siguiente componente de formación de gases:

Nitrito de sodio 15%

Urea 20%

10 Agua 65%

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

15 Agua 50%

Urea 50%

20 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a una emulsión estándar modificada junto con 2% de la disolución acuosa de lubricación y se mezcló durante 40 segundos a una temperatura de 23°C. La emulsión estándar modificada presentó 3% de ácido cítrico en la disolución de oxidante, en lugar de 2% como se describe en el ejemplo 1. El valor de pH de esta disolución de oxidante fue de 0,65. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 9 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 2,9 ppm.

Ejemplo 13

30 (De acuerdo con el invento)

Para este experimento, se preparó el siguiente componente de formación de gas:

35 Nitrito de sodio 15%

Urea 42%

40 Agua 43%

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

Urea 42%

45 Ácido cítrico 14%

Agua 44%

50 Se añadió 1% de este componente de formación de gas a una emulsión estándar que contenía 0,8% de ácido cítrico en la disolución de oxidante y se mezcló durante 10 segundos. A continuación, se añadió 2% de disolución acuosa de lubricación y se mezcló durante 40 segundos a temperatura ambiente. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 15 minutos, con una densidad de copa final de 0,76 g/cc tras 20 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 0,2 ppm.

Ejemplo 14

60 (De acuerdo con el invento)

Para este experimento, se preparó el siguiente componente de formación de gas:

Nitrito de sodio 15%

65 Urea 20%

Agua 65%

ES 2 292 828 T3

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

	Agua	70%
5	Urea	30%

Se introdujeron las disoluciones en los contenedores de un camión SME (Site Mixes Emulsion) de Dyno. El camión-SME produjo una emulsión igual a la aportada en el Ejemplo 1, exceptuando que la fase combustible contiene mono-oleato de sorbitán (SMO) como emulsionante en vez de uno de tipo polimérico. La emulsión se produce a una temperatura de alrededor de 80°C y se bombea a través de una manga de carga de 80 metros de longitud hacia el interior de un barreno.

Se añadió 0,8% del componente de formación de gas al centro de la emulsión como se describe en el documento PCT/NO/00275, y se utilizó 2% de la disolución acuosa de lubricación para lubricar la manga de carga. Se dispuso una boquilla de mezcla en el extremo de la manga de carga. Se bombeó 100 kg/min a través de la manga de carga en el interior de los barrenos, y se mezclaron el componente de formación de gas y la disolución acuosa de lubricación con la emulsión en el extremo de la manga de carga. Se introdujo esta mezcla en 40 barrenos de 102 mm de diámetro. Todo el lote se disparó de manera satisfactoria. Durante el proceso de carga se registró la velocidad de formación de gas en una copa de baja densidad, y se comprobó que esta emulsión se gasificó de forma completa en 10 segundos, alcanzando una densidad final de copa de 0,80 g/cc. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics no pudo detectar ningún NO_x.

Ejemplo 15

(De acuerdo con el invento)

Para este experimento, se preparó el siguiente componente de formación de gas:

30	Nitrito de sodio	15%
	Urea	20%
	Agua	65%

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

	Agua	50%
40	Urea	50%

Se añadió 1% de este componente de formación de gas y 2% del componente acuoso de lubricación a una emulsión estándar en la que se sustituyó 2% de ácido cítrico por 2% de ácido tartárico. La disolución de oxidante presentó un pH de 0,55 antes de que la emulsión fuese preparada. La disolución de formación de gas junto con la disolución acuosa de lubricación se añadieron a la emulsión y se mezcló durante 40 segundos. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc en 6 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 2,1 ppm.

Ejemplo 16

(De acuerdo con el invento)

Para este experimento, se preparó el siguiente componente de formación de gas:

	Nitrito de sodio	15%
	Urea	20%
60	Agua	65%

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

65	Agua	50%
	Urea	50%

ES 2 292 828 T3

Se añadió 1% de este componente de formación de gas y 2% del componente acuoso de lubricación a una emulsión preparada como se describe en el Ejemplo 1 empleando una disolución de oxidante de la siguiente composición:

5	Nitrato de amonio	55%
	Nitrato de calcio (Hydro TQ)	30%
	Agua	13%
10	Ácido cítrico	2%

y 6,5% de la fase combustible polimérica. Se midió el pH de la disolución de oxidante hasta 0,0 antes de que la emulsión fuese preparada. La disolución de formación de gas junto con la disolución acuosa de lubricación se añadieron a la emulsión y se mezclaron durante 40 segundos. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc tras 4 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 0,0 ppm.

20 Ejemplo 17

(De acuerdo con el invento)

Para este experimento, se preparó el siguiente componente de formación de gas:

25	Nitrito de sodio	15%
	Urea	20%
30	Agua	65%

Y se preparó la siguiente disolución de lubricación:

35	Agua	50%
	Urea	50%

Se añadió 1% de este componente de formación de gas y 2% del componente acuoso de lubricación a una emulsión preparada como se describe en el Ejemplo 1 empleando una disolución de oxidante:

	Nitrato de amonio	82%
	Agua	16%
45	Ácido cítrico	2%

y 5,6% de la fase combustible polimérica. Se midió el pH de la disolución de oxidante hasta 0,75 antes de que la emulsión fuese preparada. La disolución de formación de gas junto con la disolución acuosa de lubricación se añadieron a la emulsión y se mezclaron durante 40 segundos. Se registró la velocidad de formación de gas y se comprobó que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc tras 18 minutos. Cuando se agitó el gas fuera de la emulsión en el interior de la caja de guantes, el medidor de multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NO_x de 1,7 ppm.

55 Los ejemplos se recogen en la siguiente tabla.

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo N°.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Disolución de oxidante:																	
Nitrato de amonio	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	73,7	71,8	73,4	72,5	72,5	55,0	82,0
Nitrato de sodio	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,9	9,8	9,8	10,0	9,7	9,9	9,8	9,8	-	-
Nitrato de calcio (Hydro, TQ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,0	-
Agua	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	16,0	15,5	15,9	15,1	15,7	13,0	16,0
Acido cítrico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	-	2,0	0,3	3,0	0,8	2,0	-	2,0	2,0
Acido tartárico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
Acido acético (60% ig)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
pH de la disolución de oxidante:	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	1,90	0,98	1,60	0,55	1,10	0,98	0,55	0,00	0,75
Fase combustible																	
Acete mineral + emulsionante polimérico (% de la emulsión total)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	-	6,0	6,5	5,6
Acete mineral + monooleato de sorbitán (% de la emulsión total)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	-	-	-

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un explosivo de emulsión sensibilizado en un barreno o envase, en el que

5

a) se emulsionan una fase combustible y una disolución de oxidante que contiene especies de amonio y una sal oxidante, para formar una emulsión, sometiéndose dicha emulsión a formación de gas mediante mezcla con

10

b) una disolución de formación de gas que contiene nitrito inorgánico,

en presencia de urea como acelerador de la formación de gas, en el que el explosivo de emulsión se suministra a un barreno o a un envase por medio de un tubo de carga o manga, permitiendo que la formación de gas tenga lugar en el extremo de dicho tubo o manga

15

que se **caracteriza** porque

la disolución de oxidante tiene un valor de pH dentro del intervalo 0-3 y contiene uno o más ácido(s) orgánicos que tienen al menos tres átomos de carbono y porque la urea está presente en la disolución de formación de gas y/o está presente en un fluido de lubricación añadido al tubo de carga o manga.

20

2. El método de la reivindicación 1, en el que el pH de la disolución de oxidante está dentro del intervalo de 0,4-2.

3. El método de la reivindicación 1-2, en el que el pH de la disolución de oxidante es de alrededor de 1.

25

4. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico de la disolución de oxidante es ácido cítrico.

5. El método de la reivindicación 1 ó 4, en el que el ácido orgánico de la disolución de oxidante es ácido tartárico.

30

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5, en el que la disolución de oxidante contiene 0,2-5% del ácido orgánico.

7. El método de cualquiera de la reivindicación 6, en el que la disolución de oxidante contiene 1,5-3% del ácido orgánico.

35

40

45

50

55

60

65