



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129194** (13) **C2**
(51) МПК (2025.01)
C06B 21/00
C06B 31/28 (2006.01)
C06B 31/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2021 04548</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.02.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 06.02.2025</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 2019900348, 2019904447</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 05.02.2019, 25.11.2019</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: AU, AU</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 03.11.2021, Бюл.№ 44</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 05.02.2025, Бюл.№ 6</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/AU2020/050069, 03.02.2020</p>	<p>(72) Винахідник(и): Гор Джефф (AU), Грехем Брайан (AU)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДИНО НОБЕЛЬ ЕЙЖА ПАСИФІК ПТІ ЛІМІТЕД, Level 8, 28 Freshwater Place, Southbank, Victoria 3006, Australia (AU)</p> <p>(74) Представник: Пахаренко Олександр Володимирович, реєстр. №136</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: ENGEL W. Investigation of the phase stabilizing effect of potassium fluoride on ammonium nitrate / W. ENGEL // Final Report. DE. 1989. Vol. ADA213042. P 1-150. OOMMEN C. Phase Modification of Ammonium Nitrate by Potassium Salts / C. OOMMEN et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. Vol. 55. P. 903-918. OOMMEN C. Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer / C. OOMMEN et al. // Journal of Hazardous Materials. 1999. Vol. A67. P. 253-281. US 4248644 A, 03.02.1981 WO 2008/015654 A2, 07.02.2008</p>
---	---

(54) ГРАНУЛА ФАЗОСТАБІЛІЗОВАНОГО НІТРАТУ АМОНІЮ ТА СПОРІДНЕНИЙ ПРОДУКТ (ВАРІАНТИ) И СПОСІБ (ВАРІАНТИ)

(57) Реферат:

Винахід стосується гранул фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN), що містить нітрат амонію та калієву сіль. Гранула PSAN може належати до класу вибухових речовин та характеризуватися низькою щільністю. Гранула PSAN може містити засіб, що збільшує пористість, такий як модифікатор поверхні розділення фаз або пороутворювач. Винахід також стосується способу одержання гранули PSAN і одержання вибухової емульсійної речовини.

UA 129194 C2

ПЕРЕХРЕСНІ ПОСИЛАННЯ НА СПОРІДНЕНІ ЗАЯВКИ

Дана заявка заявляє пріоритет попередньої заявки на патент Австралії № 2019900348 під назвою "ГРАНУЛИ ФАЗОСТАБІЛІЗОВАНОГО НІТРАТУ АМОНІЮ", поданої 5 лютого 2019 р., і попередньої заявки на патент Австралії № 2019904447 під назвою "ГРАНУЛИ ФАЗОСТАБІЛІЗОВАНОГО НІТРАТУ АМОНІЮ ТА СПОРІДНЕНІ ПРОДУКТИ Й СПОСОБИ", поданої 25 листопада 2019 р., уміст кожної з яких повністю включений у даний документ за допомогою посилання.

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Даний винахід стосується загалом вибухових речовин. Більш конкретно даний винахід стосується гранули фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN), що містить нітрат амонію та калієву сіль. Гранула PSAN може належати до класу вибухових речовин та характеризуватися низькою щільністю. Даний винахід також стосується способів одержання гранули PSAN і споріднених емульсій.

СТИСЛИЙ ОПИС ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Варіанти здійснення, розкриті в даному описі, стануть більш зрозумілими з наступного опису та доданої формули винаходу з посиланнями на додані графічні матеріали.

На фіг. 1 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою диференційного сканувального калориметра (DSC) ілюстративних зразків, що містять різні рівні гідроксиду калію (KOH), співкристалізованого з нітратом амонію (AN).

На фіг. 2 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою DSC зразка, що містить тільки AN.

На фіг. 3 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою DSC ілюстративного зразка, що містить AN, 700 ppm GALORYL® AT (ARRMAZ™) (який називається "GAL") і 3,5 % KNO₃.

На фіг. 4 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою DSC ілюстративного зразка, що містить AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,5 мол. % KOH.

На фіг. 5 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою DSC ілюстративного зразка, що містить AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,3 мол. % K₂SO₄.

На фіг. 6 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою термогравіметричного аналізатора (TGA) зразка, що містить тільки AN.

На фіг. 7 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою TGA ілюстративного зразка, що містить AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,5 % KNO₃.

На фіг. 8 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою TGA ілюстративного зразка, що містить AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,5 мол. % KOH.

На фіг. 9 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою TGA ілюстративного зразка, що містить AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,3 мол. % K₂SO₄.

На фіг. 10 представлений графік, що демонструє міцність на роздавлювання залежно від термічних циклів різних зразків без калію.

На фіг. 11 представлений графік, що демонструє міцність на роздавлювання залежно від термічних циклів різних ілюстративних зразків, що містять калій.

На фіг. 12 зображені результати випробувань на міцність на роздавлювання для декількох ілюстративних зразків.

На фіг. 13 представлений графік результатів, зображених на фіг. 12.

На фіг. 14 представлений графік, що демонструє результати аналізу за допомогою DSC ілюстративних зразків, що містять різні рівні нітрату калію (KN або KNO₃), співкристалізованого з нітратом амонію (AN).

На фіг. 15 представлений графік, що демонструє TGA зразка LDAN.

На фіг. 16 представлений графік, що демонструє TGA зразка гранули А згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі.

На фіг. 17 представлений графік, що демонструє DSC зразка гранули А згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі.

На фіг. 18 представлений графік, що демонструє DSC зразка LDAN.

На фіг. 19 представлений графік, що демонструє міцність на роздавлювання залежно від термічних циклів гранули LDAN і гранули А згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі.

На фіг. 20А зображена морфологія й елементна карта внутрішньої частини гранули LDAN, проаналізованої за допомогою сканувального електронного мікроскопа з енергодисперсійною спектроскопією (SEM-EDS). На лівій панелі показані зображення об'єднаної морфології й елементної карти. На верхній правій панелі показані елементи, що являють собою кисень, азот і вуглець, виявлені за допомогою аналізу з одержанням елементної карти. На нижній правій

панелі зображена морфологія внутрішньої частини гранули LDAN.

На фіг. 20B, панелі зліва направо, зображена елементна карта кисню, азоту й вуглецю у внутрішній частині гранули LDAN.

5 На фіг. 21A зображені морфологія й елементна карта внутрішньої частини гранули A згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі, проаналізованої за допомогою сканувального електронного мікроскопа з енергодисперсійною спектроскопією (SEM-EDS). На лівій панелі показані зображення об'єднаної морфології й елементної карти. На верхній правій панелі показані елементи, що являють собою кисень, азот, вуглець і калій, виявлені за допомогою аналізу з одержанням елементної карти. На нижній правій панелі зображена морфологія внутрішньої частини гранули A.

10 На фіг. 21B, верхні панелі зліва направо, зображена елементна карта кисню, азоту та вуглецю у внутрішній частині гранули A згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі. На нижній панелі зображена елементна карта калію у внутрішній частині гранули A згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі.

15 На фіг. 22A зображені морфологія й елементна карта зовнішньої частини гранули LDAN, проаналізованої за допомогою сканувального електронного мікроскопа з енергодисперсійною спектроскопією (SEM-EDS). На лівій панелі показані зображення об'єднаної морфології й елементної карти. На верхній правій панелі показані елементи, що являють собою кисень, азот і вуглець, виявлені за допомогою аналізу з одержанням елементної карти. На нижній правій панелі зображена морфологія зовнішньої частини гранули LDAN.

20 На фіг. 22B, панелі зліва направо, зображена елементна карта кисню, азоту й вуглецю у зовнішній частині гранули LDAN.

25 На фіг. 23A зображені морфологія й елементна карта зовнішньої частини гранули A згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі, проаналізованої за допомогою сканувального електронного мікроскопа з енергодисперсійною спектроскопією (SEM-EDS). На лівій панелі показані зображення об'єднаної морфології й елементної карти. На верхній правій панелі показані елементи, що являють собою кисень, азот, вуглець і калій, виявлені за допомогою аналізу з одержанням елементної карти. На нижній правій панелі зображена морфологія зовнішньої частини гранули A.

30 На фіг. 23B, верхні панелі зліва направо, зображена елементна карта кисню, азоту та вуглецю у зовнішній частині гранули A згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі. На нижній панелі зображена елементна карта калію у зовнішній частині гранули A згідно з варіантом здійснення, розкритим у даному документі.

35 На фіг. 24 зображена ілюстративна міцність на роздавлювання залежно від термоцикування для ілюстративних гранул із різними концентраціями калію.

На фіг. 25 зображена ілюстративна міцність на роздавлювання залежно від термоцикування для додаткових ілюстративних гранул із різними концентраціями калію.

40 На фіг. 26 зображена ілюстративна міцність на роздавлювання залежно від термоцикування для ілюстративних гранул із різними концентраціями ілюстративного модифікатора поверхні розділення фаз.

ДОКЛАДНИЙ ОПИС

45 Гранули фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN), що містять нітрат амонію та калієву сіль, розкриті в даному документі разом із спорідненими способами. Гранула PSAN може належати до класу вибухових речовин та характеризуватися низькою щільністю. Крім того, гранула PSAN може містити засіб, що збільшує пористість, такий як модифікатор поверхні розділення фаз або пороутворювач.

50 Термоцикування нітрату амонію вище та нижче від приблизно 32 °C зумовлює зміни кристалічної фази. Термоцикування гранули AN зумовлює розширення та стиснення гранули AN, причому в кожному випадку це пов'язано зі зміною кристалічної фази. Зміни кристалічної фази AN також відбуваються за інших температур, як показано в таблиці 1.

Кристалічні фази AN

Система	Температура (°C)	Структура	Зміна об'єму (%)
	> 169,6	рідина	
I	від 169,6 до 125,2	кубічна	-2,1
II	від 125,2 до 84,2	тетрагональна	+1,3
III	від 84,2 до 32,3	α-ромбічна	-3,6
IV	від 32,3 до -16,8	β-ромбічна	+2,9
V	-16,8	тетрагональна	

Механізм розширення та стиснення гранули AN може негативно впливати на цілісність і/або стабільність гранули AN. Наприклад, розширення та стиснення може зумовлювати: i) зниження міцності гранули AN; ii) збільшення утворення дрібнодисперсного AN (наприклад, гранула AN може руйнуватися); iii) збільшення крихкості гранули AN і/або iv) збільшення проникнення вологи в гранулу AN. Ці характеристики або ефекти можуть сприяти злежуванню гранул AN, що може зумовлювати проблеми з обробкою та транспортуванням, втрату характеристик вільнотекучості й/або продукт, що не задовольняє технічні умови. Композиція та способи, представлені в даному документі, можуть обмежувати або стримувати зниження міцності гранули, зменшувати утворення дрібнодисперсних частинок, зменшувати крихкість і/або зменшувати проникнення вологи.

Будь-які способи, розкриті в даному документі, включають одну або декілька стадій або дій для здійснення описаного способу. Стадії й/або дії способу можна міняти місцями одна з одною. Інакше кажучи, якщо для належного функціонування варіанта здійснення не потрібний конкретний порядок стадій або дій, порядок і/або застосування конкретних стадій і/або дій можуть змінюватися. Крім того, підетапи або тільки частина способу, описаного в даному документі, можуть бути окремим способом у межах обсягу даного винаходу. Інакше кажучи, деякі способи можуть включати тільки частину стадій, описаних у більш докладному способі.

Посилання у всьому даному описі на "один варіант здійснення" або "варіант здійснення" означає, що конкретна ознака, структура або характеристика, описані щодо цього варіанта здійснення, включені в щонайменше один варіант здійснення. Таким чином, процитовані фрази або їхні варіанти, які цитуються в усьому даному описі, не обов'язково стосуються того самого варіанта здійснення.

Як відображено в наступній формулі винаходу, аспекти даного винаходу полягають у комбінації менше ніж усіх ознак будь-якого одного вищевказаного розкритого варіанта здійснення. Таким чином, формула винаходу, що йде після цього докладного опису, явно включена у даному документі в цей докладний опис, при цьому кожний пункт формули винаходу сам по собі є окремим варіантом здійснення. Даний винахід включає всі комбінації незалежних пунктів формули з їхніми залежними пунктами формули.

Вказівка у формулі винаходу терміна "перший" щодо ознаки або елемента не обов'язково передбачає наявність другої або додаткової такої ознаки або елемента. Фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що в деталі варіантів здійснення, описаних у даному документі, можуть вноситися зміни без відступу від основних принципів даного винаходу.

Гранула PSAN, представлена в даному документі, може характеризуватися значно збільшеним строком придатності порівняно зі стандартною гранулою нітрату амонію з низькою щільністю (LDAN), наприклад, у літні місяці, коли значення температури можуть часто коливатися вище та нижче від 32 °C. Отже, гранулу PSAN можна відправляти в тропічні регіони або використовувати в них, і вона характеризується збільшеним строком придатності порівняно із традиційним LDAN. Гранула PSAN може значно знижувати ризики для здоров'я, безпеки й/або навколишнього середовища, пов'язані з гранулами AN, що злежуються або є масивними. Гранула PSAN може виключати необхідність в інфраструктурі сховищ із регульованою температурою (наприклад, склади для зберігання великої кількості AN з устаткуванням для кондиціонування повітря). Гранула PSAN може підвищувати гнучкість у плануванні доставки AN покупцям. Гранула PSAN може знижувати або виключати вузькі місця під час виготовлення. Крім того, гранула PSAN може використовуватися на багатьох ринках (наприклад, в Азіатсько-тихоокеанському регіоні та Північній Америці).

Гранула PSAN і способи одержання гранули PSAN розкриті в даному документі. Зрозуміло, що компоненти варіантів здійснення, описаних загалом нижче, можуть бути скомпоновані та

спроєктовані в широкому різноманітті різних конфігурацій. Таким чином, наступний більш докладний опис різних варіантів здійснення, описаних нижче та описаних на фігурах, не призначений для обмеження обсягу даного винаходу, а лише представляє різні варіанти здійснення.

5 Один аспект даного винаходу стосується гранули фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN). Гранула PSAN може містити нітрат амонію та калієву сіль. У деяких варіантах здійснення гранула PSAN може містити від 0,5 мольного відсотка (мол. %) до 5 мол. % іонів калію з калієвої солі в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію. У різних варіантах здійснення мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію може становити від 2 мол. % до 5
10 мол. %, від 2 мол. % до 4 мол. %, від 2,1 мол. % до 4,0 мол. % або приблизно 3 мол. %. Гранула PSAN може належати до класу вибухових речовин. У певних варіантах здійснення гранула PSAN може мати низьку щільність (гранула з "низькою щільністю" має насипну щільність 0,84 кг/л або менше).

15 Гранула AN, що "належить до класу вибухових речовин", має мінімальну пористість, яка становить щонайменше 5,7 FOR%. Гранула AN, яка належить до класу вибухових речовин, із низькою щільністю (LDAN) зазвичай виготовлена так, щоб передбачати доступну та недоступну пористість, наприклад, шляхом включення придатного пороутворювального засобу в концентрований розчин нітрату амонію перед гранулюванням. Гранула, що належить до класу вибухових речовин, зазвичай виготовлена так, щоб передбачати доступну та недоступну
20 пористість, яка забезпечує абсорбцію достатньої кількості паливної нафти, так що матеріал може ефективно детонувати. Для визначення того, чи є пористість придатною для виготовлення вибухових засобів, використовують здатність гранули абсорбувати дизельне масло. Функціональне визначення пористості можна проводити із застосуванням випробування на втримання паливної нафти, у якому зважену кількість гранули AN додають у зважену кількість паливної нафти та перемішують протягом певного часу. Надлишок паливної нафти видаляють із використанням поглинальної паперової серветки, загальну масу утвореного продукту ANFO записують і розраховують % збільшення маси. Пористість гранули PSAN, визначена за відсотком утримання паливної нафти (FOR%), може становити від 6 FOR% до 15 FOR%, від 6 FOR% до 12 FOR% або від 5,5 FOR% до 9 FOR%. Часто переважно, щоб пористість була такою, щоб рівень абсорбції паливної нафти становив щонайменше 5,7 FOR%, так що прийнятний баланс кисню досягається, коли достатня кількість паливної нафти додається в гранулу PSAN з одержанням ANFO. Розрахунок загальної пористості, що включає недоступну пористість, можна визначати в придатному рідкому середовищі.

25 Наступний спосіб можна використовувати для вимірювання FOR%, що відповідає пористості гранульованого нітрату амонію. У способі вимірюється збільшення маси вибраного зразка гранули після повного занурення в дизельне масло (DFO) і видалення надлишку DFO за допомогою паперового рушника. Цей спосіб може являти собою перевірку якості, використовувану в оцінюванні сировинного матеріалу для продукту. Спочатку зразок гранули AN (із видаленими дрібнодисперсними частинками) вагою 40 г (+0,05 г) можна зважувати в
40 позначеній і тарованій банці для проб із гвинтовою кришкою об'ємом 250 мл. Це записується як "вихідна вага". Потім можна додавати 6,5 мл DFO та рівномірно розподіляти по зразку. Кришку щільно закручують, і вміст можна енергійно струшувати протягом 30 секунд. Потім можна поміщати банку для проб у пляшковий агітатор і забезпечувати роботу пристрою протягом 20 хвилин при 40 об/хв. Через 20 хвилин можна постукати банкою об стіл для видалення гранул, які прилипли до кришки. Можна розмістити дві смуги промокального паперу: одну вільно обернути вздовж сторін банки; другу смугу щільно намотати та помістити в центр першої смуги промокального паперу. Кришку можна повернути на місце, потім банку струшують вручну протягом 3 хвилин. Гранули повинні вільно перекочуватися в банці. Можна поміщати банку для проб у пляшковий агітатор і забезпечувати роботу пристрою протягом 15 хвилин при 40 об/хв.
50 Гранули повинні рівномірно розподілитися по довжині банки, і для досягнення цього можна відрегулювати агітатор. Потім смуги поглинального паперу можна акуратно видалити, стежачи за тим, щоб гранули залишилися в банці. Гранули можна переносити у таровану хімічну склянку об'ємом 100 мл та зважувати з точністю до 0,05 г. Це записується як "кінцева вага". % утримання паливної нафти (FOR) можна розрахувати в такий спосіб:

55
$$\text{FOR} (\%) = ((\text{кінцева вага} - \text{вихідна вага}) / \text{кінцева вага}) \times 100$$

У деяких варіантах здійснення гранула PSAN може містити засіб, що збільшує пористість. Засіб, що збільшує пористість, може включати модифікатор поверхні розділення фаз і/або пороутворювач. Модифікатор поверхні розділення фаз може бути вибраний із щонайменше одного з алкілсульфонатного полімеру, солі лужного металу та нафталінсульфонової кислоти або амонієвої солі нафталінсульфонової кислоти, солі лужного металу та алкілсульфонової
60

кислоти, солі лужного металу та полістиролсульфонової кислоти, гідрату сульфату алюмінію, солі лужного металу та співполімеру нафталінсульфонату та формальдегіду і їх комбінацій.

5 У певних варіантах здійснення модифікатор поверхні розділення фаз може являти собою алкілсульфонатний полімер, вибраний із щонайменше одного з нафталінсульфонату натрію, співполімеру нафталіну натрію та формальдегіду або і того, й іншого. У різних варіантах здійснення модифікатор поверхні розділення фаз може являти собою сіль лужного металу, таку як сіль натрію або калію, або амонієву сіль нафталінсульфонової кислоти. Модифікатор поверхні розділення фаз також може являти собою модифікатор габітусу кристалу.

10 У певних варіантах здійснення концентрація модифікатора поверхні розділення фаз може становити від 400 ppm до 4000 ppm, як, наприклад, від 400 ppm до 1000 ppm, від 500 ppm до 900 ppm, від 600 ppm до 800 ppm або приблизно 700 ppm, або, як, наприклад, від 2000 ppm до 4000 ppm, від 2500 ppm до 3900 ppm, від 3000 ppm до 3700 ppm або приблизно 3500 ppm.

15 Пороутворювач може бути вибраний із щонайменше одного із крейди, лінійного алкілбензолсульфонату, сульфанонової кислоти, етеру моноалкілфенолів, етеру діалкілгідроксиламінів і їх комбінацій.

Калієва сіль може являти собою будь-яку калієву сіль, наприклад, вибрану із щонайменше одного з гідроксиду калію, нітрату калію, сульфату калію, гідросульфату калію, карбонату калію та гідрокарбонату калію. У деяких варіантах здійснення калій може бути вибраний із щонайменше одного з гідроксиду калію, нітрату калію та сульфату калію.

20 У деяких варіантах здійснення гранула PSAN може містити від 0,5 мол. % до 5 мол. % іонів калію з гідроксиду калію в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію (що відповідає ваговому відсотку (ваг. %), що становить від 0,4 ваг. % до 4 ваг. % гідроксиду калію в перерахунку на нітрат амонію). У різних варіантах здійснення мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію може становити від 2 мол. % до 5 мол. % (від приблизно 1,5 ваг. % до 4 ваг. % гідроксиду калію), від 2 мол. % до 4 мол. % (від приблизно 1,5 ваг. % до 3 ваг. % гідроксиду калію), від 2,1 мол. % до 4,0 мол. % (від приблизно 1,5 ваг. % до 3 ваг. % гідроксиду калію) або приблизно 3 мол. % (приблизно 2 ваг. % гідроксиду калію).

У певних варіантах здійснення гранула PSAN може містити від 0,5 мол. % до 5 мол. % іонів калію з нітрату калію в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію (від 1 ваг. % до 6 ваг. % нітрату калію в перерахунку на нітрат амонію). У різних варіантах здійснення мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію може становити від 2 мол. % до 5 мол. % (від приблизно 3 ваг. % до 6 ваг. % нітрату калію), від 2 мол. % до 4 мол. % (від приблизно 3 ваг. % до 5 ваг. % нітрату калію), від 2,1 мол. % до 4,0 мол. % (від приблизно 3 ваг. % до 5 ваг. % нітрату калію) або приблизно 3 мол. % (приблизно 4 ваг. % нітрату калію).

35 У різних варіантах здійснення гранула PSAN може містити від 0,5 мол. % до 5 мол. % іонів калію із сульфату калію в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію (від 1 ваг. % до 10 ваг. % сульфату калію в перерахунку на нітрат амонію). У різних варіантах здійснення мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію може становити від 2 мол. % до 5 мол. % (від приблизно 5 ваг. % до 10 ваг. % сульфату калію), від 2 мол. % до 4 мол. % (від приблизно 5 ваг. % до 8 ваг. % сульфату калію), від 2,1 мол. % до 4,0 мол. % (від приблизно 5 ваг. % до 8 ваг. % сульфату калію) або приблизно 3 мол. % (приблизно 6 ваг. % сульфату калію).

45 У деяких варіантах здійснення насипна щільність гранул PSAN може становити менше ніж 0,9 кг/л. Крім того, у гранулі PSAN може бути відсутньою або по суті відсутньою зміна кристалічної фази при 32 °C. Альтернативно зміна кристалічної фази при 32 °C може бути зрушена до температури вище від 50 °C. У гранулі PSAN може бути відсутня або по суті відсутня зміна кристалічної фази при 84 °C. У певних варіантах здійснення наявність зміни кристалічної фази при 32 °C та/або зміну кристалічної фази при 84 °C можна визначати за допомогою термічного аналізу та/або вимірювань рентгенівської дифракції. Наприклад, термічний аналіз може включати аналіз за допомогою DSC та/або аналіз за допомогою TGA. "Істотна відсутність" фазової зміни при 32 °C може відповідати достатньому виключенню фазової зміни, при цьому гранула PSAN може піддаватися 50-кратному термоцикуванню та залишатися в межах технічних умов замовника, наприклад технічних умов, перерахованих у таблиці 2.

55 У різних варіантах здійснення за 50-кратного термоцикування гранули PSAN гранула PSAN, піддана термоцикуванню, може мати середню міцність на роздавлювання, що становить більше ніж 0,4 кг, як, наприклад, від 0,4 кг до 2,0 кг, від 0,5 кг до 1,5 кг, від 0,6 кг до 1,0 кг або від 0,7 кг до 0,9 кг. Один цикл може включати витримування гранули PSAN при 15 °C протягом чотирьох годин із наступними чотирма годинами при 45 °C.

60 У деяких варіантах здійснення за 20-кратного термоцикування гранули PSAN ("тестована гранула PSAN") середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоцикуванню,

може бути більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню. Один цикл включає витримання гранули PSAN при 15 °C протягом чотирьох годин із наступними чотирма годинами при 45 °C. Тестована гранула PSAN і контрольна гранула PSAN містять однакові компоненти; однак у той час як тестовану гранулу PSAN піддають термоциклуванню, контрольну гранулу PSAN не піддають термоциклуванню.

Середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, може бути на 5-100 % більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню. У певних варіантах здійснення середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, може бути на 10-80 %, 20-60 % або 25-40 % більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню. Таким чином, термоциклування можна використовувати для підвищення твердості гранул PSAN, що належать до класу вибухових речовин, із низькою щільністю.

Міцність на роздавлювання можна визначати в такий спосіб. Усе обладнання, включаючи рукавички, повинне бути сухим, а зразки закриті в герметичному контейнері під час зберігання. Зразки одержують шляхом зважування спочатку 250 г зразка кінцевого продукту у вигляді гранул AN і переносу на верхню частину набору сит, що складається із сита 2,36 мм, сита 2,00 мм і піддона для збору. Зразки та набір сит поміщають на струшувач для сит на 10 хвилин із налаштуванням амплітуди на значення 60. Дрібнодисперсні частинки в піддоні для збору та частинки надто великого розміру на ситі 2,36 мм відкидають. Відбирають фракцію зразка із сита 2,00 мм для використання у випробуванні на роздавлювання. Для випробування на роздавлювання довільно вибирають 20 окремих гранул AN із сита 2,00 мм. Пристрій для випробування на роздавлювання, що містить динамометр (такий як модель M5-5) і стенд для випробування (такий як механізований стенд для випробування ESM301L), використовують для запису одиниць кілограм-сили. Гранулу поміщають у центр стенда для випробування. Динамометр обнуляють. Поршень динамометра знижується для роздавлювання тестованої гранули. Після того як динамометр повністю розтягується, прикладену силу записують як опір роздавлюванню. Цей процес проводять для кожної з 20 гранул. Опір роздавлюванню розраховують як середній опір роздавлюванню 20 гранул.

Строк придатності гранули PSAN, представленої в даному документі, може становити щонайменше шість місяців. Наприклад, гранула PSAN може мати строк придатності до шести місяців або більше (наприклад, щонайменше два місяці, щонайменше чотири місяці або щонайменше шість місяців) під час зберігання протягом спекотного літнього періоду із середньою температурою навколишнього середовища в денний час, що становить від 30 °C до 50 °C, і середньою температурою в нічний час, що становить від 10 °C до 30 °C. Для порівняння — строк придатності традиційної гранули LDAN без допоміжних засобів для зберігання за регульованої температури буде набагато меншим.

Гранула PSAN може мати кристалічні домени, які більш щільно впаковані та більш рівномірно розподілені, ніж кристалічні домени гранули нітрату амонію, що належить до класу вибухових речовин і не містить калію. Без обмеження будь-якою теорією більш щільно впаковані кристалічні домени гранули PSAN можуть сприяти поліпшеній твердості гранули PSAN порівняно із традиційною гранулою LDAN. Без обмеження будь-якою теорією вважається, що комбінація калію та засобу, що збільшує пористість, може сприяти більш щільному впакуванню та більш рівномірному розподілу кристалічних доменів гранули PSAN. Таким чином, комбінація калію та засобу, що збільшує пористість, може сприяти несподівано збільшеній міцності на роздавлювання гранул PSAN зі збереженням водночас пористості та низької щільності гранул. Кристалічні домени можна визначати за допомогою сканувального електронного мікроскопа з енергодисперсійною спектроскопією (SEM-EDS).

Гранула PSAN може містити калій, рівномірно розподілений у гранулі. Якщо гранула PSAN містить модифікатор поверхні розділення фаз, що містить алкільну групу (таку як частина полімеру), то гранула PSAN може мати вуглець, рівномірно розподілений у гранулі.

Інший аспект даного винаходу спрямований на способи одержання гранули PSAN. Спосіб може включати утворення розчину PSAN, що містить калієву сіль і нітрат амонію, і кристалізацію розчину PSAN з одержанням гранули PSAN. Гранула PSAN може належати до класу вибухових речовин і характеризуватися низькою щільністю. Спосіб може додатково включати об'єднання засобу, що збільшує пористість, із розчином PSAN. Утворення розчину PSAN може включати змішування калієвої солі з азотною кислотою та проведення реакції суміші з аміаком з одержанням розчину PSAN, наприклад, у нейтралізаторі. Наприклад, калієву сіль можна змішувати з азотною кислотою безпосередньо перед уведенням суміші в нейтралізатор або калієву сіль можна окремо вводити у нейтралізатор. Альтернативно калієву сіль можна додавати після нейтралізатора у вигляді рідини або навіть у вигляді твердої

речовини, наприклад, або в бак переплавлення, або напірний бак установки. Це потребуватиме змін більшості установок та, ймовірно, навіть другого нейтралізатора, а також випарника/випарного барабана і другого потоку продукту. Загалом можливе додавання калієвої солі в різних точках на мокрій частині установки для гранулювання (тобто в точці в процесі перед утворенням твердої гранули).

Будь-яку комбінацію компонентів і їхніх кількостей або концентрацій, описану з посиланням на гранулу PSAN, як представлено вище, можна також включати в способи одержання гранули PSAN. Крім того, будь-яку з характеристик або вимірювань гранули PSAN, як представлено вище (наприклад, насипну щільність, середню міцність на роздавлювання та строк придатності), можна також застосовувати до гранули PSAN, одержаної розкритими способами.

Інший аспект даного винаходу стосується способів підвищення твердості (наприклад, середньої міцності на роздавлювання) гранули PSAN. Спосіб може включати утворення розчину PSAN, що містить калієву сіль і нітрат амонію, і кристалізацію розчину PSAN з одержанням гранули PSAN.

У деяких варіантах здійснення за 20-кратного термоциклування гранули PSAN середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, може бути більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню. Один цикл може включати витримування гранули PSAN при 15 °C протягом чотирьох годин із наступними чотирма годинами при 45 °C.

Середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, може бути на 25-100 % більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню. У певних варіантах здійснення середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, може бути на 35-90 %, 45-80 % або 55-70 % більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню.

Інший аспект даного винаходу стосується емульсійної вибухової речовини, що містить дисперсну фазу окисника, яка містить переплав будь-якого варіанта здійснення гранули PSAN, розкритої в даному документі.

Інший аспект даного винаходу стосується емульсійної вибухової речовини, що містить щонайменше (а) дисперсну фазу окисника, яка містить нітрат амонію та від 0,5 мольного відсотка (мол. %) до 5 мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію, і (b) безперервну фазу палива.

Приклади безперервної фази палива включають без обмеження рідкі види палива, такі як паливна нафта, дизельне масло, дистиллят, пічне паливо, гас, бензин і нафта; воски, такі як мікрокристалічний віск, парафіновий віск і гач; масла, такі як парафінові масла, бензолні, толуольні та ксилольні масла, бітумні матеріали, полімерні масла, такі як низькомолекулярні полімери олефінів, тваринні масла, такі як риб'ячий жир, та інші мінеральні, вуглеводневі або жирні масла і їх суміші. Можна використовувати будь-яку паливну фазу, відому в даній галузі техніки та сумісну з фазою окисника й емульгатором за наявності.

Аналогічно інший аспект даного винаходу стосується емульсійної вибухової суміші, що містить емульсійну вибухову речовину, та будь-яких варіантів здійснення гранули PSAN, розкритої в даному документі, змішаної з емульсійною вибуховою речовиною.

Інший аспект даного винаходу стосується способу одержання емульсійної вибухової речовини, причому спосіб включає: плавлення гранули PSAN у рідину, причому рідина містить нітрат амонію і калієву сіль, де гранула PSAN містить від 0,5 мольного відсотка (мол. %) до 5 мол. % іонів калію з калієвої солі в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію. Спосіб додатково може включати утворення з рідини дисперсної фази окисника емульсії. Емульсія за необхідності може бути сенсibilізована з одержанням емульсійної вибухової речовини.

Будь-яку комбінацію компонентів і їхніх кількостей або концентрацій, описану з посиланням на гранулу PSAN або способи одержання гранули PSAN, як представлено вище, можна також включати в способи підвищення твердості гранули PSAN. Крім того, будь-які з характеристик або вимірювань гранули PSAN, як представлено вище, можна також застосовувати до гранули PSAN, одержаної за допомогою способів підвищення твердості гранули PSAN.

ПРИКЛАДИ

Наступні приклади є ілюстрацією розкритих способів і композицій. У контексті даного винаходу фахівці в даній галузі техніки зрозуміють, що варіації цих прикладів та інших прикладів розкритих способів і композицій будуть можливі без надмірного експериментування.

Приклад 1. Одержання гранул для аналізу

Для одержання гранул застосовували наступний спосіб. Отвори діаметром 2,8 мм висвердлювали зверху пластини з TEFLON™ товщиною 5 мм до глибини приблизно 3 мм. У цих

отворах висвердлювали отвори для зливу діаметром 0,9 мм. Потім розчин AN додавали на пластину для заповнення 2,8 мм отворів. Щойно гранули охолоджувалися, їх виштовхували з 2,8 мм отворів у пластині з TEFLON™ через отвори для зливу.

Приклад 2. Аналіз гранул за допомогою DSC

5 Щойно одержували гранули, виготовляли багато різних складів з AN та іонів калію. Їхній уміст варіювався від тільки AN (без калію) до 5 мол. % гідроксиду калію (KOH), співкристалізованого з нітратом амонію, або до 25 мол. % нітрату калію (KNO₃), співкристалізованого з нітратом амонію. Зокрема, одержували та тестували наступні склади гранул KOH: а) тільки AN, б) AN і 0,7 мол. % KOH, с) AN і 1,4 мол. % KOH, d) AN і 2,15 мол. % KOH, е) AN і 3 мол. % KOH, ф) AN і 3,2 мол. % KOH, g) AN і 3,5 мол. % KOH, h) AN і 4 мол. % KOH та і) AN і 5 мол. % KOH. Одержували та тестували наступні склади гранул KNO₃: а) тільки AN, б) 1 мол. % KNO₃, с) 2 мол. % KNO₃, d) 3 мол. % KNO₃, е) 3,5 мол. % KNO₃, ф) 4 мол. % KNO₃, g) 5 мол. % KNO₃, h) 10 мол. % KNO₃, і) 15 мол. % KNO₃, j) 20 мол. % KNO₃, k) 25 мол. % KNO₃ і l) чистий KNO₃.

15 Ці зразки потім аналізували за допомогою DSC із використанням NETZSCH™ DSC 214 Polyma. Було продемонстровано, що при 5 мол. % іонів калію, наявних у нітраті амонію, фазова зміна при 32 °C у нітраті амонію виключалася. Крім того, такі низькі кількості, як 3,2 мол. % KOH, співкристалізованого з нітратом амонію, також демонструють виключення фазової зміни при 32 °C (див. фіг. 1). Утворення змішаних нітратних солей зі структурною формою K_x(NH₄)_{1-x}NO₃ і виключення фазової зміни при 32 °C спостерігали залежно від мол. % KNO₃ (див. фіг. 14).

Приклад 3. Аналіз різних калієвих солей

20 Виготовляли гранули, які містили GALORYL® AT ("GAL"), додатково до AN і/або калієвої солі. GALORYL® AT додавали в багато складів на рівні 700 ppm. Основним компонентом GALORYL® AT є нафталінсульфонат натрію (співполімер із формальдегідом). Таким чином, GALORYL® AT є ілюстративним модифікатором поверхні розділення фаз. Також тестували багато типів калієвої солі. Багато калієвих солей тестували, наприклад, для: а) визначення, чи будуть діяти різні калієві солі за приблизно однакового рівня іонів калію, які наявні у складі, і/або б) створення варіантів для вибору калієвих солей (наприклад, через вартість та/або простоту введення даної калієвої солі в даний виробничий процес).

30 Наступні зразки одержували для аналізу: 1) AN із низькою щільністю (LDAN), 2) тільки AN, 3) AN і 700 ppm GALORYL® AT, 4) AN та 700 ppm GALORYL® AT і 3,5 мол. % KNO₃, 5) AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,5 мол. % KOH і 6) AN, 700 ppm GALORYL® AT і 3,3 мол. % K₂SO₄. Протягом усього виготовлення гранул та аналізу різних складів за допомогою DSC було показано, що такий низький уміст, як 3,2 мол. % наявних іонів калію, виключав фазову зміну при 32 °C.

Приклад 4. Термічний аналіз гранул

40 Гранули з різними складами, одержані вище, потім аналізували за допомогою DSC (NETZSCH™ DSC 214 Polyma) і TGA (NETZSCH™ TG 209 F3 TARSUS®). Аналіз за допомогою DSC підтверджував, що фазова зміна при 32 °C для нітрату амонію виключалася в присутності як калієвих солей, так і GALORYL® AT. Це порівнювали з аналізом умісту тільки AN, який продемонстрував наявність зміни кристалічної фази при 32 °C (див. фіг. 2, тільки AN; фіг. 3, AN, GALORYL® AT (700 ppm) і 3,5 % KNO₃; фіг. 4, AN, GALORYL® AT (700 ppm) і 3,5 мол. % KOH та фіг. 5, AN, GALORYL® AT (700 ppm) і 3,3 мол. % K₂SO₄).

45 Аналіз за допомогою TGA також проводили з різними складами. Температура розкладання (початок) для чистого нітрату амонію становить приблизно 210-212 °C. Для різних складів було показано, що температура розкладання не сильно відрізнялася від продукту на основі стандартного LDAN (див. фіг. 6, тільки AN; фіг. 7, AN, GALORYL® AT (700 ppm) і 3,5 % KNO₃; фіг. 8, AN, GALORYL® AT (700 ppm) і 3,5 мол. % KOH та фіг. 9, AN, GALORYL® AT (700 ppm) і 3,3 мол. % K₂SO₄).

Приклад 5. Термоциклування та випробування на роздавлювання гранул

50 Шість зразків, описаних у прикладі 3, поміщали в піч для циклування (охолоджуваний інкубатор PANASONIC™ MIR-254). Піч для циклування була розроблена для імітації термоциклування, яке відбувається в умовах експлуатації. Піч регулювали так, що один цикл включав чотиригодинний період при 15 °C із наступним чотиригодинним періодом при 45 °C. Зразки піддавали загалом 200-кратному циклуванню.

60 Протягом усього процесу циклування візуально спостерігали стан та імовірне розкладання зразків. Також проводили випробування на роздавлювання в різних точках, щоб показати ймовірні зміни твердості зразків протягом усього процесу циклування (із використанням механізованого стенда для випробування Mark-10 ESM303 і цифрового динамометра Mark-10 M5-20).

Зразки випробовували на міцність на роздавлювання (твердість) протягом усього процесу термоциклування. Випробування на роздавлювання проводили в точках, указаних на фіг. 12.

Як указано на фіг. 12 і фіг. 13, у зразків, що містять тільки AN, і зразків, що містять AN і GALORYL® AT (AN+GALORYL® AT), істотно знижувалася міцність на роздавлювання за термоциклування, що продовжується, до такої міри, що їх більше не можна було випробовувати на міцність на роздавлювання, оскільки зразки перетворювалися на порошок.

Несподівано у зразків, що містять калієву сіль і GALORYL® AT, значно підвищувалася міцність на роздавлювання (твердість) після 20 термічних циклів і залишалася вищою, ніж вихідна міцність на роздавлювання для значної кількості термічних циклів після цієї точки (див. фіг. 10 і 11).

Наприклад, із посиланням на фіг. 12 склади AN, що містять калієві солі та GALORYL® AT, продемонстрували, що після 200 термічних циклів продукт не розкладався (хоча дані не показані, продукт також не розкладався після 300 термічних циклів). Це значно збільшений результат порівняно зі стандартним складом LDAN, який демонструє ознаки руйнування після 20 термічних циклів.

Приклад 6. Утворення гранули в установці для аналізу

Наступні приклади виготовляли за допомогою процесу Kaltenbach Thuring: 1) AN із низькою щільністю (LDAN) і 2) AN, приблизно 700 ppm GALORYL® AT, 3,5 мол. % KNO₃ і GALORYL® ATH 626M (ілюстративна гранула PSAN, що називається "гранулою А"). GALORYL® ATH 626M містить алкіл-(C16-C18)-нафталінсульфонатну сіль натрію як активний матеріал, яка змішується із восками й/або мінеральними маслами і слугує як засіб проти злежування, нанесений у вигляді покриття на гранулу А. Для виготовлення гранули А в установці розчин нітрату калію (KNO₃) із концентрацією приблизно 26,5 ваг. % безперервно вводили дозами у виробничий процес зі швидкістю приблизно 2,5 тонни на годину. Рівень розчину нітрату калію, що вводився дозами, був еквівалентним 3,5 мол. % нітрату калію, наявного в кінцевому продукті у вигляді гранул. Точка додавання доз (приєднання) для розчину нітрату калію знаходилася в лінії для технологічного конденсату, яка розташована безпосередньо перед нейтралізатором (а потім спрямовує потік прямо в нього). Розчин KNO₃ вводили дозами за температури навколишнього середовища у виробничий процес. GALORYL® AT (що також називається "GAL") додавали в процес гранулювання при приблизно 700 ppm, і гранули PSAN утворювалися в грануляційній вежі. Додавання покриття (GALORYL® ATH 626M) також проводили згідно зі стандартними параметрами виготовлення та продукт зберігали в транспортувальних контейнерах за приблизно 20 тонн гранул А на контейнер. Під час цього виробничого випробування на установці виготовили приблизно 200 тонн гранул А. Продуктивність гранул становила ~20 тонн на годину (3 грануляційні головки із 6 були на лінії) протягом приблизно 10 годин. Продуктивність зберігалася протягом усього випробування. Зразки гранул А регулярно відбирали й аналізували протягом усього випробування. Зразки, зібрані протягом усього виробничого випробування, продемонстрували, що продукт у вигляді гранул А, одержаний в установці, відповідає торговельній специфікації. Установка могла працювати в стабільному режимі протягом усього випробування гранул А. Протягом усього виробничого випробування контролювали основні параметри гранул, і дані, представлені в таблиці 2, показали, що гранулу А виготовляли згідно з торговельною специфікацією протягом усього випробування.

Таблиця 2

Результати випробування гранул А - виробниче випробування

Час відбору зразка	10:30	12:00	14:00	15:00	16:00	17:30	19:20	Технічні умови замовника
Параметр гранули								
Вологість (%)	0,06	0,06	0,09	0,06	0,06	0,06	0,07	< 0,2 %
pH (10 %)	4,72	4,73	4,82	4,90	4,90	4,97	4,93	4,5-5,5
Насипна щільність (кг/л)	0,74	0,72	0,70	0,70	0,71	0,70	0,71	0,70-0,78
Утримання паливної нафти (%)	9,4	9,2	н/в	н/в	8,9	8,6	8,0	> 6,0 %
Дрібнодисперсні частинки (%)	0,09	0,11	0,08	0,08	0,09	0,07	0,06	< 1,0 %
Середній розмір частинок (мм)	1,75	1,72	1,74	1,74	1,71	1,73	1,68	1,6-2,4

Крихкість (перед циклуванням) (%)	0,08	0,07	н/в	н/в	0,15	0,06	0,18	< 4 %
Середня міцність на роздавлювання (кг)	1,1	0,6	0,5	0,6	0,6	0,8	0,6	н/в

Приклад 7. Аналіз абсорбції палива та пористості гранульованого АН

Наступний спосіб використовували для вимірювання втримання паливної нафти (тобто для визначення пористості гранули А). У способі вимірювалося збільшення маси вибраного зразка гранули після повного занурення в дизельне масло (DFO) і видалення надлишку DFO за допомогою паперового рушника. Цей спосіб являв собою перевірку якості, використовувану в оцінюванні сировинного матеріалу для продукту. Спочатку зразок гранули АН (із видаленими дрібнодисперсними частинками) вагою 40 г (+0,05 г) зважували в позначеній і тарованій банці для проб із гвинтовою кришкою об'ємом 250 мл. Це записували як "вихідну вагу". Потім додавали 6,5 мл DFO та рівномірно розподіляли по зразку. Кришку щільно закручували і вміст енергійно струшували протягом 30 секунд. Банку для проб потім поміщали у пляшковий агітатор і забезпечували роботу пристрою протягом 20 хвилин при 40 об/хв. Через 20 хвилин стукали банкою об стіл для видалення гранул, які прилипли до кришки. Розміщали дві смуги промокального паперу: одну вільно обертали вздовж сторін банки; другу смугу щільно змотували та вставляли в центр першої смуги промокального паперу. Кришку повертали на місце, потім банку струшували вручну протягом 3 хвилин. Гранули вільно перекочувалися в банці. Банку для проб поміщали у пляшковий агітатор і забезпечували роботу пристрою протягом 15 хвилин при 40 об/хв. Гранули А рівномірно розподілялися по довжині банки, і для досягнення цього регулювали агітатор. Потім смуги поглинального паперу акуратно видаляли, стежачи за тим, щоб гранули залишалися в банці. Гранули переносили у таровану хімічну склянку об'ємом 100 мл та зважували з точністю до 0,05 г. Це записували як "кінцеву вагу". % утримання паливної нафти (FOR) розраховували в такий спосіб:

$$\text{FOR (\%)} = ((\text{кінцева вага} - \text{вихідна вага}) / \text{кінцева вага}) \times 100$$

Приклад 8. Термічний аналіз гранул

Гранули з різними складами, одержані вище, потім аналізували за допомогою DSC (NETZSCH™ DSC 214 Polyma) і TGA (NETZSCH™ TG 209 F3 TARSUS®). Аналіз за допомогою TGA проводили з різними складами. Термічний аналіз, який проводили щодо LDAN і гранули А, продемонстрував, що початок термічного розкладання в присутності нітрату калію істотно не відрізнявся порівняно зі стандартним АН, як показано за допомогою даних TGA (фіг. 15, LDAN і фіг. 16, гранула А). Дані DSC показали, що фазова зміна при 32 °С була практично усунена в гранулі А, тільки з дуже невеликим піком для фазової зміни при 32 °С, видимим у даних DSC (див. фіг. 17). Також фазова зміна при 84 °С зрушилася вище до фазової зміни за приблизно 98 °С у даних DSC для гранули А (фіг. 17) порівняно з даними DSC для LDAN (фіг. 18). Обидва ці явища узгоджуються з даними, одержаними з використанням гранул, одержаних у лабораторних умовах.

Приклад 9. Термоциклування та випробування на роздавлювання гранул

Зразки гранул А, описані в прикладі 6, поміщали в піч для циклування (охладжуваний інкубатор PANASONIC™ MIR-254). Піч для циклування була розроблена для імітації термоциклування, яке відбувається в умовах експлуатації. Піч регулювали так, що один цикл включав чотиригодинний період при 15 °С із наступним чотиригодинним періодом при 45 °С. Зразки піддавали загалом 300-кратному циклуванню, хоча дані, показані в таблиці 3, представлені для 200 циклів.

Протягом усього процесу циклування візуально спостерігали стан та імовірно розкладання зразків. Також проводили випробування на роздавлювання в різних точках, щоб показати ймовірні зміни твердості зразків протягом усього процесу циклування.

20 довільно вибраних гранул АН певного розміру (2,00 мм ≤ гранула ≤ 2,36 мм) випробовували на опір роздавлюванню з використанням динамометра моделі М5-5. Середній опір роздавлюванню потім записували. Усе обладнання, включаючи рукавички, було сухим, а зразки були закриті в герметичному контейнері під час зберігання. Зразки одержували шляхом зважування спочатку 250 г зразка кінцевого продукту у вигляді гранул АН і переносу на верхню частину набору сит, що складається із сита 2,36 мм, сита 2,00 мм і піддона для збору. Зразки та набір сит поміщали на струшувач для сит на 10 хвилин із налаштуванням амплітуди на значення 60. Дрібнодисперсні частинки в піддоні для збору та частинки надто великого розміру на ситі 2,36 мм відкидали. Відбирали фракцію зразка із сита 2,00 мм для використання у випробуванні на роздавлювання. Для випробування на роздавлювання довільно вибирали 20

окремих гранул AN із сита 2,00 мм. Пристрій для випробування на роздавлювання, що містить динамометр (модель M5-5) і стэнд для випробування (механізований стэнд для випробування ESM301L), використовували для запису одиниць кілограм-сили. Гранулу поміщали в центр стэнда для випробування. На динамометрі встановлювали нуль, потім натискали на кнопку зі стрілкою вниз на контролері тестової станції. Поршень динамометра знижувався для роздавлювання тестованої гранули. Після того як динамометр повністю розтягувався, прикладену силу записували як опір роздавлюванню. Цей процес проводили загалом для 20 гранул. Опір роздавлюванню розраховували як середній опір роздавлюванню 20 гранул.

Зразки випробовували на міцність на роздавлювання (твердість) протягом усього процесу термоциклування. Випробування на роздавлювання проводили в точках, указаних у таблиці 3.

Таблиця 3

Дані випробування на роздавлювання - стандартний LDAN порівняно з гранулою А

Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 20 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (20 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 40 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (40 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 50 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (50 циклів)
Стандартна гранула LDAN	0,98	0,174	-82,2	0,05	-94,9	Неможливо роздавити - зразок є пилом	
Гранула А	0,68	0,87	27,9	0,94	38,2	0,783	15,1
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 60 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (60 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 80 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (80 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 100 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (100 циклів)
Стандартна гранула LDAN (пр. MBH)	0,98	Неможливо роздавити - зразок є пилом		Неможливо роздавити - зразок є пилом		Неможливо роздавити - зразок є пилом	
Гранула А	0,68	0,826	21,5	0,722	6,2	0,814	19,7
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 120 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (120 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 140 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (140 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 150 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (150 циклів)
Стандартна гранула LDAN	0,98	Неможливо роздавити - зразок є пилом		Неможливо роздавити - зразок є пилом		Неможливо роздавити - зразок є пилом	
Гранула А	0,68	0,810	19,1	0,854	25,6	0,892	31,2
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 160 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (160 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 180 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (180 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 200 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (200 циклів)
Стандартна гранула LOAN	0,98	Неможливо роздавити - зразок є пилом		Неможливо роздавити - зразок є пилом		Неможливо роздавити - зразок є пилом	
Гранула А	0,68	0,853	25,4	0,886	30,3	0,832	22,4

Дані випробування на роздавлювання, показані в таблиці 3 і на фіг. 19, продемонстрували, що продукт на основі стандартного LDAN значно руйнувався після 20 термічних циклів і продовжував руйнуватися за термоциклування доти, доки його вже неможливо було піддавати роздавлюванню. У гранулі А міцність на роздавлювання за термоциклування від самого початку

підвищувалася та зберігалася більш високою, ніж вихідна міцність на роздавлювання протягом щонайменше 200 термічних циклів. Це відповідає даним, одержаним із застосуванням зразків гранул, що містять калієву сіль і GALORYL® AT, які показані на фіг. 12 і 13.

Приклад 10. Морфологія й елементна карта гранули

5 Зразки гранули А та зразки стандартного LDAN аналізували за допомогою сканувального електронного мікроскопа з енергодисперсійною спектроскопією (SEM-EDS). Метою цього було порівняння морфології/мікроструктури гранули фазостабілізованого AN (фіг. 21A, 21B, 23A і 23B) і гранули зі стандартним LDAN (фіг. 20A, 20B, 22A і 22B). Також елементну карту одержували для визначення (зокрема) розподілу іонів калію у фазостабілізованому AN. Гранули 10 кожного зразка розрізали навпіл за допомогою пристрою для різання гранул, щоб просканувати внутрішню частину гранули (фіг. 20A, 20B, 21A і 21B). Усі гранули також сканували зовні гранули (див. фіг. 22A, 22B, 23A і 23B). Морфологія гранули А та стандартного LDAN, однієї внутрішньої половини гранули, показала, що гранули А мають більш рівномірно розподілені/більш щільно 15 впаковані кристалічні домени порівняно зі стандартною гранулою LDAN. Елементна карта показала, що калій рівномірно розподіляється як на внутрішній половині, так і зовні гранули. Цей ефект також спостерігали з одержаними в лабораторних умовах гранулами.

Приклад 11. Утворення емульсій для аналізу

3 з введенням калієвої солі в потік розчину AN (ANSol) в установці для AN емульсійні продукти також можна одержувати з використанням калію у розчині окисника дисперсної фази. 20 Перевіряли на сумісність застосування нітрату калію на очікуваному відсотковому рівні у всіх емульсійних продуктах. Крім того, з урахуванням відмінностей у складі під час переплавлення гранули AN в емульсію порівняно з виготовленням із застосуванням тільки ANSol виготовляли три традиційних складів, кожний у вигляді чистого ANSol і 100 % переплаву, та одержували їхні повні характеристики із включенням калію у фазу окисника (від 3,3 до 3,5 мас. % залежно від 25 емульсії). Традиційні емульсії (що містять калій) виготовляли партіями по 1 кг. Ці партії емульсій потім використовували для виконання порівняння із традиційними емульсійними складами без калію в окиснику. У кожному випадку емульсії, що містять калій в окиснику, відповідають стандартам специфікацій для цієї емульсії.

Кожний емульсійний склад очищали протягом різної кількості часу при 1700 об/хв. для 30 досягнення цільової в'язкості. Використовували вертикальну мішалку Lightnin" і лопатевий змішувач Jiffy. Під час вимірювання в'язкості використовували Brookfield RV, шпindel № 7, 20 об/хв. Що стосується часу, витраченого на очищення до цільової в'язкості, результати, одержані під час аналізу, здійснюваного для складів ANSol і переплаву з нітратом калію, наявним в окиснику, істотно не відрізнялися від результатів для традиційних емульсійних складів без калію 35 в окиснику.

Для кожного емульсійного складу були проведені випробування на зміну зрушення й утримання. Що стосується реології, результати, одержані під час аналізу, здійснюваного для складів ANSol і переплаву з нітратом калію, наявним в окиснику, істотно не відрізнялися від 40 результатів для традиційних емульсійних складів без калію в окиснику.

Зразки кожної емульсії зберігали за кімнатної температури (~25 °C) і при 40 °C. Контролювали стабільність і в'язкість зразків протягом 28 днів. Що стосується стабільності емульсії, результати, одержані під час аналізу, здійснюваного для складів ANSol і переплаву з наявним нітратом калію, істотно не відрізнялися від результатів для традиційних емульсійних складів без калію, наявного в окиснику. 45

Суміші емульсій (як із нітратом калію в емульсії, так і без нього) піддавали газуванню за кімнатної температури за допомогою хімічного газотворювача. Що стосується параметрів газотворення, результати, одержані під час аналізу, здійснюваного для складів ANSol і переплаву з нітратом калію, наявним в окиснику, істотно не відрізнялися від результатів для традиційних емульсійних складів без калію, наявного в окиснику. 50

Стабільність газованих сумішей складів ANSol і переплаву випробовували протягом 28 днів. Статичну водостійкість (набрякання та проникання) кожної з газованих сумішей складів ANSol і переплаву випробовували протягом 28 днів. Що стосується стабільності газованої суміші, результати, одержані під час аналізу, здійснюваного для складів ANSol і переплаву з нітратом калію, наявним в окиснику, істотно не відрізнялися від результатів для традиційних емульсійних складів без калію в окиснику. 55

Приклад 12. Аналіз швидкості детонації

Зразки стандартного LDAN і гранули А піддавали випробуванням на вибух. Як LDAN, так і гранулу А використовували для одержання ANFO за співвідношення 94:6. Одержання ANFO полягало в змішуванні вручну гранул із дизельним паливом до абсорбції й однорідності, а потім 60 їх навалом завантажували у трубки з PVC. Це проводили у двох повторностях для ANFO із

застосуванням LDAN та ANFO з використанням гранул А. Кожна із даних трубок мала внутрішній діаметр 75 мм і довжину приблизно 0,5 м. Вага завантаження для кожної трубки становила приблизно 2 кг. Для ініціювання вибуху кожної із трубок використовували сильний електродетонатор MS №12 і 400 г пентолітового підсилювача Троjan NBU. Для кожного заряду вимірювали швидкість детонації (VoD). Для вимірювання швидкості детонації використовували реєстратор VoD Handitrap IITM, обладнаний датчиками на 300Ω. Результати VoD можна побачити в таблиці 20. Усі трубки, що детонували, повністю руйнувалися під час кожного вибуху, що вказує на повну детонацію всіх продуктів. Тестове висадження гранули А (у вигляді ANFO) продемонструвало, що гранула А та стандартний LDAN успішно детонували за однакових умов, причому прийнятна VoD спостерігалася для обох продуктів.

Таблиця 4

Результати швидкості детонації

Продукт	Швидкість детонації (м/с)	Неточність (м/с)
Стандартний LDAN ANFO	3100	+30
PSAN ANFO	2900	+26

Приклад 13. Випробування щодо реакційноздатної породи

Проводили випробування щодо реакційноздатної породи з використанням виготовлених в установці гранули А для ANFO в інгібованій емульсійній суміші, що містить нітрат калію в окиснику, щоб переконатися, що не було істотної різниці в інгібуванні, якщо калій був наявний як у гранулі, так і в емульсії. Суміші стандартна емульсія/ANFO використовували як контролю з такими ж зразками реакційноздатної породи. Зразки тестували при 70 °С протягом 28 днів згідно з Appendix 3 в AEISG Code of Practice: Elevated Temperature and Reactive Ground. Екзотерми не спостерігали, за винятком внутрішнього контролю AN. Результати для реакційноздатної породи продемонстрували, що наявність калію як у матриці емульсій, так і гранулі А не впливає на інгібувальні властивості інгібованих емульсійних сумішей під час тестування з відомими реакційноздатними зразками. Не спостерігали істотної різниці у випробуваннях щодо реакційноздатної породи, здійснюваних із застосуванням інгібованої емульсії (із калієм у матриці емульсії та гранулі А), порівняно із стандартними інгібованими емульсійними сумішами із гранулами LDAN.

Приклад 14. Випробування серії 8 ООН

Випробування на розрив серії 2(а) ООН проводили для гранули А згідно з Посібником із випробувань і критеріїв ООН. Випробування проводили двічі, і в обох випадках трубка залишалася неушкодженою, і контрольна пластина не була пробита. Таким чином, гранулу А визначали як нечутливу до ударної дії вибуху в разі розміщення в сталевій трубці. Випробування ООН щодо гранули А продемонструвало, що гранула А, одержана в установці, відповідала критеріям випробування на передавання детонації через зазор серії 2(а) ООН.

У лабораторії виготовляли три традиційних емульсійних склади, причому в окиснику був наявний нітрат калію (від 3,3 до 3,5 мас. %, залежно від емульсії). Щодо емульсій проводили випробування серії 8 ООН. Проводили випробування серій 8(а), 8(б), 8(с) і 8(д)(іі) ООН. Результати випробувань продемонстрували, що кожний із трьох продуктів був досить нечутливим для включення в розділ 5.1 і для перевезення в цистернах. Ці три емульсійні продукти можна класифікувати як окисний засіб UN3375 DG класу 5.1.

Приклад 15. Аналіз різних рівнів калію

Для визначення того, чи можна знижувати рівень калію, але при цьому забезпечувати значно поліпшений строк придатності порівняно зі стандартним LDAN, виготовляли декілька повторів партій гранул за допомогою способу з прикладу 1. Кожну із цих партій піддавали термоциклуванню й випробуванню на міцність на роздавлювання, що здійснюється протягом деякого часу.

Одержували наступні гранули:

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

Ці партії гранул піддавали циклуванню протягом загалом 200 термічних циклів, і результати

показані в таблиці 5 і на фіг. 24.

Таблиця 5

Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 20 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (20 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 40 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (40 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 50 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (50 циклів)
AN+GAL +3,0 мол. % KNO ₃	2,58	3,42	32,6	2,68	3,9	2,650	2,7
AN+GAL +2,5 мол. % KNO ₃	2,67	3,42	28,1	2,71	1,5	1,550	-41,9
AN+GAL +2,0 мол. % KNO ₃	2,71	1,97	-27,3	0,24	-91,1	0,26	-90,4
AN+GAL +1,5 мол. % KNO ₃	3,18	0,335	-89,5	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +1,0 мол. % KNO ₃	3,04	0,181	-94,0	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +0,5 мол. % KNO ₃	2,46	1,000	-59,3	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 65 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (65 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 80 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (80 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 100 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (100 циклів)
AN+GAL +3,0 мол. % KNO ₃	2,58	2,19	-15,1	2,690	4,3	2,470	-4,3
AN+GAL +2,5 мол. % KNO ₃	2,67	2,76	3,4	2,94	10,1	2,770	3,7
AN+GAL +2,0 мол. % KNO ₃	2,71	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +1,5 мол. % KNO ₃	3,18	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	

AN+GAL +1,0 мол. % KNO ₃	3,04	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +0,5 мол. % KNO ₃	2,46	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлюван ня (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлюван ня (кг) 120 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлюван ня (120 циклів)	Середня міцність на роздавлюван ня (кг) 140 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлюван ня (140 циклів)	Середня міцність на роздавлюван ня (кг) 160 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлюван ня (160 циклів)
AN+GAL +3,0 мол. % KNO ₃	2,58	2,92	13,2	1,874	-27,4	2,176	-15,7
AN+GAL +2,5 мол. % KNO ₃	2,67	2,878	7.8	2,404	-10	2,496	-6,5
AN+GAL +2,0 мол. % KNO ₃	2,71	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +1,5 мол. % KNO ₃	3,18	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +1,0 мол. % KNO ₃	3,04	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+GAL +0,5 мол. % KNO ₃	2,46	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлюван ня (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлюван ня (кг) 180 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлюван ня (180 циклів)	Середня міцність на роздавлюван ня (кг) 200 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлюван ня (200 циклів)		
AN+GAL +3,0 мол. % KNO ₃	2,58	2,876	11,5	2,442	-5,3		
AN+GAL +2,5 мол. % KNO ₃	2,67	2,581	-3,3	2,553	-4,4		
AN+GAL +2,0 мол. % KNO ₃	2,71	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком			

AN+GAL +1,5 мол. % KNO ₃	3,18	Неможливо роздавити - зразок є порошком	Неможливо роздавити - зразок є порошком
AN+GAL +1,0 мол. % KNO ₃	3,04	Неможливо роздавити - зразок є порошком	Неможливо роздавити - зразок є порошком
AN+GAL +0,5 мол. % KNO ₃	2,46	Неможливо роздавити - зразок є порошком	Неможливо роздавити - зразок є порошком

Одержували інший набір партій гранул за допомогою способу з прикладу 1. Ці партії також піддавали термоциклуванню й аналізу на міцність на роздавлювання. Ці партії включали:

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

Ці зразки загалом піддавали 120-кратному термоциклуванню, і результати показані в таблиці 6 і на фіг. 25.

Таблиця 6

Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 20 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (20 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 40 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (40 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 60 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (60 циклів)
AN+GAL+2,4 мол. % KNO ₃	2,655	3,169	19,4	2,824	6,4	3,521	32,6
AN+GAL+2,3 мол. % KNO ₃	2,541	2,848	12,1	2,111	-16,9	2,175	-14,4
AN+GAL+2,2 мол. % KNO ₃	3,543	3,146	-11,2	2,182	-38,4	1,970	-44,4
AN+GAL+2,1 мол. % KNO ₃	3,856	2,781	-27,9	1,985	-48,5	1,883	-51,2
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 80 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (80 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 100 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (100 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 120 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (120 циклів)
AN+GAL+2,4 мол. % KNO ₃	2,655	2,533	-4,6	3,111	17,2	2,469	-7,0
AN+GAL+2,3 мол. % KNO ₃	2,541	1,959	-22,9	1,822	-28,3	1,261	-50,4
AN+GAL+2,2 мол. % KNO ₃	3,543	2,273	-35,8	2,890	-18,4	0,514	-85,5
AN+GAL+2,1 мол. % KNO ₃	3,856	1,568	-59,3	1,112	-71,2	0,411	-89,3

У партіях 2,1 мол. %, 2,2 мол. % і 2,3 мол. %, починаючи із 60 термічних циклів і далі,

починали з'являтися рівні порошку/дрібнодисперсних частинок. У партії 2,4 мол. % не показаний жодний значний рівень дрібнодисперсних частинок навіть за 120 термічних циклів.

Приклад 16. Аналіз альтернативного модифікатора поверхні розділення фаз

5 Одержували партії гранул за допомогою способу з прикладу 1. Замість GAL як модифікатор поверхні розділення фаз використовували сульфат алюмінію. Ці партії піддавали термоциклуванню й аналізу на міцність на роздавлювання.

Ці партії включали:

1) тільки AN

2) AN+0,07 % Al₂SO₄

10 3) AN+0,07 % Al₂SO₄+3,5 мол. % KNO₃

4) AN+0,07 % Al₂SO₄+2,5 мол. % KNO₃

Ці зразки загалом піддавали 160-кратному термоциклуванню, і результати показані в таблиці 7 і на фіг. 26.

Таблиця 7

Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 20 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (20 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 40 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (40 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 60 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (60 циклів)
Тільки AN	2,93	0,110	-96,2	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄	3,283	0,421	-87,2	0,631	-80,8	0,559	-83
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄ +3,5 мол. % KNO ₃	1,870	2,250	20,3	2,719	45,4	2,169	16,0
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄ +2,5 мол. % KNO ₃	1,041	1,017	-2,3	2,568	146,7	1,289	23,8
Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 80 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (80 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 100 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (100 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 120 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (120 циклів)
Тільки AN	2,93	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄	3,283	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄ +3,5 мол. % KNO ₃	1,870	2,846	52,2	2,122	13,5	2,017	7,9
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄ +2,5 мол. % KNO ₃	1,041	1,080	3,7	1,061	1,9	1,025	-1,5

Зразок	Вихідна середня міцність на роздавлювання (кг) (0 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 140 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (140 циклів)	Середня міцність на роздавлювання (кг) 160 циклів	% зміни відносно вихідної середньої міцності на роздавлювання (160 циклів)
Тільки AN	2,93	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄	3,283	Неможливо роздавити - зразок є порошком		Неможливо роздавити - зразок є порошком	
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄ +3,5 мол. % KNO ₃	1,870	2,679	43,3	2,164	15,7
AN+0,07 % Al ₂ SO ₄ +2,5 мол. % KNO ₃	1,041	1,002	-3,7	0,830	-20,3

Дані випробування на роздавлювання демонструють, що гранули, які містять тільки AN і AN+0,07 % Al₂SO₄, значно руйнувалися після 20 термічних циклів і продовжували руйнуватися за термоцикування доти, доки їх вже неможливо було піддавати роздавлюванню. Як AN+0,07 % Al₂SO₄+2,5 мол. % KNO₃, так і AN+0,07 % Al₂SO₄+3,5 мол. % KNO₃ продемонстрували значно поліпшену здатність витримувати вплив термоцикування.

Без додаткових уточнень вважається, що фахівець у даній галузі техніки може використовувати наведений вище опис для використання даного винаходу в його найширшому обсязі. Приклади та варіанти здійснення, розкриті в даному документі, слід розглядати тільки як ілюстративні та зразкові, а не як такі, що обмежують обсяг даного винаходу будь-яким чином. Фахівцям у даній галузі техніки, що одержують користь із даного винаходу, буде очевидно, що в деталі вищеописаних варіантів здійснення можна вносити зміни без відхилення від основних принципів даного винаходу в даному документі.

15

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Гранула фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN), що містить: нітрат амонію; засіб, що збільшує пористість, та калієву сіль, при цьому гранула PSAN містить від 2,1 до 5 мольного відсотка (мол. %) іонів калію з калієвої солі в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію, причому калієва сіль включає щонайменше одне з гідроксиду калію, нітрату калію, сульфату калію, гідросульфату калію, карбонату калію та гідрокарбонату калію; при цьому гранула PSAN належить до класу вибухових речовин і множина гранул PSAN має насипну щільність, яка становить менше ніж 0,9 кг/л, та при цьому після 20-кратного термоцикування гранули PSAN, за якого один цикл передбачає чотири години при 15 °C із наступними чотирма годинами при 45 °C, середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоцикуванню, є більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоцикуванню.
- Гранула PSAN за п. 1, де мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію становить від 2,1 до 4,0 або 3 мол. %.
- Гранула PSAN за п. 1 або 2, де гранула PSAN характеризується пористістю, що становить щонайменше 5,7 %.
- Гранула PSAN за будь-яким з пп. 1-3, де засіб, що збільшує пористість, містить щонайменше одне з алкілсульфонатного полімеру, солі лужного металу та нафталінсульфонової кислоти, солі лужного металу та алкілсульфонової кислоти, солі лужного металу та полістиролсульфонової кислоти або гідрату сульфату алюмінію.

5. Гранула PSAN за п. 4, де концентрація засобу, що збільшує пористість, становить від 400 до 4000 ppm, від 400 до 1000 ppm, від 500 до 900 ppm, від 600 до 800 ppm, 700 ppm, від 2000 до 4000 ppm, від 2500 до 3900 ppm, від 3000 до 3700 або 3500 ppm.
6. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, містить алкілсульфонатний полімер.
7. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, містить сіль лужного металу та нафталінсульфонові кислоти або амонієву сіль нафталінсульфонові кислоти.
8. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, містить співполімер нафталінсульфонату натрію та формальдегіду.
9. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, містить сіль лужного металу та алкілсульфонові кислоти.
10. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, містить сіль лужного металу та полістиролсульфонові кислоти.
11. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, являє собою також модифікатор габітусу кристалів.
12. Гранула PSAN за п. 4, де засіб, що збільшує пористість, включає щонайменше одне із крейди, лінійного алкілбензолсульфонату, сульфонові кислоти, етеру моноалкілфенолів або етеру діалкілгідроксиламінів.
13. Гранула PSAN за будь-яким із пп. 1-12, де калієва сіль включає щонайменше одне з гідроксиду калію, нітрату калію або сульфату калію.
14. Гранула PSAN за будь-яким із пп. 1-13, де насипна щільність множини гранул PSAN становить менше ніж 0,84 кг/л.
15. Гранула PSAN за будь-яким із пп. 1-14, де в гранулі PSAN, по суті, відсутня зміна кристалічної фази при 32 °C.
16. Гранула PSAN за будь-яким із пп. 1-15, де в гранулі PSAN, по суті, відсутня зміна кристалічної фази при 84 °C.
17. Гранула PSAN за будь-яким із пп. 1-16, де після 50-кратного термоцикування гранули PSAN, за якого один цикл передбачає чотири години при 15 °C із наступними чотирма годинами при 45 °C, гранула PSAN, піддана термоцикуванню, характеризується середньою міцністю на роздавлювання, що становить більше ніж 0,4 кг, у тому числі від 0,4 до 2,0 кг, від 0,5 до 1,5 кг, від 0,6 до 1,0 кг або від 0,7 до 0,9 кг.
18. Гранула PSAN за будь-яким з пп. 1-17, де середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоцикуванню, є на 5-100, 10-80, 20-60 або 25-40 % більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоцикуванню.
19. Гранула PSAN за будь-яким із пп. 1-18, де гранула PSAN містить калій, рівномірно розподілений у гранулі.
20. Гранула PSAN за п. 19, що додатково містить вуглець, рівномірно розподілений у гранулі.
21. Емульсійна вибухова речовина, яка містить дисперсну фазу окисника, що містить переплав гранули PSAN за будь-яким із пп. 1-20.
22. Емульсійна вибухова суміш, яка містить емульсійну вибухову речовину та гранулу PSAN за будь-яким із пп. 1-20, змішану з емульсійною вибуховою речовиною.
23. Спосіб одержання гранули фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN), при цьому спосіб включає:
утворення розчину PSAN, що містить калієву сіль, засіб, що збільшує пористість, і нітрат амонію; та
кристалізацію розчину PSAN з утворенням гранули PSAN, де гранула PSAN містить від 2,1 до 5 мол. % іонів калію з калієвої солі в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію, при цьому калієва сіль включає щонайменше одне з гідроксиду калію, нітрату калію, сульфату калію, гідросульфату калію, карбонату калію та гідрокарбонату калію, і при цьому гранула PSAN належить до класу вибухових речовин і множина гранул PSAN має насипну щільність, яка становить менше ніж 0,9 кг/л, та
при цьому після 20-кратного термоцикування гранули PSAN, за якого один цикл передбачає чотири години при 15 °C із наступними чотирма годинами при 45 °C, середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоцикуванню, є більшою, ніж середня міцність на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоцикуванню.
24. Спосіб за п. 23, де утворення розчину PSAN включає змішування калієвої солі з азотною кислотою та проведення реакції суміші з аміаком з утворенням розчину PSAN.
25. Спосіб за п. 23, де калієву сіль змішують з азотною кислотою безпосередньо перед уведенням суміші в нейтралізатор, і де проведення реакції суміші з аміаком з утворенням розчину PSAN відбувається в нейтралізаторі.

26. Спосіб підвищення міцності на роздавлювання гранули фазостабілізованого нітрату амонію (PSAN), при цьому спосіб включає:

утворення розчину PSAN, що містить калієву сіль, засіб, що збільшує пористість, і нітрат амонію; та

- 5 кристалізацію розчину PSAN з утворенням гранули PSAN, де гранула PSAN містить від 2,1 до 5 мол. % іонів калію з калієвої солі в перерахунку на іони амонію з нітрату амонію, при цьому калієва сіль включає щонайменше одне з гідроксиду калію, нітрату калію, сульфату калію, гідросульфату калію, карбонату калію та гідрокарбонату калію, при цьому гранула PSAN є пористою, належить до класу вибухових речовин і множина гранул
- 10 PSAN має насипну щільність, яка становить менше ніж 0,9 кг/л, та 20-кратне термоциклування гранули PSAN або з більшою кратністю, при цьому після 20-кратного термоциклування гранули PSAN, за якого один цикл передбачає чотири години при 15 °C із наступними чотирма годинами при 45 °C, середня міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, є більшою, ніж середня міцність на
- 15 роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню.

27. Спосіб за п. 26, де середню міцність на роздавлювання гранули PSAN, підданої термоциклуванню, підвищують щонайменше на 5 % відносно середньої міцності на роздавлювання контрольної гранули PSAN, не підданої термоциклуванню, у тому числі на 5-100, 10-80, 20-60 або 25-40 % відносно середньої міцності на роздавлювання контрольної
- 20 гранули PSAN, не підданої термоциклуванню.

28. Спосіб за будь-яким із пп. 26 або 27, де мол. % іонів калію в перерахунку на іони амонію становить від 2,1 до 4,0 або 3 мол. %.

29. Спосіб за п. 26, де засіб, що збільшує пористість, вибраний із щонайменше одного з алкілсульфонатного полімеру, солі лужного металу та нафталінсульфонової кислоти, солі
- 25 лужного металу та алкілсульфонової кислоти, солі лужного металу та полістиролсульфонової кислоти або гідрату сульфату алюмінію.

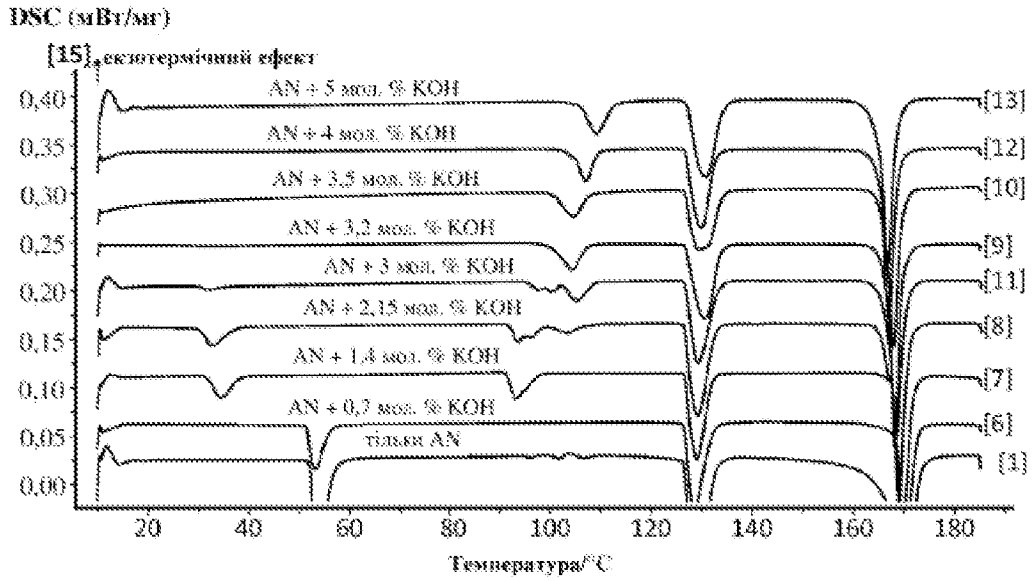
30. Спосіб за п. 29, де концентрація засобу, що збільшує пористість, становить від 400 до 4000 ppm, від 400 до 1000 ppm, від 500 до 900 ppm, від 600 до 800 ppm, 700 ppm, від 2000 до 4000 ppm, від 2500 до 3900 ppm, від 3000 до 3700 або 3500 ppm.

- 30 31. Спосіб за п. 26, де засіб, що збільшує пористість, також являє собою модифікатор габітусу кристалів.

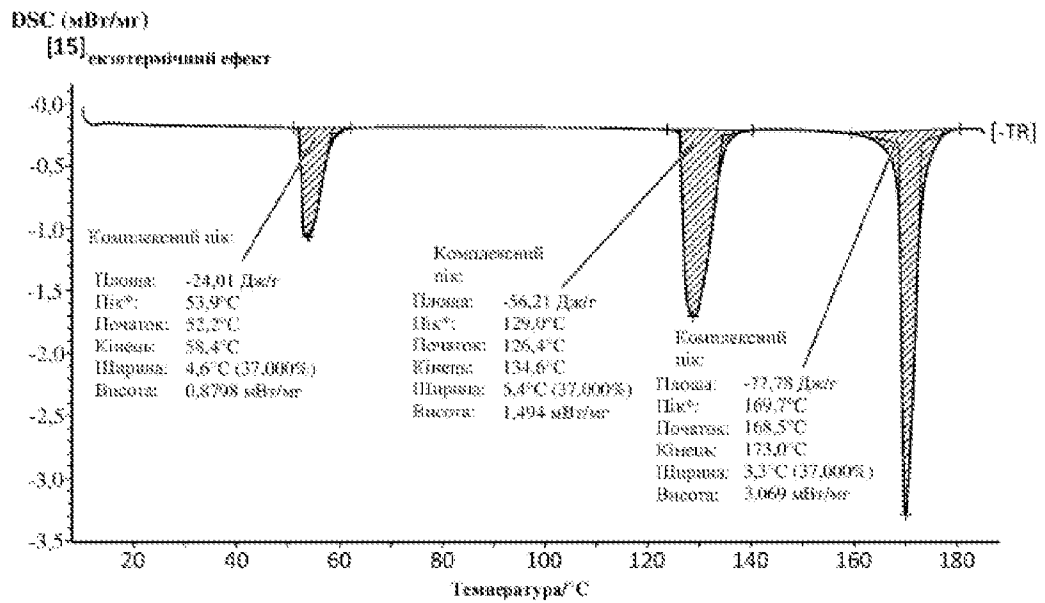
32. Спосіб за п. 26, де засіб, що збільшує пористість, вибраний із щонайменше одного із крейди, лінійного алкілбензолсульфонату, сульфонової кислоти, етеру моноалкілфенолів або етеру діалкілгідроксиамінів.

- 35 33. Спосіб за будь-яким із пп. 23-32, де калієва сіль вибрана із щонайменше одного з гідроксиду калію, нітрату калію або сульфату калію.

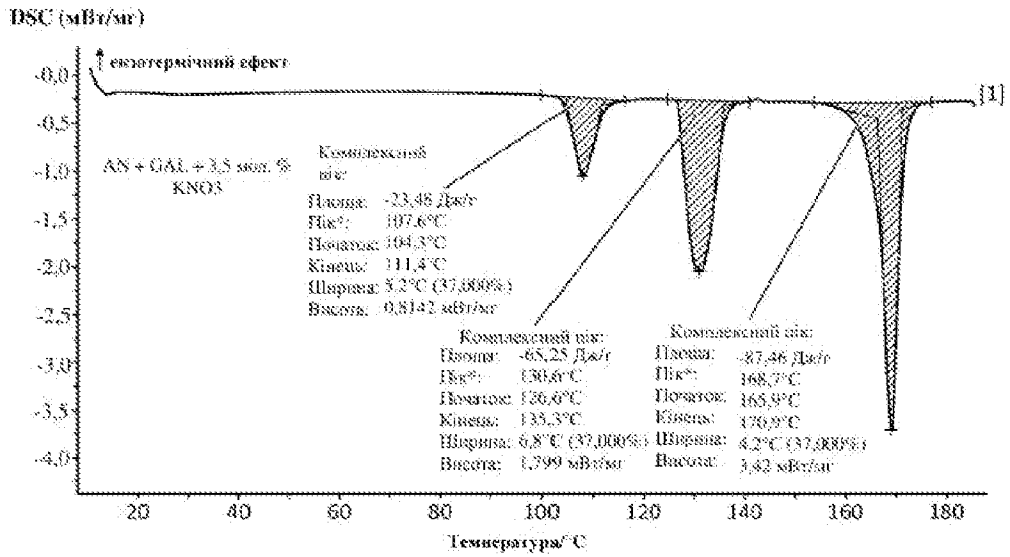
34. Спосіб одержання емульсійної вибухової речовини, при цьому спосіб включає: плавлення гранули PSAN за будь-яким з пп. 1-20 у рідину, утворення з рідини дисперсної фази окисника емульсії.



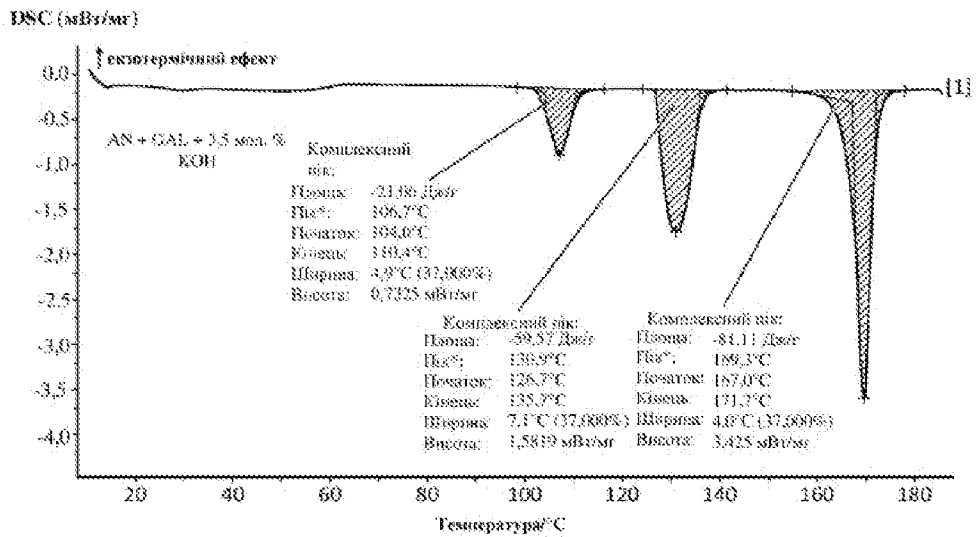
Фіг. 1



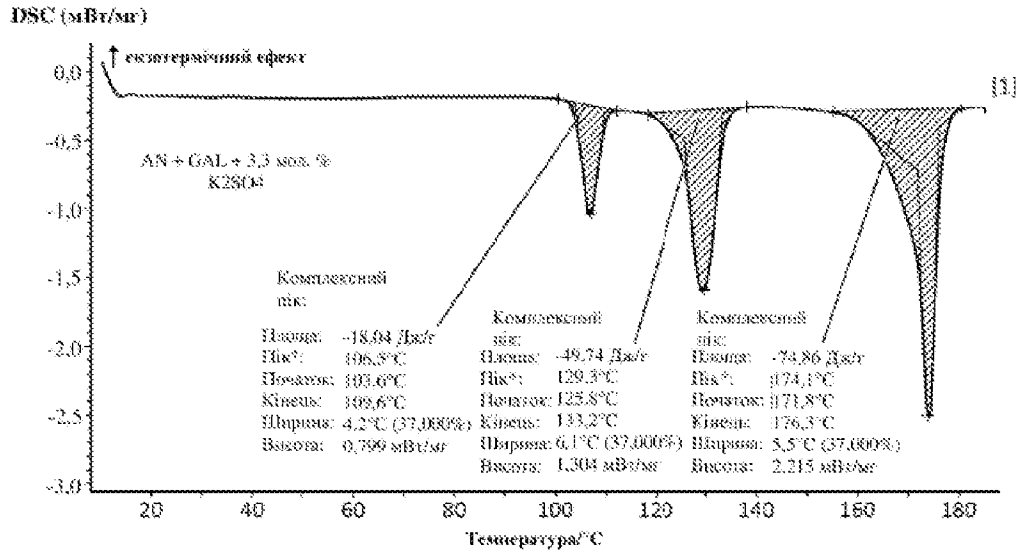
Фіг. 2



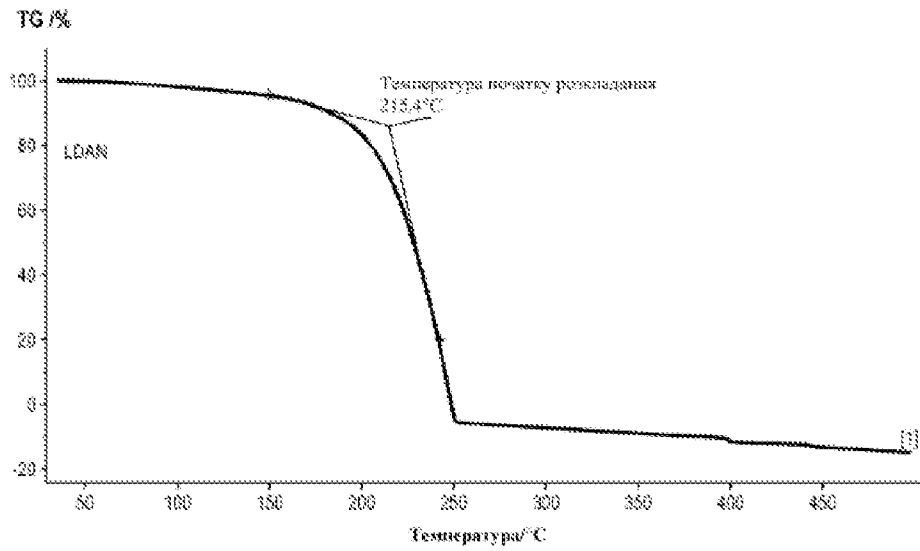
Фиг. 3



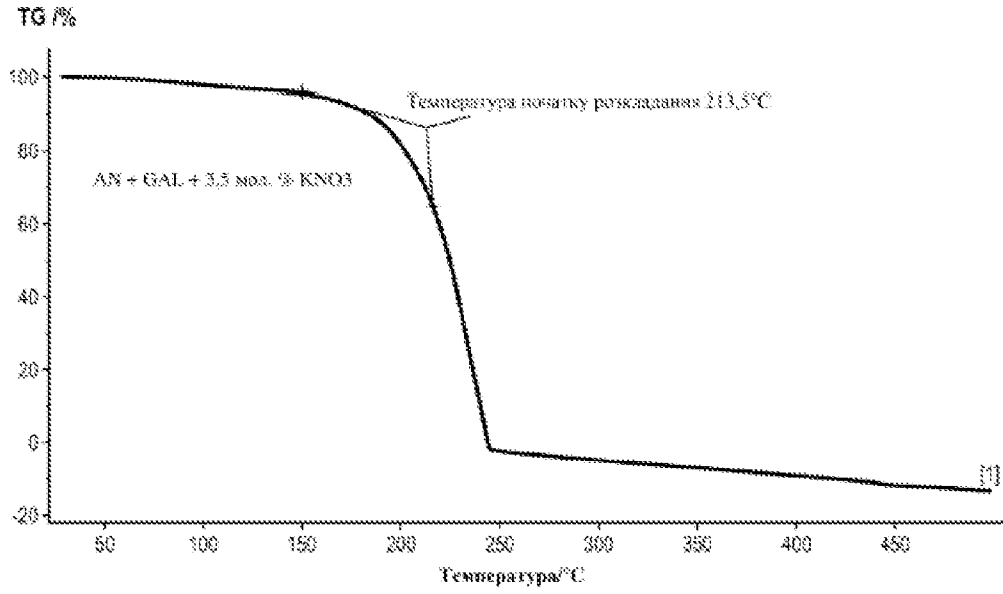
Фиг. 4



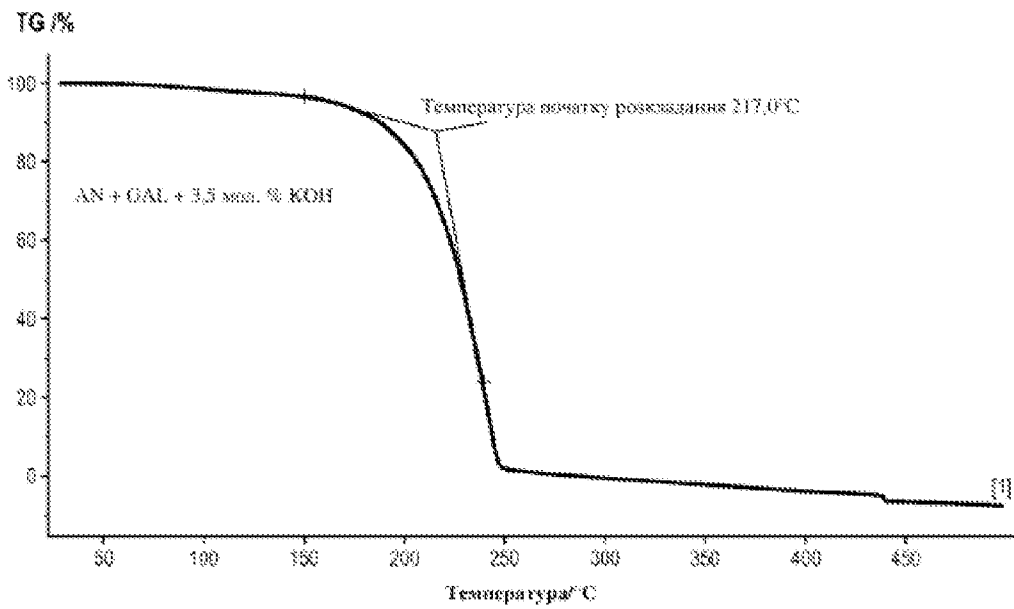
Фіг. 5



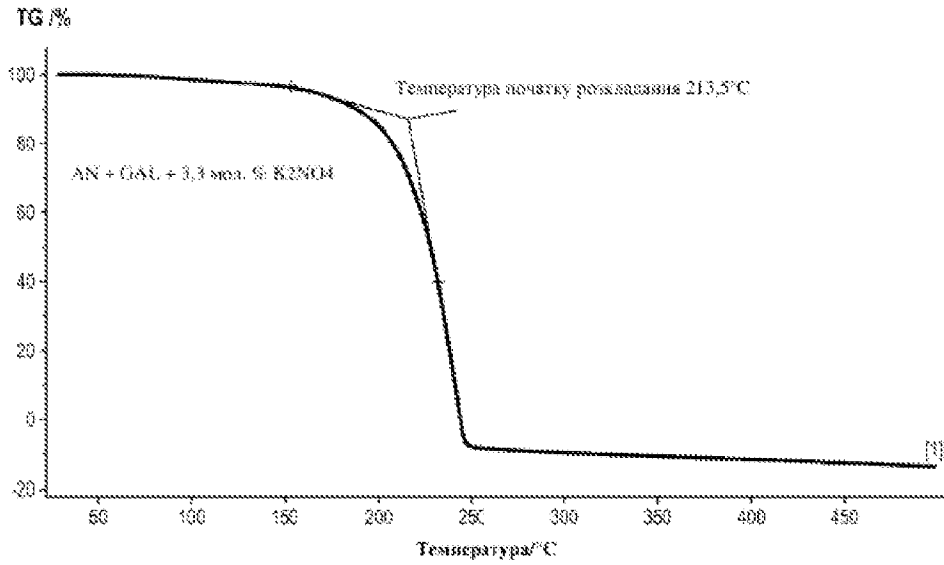
Фіг. 6



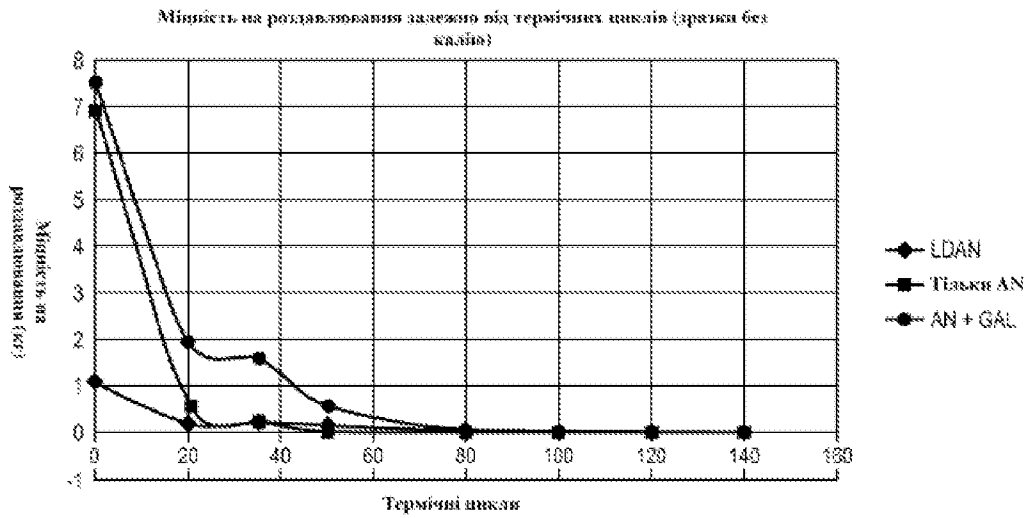
Фиг. 7



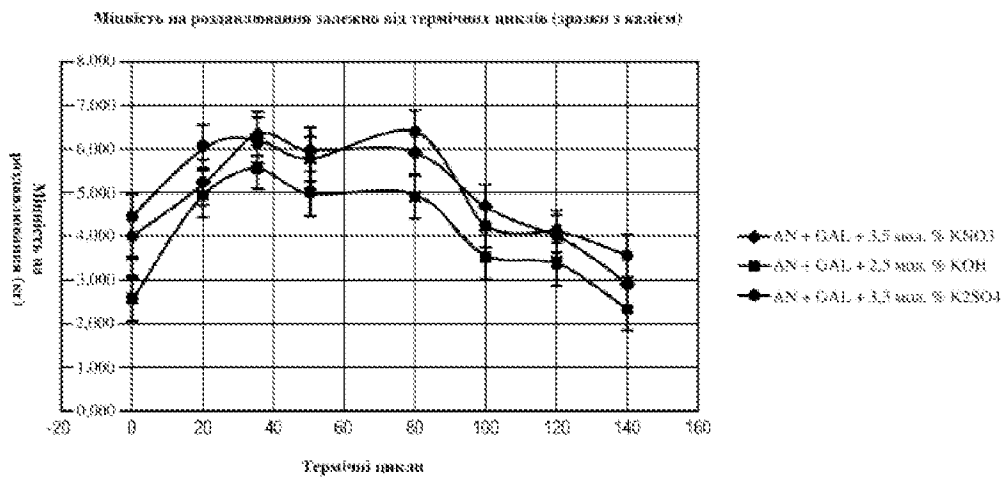
Фиг. 8



Фиг. 9



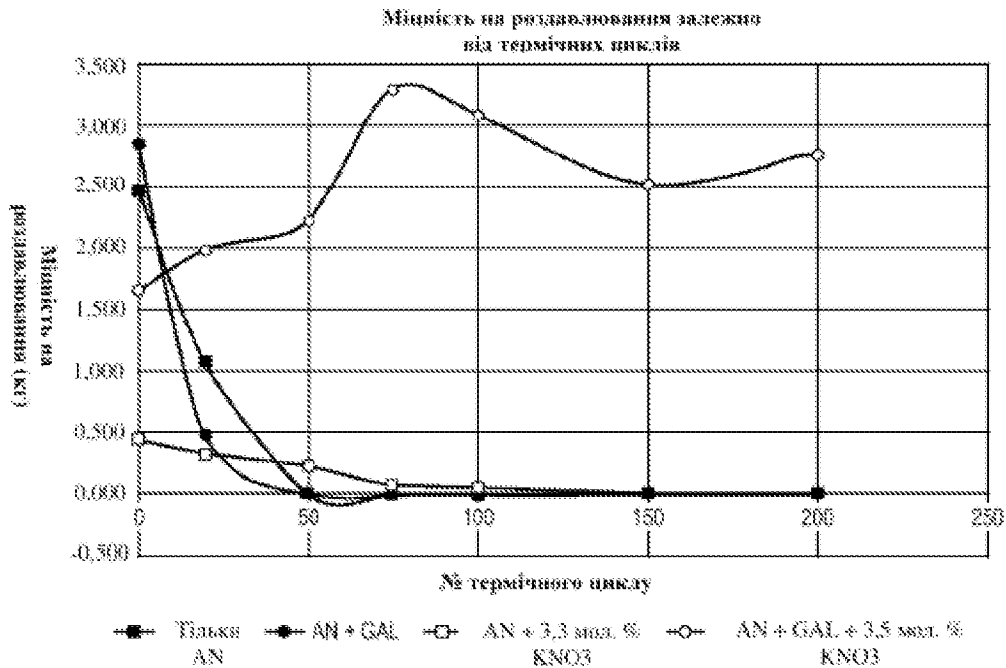
Фиг. 10



Фиг. 11

Зразок	Висхідна середня зміність на роздільованні (кг) (0 циклів)	Середня зміність на роздільованні (кг) 20 циклів	% відносно вихідної середньої зміності на роздільованні (20 циклів)	Середня зміність на роздільованні (кг) 50 циклів	% відносно вихідної середньої зміності на роздільованні (33 циклів)	Середня зміність на роздільованні (кг) 75 циклів	% відносно вихідної середньої зміності на роздільованні (75 циклів)
Тільки AN	2,480	1,056	-57,0	Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком	
AN+GAL	2,850	0,485	-83,0	Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком	
AN+KNO ₃ (3,5 ммл. %)	0,453	0,334	-26,3	0,234	-48,3	0,070	-84,5
AN+GAL+3,5 ммл. % KNO ₃	1,657	1,989	20,0	2,234	34,8	1,289	98,5
Зразок	Висхідна середня зміність на роздільованні (кг) (0 циклів)	Середня зміність на роздільованні (кг) 100 циклів	% відносно вихідної середньої зміності на роздільованні (100 циклів)	Середня зміність на роздільованні (кг) 150 циклів	% відносно вихідної середньої зміності на роздільованні (150 циклів)	Середня зміність на роздільованні (кг) 200 циклів	% відносно вихідної середньої зміності на роздільованні (200 циклів)
Тільки AN	2,480	Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком	
AN+GAL	2,850	Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком	
AN+KNO ₃ (3,5 ммл. %)	0,453	0,042	-91,7	Неможливо розділити - зразок з пилком		Неможливо розділити - зразок з пилком	
AN+GAL+3,5 ммл. % KNO ₃	1,657	3,085	86,2	2,822	82,2	2,786	68,9

Фиг. 12



Фиг. 13

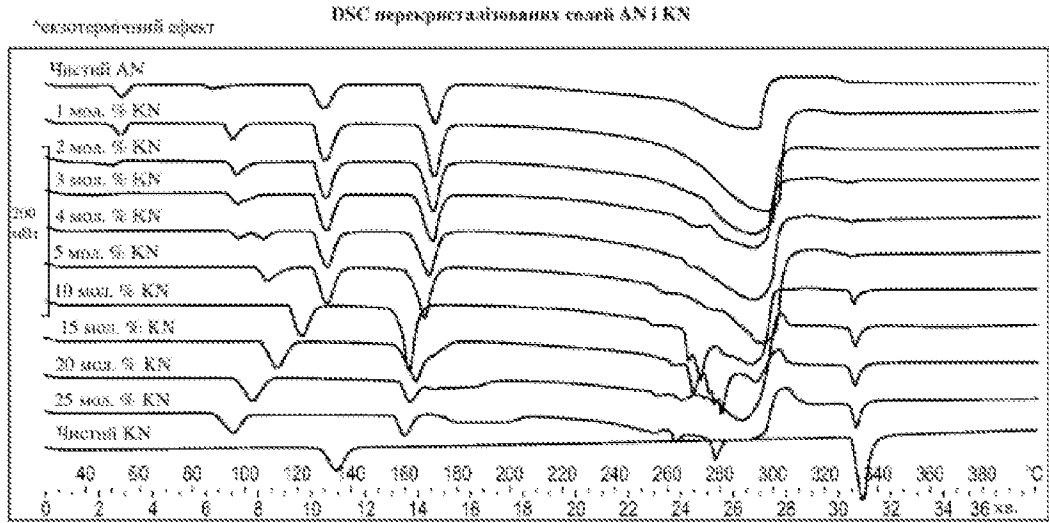


Fig. 14

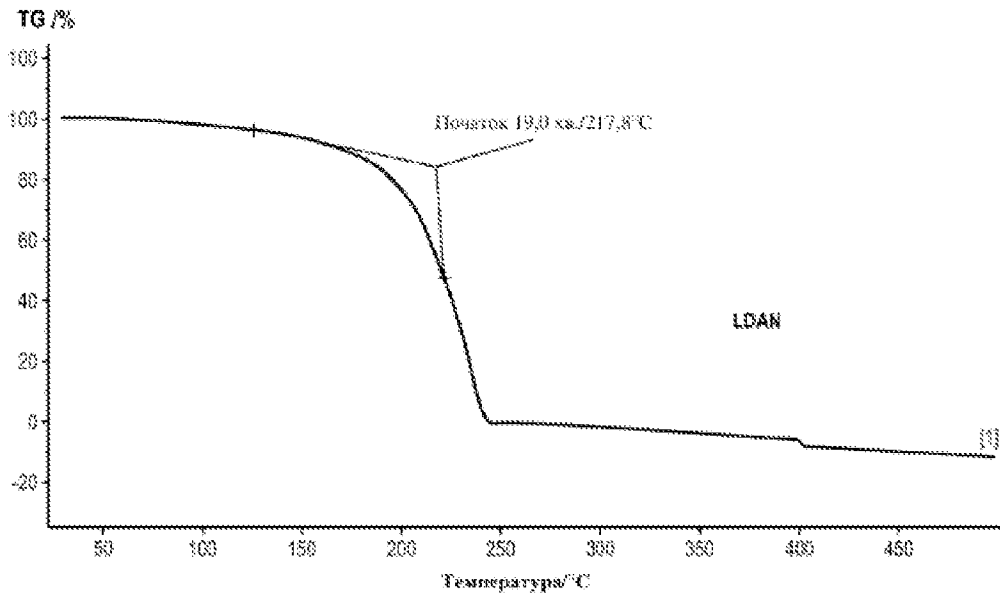
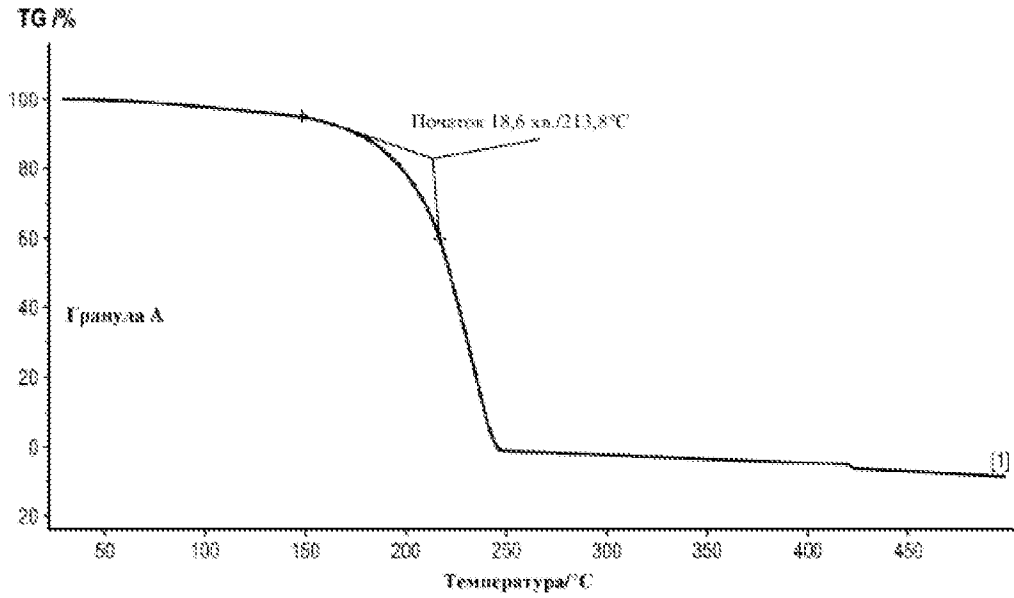
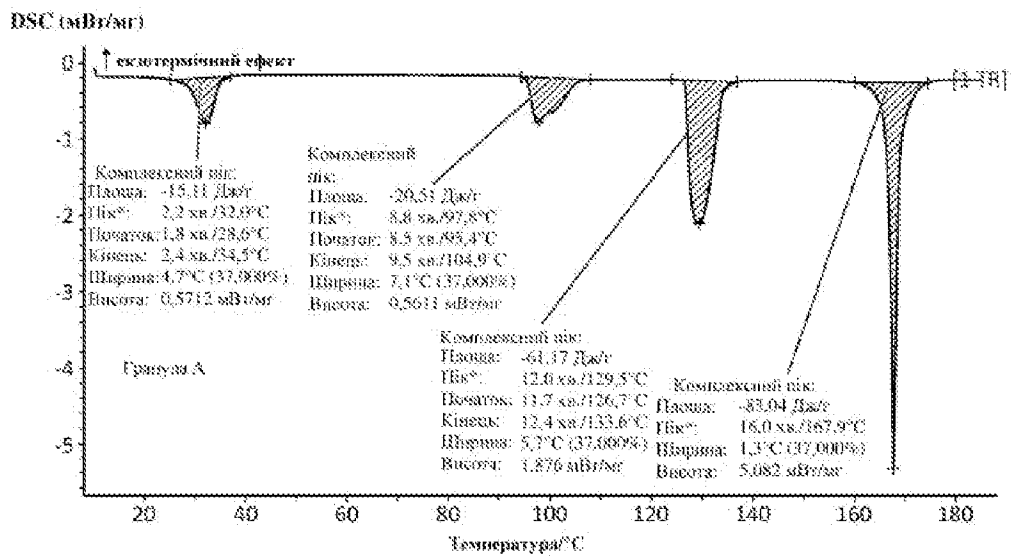


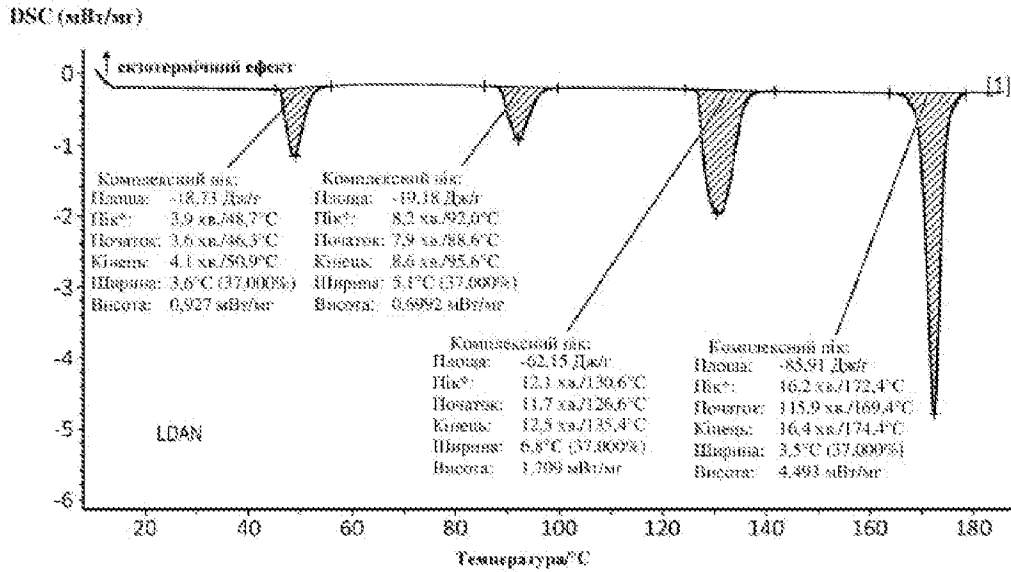
Fig. 15



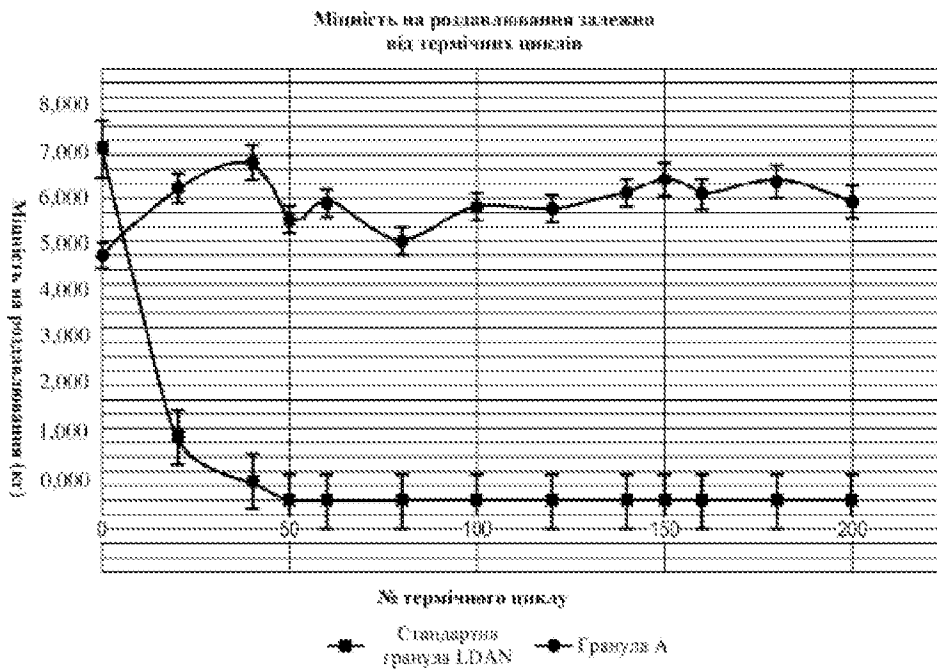
Фіг. 16



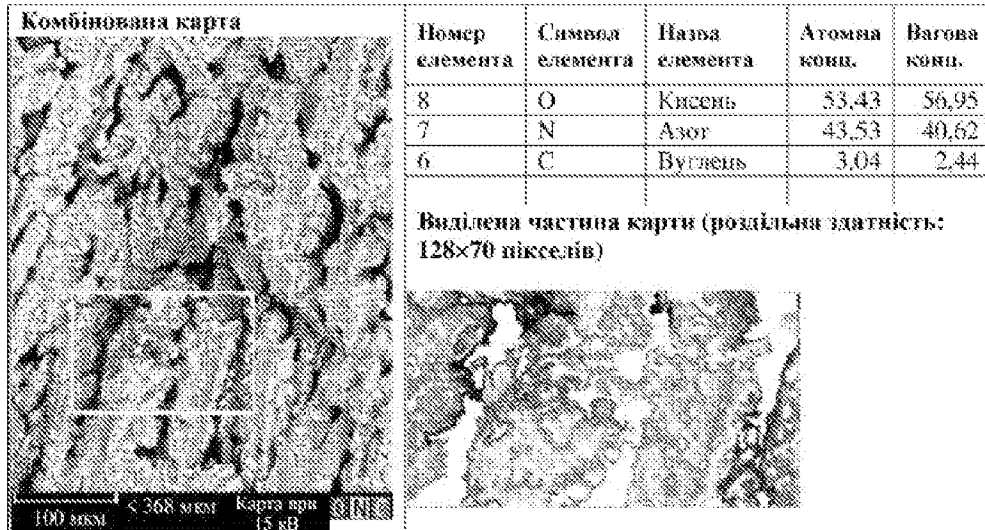
Фіг. 17



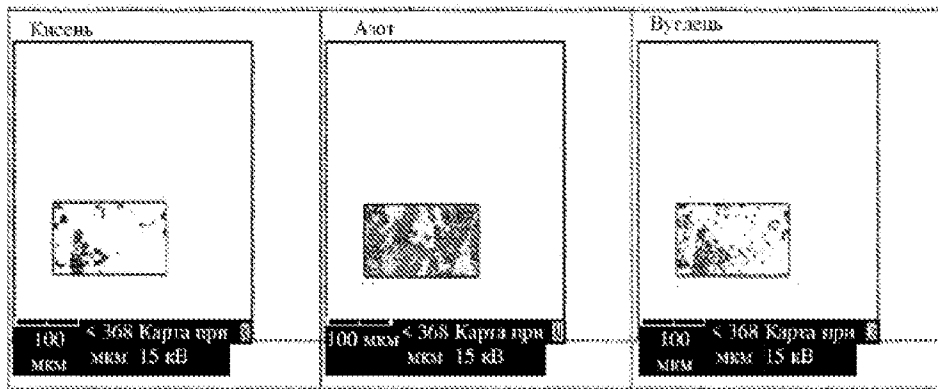
Фіг. 18



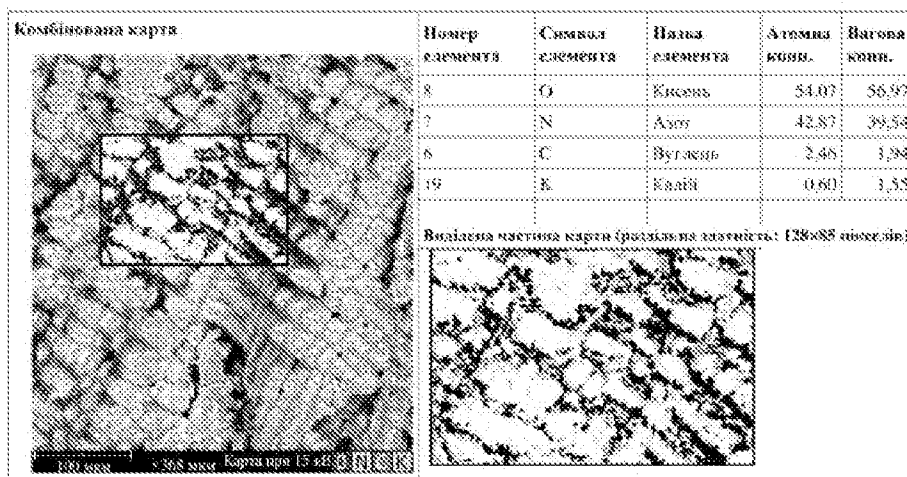
Фіг. 19



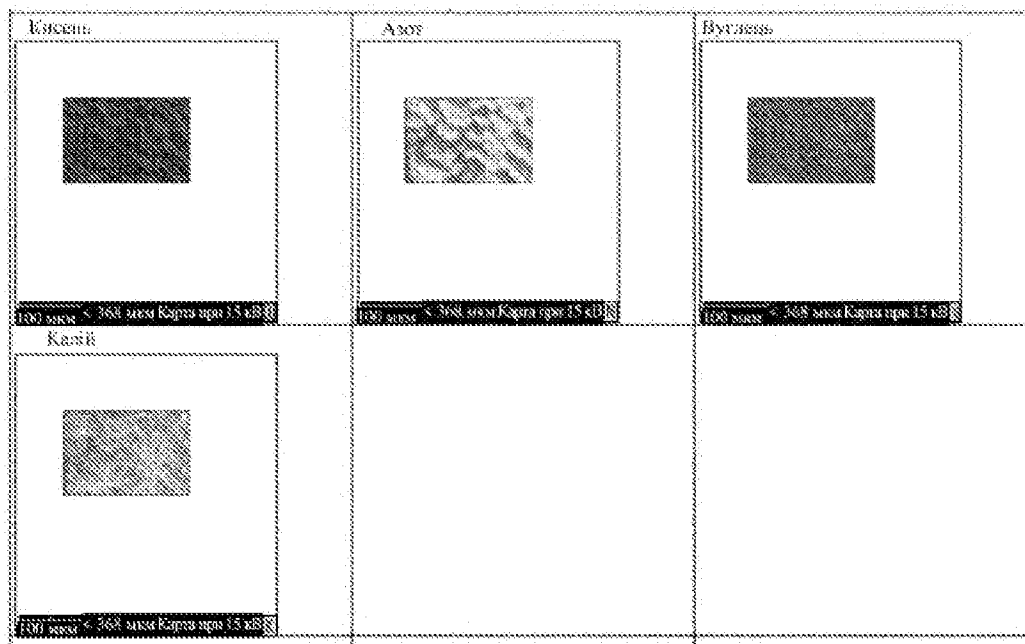
Фіг. 20А



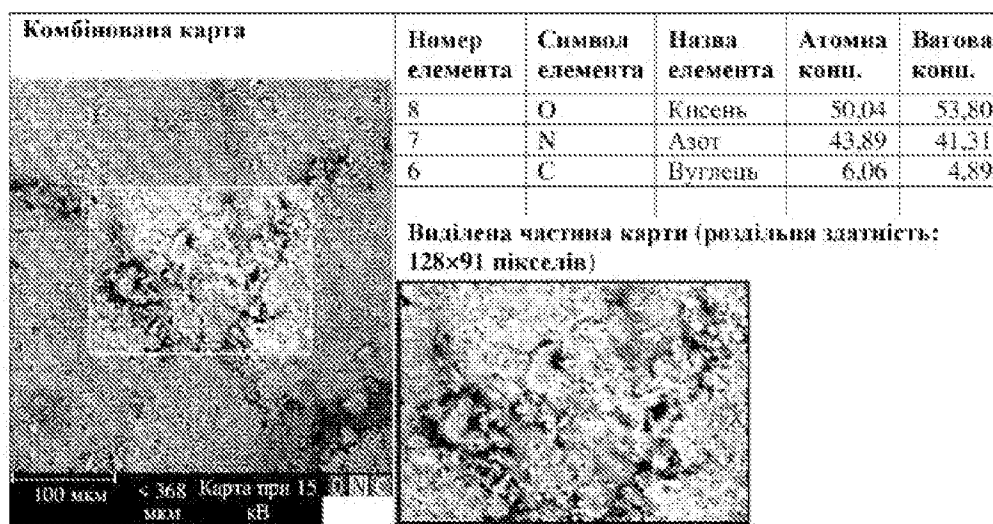
Фіг. 20В



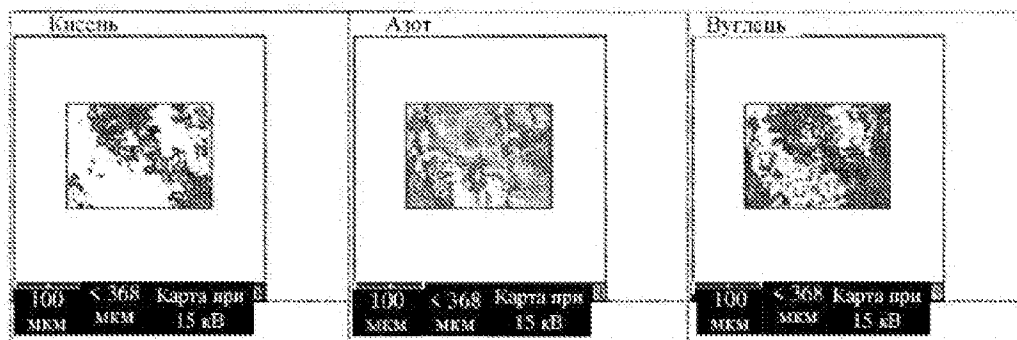
Фіг. 21А



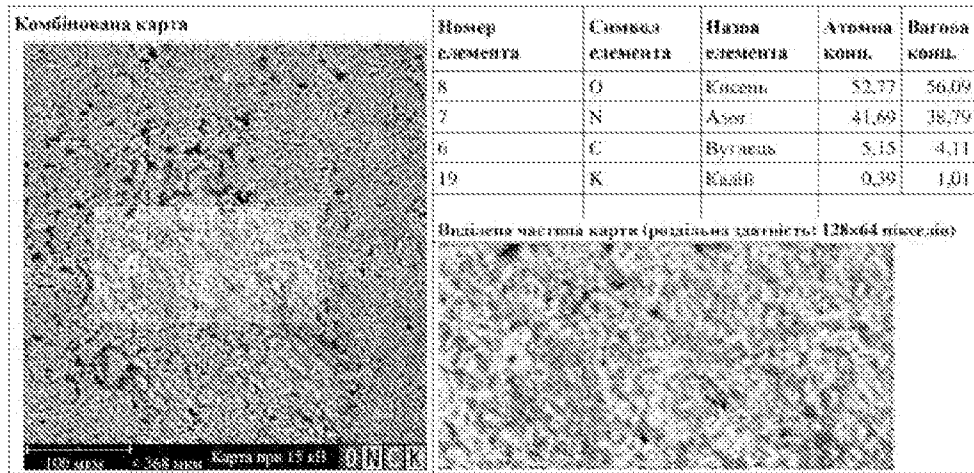
Фиг. 21В



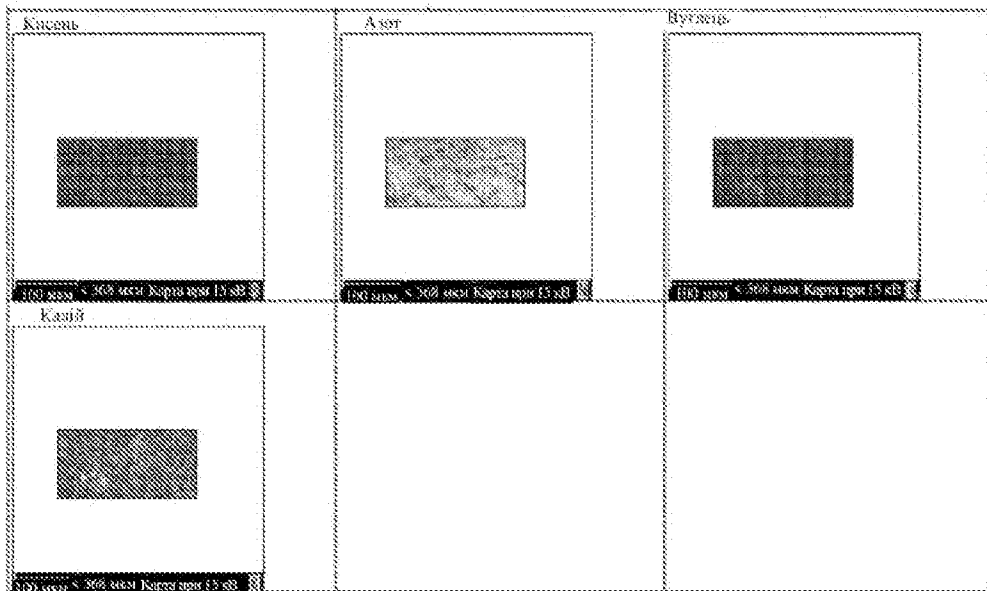
Фиг. 22А



Фиг. 22В

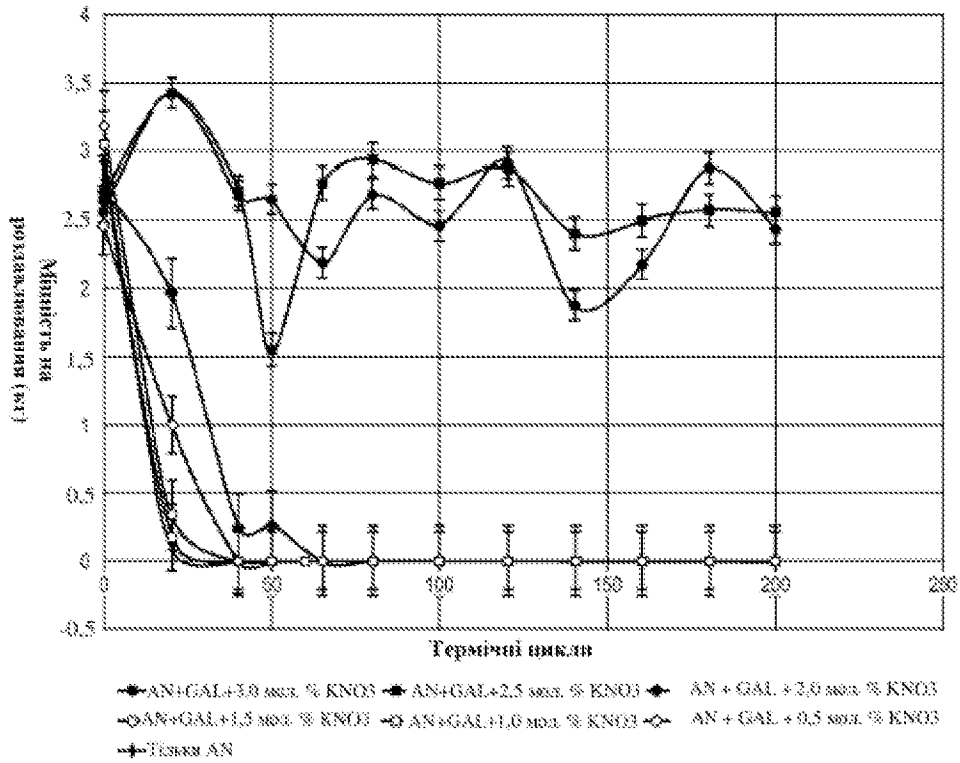


Фіг. 23А



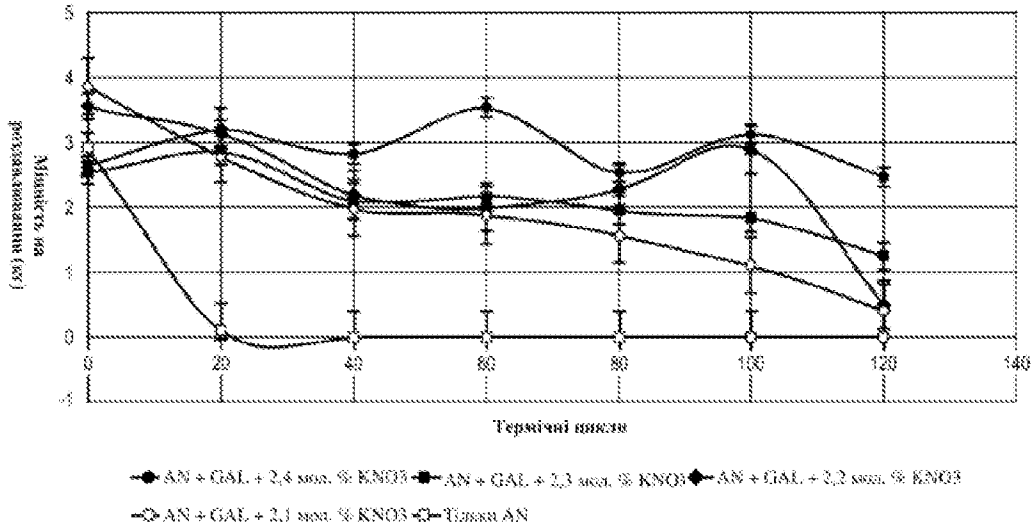
Фіг. 23В

Мінімум на розв'язування залежно від термічних циклів

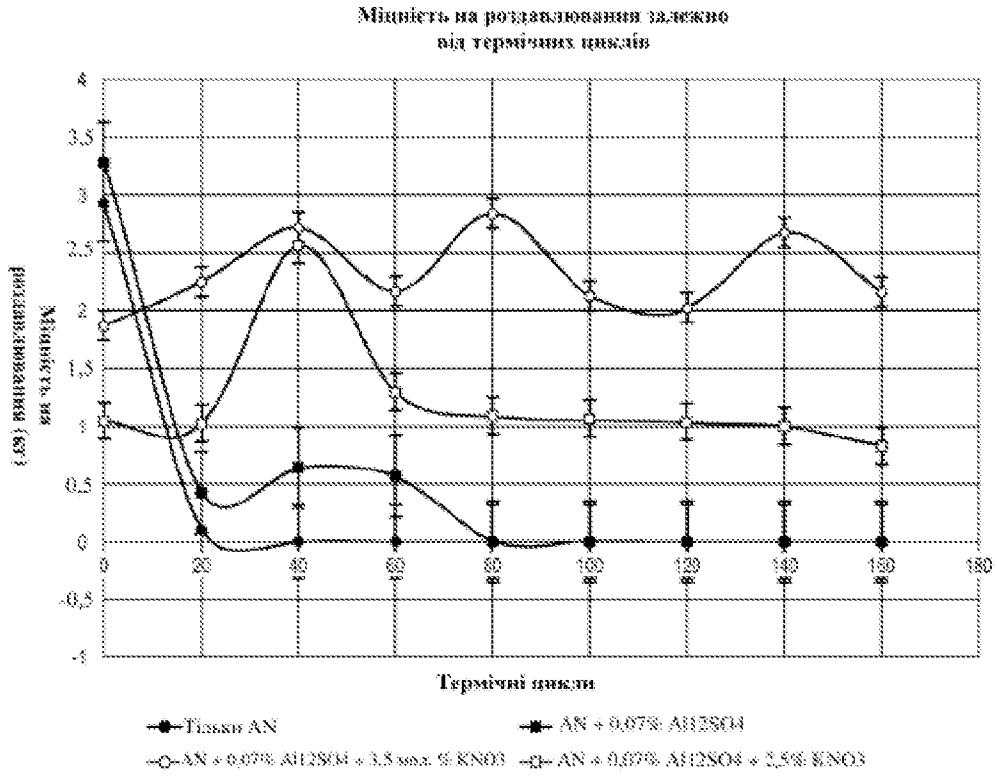


Фиг. 24

Мінімум на розв'язування залежно від термічних циклів



Фиг. 25



Фиг. 26