

Drigard & Castro
Abogados

Apartado 3692

Cra 7 No 56
Bogotá Colombia S.A

Tel. Com. 3802700
Tcl./Fax (57 1) 2627976
(57 1) 3802700

E.Mak.tricas@brigardycastro.com.co

AS 85 823

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E S D

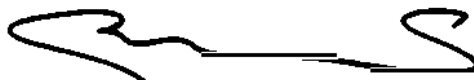
REF Expediente No 01 098 584 - Solicitud de Patente
a favor de DYNÓ NOBEL INC

Titulada **MÉTODO DE VOLADURA PARA REDUCIR LAS
EMANACIONES DE ÓXIDO DE NITRÓGENO**

RAMIRO CASTRO DUQUE, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No 1003 obrando como apoderado de la sociedad DYNÓ NOBEL INC, según lo acredita el documento de poder protocolizado en esa División bajo el No 17723, me permito anexar al presente escrito los siguientes documentos

- 1 Copia certificada por la Oficina de Patentes de los Estados Unidos de la primera solicitud presentada para la misma invención, de la cual REIVINDICAMOS PRIORIDAD, junto con su traducción del Inglés al castellano
- 2 Documento de cesión del derecho a la Patente otorgado por los inventores, debidamente apostillado

Del señor Jefe



RAMIRO CASTRO DUQUE
C C No 170 322 de Bogotá
Código 340
Cra 7 No 16-56 Piso 9

Bogotá Enero 10, 2002
CPB/hsr

K 33

PA 480364



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 22, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/717,271

FILING DATE: November 22, 2000



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

W. Montgomery
W. MONTGOMERY
Certifying Officer

23
34

JC983 U.S. PTO
11/22/86

JC983 U.S. PTO
09/11/21
11/22/86

PATENT APPLICATION TRANSMITTAL LETTER

ATTORNEY'S DOCKET NO.
567

TO THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS:

Transmitted herewith for filing is the patent application of Richard H. Granholm

for Blasting Method for Reducing Nitrogen Oxide Fumes

Enclosed are:

☐ _____ sheets of drawing.

☒ an assignment of the invention to DYNO NOBEL INC.

☐ a certified copy of a _____ application.

☐ associate power of attorney.

CLAIMS AS FILED

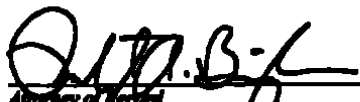
FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	FEE
TOTAL CLAIMS	14 - 20 =		X \$18.00	0
INDEPENDENT CLAIMS	3 - 3 =		X \$80.00	0
BASIC FEE				\$710.00
TOTAL FILING FEE				\$710.00

☐ Please charge my Deposit Account No. _____ in the amount of \$ _____.
A duplicate copy of this sheet is enclosed.

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required at any time during the prosecution of this application without specific authorization, or credit any overpayment to Deposit Account No. 09-0945. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

☒ A check in the amount of \$ 750.00 to cover the x filing fee and/or
X Assignment Recordal Fee is enclosed.

Nov. 21, 2000
date



Attorney of Record
Robert A. Bingham (Reg. No. 26,530)
Attorney for Applicant(s)
DYNO NOBEL INC.
Eleventh Floor Crossroads Tower
Salt Lake City, Utah 84144
Telephone: (801) 364-4800

34

35

SOLE INVENTOR

APPLICATION FOR
UNITED STATES LETTERS PATENT

SPECIFICATION

TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

Be it know that I, Richard H. Granholm, a citizen of the United States, residing at 10097 South Bell Canyon Road, Sandy, in the County of Salt Lake and State of Utah, USA, have invented a new and useful Blasting Method for Reducing Nitrogen Oxide Fumes, of which the following is a specification.

LG8902

00717271.112259

BLASTING METHOD FOR REDUCING NITROGEN OXIDE FUMES

4

36

The present invention relates to an improved method of blasting with blasting agents. More particularly, the invention relates to a method of reducing the formation of toxic nitrogen oxides (NO_x) in after-blast fumes by using a blasting agent that contains particulate silicon metal (hereafter silicon powder).

The blasting agent used in the method of the present invention can be of the ANFO type, a water-in-oil emulsion or a water gel. In addition, the emulsion or water-gel can contain significant amounts of ammonium nitrate (AN) or ammonium nitrate-fuel oil (generally in a ratio by weight of 94:6) prills (ANFO). The water-in-oil emulsion (hereafter emulsion) comprises a water-immiscible organic fuel as a continuous phase, an emulsified inorganic oxidizer salt solution as a discontinuous phase, an emulsifier, gas bubbles or an air entraining agent for sensitization, and silicon powder in an amount from about 1% to about 20% by weight of the composition for reducing the amount of nitrogen oxides formed in after-blast fumes. The water-gel blasting agent comprises a continuous phase of inorganic oxidizer salt solution throughout which is dispersed a liquid or solid fuel(s) and gas bubbles or gas entraining agent for sensitization. The oxidizer salt solution preferably is thickened or gelled to render it viscous. To this water-gel is added the silicon powder in the same weight range as for the emulsion.

BACKGROUND

Emulsion and water-gel blasting agents are well-known in the art. They are fluid when formed (and can be designed to remain fluid at temperatures of use) and are used in both packaged and bulk forms. They commonly are mixed with ammonium nitrate prills and/or ANFO to form a "heavy ANFO" product, having higher energy and, depending on

the ratios of components, better water resistance than ANFO. Such blasting agents normally are reduced in density by the addition of air voids in the form of hollow microspheres, other solid air entraining agents or gas bubbles, which materially sensitize the emulsion to detonation. A uniform, stable dispersion of the air entraining agent or gas bubbles is important to the detonation properties of the blasting agent. Gas bubbles, if present, normally are produced by the reaction of chemical gassing agents. Sensitization also can be obtained by incorporating porous AN or ANFO prills.

A problem associated with the use of blasting agents in mining blasting operations is the formation of nitrogen oxides, a yellow orange-colored smoke, in the gasses produced by the detonation of the blasting agent. These gasses will be referred to herein as "after-blast fumes." Not only is the formation of nitrogen oxides a problem from the standpoint that such fumes are toxic but also these fumes are visually and aesthetically undesirable due to their yellow/orange color. Many efforts have been made to eliminate or reduce the formation of such fumes. These efforts typically have been directed at improving the quality of the blasting agent and its ingredients to enhance the reactivity of the ingredients upon initiation. Other efforts have focused on improving blast pattern designs and initiation schemes. Still other efforts have focused on improving the borehole environment by dewatering or using a more water resistant emulsion blasting agent.

Typically, after-blast fumes are formed in soft or well-fractured rock and where water may be present in the boreholes. These conditions often are found in surface coal mining operations. Thus geological conditions that can influence the formation of after-

blast fumes include soft rock formations; sand and mud seams; cracks, fissures and cavities; and borehole water.

Theoretically, after-blast fumes are caused when the gasses produced by the explosive reaction experience reduced pressures and temperatures, resulting in thermodynamically non-ideal gaseous reactions. Under more ideal reaction conditions, N_2 would be formed rather than NO and NO_2 . In addition to geological conditions, other factors can influence or contribute to NO_x formation (generated as the result of a non-ideal detonation reaction). Such factors include certain mining methods (long sleep times, deep boreholes, large patterns), blast design (delay sequence, pattern spacing, short crest burdens), blasting agent selection (water resistance, packaged versus bulk product, energy) and blasting agent formulation (oxygen balance, energy, sensitivity, ingredients). If a mine is experiencing frequent after-blast fumes, the method of the present invention will help to reduce such fumes.

Of these factors, the present invention deals primarily with the blasting agent formulation factor. The addition of silicon powder is found to reduce significantly the formation of after-blast NO_x fumes in side-by-side comparative formulation testing, even when compared to aluminum powder. The silicon powder contributes energy to the blasting agent and apparently acts as a more effective reactant or scavenger of NO_x than aluminum powder. In fact, silicon powder is as effective, or more so, than the use of urea as an additive for reducing NO_x fumes, as is described in U.S. Patent No. 5,608,185.

Although silicon powder has been used, or suggested for use, in blasting agents as a metallic fuel, see, for example, U.S. Patent Nos. 4,357,184 and 4,026,738, no mention is made of its use for purposes of reducing after-blast fumes.

58
X 39

Coal mining operations are facing increasing pressure from regulatory agencies and from local residents and communities to reduce after-blast fumes. Because of the various factors that can cause or contribute to after-blast fumes, the solution is not a simple or easy one. The present invention is a clear step toward a solution and one that provides a significant reduction in after-blast fumes, as is shown in the comparative examples presented below.

SUMMARY

537 1727 1-11-80

The present invention is directed to an improved method of blasting whereby the formation of nitrogen oxide after-blast fumes is reduced. This helps satisfy the need for better fume characteristics in blasting. The method reduces the formation of nitrogen oxides in after-blast fumes resulting from the detonation of a blasting agent in a borehole. The method comprises formulating the blasting agent to contain from about 1% to about 20% silicon powder.

DETAILED DESCRIPTION

As indicated above the addition of silicon powder to a blasting agent significantly reduces the amount of nitrogen oxides formed in the detonation reaction between the oxidizer and fuel in the blasting agent. How the silicon powder performs this function is subject to hypotheses. Whether it reacts with the nitrogen oxides during the detonation reaction, acts as a scavenger of the nitrogen oxides after the reaction or functions in some other way is not clear.

The silicon powder used in the present invention typically is of a size range of -200 U.S. mesh. It is used in the amount of from about 1% to about 20% by weight of the blasting agent. The degree of effectiveness generally is proportional to the amount of

silicon powder employed. However, for reasons of optimizing oxygen balance, energy and effectiveness, the preferred range is from about 2% to about 10%.

The blasting agents preferably are selected from three common types: ANFO, emulsions and water-gels. As previously described, ANFO typically is simply a blend of porous ammonium nitrate prills and fuel oil in a weight ratio of 94:6, respectively.

Emulsion Blasting Agents. In emulsions, the immiscible organic fuel forming the continuous phase of the composition is present in an amount of from about 3% to about 12%, and preferably in an amount of from about 3% to less than about 7% by weight of the composition, depending upon the amount of ANFO or AN prills used, if any. The actual amount of organic fuel used can be varied depending upon the particular immiscible fuel(s) used, upon the presence of other fuels, if any, and the amount of urea used. The immiscible organic fuels can be aliphatic, alicyclic, and/or aromatic and can be saturated and/or unsaturated, so long as they are liquid at the formulation temperature. Preferred fuels include tall oil, mineral oil, waxes, paraffin oils, benzene, toluene, xylenes, mixtures of liquid hydrocarbons generally referred to as petroleum distillates such as gasoline, kerosene and diesel fuels, and vegetable oils such as corn oil, cotton seed oil, peanut oil, and soybean oil. Particularly preferred liquid fuels are mineral oil, No. 2 fuel oil, paraffin waxes, microcrystalline waxes, and mixtures thereof. Aliphatic and aromatic nitrocompounds and chlorinated hydrocarbons also can be used. Mixtures of any of the above can be used.

The emulsifiers for use in emulsions can be selected from those conventionally employed, and are used generally in an amount of from about 0.2% to about 5%. Typical emulsifiers include sorbitan fatty esters, glycol esters, substituted oxazolinca, alkylamines

39
40

or their salts, derivatives thereof and the like. More recently, certain polymeric emulsifiers, such as a bis-alkanolamine or bis-polyol derivative of a bis-carboxylated or anhydride derivatized olefinic or vinyl addition polymer, have been found to impart better stability to emulsions under certain conditions.

Optionally, and in addition to the immiscible liquid organic fuel and the silicon powder, other liquid or solid fuels or both can be employed in selected amounts. Examples of solid fuels which can be used are finely divided aluminum particles; finely divided carbonaceous materials such as gilsonite or coal; finely divided vegetable grain such as wheat; and sulfur. Miscible liquid fuels, also functioning as liquid extenders, are listed below. These additional solid and/or liquid fuels can be added generally in amounts ranging up to about 25% by weight.

The inorganic oxidizer salt solution forming the discontinuous phase of the emulsion generally comprises inorganic oxidizer salt, in an amount from about 45% to about 95% by weight of the emulsion, and water and/or water-miscible organic liquids, in an amount of from about 0% to about 30%, and preferably from about 9% to about 20%. The oxidizer salt preferably is primarily ammonium nitrate, but other salts may be used. The other oxidizer salts are selected from the group consisting of ammonium, alkali and alkaline earth metal nitrates, chlorates and perchlorates. Of these, sodium nitrate (SN) and calcium nitrate (CN) are preferred. Depending upon the amount of silicon powder used, solid oxidizer can be blended with the emulsion to optimize oxygen balance and hence energy. The solid oxidizers can be selected from the group above listed. Of the nitrate salts, ammonium nitrate prills are preferred. Preferably, from about 20% to about

50% solid ammonium nitrate prills (or ANFO) are used, although as much as 80% ANFO is possible.

Chemical gassing agents preferably comprise sodium nitrite, that reacts chemically in the emulsion to produce gas bubbles, and a gassing accelerator such as thiocyanate, to accelerate the decomposition process. A sodium nitrite/thiocyanate combination produces gas bubbles immediately upon addition of the nitrite to the oxidizer solution containing the thiocyanate, which solution preferably has a pH of about 5.5. The nitrite is added as a diluted aqueous solution in an amount of from less than 0.1% to about 0.4% by weight, and the accelerator is added in a similar amount to the oxidizer solution. In addition to or in lieu of chemical gassing agents, hollow spheres or particles made from glass, plastic or perlite may be added to provide density reduction.

The emulsion of the present invention may be formulated in a conventional manner. Typically, the oxidizer salt(s), urea and other aqueous soluble constituents first are dissolved in the water (or aqueous solution of water and miscible liquid fuel) at an elevated temperature or from about 25°C to about 90°C or higher, depending upon the crystallization temperature of the salt solution. The aqueous solution, which may contain a gassing accelerator, then is added to a solution of the emulsifier and the immiscible liquid organic fuel, which solutions preferably are at the same elevated temperature, and the resulting mixture is stirred with sufficient vigor to produce an emulsion of the aqueous solution in a continuous liquid hydrocarbon fuel phase. Usually this can be accomplished essentially instantaneously with rapid stirring. (The compositions also can be prepared by adding the liquid organic to the aqueous solution.) Stirring should be continued until the formulation is uniform. When gassing is desired, which can be

immediately after the emulsion is formed or up to several months thereafter when it has cooled to ambient or lower temperatures, the gassing agent and other optional trace additives are added and mixed homogeneously throughout the emulsion to produce uniform gassing at the desired rate. The solid ingredients, if any, can be added along with the gassing agent and/or trace additives and stirred throughout the formulation by conventional means. Further handling should quickly follow the addition of the gassing agent, depending upon the gassing rate, to prevent loss or coalescence of gas bubbles. The formulation process also can be accomplished in a continuous manner as is known in the art.

It has been found to be advantageous to pre-dissolve the emulsifier in the liquid organic fuel prior to adding the organic fuel to the aqueous solution. This method allows the emulsion to form quickly and with minimum agitation. However, the emulsifier may be added separately as a third component if desired.

Water-gel Blasting Agents. In water-gels, the inorganic oxidizer salt solution forming the continuous phase of the blasting agent generally comprises inorganic oxidizer salt in an amount of from about 30% to about 90% by weight of the total composition and water and/or water-miscible organic liquids in an amount of from about 10% to about 40%.

The oxidizer salts are selected from the group consisting of ammonium, alkali and alkaline earth metal nitrates, chlorates and perchlorates. The preferred oxidizer salt is ammonium nitrate (AN), but calcium nitrate (CN) and sodium nitrate (SN) or other oxidizer salts can be used. The total solubilized oxidizer salt employed is preferably from about 50% to about 86%. As is described below, AN or ANFO prills additionally can be added to the compositions.

43
44

The total amount of water and/or water-miscible liquid present in the water-gel composition is generally from about 10 to about 40% by weight. The use of water and/or water-miscible liquid in amounts within this range generally will allow the compositions to be fluid enough to be pumped by conventional slurry pumps at formulation or mixing temperatures, i.e., above the crystallization temperature (fudge point) of the composition. After pumping, precipitation of some of the dissolved oxidizer salt may occur upon cooling to temperatures below the fudge point, although repumpable formulations may experience little, if any, precipitation.

The fuel can be solid and/or liquid. Examples of solid fuels which can be used are aluminum particles and carbonaceous materials such as gilsonite or coal. Of course the silicon powder also functions as a solid fuel. Liquid or soluble fuels may include either water-miscible or immiscible organics. Miscible liquid or soluble fuels include alcohols such as methyl alcohol, glycols such as ethylene glycol, amides such as formamide, urea, and analogous nitrogen containing liquids. As previously mentioned, urea also functions to reduce NO_x in after-blast fumes. These fuels generally act as a solvent for the oxidizer salt or water extender and, therefore, can replace some or all of the water. Water-immiscible organic liquid fuels can be aliphatic, alicyclic, and/or aromatic and either saturated and/or unsaturated. For example, toluene and the xylenes can be employed. Aliphatic and aromatic nitro-compounds also can be used. Preferred fuels include mixtures of normally liquid hydrocarbons generally referred to as petroleum distillates such as gasoline, kerosene and diesel fuels. A particularly preferred liquid fuel is No. 2 fuel oil. Tall oil and paraffin oil also can be used. Mixtures of any of the above fuels can be used. As is described below,

the water-immiscible organic liquid fuel can be combined with ammonium nitrate prills before it is added to the composition.

The fuel is present in an amount to provide an overall oxygen balance of from about -10 to about 0 percent (gm of oxygen per gm of blasting agent). Fuel oil, when used, is normally used in amounts of from about 1% to about 8% by weight, preferably from about 3% to about 7%, and when used as the sole fuel, is preferably used in amounts of from about 4% to about 6% by weight.

The aqueous fluid phase of the composition is rendered viscous by the addition of one or more thickening agents of the type and in the amount commonly employed in the art. Such thickening agents include galactomannin, preferably guar, gums; biopolymer gums; polyacrylamide and analogous synthetic thickeners; flours and starches. Thickening agents generally are used in amounts ranging from about 0.2% to about 2.0%, but flours and starches may be employed in much greater amounts, up to about 10% in which case they also function importantly as fuels. Mixtures of thickening agents can be used.

The thickening agent preferably is used in an amount sufficient to prethicken the aqueous solution to a viscosity of at least 500 centipoise (Brookfield viscometer, Model HATD, No. 2 HA spindle at 100 rpm) prior to the addition of the density reducing agent as described below.

As is well known in the art, density reducing agents are employed to lower and control the density of and to impart sensitivity to water-gel blasting agents. The compositions of the present invention preferably employ a small amount, e.g., about 0.01% to about 0.2% or more, of a chemical gassing agent. A preferred gassing agent is a nitrite salt such as sodium nitrite, which chemically reacts in the solution of the composition to

45
~~45~~ 46

produce gas bubbles. Other trace ingredients also can be added to enhance gassing rates or adjust pH. Mechanical agitation of the thickened aqueous phase of the composition, such as obtained during the mixing of the prethickened aqueous phase and the remaining ingredients, will result in the entrainment of fine air bubbles by mechanical means. Hollow particles such as hollow glass spheres, styrofoam beads, plastic microballoons and porous solids such as perlite also are commonly employed to produce a gassed explosive composition, particularly when incompressibility is desired. Two or more of these common density reducing means may be employed simultaneously.

A crosslinking agent preferably is employed in the water-gel compositions of the present invention. Crosslinking agents for crosslinking the thickening agents are well known in the art. Such agents usually are added in trace amounts and usually comprise metallic ions such as dichromate or antimony ions. The preferred crosslinking agent is antimony ion, preferably from potassium pyroantimonate, in an amount of from about 0.001% to about 0.1%.

To the basic composition described above, AN particles preferably are added in an amount of from about 10% to about 70% of the total composition. The form of such AN can be porous prills, dense prills or crystalline. If porous prills are used, the water-immiscible organic liquid fuel preferably can be added to the prills prior to adding the prills to the composition. This is the preferred manner of adding the water-immiscible organic liquid fuel to the composition, because when added separately it tends to fluidize the mixture and thus reduce its viscosity, thereby decreasing the ability of the aqueous phase to entrain air or hold gas bubbles.

46
47

The water-gel blasting agents are prepared by first forming a solution of the oxidizer salt and water (and miscible liquid fuel, if any) at a temperature above the fudge point or crystallization temperature of the solution. Typically, the explosives are prepared at a temperature of at least 10°C above the fudge point. The thickening agent then is added to prethicken the solution to a desired degree, preferably to a viscosity of at least 500 centipoise (Brookfield viscometer). The density reducing agent then is added and dispersed throughout the prethickened solution to form a fine, stable dispersion of air, gas bubbles, or hollow particles in a volume sufficient to reduce the density to the desired level. A crosslinking agent preferably then is added to crosslink the thickened solution and impart final desired rheology. Optionally, ammonium nitrate particles (which preferably contain water-immiscible organic liquid fuel) may be added to the prethickened solution and dispersed uniformly throughout the composition. Conventional metering, blending and mixing apparatus can be employed in the above steps, which can be performed in a continuous or batch process.

Examples. The following examples further illustrate the invention.

Example 1. The formulations set forth below were loaded into a 4-inch by 14-inch schedule 40 steel pipe and detonated in a detonation chamber. Mix 3, which contained silicon powder, had the lowest production of NO_x in parts per million.

47
 48

	Mix 1	Mix 2	Mix 3
Emulsion ¹ (%)	50	50	50
ANFO (%)	50	45	46.2
Aluminum powder (%)	-	5	-
Silicon powder (%)	-	-	3.8
NO _x (NO ₂ +NO) (ppm)	349	145	142

¹Emulsion:

AN	Water	Emulsifier	Mineral Oil	Fuel Oil	Plastic Microballoons
77.5	15.9	1.5	2.25	2.25	0.6

NO_x data are averages of two shots for each mix. NO_x was measured with a Draeger Multiwarn-II gas monitor with XS electrochemical sensors for NO₂ and NO.

Example 2. The formulations set forth below were loaded into an 8-inch by 48-inch schedule 40 PVC pipe and detonated underwater. The visible NO₂ fumes were observed and compared. The mix containing the silicon powder had the best fume results.

	Mix 1	Mix 2	Mix 3
Emulsion ¹ (%)	49	49	49
ANFO (%)	49	44	44
Glass Microballoons (%)	2	2	2

Aluminum powder (%)	-	5	-
Silicon powder (%)	-	-	5
NO ₂ rating ²	6.7	4.3	3.5

¹Emulsion:

AN	Water	Emulsifier	Mineral Oil
76.1	17.9	0.9	5.1

²NO₂ visual rating scale of 0 to 9, with 0 being colorless and 9 being deep red.

NO₂ data are averages of three shots each for mixes 1 and 2, and four shots for mix 3.

Example 3. The formulations set forth below were loaded into an 8-inch by 48-inch schedule 40 PVC pipe and detonated underwater. No visible NO₂ fumes were observed in an emulsion matrix with different amounts of silicon powder (Mixes 1 and 2), an ANFO mix (Mix 3) and a water-gel matrix (Mix 4).

	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4
Emulsion ¹ (%)	95	80	-	-
ANFO (%)	-	-	95	-
Water-gel ² (%)	-	-	-	95
Silicon powder (%)	5	20	5	5
NO ₂ rating ⁴	0	0	0	0

NO₂ data are averages of three shots for each mix.

~~49~~
50

AN	CN	Water	Emulsifier	Mineral Oil	Fuel Oil	Microballoons
61.7	13.6	15.6	1.0	2.4	2.4	3.3

2. Water Gel:

Solution³	Dry AN
40	60

³Water-gel solution: 35% AN, 10% Na(ClO₄), 33% amine nitrate, 18% water, 1% gum, 3% glycol.

^aNO₂ visual rating scale of 0 to 9, with 0 being colorless and 9 being deep red.

While the present invention has been described with reference to certain illustrative examples and preferred embodiments, various modifications will be apparent to those skilled in the art and any such modifications are intended to be within the scope of the invention as set forth in the appended claims.

LGB482

20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541

What is claimed is:

50
19
51

1. A method of reducing the formation of nitrogen oxides in after-blast fumes resulting from the detonation of a blasting agent in a borehole, which method comprises formulating the blasting agent to contain from about 1% to about 20% silicon powder, loading the blasting agent into a borehole and then detonating the blasting agent.
2. A method according to claim 1 wherein the blasting agent is ANFO.
3. A method according to claim 1 wherein the blasting agent is an emulsion.
4. A method according to claim 1 wherein the blasting agent is a water-gel.
5. A method according to claim 1 wherein the silicon powder is present in the blasting agent in an amount of from about 1% to about 20%.
6. A method of reducing the formation of nitrogen oxides in after-blast fumes resulting from the detonation of an emulsion blasting agent, which method comprises loading a borehole with an emulsion blasting agent having an emulsifier; a continuous organic fuel phase; and a discontinuous oxidizer salt solution phase that comprises inorganic oxidizer salt, water or a water-miscible liquid and silicon powder present in an amount of from about 1% to about 20% by weight of the agent; and then detonating the emulsion blasting agent.

7. A method according to claim 6 wherein the inorganic oxidizer salt is ammonium nitrate.

8. A method according to claim 6 wherein the emulsion blasting agent further comprises from about 20% to about 50% ammonium nitrate prills.

9. A method according to claim 6 wherein the emulsion blasting agent further comprises up to about 80% ANFO.

10. A method according to claim 1 wherein the silicon powder is present in the emulsion blasting agent in an amount of from about 1% to about 20%.

11. A method of reducing the formation of nitrogen oxides in after-blast fumes resulting from the detonation of an emulsion blasting agent, which method comprises loading a borehole with an emulsion blasting agent having a reduced amount of organic fuel as a continuous phase and further having an emulsifier; organic fuel as the continuous phase in an amount less than about 7%, and a discontinuous oxidizer salt solution phase that comprises inorganic oxidizer salt, water or a water-miscible liquid and silicon powder present in an amount of from about 1% to about 20% by weight of the agent; and then detonating the emulsion blasting agent.

12. A method according to claim 11 wherein the inorganic oxidizer salt is ammonium nitrate.

13. A method according to claim 11 wherein the emulsion blasting agent further comprises from about 20% to about 50% ammonium nitrate prills.

14. A method according to claim 11 wherein the emulsion blasting agent further comprises up to about 80% ANFO.

002211 1427490

DECLARATION, POWER OF ATTORNEY, AND PETITION

COPIES
1-11-80
I, Richard E. Granholm declare: that I am a citizen of the United States; that my residence and post office address is: 10097 South Bell Canyon Road, Sandy, Utah 84092; and that I verily believe I am the original, first, and sole inventor of the subject matter of the invention or discovery entitled **BLASTING METHOD FOR REDUCING NITROGEN OXIDE FUMES**, for which a patent is sought and which is described and claimed in the specification attached hereto; that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims; and that I acknowledge the duty to disclose information which is material to the examination of this application in accordance with Section 1.56(a) of Title 37 of the Code of Federal Regulations.

I declare further that all statements made herein to my knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful, false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful, false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

I hereby appoint as my attorney **ROBERT A. BINGHAM**, Registration No. 26,530, with offices at **DYNO NOBEL INC.**, Eleventh

27-55
Floor Crossroads Tower, Salt Lake City, Utah 84144, with full power of substitution and revocation, to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

All correspondence and telephonic communication should be directed to:

Robert A. Bingham
DYNO NOBEL INC.
Eleventh Floor Crossroads Tower
Salt Lake City, Utah 84144
Telephone: 801/364-4800
Facsimile: 801/328-6532

Wherefore, I pray that Letters Patent be granted to me for the invention or discovery described and claimed in the foregoing specification and claims, declaration, power of attorney, and this petition.

Signed at West Jordan, Utah, this 13
day of November, 2000.

Inventor Richard H. Granholm
Richard H. Granholm
10097 S. Bell Canyon Road
Sandy, Utah 84092

2/ 56

**TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL ESPAÑOL de la Solicitud de Patente
de los Estados Unidos No.09/717,271 relacionada con:**

**MÉTODO DE VOLADURA PARA REDUCIR LAS EMANACIONES
DE ÓXIDO DE NITRÓGENO**

**ANEXOS. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No.09/
717,271 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente,
Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados
Unidos de América.**

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

**DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE
AMÉRICA**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Octubre 22, 2001

**ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE
ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS DE
LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE
PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS
REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE
PRESENTACIÓN BAJO LA NORMA 35USC 111.**

**NUMERO DE SOLICITUD: 09/717,271
FECHA DE PRESENTACION: Noviembre 22, 2000**

**Por autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
W. Montgomery (Firmado)
W. MONTGOMERY
Funcionario de Certificaciones**

SELLO ADHERIDO

ÚNICO INVENTOR

**SOLICITUD DE TÍTULO DE PATENTE DE LOS ESTADOS UNIDOS
ESPECIFICACIÓN**

ST
2
ST

A TODOS AQUELLOS A QUIENES PUEDA INTERESAR

Conózcase que Yo, Richard H. Granholm, un ciudadano de los Estados Unidos, residente en 10097 South Bell Canyon Road, Sandy, en el Condado de Salt Lake y Estado de Utah, USA, he inventado un nuevo y útil Método de Voladura Para Reducir las Emanaciones de Óxido de Nitrógeno, de lo cual lo siguiente es una especificación.

LGB8902

MÉTODO DE VOLADURA PARA REDUCIR LAS EMANACIONES DE ÓXIDO DE NITRÓGENO

La presente invención se relaciona con un método mejorado de voladura con agentes detonantes. En particular, la invención se relaciona con un método para reducir la formación de óxidos de nitrógeno tóxicos (NO_x) en las emanaciones producidas por la detonación, usando un agente detonador que contiene partículas de silicio metálico (en adelante polvo de silicio).

El agente detonador utilizado en el método de la presente invención puede ser del tipo ANFO, una emulsión de agua en aceite o un gel acuoso. Además, la emulsión o el gel acuoso pueden contener cantidades significativas de gránulos de nitrato de amonio (AN) o de nitrato de amonio con aceite combustible (generalmente en una proporción de pesos de 94:6). La emulsión de agua en aceite (en adelante la emulsión) está formada por un combustible orgánico no miscible con agua como fase continua, una solución emulsificada de sal inorgánica oxidante como fase no continua, un emulsificador, burbujas de gas o un agente de arrastre de aire para sensibilización y polvo de silicio en una cantidad que puede ir desde el 1 % hasta alrededor del 20% del peso del compuesto, para reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno formados en las emanaciones producidas por la detonación. El agente detonador en forma de gel acuoso está formado por una fase continua de solución de sal inorgánico oxidante, a través de la cual se dispersa(n) combustible(s) líquido(s) o sólido(s) y burbujas de gas o un agente de arrastre de aire para sensibilización. La solución de sal oxidante preferiblemente se espesa o se lleva a estado de gel para darle viscosidad. A este gel acuoso se le agrega el polvo de silicio en el mismo rango de peso usado para la emulsión.

ANTECEDENTES

23
58

Los agentes detonantes en forma de emulsión o de gel acuoso son muy conocidos en el arte. Una vez formados tienen fluidez (y pueden diseñarse para que permanezcan fluidos a las temperaturas de utilización), y se utilizan tanto en paquetes como a granel. Por lo general se mezclan con gránulos de nitrato de amonio y/o de ANFO para formar un producto "ANFO pesado", que posee mayor grado de energía y, dependiendo de la proporción de sus componentes, una resistencia al agua mayor que la del ANFO. Normalmente se reduce la densidad de estos agentes detonantes mediante el agregado de espacios de aire en forma de micro esferas huecas, otros agentes sólidos de arrastre de aire o burbujas de gas, que dan a la emulsión sensibilidad para la detonación. Es importante que haya una dispersión uniforme y estable del agente de arrastre de aire o las burbujas de gas en lo que respecta a las propiedades explosivas del agente detonador. Si se usan burbujas gaseosas, estas se producen normalmente mediante la reacción de agentes químicos gasificantes. Puede lograrse también la sensibilización mediante el agregado de gránulos porosos de AN o ANFO.

Un problema asociado con el uso de agentes detonantes para operaciones de voladura en la industria minera es la formación de óxidos de nitrógeno, evidenciados por un humo de color amarillo-anaranjado en las fases producidos por la explosión del agente detonante. Se hará referencia en adelante a estas emanaciones o gases como "gases después de la explosión". La formación de óxidos de nitrógeno no sólo representa un problema en razón de su toxicidad, sino que además estas emanaciones son indeseables tanto visual como estéticamente debido a su color amarillo-anaranjado. Se han hecho muchos esfuerzos para eliminar o reducir la formación de estas emanaciones. Dichos esfuerzos se han orientado típicamente hacia el mejoramiento de la calidad del agente detonante y de sus ingredientes, para aumentar la reactividad de estos ingredientes al iniciarse el proceso. Otros esfuerzos se han enfocado en el mejoramiento del diseño de los patrones de detonación y de los esquemas de activación. Se ha trabajado también en el mejoramiento de las condiciones de la perforación para el explosivo, extrayendo el agua o usando una emulsión con mayor resistencia al agua como agente detonante.

Típicamente las emanaciones después de la explosión se forman en rocas blandas o muy fracturadas, y donde puede hallarse agua en las perforaciones para el explosivo. Estas condiciones se encuentran a menudo en las operaciones de minas de carbón de superficie. Consecuentemente, las condiciones geológicas que pueden influir en la formación de emanaciones después de la explosión incluyen: formaciones

25/ AS
59

de roca blanda, intersticios con arena o barro, grietas, fisuras o cavidades y agua en la perforación para el explosivo.

Teóricamente, se originan emanaciones después de la explosión cuando los gases producidos por la reacción explosiva encuentran presiones y temperaturas reducidas, que dan como resultado reacciones gaseosas que no son ideales en el aspecto termodinámico. En condiciones de reacción más próximas a lo ideal, se formaría N_2 en lugar de NO y NO_2 . Adicionalmente a las condiciones geológicas, existen otros factores que pueden influir en la formación de NO, o contribuir a la misma (el NO_2 se genera como resultado de una reacción detonante no ideal). Estos factores comprenden ciertos métodos de minería (largos períodos de inactividad, perforaciones profundas, patrones de detonación de gran porte), diseño de la voladura (secuencia de retardo, espaciamiento de los patrones, cargas pico muy cortas), selección del agente detonante (resistencia al agua, producto en paquetes en vez de a granel, energía) y composición del agente detonante (equilibrio de oxígeno, energía, sensibilidad, ingredientes). Si en una mina se producen con frecuencia <),ases después de la explosión, el método de la presente invención ayudará a reducir estas emanaciones.

De estos factores, la presente invención trabaja principalmente con el factor de formulación del agente detonante. Se ha encontrado, en ensayos comparativos de formulas realizados en forma adyacente, que añadir polvo de silicio reduce significativamente la formación de emanaciones de NO_2 luego de la explosión, aun comparado con el polvo de aluminio. El polvo de silicio aporta energía al agente detonante, y actúa aparentemente como reactivo o reductor de NO_2 con mayor efectividad que el polvo de aluminio. De hecho, el polvo de silicio resulta tanto o más efectivo que el uso de urca como aditivo para reducir la formación de emanaciones de NO_x como se describe en la Patente US No. 5,608,185. Aunque se ha usado o se ha sugerido el uso del polvo de silicio en agentes detonantes como un combustible sólido metálico, ver por ejemplo, las Patentes US Nos. 4,357,184 y 4,026,738, no se hace mención de utilización con el propósito de reducir las emanaciones después de la explosión.

Las operaciones de minas de carbón se hallan bajo una presión creciente, tanto de las agencias reguladores como de los residentes y las comunidades locales, en cuanto a la reducción de los gases después de la explosión. Debido a los diversos factores que pueden originar gases después de la explosión o contribuir a la formación de los mismos, la solución no resulta simple ni fácil de lograr. La presente invención constituye un paso definido hacia una solución, y provee una reducción

20/5 60
significativa de gases después de la explosión, tal como se muestra en los ejemplos comparativos presentados a continuación.

RESUMEN

La presente invención se dirige a un método de voladura mejorado, por medio del cual se reduce la formación de emanaciones de óxido de nitrógeno como producto de la explosión. Lo anterior ayuda a satisfacer la necesidad de lograr mejores propiedades en los gases después de la explosión. El método reduce la formación de óxidos de nitrógeno en los gases producidos por la explosión de un agente detonante dentro de una perforación. Dicho método consiste en incorporar a la fórmula del agente detonante un contenido de polvo de silicio cuya proporción puede variar entre alrededor de 1 % hasta alrededor del 20%.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Tal como se indicó más arriba, la adición de polvo de silicio a un agente detonante reduce en forma significativa la cantidad de óxidos de nitrógeno que se forman por la reacción explosiva entre el oxidante y el combustible en el agente detonante. La manera como el polvo de silicio desempeña esta función da origen a varias hipótesis. No resulta claro si reacciona con los óxidos de nitrógeno durante la reacción explosiva, si actúa como reductor de los óxidos de nitrógeno luego de la explosión o si funciona en alguna otra forma diferente.

El polvo de silicio usado en la presente invención tiene por lo general un tamaño aproximado de -200 (malla USA.). Se lo utiliza en una cantidad que oscila entre alrededor de 1% hasta alrededor del 20% del peso del agente detonante. El grado de efectividad está por lo general en proporción a la cantidad de polvo de silicio utilizado. Sin embargo, con el fin de optimizar el equilibrio de oxígeno, la energía y la efectividad, se prefiere un promedio de utilización de alrededor de 2% al 10%.

Los agentes detonantes se seleccionan preferentemente entre tres tipos comunes: ANFO, emulsiones y gel acuoso. Tal como se lo describe más arriba, el ANFO típico consiste simplemente de una mezcla de gránulos porosos de nitrato de amonio y aceite combustible, en una proporción de pesos de 94:6 respectivamente.

Agentes Detonantes Emulsionados. En las emulsiones, el combustible orgánico no miscible que forma la fase continua de la composición se halla presente en una cantidad que puede variar entre alrededor de 3% hasta alrededor del 12%, y preferiblemente en un entorno

30
6

67

de utilización de alrededor de 3% hasta menos del 7% del peso del compuesto, dependiendo de la cantidad de gránulos de ANFO o de AN que se utilicen, si es que se incluyen. La cantidad real de combustible orgánico que se use puede variar de acuerdo al tipo específico de combustibles no miscible(s) que se utilice(n), de la presencia de otros combustibles, si es que se incluyen, y de la cantidad de urea que se utilice. Los combustibles orgánicos no miscibles pueden ser de tipo alifático, alicíclico y/o aromático, y pueden ser saturados y/o no saturados, siempre y cuando tengan estado líquido a la temperatura de su formulación. Entre los combustibles preferidos se encuentran los siguientes: aceite de pino, aceite mineral, ceras, aceites parafínicos, benceno, tolueno, xilenos, mezclas de hidrocarburos líquidos. Generalmente conocidas como destilados de petróleo, tales como la gasolina (nafta), el queroseno y los combustibles para motores diesel, y los aceites vegetales, por ejemplo: aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de maní y aceite de soya. Los combustibles líquidos de uso preferido son el aceite mineral, el aceite combustible No. 2, las ceras parafínicas, las ceras micro cristalinas y sus mezclas. También pueden utilizarse compuestos nitrogenados alifáticos y aromáticos, así como hidrocarburos clorados. Pueden usarse asimismo mezclas de cualquiera de los elementos arriba enumerados.

Los agentes emulsionadores usados en emulsiones se seleccionan entre los que se emplean comúnmente, y se utilizan generalmente en cantidades que pueden variar entre alrededor del 0,2% hasta alrededor del 5%. Entre los emulsionadores típicos se encuentran: ésteres grasos de sorbitan, ésteres glicólicos, oxazolinas sustituidas, alquilaminas o sus sales, derivados de ellos y elementos similares. Recientemente se ha encontrado que ciertos emulsionadores basados en polímeros, tales como una bi-alcanolamina o un bi-poliol derivados de un bi-carboxilo, o un derivado olefínico de un anhídrido, o un polímero con agregado de vinilo, imparten mayor estabilidad a las emulsiones bajo determinadas condiciones.

Pueden emplearse en forma opcional, y en cantidades medidas, otros combustibles líquidos o sólidos o de ambos tipos agregados al combustible líquido orgánico no miscible y al polvo de silicio. Ejemplos de combustibles sólidos que pueden usarse: partículas de aluminio finamente pulverizado; materiales carbonosos finamente pulverizados, tales como el asfalto de Utah [Gilsonete] o el carbón de piedra; granos vegetales finamente pulverizados, tales como el trigo; y azufre. Los combustibles líquidos miscibles, que también funcionan como diluyentes, se enumeran más abajo. Estos combustibles adicionales de tipo sólido y/o líquido pueden agregarse por lo general en cantidades que pueden llegar hasta un 25% del peso del compuesto.

3/7 62
92

La solución de sal inorgánica oxidante que forma la fase discontinuo de la emulsión se compone generalmente de una sal inorgánica oxidante, en una cantidad que puede variar entre alrededor del 45% hasta alrededor de 95% del peso de la emulsión, y de agua y/o líquidos orgánicos miscibles con agua, en una cantidad entre alrededor de 0% hasta alrededor del 30%, y preferiblemente en un entorno de uso entre alrededor de 9% hasta alrededor del 20%. Preferiblemente la sal oxidante usada es el nitrato de amonio, pero pueden usarse otras sales. Las otras sales oxidantes se seleccionan de entre el grupo formado por los nitratos, cloratos y percloratos de amonio, de álcalis y de metales alcalinos. De entre estas sales, se prefiere usar el nitrato de sodio (SN) y el nitrato de calcio (CN). Dependiendo de la cantidad de polvo de silicio que se use, puede mezclarse el oxidante sólido con la emulsión, para optimizar el equilibrio de oxígeno y por lo tanto la energía. Los oxidantes sólidos pueden escogerse de entre el grupo arriba enumerado. Entre las sales nitrogenadas se prefieren los gránulos de nitrato de amonio. Se utiliza preferiblemente entre alrededor del 20% hasta alrededor del 50% de gránulos sólidos de nitrato de amonio (o de ANFO), aunque es posible usar hasta un 80% de ANFO.

Los agentes químicos gasificantes se componen preferiblemente de nitrato de sodio, que mediante una reacción química con la emulsión produce burbujas de gas, y un acelerador de gasificación como el tiocianato para acelerar el proceso de descomposición. Una combinación de nitrito de sodio y tiocianato produce burbujas de gas inmediatamente al agregar el nitrito a la solución oxidante que contiene el tiocianato; esta solución debe tener preferiblemente un pH de alrededor de 5,5. El nitrito se agrega en forma de solución acuosa diluida, en una cantidad que puede variar entre menos del 0,1% hasta alrededor del 0,4% del peso, y el acelerador se agrega a la solución oxidante en una cantidad similar. Además de los agentes gasificadores químicos, o su lugar pueden agregarse esferas huecas o partículas de vidrio, plástico o perlita para reducir la densidad del compuesto.

La emulsión de la presente invención puede formularse de manera convencional. Típicamente, se disuelven primeramente la(s) sal(es) oxidante(s), la urea y otros componentes hidrosolubles en el agua (o en la solución acuosa compuesta de agua y de combustible líquido miscible) a una temperatura elevada, o desde alrededor de 25°C hasta alrededor de 90°C o aun mayor, dependiendo de la temperatura de cristalización de la solución salina. Esta solución acuosa, que puede contener también un acelerador de gasificación, se agrega entonces a una solución formada por el emulsificador y el combustible orgánico líquido no miscible, que debe estar preferiblemente a la misma elevada temperatura de la solución

32
63

acuosa, y la mezcla resultante se agita con fuerza suficiente como para producir una emulsión de la solución acuosa en una fase continua de combustible de hidrocarburos líquidos. Usualmente esto se consigue en forma casi instantánea revolviendo rápidamente la mezcla. (Los compuestos pueden prepararse también añadiendo el combustible orgánico líquido a la solución acuosa.) Se debe continuar agitando hasta que el compuesto tenga consistencia uniforme. Cuando se desee lograr gasificación, que puede obtenerse inmediatamente después de formarse la emulsión o hasta varios meses después de que la emulsión se haya enfriado a temperatura ambiental (o inferior), el agente gasificante y otros aditivos opcionales de cantidades mínimas se agregan a la emulsión y se mezclan hasta alcanzar total homogeneidad, para producir una gasificación uniforme con el grado deseado. Los ingredientes sólidos, si los hubiera, pueden agregarse junto con el agente gasificante y/o los aditivos en cantidades mínimas, y mezclarse en forma homogénea con la emulsión con métodos convencionales. Cualquier manipulación adicional debe hacerse rápidamente después del agregado del agente gasificante, según sea el grado de gasificación, para evitar la pérdida o la aglutinación de las burbujas de gas. El proceso de preparación puede realizarse también en forma continua, tal como se efectúa en el arte.

Se ha encontrado que resulta ventajoso disolver previamente el emulsificador en el combustible orgánico líquido antes de agregar el combustible orgánico a la solución acuosa. Este método permite que la emulsión se forme rápidamente y con un mínimo de agitación. No obstante, el emulsificador puede agregarse por separado como un tercer componente, si se prefiere hacerlo así.

Agentes Detonantes de Tipo Gel Acuoso. En el gel acuoso, la solución de sal oxidante inorgánica que forma la fase continua del agente detonante por lo general está compuesta de la sal oxidante inorgánica en una cantidad que puede variar entre alrededor del 30% hasta alrededor del 90% del peso total del compuesto, y de agua y/o líquidos orgánicos miscibles con agua en una cantidad que varía entre alrededor del 10% hasta alrededor del 40%.

Las sales oxidantes se seleccionan de entre el grupo formado por los nitratos, cloratos y percloratos de amonio, de álcalis y de metales alcalinos. La sal oxidante preferida es el nitrato de amonio (AN), pero pueden usarse el nitrato de sodio (SN) y el nitrato de calcio (CN) u otras sales oxidantes. El total de sal oxidante solubilizada que se emplea se halla preferiblemente entre alrededor del 50% hasta alrededor del 86%. Tal como se explica más abajo, pueden agregarse además a los compuestos gránulos de AN o de ANFO.

64

La cantidad total de agua o de líquidos miscibles con agua presente en la composición del gel acuoso por lo general varía desde alrededor del 10% hasta alrededor del 40% del peso. El uso de agua y/o de líquidos miscibles con agua en cantidades ubicadas dentro de este entorno dará generalmente a los compuestos la fluidez suficiente para impulsarlos mediante bombas de cieno convencionales a temperaturas de preparación o de mezclado, es decir por encima de la temperatura de cristalización (punto de condensación) del compuesto. Luego del bombeo, puede producirse alguna precipitación de la sal oxidante disuelta al enfriarse a temperaturas inferiores al punto de condensación, aunque los compuestos que pueden volver a bombearse experimentarán poca o ninguna precipitación.

El combustible puede ser sólido y/o líquido. Ejemplos de combustibles sólidos que pueden usarse: partículas de aluminio y materiales carbonosos tales como el asfalto de Utah o el carbón. Los combustibles líquidos o solubles pueden incluir combustibles orgánicos ya sea miscibles o no miscibles con agua. Los combustibles líquidos miscibles o solubles incluyen los alcoholes, tales como el alcohol metílico, glicoles como el etilenglicol, amidas tal como formamida, la urea y líquidos análogos con contenido de nitrógeno. Tal como se mencionó previamente, la urca funciona también reduciendo los NO, en los gases después de la explosión. Estos combustibles generalmente actúan como un solvente para la sal oxidante o como diluyente, y por lo tanto pueden reemplazar una parte del agua o su totalidad. Los combustibles orgánicos líquidos no miscibles pueden ser de tipo alifático, alicíclico y/o aromático, y pueden ser saturados y/o no saturados. Pueden emplearse, por ejemplo, el tolueno y los xilenos. Pueden usarse también compuestos nitrogenados alifáticos y aromáticos. Entre los combustibles preferidos se encuentran las mezclas de hidrocarburos normalmente líquidos, conocidas generalmente como destilados de petróleo, tales como la gasolina (nafta), el queroseno y los combustibles para motores diesel. Un combustible líquido particularmente preferido es el aceite combustible No. 2. También se pueden usar el aceite de pino y el aceite parafínico, así como pueden usarse mezclas de cualquiera de los combustibles ya mencionados. Tal como se explica más abajo, el combustible orgánico líquido no miscible con agua puede combinarse con gránulos de nitrato de amonio antes de añadirlo al compuesto.

El combustible se halla presente en cantidad tal como para brindar un equilibrio general del oxígeno desde alrededor de -10% hasta alrededor del 0% (gramos de oxígeno por gramos de agente detonante). Cuando se utiliza aceite combustible, sus cantidades normales se hallan entre alrededor del 1% hasta alrededor del 8% por peso, y preferentemente se

34

65

usa en cantidades que van desde alrededor del 4% hasta alrededor del 6% por peso.

La fase acuosa fluida del compuesto se lleva a estado viscoso agregando uno o más agentes espesantes tradicionales, en las cantidades generalmente usadas en la especialidad para estos fines. Estos agentes espesantes incluyen: galactomanina, preferiblemente guar, gomas, gomas biopolimerizadas, la poliacrilamida y otros espesantes sintéticos similares, las harinas y los almidones. Los agentes espesantes se usan generalmente en cantidades que van desde alrededor de 0,2% hasta alrededor del 2%, pero las harinas y los almidones pueden emplearse en cantidades mucho mayores, hasta alrededor del 10%, en cuyo caso también funcionan principalmente como combustibles. Se pueden usar mezclas de agentes espesantes.

El agente espesante se usa preferiblemente en cantidad suficiente para llevar la solución acuosa hasta una viscosidad mínima de 500 centipoise (viscosímetro Brookfield, Modelo HATD, husillo No. 2 HA a 100 rpm) antes de agregar el agente reductor de la densidad tal como se describe más adelante.

Tal como es bien conocido en el arte, se emplean agentes reductores de la densidad para disminuir y controlar la densidad de los agentes detonantes del tipo de gel acuoso, y para sensibilizarlos. Los compuestos de la presente invención emplean preferiblemente una pequeña cantidad, por ejemplo alrededor de 0,01% hasta alrededor de 0,2% o más, de un agente químico gasificante. Un agente gasificante preferido es el nitrito de sal, tal como el nitrito de sodio, que reacciona químicamente con la solución del compuesto para producir burbujas de gas. Pueden agregarse otros ingredientes en cantidades mínimas para mejorar la tasa de gasificación o para regular el pH. La agitación mecánica de la fase acuosa espesada del compuesto, tal como en el caso del mezclado de la fase acuosa espesada previamente con el resto de los ingredientes, resultará en la incorporación de diminutas burbujas de aire por medios mecánicos. También se emplean partículas huecas, tales como esferas huecas de vidrio, glóbulos de poliestireno, micro esferas plásticas y sólidos porosos como la perlita para producir un compuesto explosivo gasificado, en particular cuando se desea lograr incompresibilidad. Pueden emplearse simultáneamente dos o más de estos medios comunes de reducción de densidad.

Se emplea preferentemente un agente de eslabón en los compuestos del tipo de gel acuoso de la presente invención. Los agentes de eslabón usados para vincular los agentes espesantes son bien conocidos en la

31
66

especialidad. Estos agentes se añaden usualmente en cantidades mínimas, y contienen por lo general iones metálicos, como los iones de bicromato o de antimonio. El agente de eslabón preferido es el ion de antimonio, proveniente del piroantimoniato de potasio agregado en una cantidad desde alrededor de 0,001 % hasta alrededor de 0,1 %.

Se agregan al compuesto básico arriba descrito partículas de AN, preferiblemente en una cantidad que puede ir desde alrededor del 10% hasta alrededor del 70% del total del compuesto. El AN puede agregarse en forma de gránulos porosos, gránulos densos o en forma cristalina. Si se usan gránulos porosos, puede agregarse preferentemente a estos el combustible orgánico líquido no miscible con agua antes de agregarlos a la composición. Ésta es la forma preferida de agregar el combustible orgánico líquido no miscible con agua al compuesto, ya que cuando se lo agrega en forma separada tiende a fluidificar la mezcla y así reducir su viscosidad, lo cual disminuye la capacidad de la fase acuosa para retener burbujas de aire o de gas.

Los agentes detonantes del tipo de gel acuoso se preparan formando primero una solución de la sal oxidante y agua (y si se emplea, el combustible líquido miscible) a una temperatura superior al punto de condensación o temperatura de cristalización de la solución. Los explosivos se preparan típicamente a una temperatura de por lo menos 10°C por encima del punto de condensación. Se aprecia entonces el agente espesante para espesar previamente la solución hasta el grado deseado, preferiblemente hasta alcanzar una viscosidad mínima de 500 centipoise (viscosímetro Brookfield). El agente reductor de densidad se agrega entonces y se dispersa a través de la solución espesada previamente para lograr una dispersión profunda y estable del aire, las burbujas de gas o de partículas huecas agregadas en un volumen suficiente como para reducir la densidad al nivel deseado. Se agrega luego preferentemente un agente de eslabón para enlazar la solución espesada e impartir la reología final deseada. Pueden anegarse opcionalmente a la solución espesada previamente partículas de nitrato de amonio (que de preferencia contengan combustible orgánico líquido no miscible con agua) que deben dispersarse uniformemente a través del compuesto. Para cumplir los pasos arriba descritos pueden usarse aparatos convencionales de medición, de combinación y de mezclado, y estos pasos pueden realizarse ya sea en un proceso continuo o en partidas separadas.

Ejemplos. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1. Las formulaciones abajo detalladas se cargaron dentro de un tubo de acero 101 mm (4") por 355 mm (14") de calibre 40, y se detonó la mezcla en una cámara de detonación. La mezcla 3, que contenía polvo de silicio, mostró la producción más baja de NO₂ en partes por millón.

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3
Emulsión ¹ (%)	50	50	50
ANFO (%)	50	45	46,2
Polvo de aluminio (%)	-	5	-
Polvo de silicio (%)	-	-	3,8
NO _x (NO ₂ + NO) ppm	349	145	142

¹Emulsión:

AN	Agua	Emulsificador	Aceite mineral	Aceite combustible	Micro esferas plásticas
77,5	15,9	1,5	2,25	2,25	0,6

Las cantidades de NO₂ son promedios de dos explosiones para cada mezcla. El NO_x se midió con un monitor de gas Draeger Multiwam-II, con sensores electroquímicos XS para NO₂ y NO.

Ejemplo 2. Las formulaciones abajo detalladas se cargaron dentro de un tubo de PVC de 203 mm (8") por 1 220 mm (48") de calibre 40, y se detonaron debajo del agua. Se observaron y compararon los gases visibles de NO₂. La mezcla que contenía polvo de silicio dio los mejores resultados en cuanto a las emisiones.

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3
Emulsión ¹ (%)	49	49	49
ANFO (%)	49	44	44
Micro esferas de vidrio (%)	2	2	2
Polvo de aluminio (5)	-	5	-
Polvo de silicio (%)	-	-	5
Proporción de NO ₂ ²	6,7	4,3	3,5

¹Emulsión:

AN	Agua	Emulsificador	Aceite mineral
76,1	17,9	0,9	5,1

² Escala de proporción visual de NO₂ de 0 a 9, siendo 0 incoloro y 9 rojo intenso.

Las cantidades de NO₂ son promedios de tres explosiones para las mezclas 1 y 2, y de cuatro explosiones para la mezcla 3.

38
68

Ejemplo 3. Las formulaciones abajo detalladas se cargaron dentro de un tubo de PVC de 203 mm (8") por 1 220 mm (48") de calibre 40, y se detonaron debajo del agua. No se observaron emisiones visibles de NO₂ en una matriz de emulsión con diferentes cantidades de polvo de silicio (Mezclas 1 y 2), una mezcla de ANFO (Mezcla 3) y una matriz de gel acuoso (Mezcla 4).

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
Emulsión ¹ (%)	95	80	-	-
ANFO (%)	-	-	95	-
Gel acuoso ² (%)	-	-	-	95
Polvo de silicio (%)	5	20	5	5
Proporción de NO ₂ ⁴	0	0	0	0

Las cantidades de NO₂ son promedios de tres explosiones para cada mezcla.

¹Emulsión:

AN	CN	Agua	Emulsificador	Aceite mineral	Aceite combustible	Micro esferas
61,7	13,6	15,6	1,0	2,4	2,4	3,3

¹Gel acuoso:

Solución ³	AN Seco
40	60

³Solución del gel acuoso: 35% AN, 10% NaClO₄, 33% nitrato de amina, 18% agua, 1% goma, 3% glicol.

⁴Escala de proporción visual de NO₂ de 0 a 9, siendo 0 incoloro y 9 rojo intenso.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a ciertos ejemplos ilustrativos y con modalidades preferidas, resultarán evidentes diversas modificaciones para las personas versadas en el arte, y tales modificaciones deben considerarse incluidas dentro del alcance de la invención, tal como se expresa en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un método para reducir la formación de óxidos de nitrógeno tóxico en las emanaciones producidas por la detonación como resultado de la explosión de un agente detonador en la perforación para el explosivo,

30
65
69

método que comprende la formulación del agente detonador en una cantidad de desde alrededor de 1% hasta alrededor de 20% de polvo de silicio, la carga del agente detonador en la perforación para el explosivo y luego hacer explotar el agente detonador.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde el agente detonador es ANFO.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde el agente detonador es una emulsión.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde el agente detonador es un gel acuoso.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde el polvo de silicio se presenta en el agente detonador en una cantidad de desde alrededor del 1% hasta alrededor del 20% de polvo de silicio.

6. Un método de reducir la formación de óxidos de nitrógeno en las emanaciones producidas por la detonación como resultado de la explosión de una emulsión de un agente detonador, método que comprende la carga en la perforación para el explosivo con una emulsión de agente detonador que contiene un emulsificador; una fase de combustible orgánico; una sal oxidante como fase no continua que comprende sal inorgánico oxidante, agua o un líquido de agua miscible; y polvo de silicio presente en una cantidad desde alrededor del 1% hasta alrededor del 20% según el peso del agente; y luego hacer explotar la emulsión de agente detonador.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 donde la sal inorgánica oxidante es nitrato de amonio.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 donde la emulsión de agente detonador puede contener desde alrededor del 20% hasta alrededor del 50% de gránulos de nitrato de amonio.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 donde la emulsión de agente detonador puede contener hasta alrededor de 80% ANFO.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde el polvo de silicio está presente en la emulsión de agente detonador en una cantidad de desde alrededor del 1% hasta alrededor del 20%.

3A
15

72
70

11. Un método de reducir la formación de óxidos de nitrógeno en las emanaciones producidas por la detonación como resultado de la explosión de una emulsión de un agente detonador, método que comprende la carga en la perforación para el explosivo con una emulsión de agente detonador que contiene una cantidad reducida de combustible orgánico como fase continua y más aún con un emulsificador; el combustible orgánico como fase continua en una cantidad de menos del 7%, y una sal oxidante como fase no continua que comprende sal inorgánica oxidante, agua o un líquido de agua miscible; y polvo de silicio presente en una cantidad de desde alrededor del 1% hasta alrededor del 20% según el peso del agente; y luego hacer explotar la emulsión de agente detonador.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 donde la sal oxidante inorgánica es nitrato de amonio.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 donde la emulsión de agente detonador puede contener desde alrededor del 20% hasta alrededor del 50% de gránulos de nitrato de amonio.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 donde la emulsión de agente detonador puede contener hasta alrededor de 80% ANFO.

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO
TERMINADA ESTE 2 DE ENERO, 2002.



85.823 AH
40 71

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

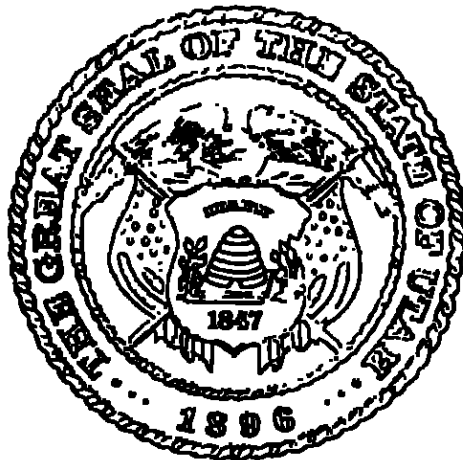
1. Country: **United States of America**
2. This public document has been signed by **TAMARA L. HANSEN**
3. acting in the capacity of **NOTARY PUBLIC, STATE OF UTAH**
4. bears the seal/stamp of **TAMARA L. HANSEN, NOTARY PUBLIC, STATE OF UTAH**

CERTIFIED

5. at **Salt Lake City, Utah, U.S.A.**
6. the **25th** day of **October, 2001**
7. by **Olene S. Walker, Lt. Governor, State of Utah, U.S.A.**
8. Number: **40880**
9. Seal/Stamp:

10. Signature:


Olene S. Walker
Lieutenant Governor





44

70

72

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

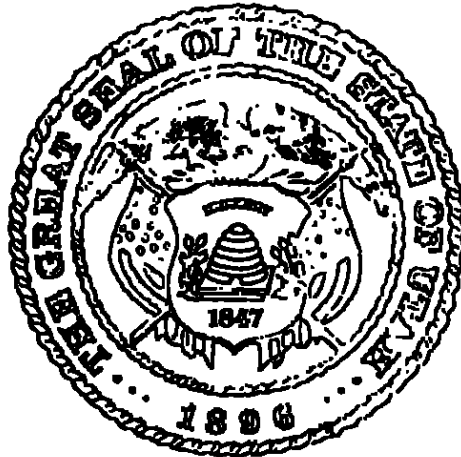
1. Country: **United States of America**
2. This public document has been signed by **HEIDI B. ELDER**
3. acting in the capacity of **NOTARY PUBLIC, STATE OF UTAH**
4. bears the seal/stamp of **HEIDI B. ELDER, NOTARY PUBLIC, STATE OF UTAH**

CERTIFIED

5. at **Salt Lake City, Utah, U.S.A.**
6. the **25th day of October, 2001**
7. by **Olene S. Walker, Lt. Governor, State of Utah, U.S.A.**
8. Number: **40883**
9. Seal/Stamp:

10. Signature:


Olene S. Walker
Lieutenant Governor



42

73
79

DOCUMENT OF ASSIGNMENT OF
PATENT

ASSIGNMENT

The undersigned Richard H. Granholm
acting as Inventor
of

with domicile in 10097 S. Bell Canyon Road,
Sandy, Utah, USA 84092

hereby declares that ~~he~~ assigns all rights of
ownership as well as all rights and privileges
relating thereto without exception over the
following patent of invention in Colombia:

BLASTING METHOD FOR REDUCING
NITROGEN OXIDE FUMES

to DYNO NOBEL INC.

domiciled in Eleventh Floor Crossroads
Tower, Salt Lake City, Utah, USA 84144

The assignor and the assignee sign this
document as proof of their acceptance of the
assignment.

Given and signed on the 11th day
of October of ~~199~~ 2001

Richard H. Granholm
Richard H. Granholm
Signature of assignor

DYNO NOBEL INC.

By: Robert A. Bingham
Signature of assignee
Robert A. Bingham, Corporate Officer

DOCUMENTO DE TRASPAS DE
PATENTE

CESION

El suscrito
en calidad de
de

con domicilio en

declara por el presente documento que cede
todos los derechos de propiedad que le
corresponden, así como las prerrogativas, sin
excepción alguna, sobre la siguiente patente
de invención en Colombia:

a

domiciliada en

El cedente y el cesionario firman este
documento como prueba de su aceptación de
la cesión.

Dado y firmado a los días del mes
de de 199

Firma del cedente

Firma del cesionario

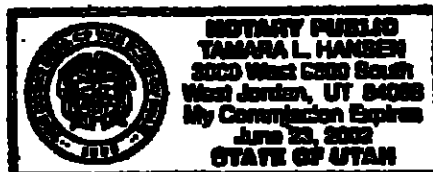
43

State of Utah)
 :ss.
County of Salt Lake)

On this 17 day of Oct, 2001, before me personally appeared Richard H. Granholm, Inventor, who is known to me and who I attest executed the foregoing Document of Assignment of Patent and he declared that he grants such document for the uses and purposes therein expressed.

Tamara A. Hansen
Notary Public

My commission expires:
June 23, 2002



State of Utah)
 :ss.
County of Salt Lake)

On this 11th day of October, 2001, before me personally appeared Robert A. Bingham, Corporate Officer of DYNOL NOBEL INC., who is known to me and who I attest executed the foregoing Document of Assignment of Patent and he declared that he grants such document for the uses and purposes therein expressed.

Heidi B. Elder
Notary Public

My commission expires:
9/3/05

