

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C06B 23/00

C08J 9/22

B01J 13/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825254.3

[43] 公开日 2005 年 4 月 6 日

[11] 公开号 CN 1604885A

[22] 申请日 2002.11.29 [21] 申请号 02825254.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.17 [33] US [31] 60/339,749

[86] 国际申请 PCT/ZA2002/000191 2002.11.29

[87] 国际公布 WO2003/051793 英 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.17

[71] 申请人 萨所化学工业有限公司

地址 南非约翰内斯堡

[72] 发明人 查尔斯·M·朗兹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

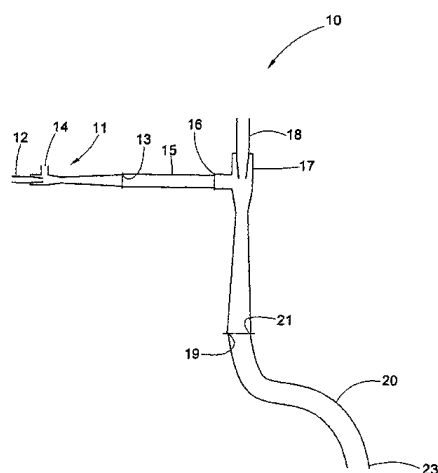
代理人 蒋旭荣

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称 敏化炸药的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种敏化炸药的制备方法，包括如下步骤：提供可热膨胀的微球体，该微球体膨胀时适于减小炸药的密度；将微球体与蒸汽混合，以使微球体热膨胀并且提供湿膨胀微球体的合成流。然后，将湿膨胀微球体的合成流导入炸药(18)内以提供一种敏化炸药(23)。



ISSN 1008-4274

1. 一种敏化炸药的制备方法，包括：
  - 提供膨胀时适于减小炸药密度的可热膨胀的微球体；
  - 将微球体与蒸汽混合以使得微球体热膨胀，并且得以提供湿膨胀微球体的合成流；以及
  - 将湿膨胀微球体的合成流引入炸药中以提供敏化炸药。
2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述可热膨胀的微球体包括由聚合材料制成的微球。
3. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在膨胀之前，所述微球体供应于适当的载液中以提供浆液，所述浆液则被引入到膨胀的蒸汽中。
4. 如权利要求3所述的方法，其特征在于，利用气体形式的运动流体来推动微球体的浆液。
5. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，所述蒸汽为蒸汽流。
6. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，所述蒸汽的温度大于105℃。
7. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，所述微球体和蒸汽通过将所述微球体和所述蒸汽引入一管形构件内进行混合。
8. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，所述炸药包括选自由胶质炸药和乳化炸药组成的组的流体炸药。
9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述炸药包括油包水乳剂。
10. 如权利要求1-7之一所述的方法，其特征在于，所述炸药包括一种浆体炸药。
11. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，所述炸药在温度低于微球体发生膨胀的温度时提供，从而当膨胀微球体容纳于炸药中时抑制膨胀微球体的膨胀。

12. 如权利要求11所述的方法，其特征在于，所述炸药在温度低于80℃时提供。

13. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，所述炸药和膨胀微球体通过将它们作为流束引入一非直线管形构件中的方式进行混合，以使其流过所述非直线管形构件。

14. 如权利要求13所述的方法，其特征在于，所述非直线管形构件包括一弯管。

15. 如权利要求13或14所述的方法，其特征在于，所述湿膨胀微球体流束和所述炸药被共线地引入所述管形构件中。

16. 一种根据前述权利要求之一的方法制备的敏化炸药。

## 敏化炸药的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种通过在其中提供膨胀微球体而对炸药进行敏化的方法。

### 背景技术

在大多数流体炸药或浆体炸药中，在炸药中引入了空隙以减小其自然密度并从而将其敏感度提高至爆炸所要求的水平。该工艺通称为敏化工艺。

敏化工艺属于流体炸药或浆体炸药制造技术的重要部分。公知的敏化方法包括使用化学气体，从而以所要求的速度产生气泡并达到有效敏化炸药所要求的程度。另外一个众所周知的方法是在非敏化炸药中添加所谓的力学空隙。众所周知的力学空隙包括膨胀珍珠岩和微球体。微球体可包括例如聚苯乙烯的有机球体，或包括含有玻璃微球或者聚合微球的微球。

微球包括中空本体或壳体（通常由玻璃或适合的聚合材料制成）以及包含于中空本体内的气体。就聚合微球而言，所述气体公知为发泡剂。炸药制造商通常购买预膨胀微球，然后他们将其与炸药混合以生产敏化产品。预膨胀微球通过对未膨胀的微球进行加热和其它使其膨胀并从而具有一比未膨胀微球的密度小的方法制备而成。几乎所有类型的膨胀过程都过于复杂，以至于炸药制造商无法实施，因为他们要购买预膨胀微球。诸如聚苯乙烯一类的微球体也可按相同的方式预膨胀，以减小其密度。

聚合微球体的若干种不同的热膨胀方法已为人公知。公知的干膨胀

方法意味着造价较高,尤其是由于必须采取预防措施以防止发泡剂(通常为烃类气体)在膨胀过程中释放而着火或爆炸。相反,蒸汽膨胀则没有这种危险,因为在烃类气体释放的整个过程中,所有的水分均以液滴和蒸汽形式存在。一种公知的蒸汽膨胀方法包括制备一种微球体浆液,该浆液与蒸汽一起供应给管道以引起微球体膨胀。美国专利US 4,513,106指出这种方法的缺点在于,为了不产生凝结块,离开管道的膨胀颗粒必须直接用水冷却,否则会导致最终产品含水量过高而不符合要求。文中认为,如果不使用冷却水,而用冷却空气或一种冷却设备机套代替,将获得一种熔化颗粒产品。US 4,513,106公开了一种克服这种问题的方法,其中,将未膨胀的微球体浆体引入压力区内,蒸汽供应至该压力区以部分膨胀该微球体。部分膨胀的微球体则使得压力区维持在一压降条件下,从而球体进一步被膨胀并以至少每秒1米的速度加速至蒸汽内。加速流体被注入一气体容积内,从而将该流体分解和冷却。然后,膨胀的非结块球体与气体分离。应当理解,为了避免膨胀球体结块,该方法是一种相当复杂的方法,而结块属于微球体热膨胀中的一个共性问题。

尤其对于预膨胀微球体而言,另一个问题在于,由于其密度较低,所以其体积很大。这导致球体的运输成本和贮藏成本高昂。并且处理这些球体,尤其是玻璃球体也较为困难。它们容易以一种不可预知的方式液化或沉淀,并且容易漂浮在空中,从而对处理它们的操作人员造成吸入性危害。

美国专利 6,113,715公开了一种方法,其中未膨胀的微球体在乳化炸药形成过程中,也就是在乳化炸药自身的乳化过程中,在乳化炸药中就地膨胀。尽管该方法解决了上述问题中的一些问题,但是又产生了其自身的问题,另外的困难之一便是难以控制膨胀的终点,因为含有膨胀微球体的乳液或乳液组分快速冷却以便抑制膨胀是较为困难的,原因不仅在于乳液或乳液组分的体积比微球体的体积大得多,而且含有膨胀微球体的乳液或乳液组分的粘度较高。该方法可能也比较危险,因为高剪切乳化工艺促使相当大的能量引入到了乳液中。该乳液至少是一种高能

材料并且可能爆炸。同时，在乳液正承受高剪切力作用时，乳液的敏感性可能导致出现危险状态。

### 发明内容

因此，本发明的目的之一在于提供一种用于制备其中具有膨胀微球体的炸药的可供选择的方法或工艺。

本发明提供了一种敏化炸药的制备方法，包括：

- 提供膨胀时适于减小炸药密度的可热膨胀微球体；
- 将微球体与蒸汽混合以使得微球体热膨胀，并且得以供应一种湿膨胀微球体的合成流；以及
- 将湿膨胀微球体的合成流引入炸药中以提供一种敏化炸药。

本说明书中所用的术语“炸药”除了其标准意义以外还包括非敏化炸药或炸药前体，其通过添加膨胀微球体发生敏化作用而变成敏化炸药。

应当理解的是，湿膨胀微球体流包括气态和/或液态形式的膨胀微球体及水的混合物。该流体可含有诸如液态或汽态形式的空气或油一类的其他物质。空气的体积优选与膨胀微球体的体积差不多，以保证维持气体传输并且不出现堵塞。同时，空气在将未膨胀微球体浆液于停机时清除出系统这一方面非常有用，此外还用于防止堵塞，这种堵塞是由于微球体在系统的金属余热作用下膨胀而引起的。

热膨胀微球体可由聚合材料制成。聚合材料可包括聚合泡沫，例如聚苯乙烯。优选地，微球体包括微球，优选为由聚合材料制成的微球。微球可包括商品名Expancel下所销售的产品。

可以理解，微球体适于与蒸汽相接触时膨胀。

在膨胀之前，优选将微球体供应于适当的载液内，优选为提供浆液的液体，该浆液则被引入用于膨胀的蒸汽内。载液优选地包括水。载液也可含有油，例如石油或燃油。优选地，油减小了最终产品的粘度，并且从而使其保留微球容积率足够高的流体，否则便会获得一种糊状稠度

的敏化炸药。载液可包括油水混合物。载液也可含有可能影响炸药性能的添加剂；例如，载液可包含用于水凝胶炸药的交联剂。未膨胀微球体与载液的体积比可为任何实用比率，但是优选为1:1~1:10，更优选为1:1~1:2。载液内干微球体的重量百分比可为10%~50%，但优选为约40%~45%。

运动流体也可用于推动微球体（包括其浆液），从而将微球体作为流体引入蒸汽中。运动流体可包括一种气体，优选为空气。在一具体实施方案中，微球体的浆液利用压缩空气雾化并被注入蒸汽中。

优选地，蒸汽为蒸汽流，优选温度为大于105℃，更优选为110~130℃之间。

微球体作为浆液供应时，蒸汽与浆液的重量比可为任何合适的比率。在一具体实施方案中，该比率可为1:5~5:1，优选为约1:2。

应当理解的是，蒸汽流中可包括一或多种其他的流体，优选为一种气体，例如空气等。一或多种其他的流体可在微球体引入蒸汽流之前被引入蒸汽流内。

空气与干蒸汽的STP体积比可为0~5:1，优选为约1:1。

微球体和蒸汽流可以任意适合的方式混合，但优选通过将微球体和蒸汽引入一管形构件中进行混合。一喷射器可用于将微球体和蒸汽引入管形构件或其它混合装置。可选择地，微球体（优选为浆液形式并与运动流体混合）可被喷射至蒸汽流内，并且优选地，该合成混合物被引入一管形构件内，微球体和蒸汽在此进行进一步的混合。

膨胀微球体流与水优选以非常高的速度沿管形构件传送。高速度通常确保管形构件内的强紊流，从而确保热量较好地由蒸汽向微球体传送，这可导致微球体几乎在瞬间膨胀。

蒸汽供应速度以及微球体、蒸汽以及选择性的空气注入其中的管形构件的物理布置决定了湿膨胀微球体合成流内的压力。该混合物优选包含饱和蒸汽，因此，其温度由压力确定。膨胀的微球体所承受的温度分布图可通过控制压力分布图来进行控制。

微球体在蒸汽中的滞留时间以及湿膨胀微球体流的最大温度在使

用过程中受到控制以获得所要求的膨胀程度。

炸药可包括一种其中通常含有水的炸药。

在本发明的一具体实施方案中，该炸药可包括一种流体炸药（优选为一种液体基炸药），例如胶质炸药或乳化炸药。该炸药可包括水凝胶或油包水乳剂。

可选择地，该炸药可包括浆状炸药，优选一种可泵送成分。浆状炸药可包括流体炸药和粒状材料的混合物。粒状材料可包括硝酸铵制品，优选为硝酸铵燃油（ANFO），但也可包括其他产品，例如粒状硝酸、粒状推进剂、乃至如同TNT的粒状或微粒炸药。

炸药优选地在当膨胀微球体容纳于其中时抑制其膨胀的温度下供应。因此，该炸药优选在温度低于微球体将发生膨胀的温度（膨胀温度）条件下供应。优选地，该炸药处于在温度低于80℃的条件下。对于水凝胶而言，炸药的溫度可为室温条件。就乳液而言，炸药的溫度可从室温至约60~75℃。最后提到的溫度范围为乳液的标准制造溫度。应当理解的是，该炸药也可优选地用于防止或减少膨胀微球体结块。

敏化炸药中的膨胀微球体的重量百分比可为0.03~0.4%，但优选为0.06~0.1%。湿膨胀微球体流以及选择性的空气的体积可约为炸药体积的5%~100%，但将优选约为炸药体积的10~30%。

湿膨胀微球体流优选无需中间过程而直接导入炸药内，尤其是例如将流体，主要是水从膨胀微球体中分离出去的干燥或过滤一类的中间过程。

炸药和膨胀微球体优选地进行充分的混合，并且可以考虑适于与炸药安全使用的任何混合装置。公知的混合装置包括单螺旋推运器、双螺旋混合器、带形混合器及盘式混合器等等。本发明人业已发现，通过将膨胀微球体流和炸药流导入管形构件内可在炸药和膨胀微球体流之间方便有效地完成混合。在管形构件内可设置阻挡层以改进混合过程。但是作为优选实施方案，管形构件为非直线形构件，从而使得这些流体在流过管形构件时方向发生改变。管形构件可包括一曲线形构件，例如一软管或管子。优选地，管形构件包括其中具有一90度弯头的直管，优选

为短半径弯头。该弯头优选朝向管形构件的出口端设置。

优选地，湿膨胀微球体流和炸药基本上均以相同的方向被导入管形构件内。微球体和蒸汽流优选以共线形或共轴形式被导入管形构件内。在本发明的一具体实施方案中则通过一共轴喷射器得以实现。

该工艺优选包括一连续工艺。

该工艺可用于一固定的炸药制造设备中，从而在制造过程中敏化炸药。这种炸药可为一种适合以散装或包装形式使用的炸药。该工艺也可在远离炸药制造现场的地方使用，例如在一存贮现场，以敏化一种仍为非敏化状态的炸药。举例来说，可在非敏化炸药从运载车辆泵送至贮槽中时对其进行敏化。作为备选方案，该工艺可在一炸药混合及运输车辆上使用，以在其泵送至例如炮孔的交付点时对炸药进行敏化。此外，该方法还可用在用于对化学气体进行敏化作用的更普通的现行方法中，但优选取代上述方法。

本发明还涉及一种基本上按上述方法制备的敏化炸药。

## 附图说明

下面将通过如下非限制性实施例及附图对本发明作进一步描述，其中：

图1为一种适于实施本发明的炸药敏化方法的设备的示意图；

图2为适于实施本发明的炸药敏化方法的另一设备的示意图；

图3为适于实施本发明的炸药敏化方法的又一设备的示意图。

## 具体实施方式

现在参见图1，图中所示的适于制备本发明的敏化炸药的装置10包括一喷射器11，限定有一入口12、一出口13以及一吸入口14。膨胀管15形式的管形构件与喷射器11的出口13相连，并与第二喷射器17的吸入口16相连。膨胀管15的长度约为1米，直径为75mm。喷射器17也限定有一

入口18和一出口19。软管20与出口19连接。软管20通常弯曲成S形，并且软管20的入口21与软管20的出口23不成一直线。软管长为1.6m，直径为100mm。

现在参见图2，所示适于实施本发明的炸药敏化方法的备选设备100包括一用于未膨胀微球的含水浆液的容器101，和一用于将未膨胀微球的浆液通过入口104泵送至孔口喷雾器103内的泵102。空气通过入口105引入孔口喷雾器103内，并且该空气作为运动流体将微球体推入一搅拌三通管106内。空气和一股蒸汽流通过入口107引入搅拌三通管中。搅拌三通管的直径为25mm。然后，蒸汽、空气与微球的合成混合物由搅拌三通管106流入一膨胀管108形式的管形构件中，膨胀管的长度为1.5m，直径如表2中所示。在蒸汽存在的情况下，微球在膨胀管108中膨胀以形成湿膨胀微球流。膨胀管108还用作串联及共轴Penberthy喷射器109的吸入口。在使用过程中，炸药通过入口110引入喷射器109中，其中，炸药用作喷射器109的运动流体。喷射器109与管子形式的管形构件111连接在一起，并且来自膨胀管108的湿膨胀微球流以及通过入口110引入的炸药被同轴引入以便沿相同的方向在管形构件111内流动，它们在其中进行充分地混合。管形构件111包括一管子（长度为1.5m，直径为76mm，具有一朝向构件111出口端113的90°短半径弯头）。软管114与管形构件111连接，用于将敏化炸药混合物输送至适当的地点，例如卡车、储罐或炮孔等等。

现在参见图3，图中示出了适于实施本发明的炸药敏化方法的备选设备200。设备200与图2中的设备100非常类似，并且相同的附图标记用于表示相应的部件。但在该实施例中，孔口喷雾器104（图2）被替换为喷射器201。喷射器201限定有一入口202，空气（作为运动流体）通过该入口引入。未膨胀微球浆液通过吸入口203被吸入喷射器201内。喷射器201与搅拌三通管106连接。在该实施例中，只有蒸汽（而不是蒸汽与空气）进入搅拌三通管106内。

### 实施例1

#### 利用图1的设备

未膨胀的可热膨胀聚合微球的浆液通过将10份商品名为Expancel 551 WU所售型号的未膨胀微球与5.7份水形式的载液（以一定的质量基础）混合制备而成。该混合物包括45%干重Expancel 551 WU和55%重量的水。Expancel 551 WU 与水的体积比为1:1.33。Expancel 551 WU为含水量约29%的湿饼。

微球浆液以3.2kg /分钟的速度被泵送至图1中设备10的喷射器11的吸入口14内。喷射器11的运动流体为温度约为115℃、标称压力为0.8巴标准压力的蒸汽流，以1.0 kg /分钟的速度流过喷射器11的入口12。蒸汽名义上为几乎不含任何液态水的干蒸汽。估计约为0.45kg /分钟的未知空气量通过吸入口14被吸入喷射器11内。

然后，未膨胀微球浆液被引入蒸汽流内，使微球发生热膨胀，从而提供流过膨胀管15的水湿膨胀微球体的合成流。水湿膨胀微球体流包括膨胀微球体、蒸汽、水滴形液态水及空气。

湿膨胀微球体流通过吸入口16被吸入喷射器17。以1000kg/分钟的速度通过入口18进入喷射器17内的油包水乳剂炸药形式的非敏化乳化炸药为喷射器17提供运动流体。由微球体所产生的敏化作用将非敏化乳化炸药转化为敏化乳化炸药。

非敏化乳化炸药包括8.5%（重量百分比）连续燃料相，该燃料相为矿物油（购自Continental Nitrogen & Resources，名为MODEF）与PIBSA型乳化剂（购自Nelson Bros.，名为NBX2000A）的合适混合物。燃料相（fuel phase）中矿物油与PIBSA型乳化剂的重量比为7:1。非连续液相包括82%（重量百分比）的硝酸铵溶液。乳化炸药在10rpm、温度为75℃时的粘度约为20000 cp。当乳化炸药被引入喷射器17时，其温度约为75℃。

在炸药用作喷射器17内的运动流体的这一方案中，膨胀管（15）出口处的压力小于大气压。由于从膨胀管（15）流出的流体含有处于平衡状态的蒸汽和水的混合物，人们认为低于大气压的压降使得混合物蒸发冷却至低于大气压条件下的水的沸点之下，即低于100℃。这为本方法提供了非常重要的安全性能，尽管这不是必要的。炸药的重量比蒸汽和

微球的热流的重量大将使得冷却基本上立即进行。可以显而易见的是，作为本领域技术人员将认识到，本方法的最终产品的温升可不费力地限制在几度。因此，比较容易将炸药内所有点处的温度控制在安全范围内。

在这种方式中，湿膨胀微球体流被引入乳化炸药中，并且它们在软管20中充分混合。来自出口23的合成混合物可容纳于任何合适的容器内或者可直接引入一炮孔内。

乳化炸药在膨胀微球体引入之前的密度为1,3g/cc，而乳化炸药在膨胀微球体引入之后的密度为1,24g/立方厘米。

### 实施例2-10

#### 利用图2和3的设备

图2和3的设备分别用于进行另外的实验。

未膨胀的可热膨胀聚合微球的浆液含有40%(重量)的微球和60%(重量)的水，其体积比约为1:1.5。使用商品名Expancel 007WU所售的微球型号【这种湿的未膨胀材料是一种过滤饼(filter cake)。它含有约30%(按重量)的水，含量随批号不同而有所变化并被印在容器上；其图用于计算得到40%干重所使用的湿重比率大小】。

乳化炸药如实施例1中所用的一样。

表1提供了实施例2-10中所用的普通试验参数。

表1: 普通试验参数

|             |                          |
|-------------|--------------------------|
| 初始乳化剂密度     | 1.30g/cc                 |
| 乳化剂供应流速     | 1000 kg/min              |
| 蒸汽供应流速(估计值) | 1 kg/min                 |
| 蒸发器的蒸汽压力    | 500,000 N/m <sup>2</sup> |
| 乳化剂温度       | 67-77℃                   |
| 浆体泵送输出率     | 0.0037kg/rev             |

当使用图2的设备时，通过孔口喷雾器103的供气速度估计为0.7kg/min，供应至混合三通管106的入口107的供气速度与之大约相同。当使用图3的设备时，供应至喷射器201的入口202的供气速度估计约为0.7kg

/ min.

表2提供了所获得的结果。

表2

| 实<br>验 | 设备<br>(参见相<br>关附图) | 浆液泵<br>(102)<br>(rpm) | 微球添加率,<br>与乳化剂相比<br>的干重(%) | 微球浆<br>液压力<br>(psi) | 膨胀管<br>(108)管<br>径(mm) | 敏化炸药<br>测量密度<br>(g/cc) |
|--------|--------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| 2      | 2                  | 660                   | 0.098%                     | ?                   | 31.75                  | 1.249                  |
| 3      | 2                  | 660                   | 0.098%                     | ?                   | 31.75                  | 1.256                  |
| 4      | 2                  | 1000                  | 0.149%                     | ?                   | 31.75                  | 1.235                  |
| 5      | 3                  | 1000                  | 0.149%                     | 13                  | 31.75                  | 1.229                  |
| 6      | 3                  | 1000                  | 0.149%                     | 14                  | 31.75                  | 1.224                  |
| 7      | 3                  | 1000                  | 0.149%                     | 35                  | 19.05                  | 1.166                  |
| 8      | 3                  | 700                   | 0.104%                     | 30                  | 19.05                  | 1.182                  |
| 9      | 3                  | 500                   | 0.075%                     | 28                  | 19.05                  | 1.217                  |
| 10     | 3                  | 1400                  | 0.209%                     | 42                  | 19.05                  | 1.120                  |

在实施例2-10的敏化乳化炸药中微球的扩散质量在所有的情况下都是完全相同的。在显微镜下看不见破裂的微球，也看不见任何结块；微球为球形而且彼此分离。

应当理解的是，通过将膨胀微球体直接引入炸药中，炸药抑制了膨胀过程并且也防止膨胀微球体结块。因此无需使用昂贵的冷却设备。同时也不必采用稀释膨胀微球体的冷却液。采用这种冷却液可能会使膨胀微球体的固体含量减少到低于在炸药中使用的容许水平。那么就需要使用将冷却液减少到容许水平的干燥设备。

根据本发明，湿的或含水膨胀微球体可直接引入炸药中，而无需例如过滤或干燥的中间过程、中间储存、膨胀微球体计量等。

还应当理解的是，敏化炸药中的含水量可通过控制膨胀微球体的水量以及引入膨胀微球体之前乳化炸药所供应的水量进行控制。由于膨胀微球体是直接引入炸药的，因此用来防止膨胀微球体过多结块所需要的

水量较少，从而使得炸药引入水量的控制和限制变得更为容易。

该工艺还具有下列优点，即低密度的膨胀微球体不必运输、储存或处理，从而避免了与此相关的困难。

应当理解的是，在不背离本发明的范围和精神的前提下，可针对具体细节作出多种改变。

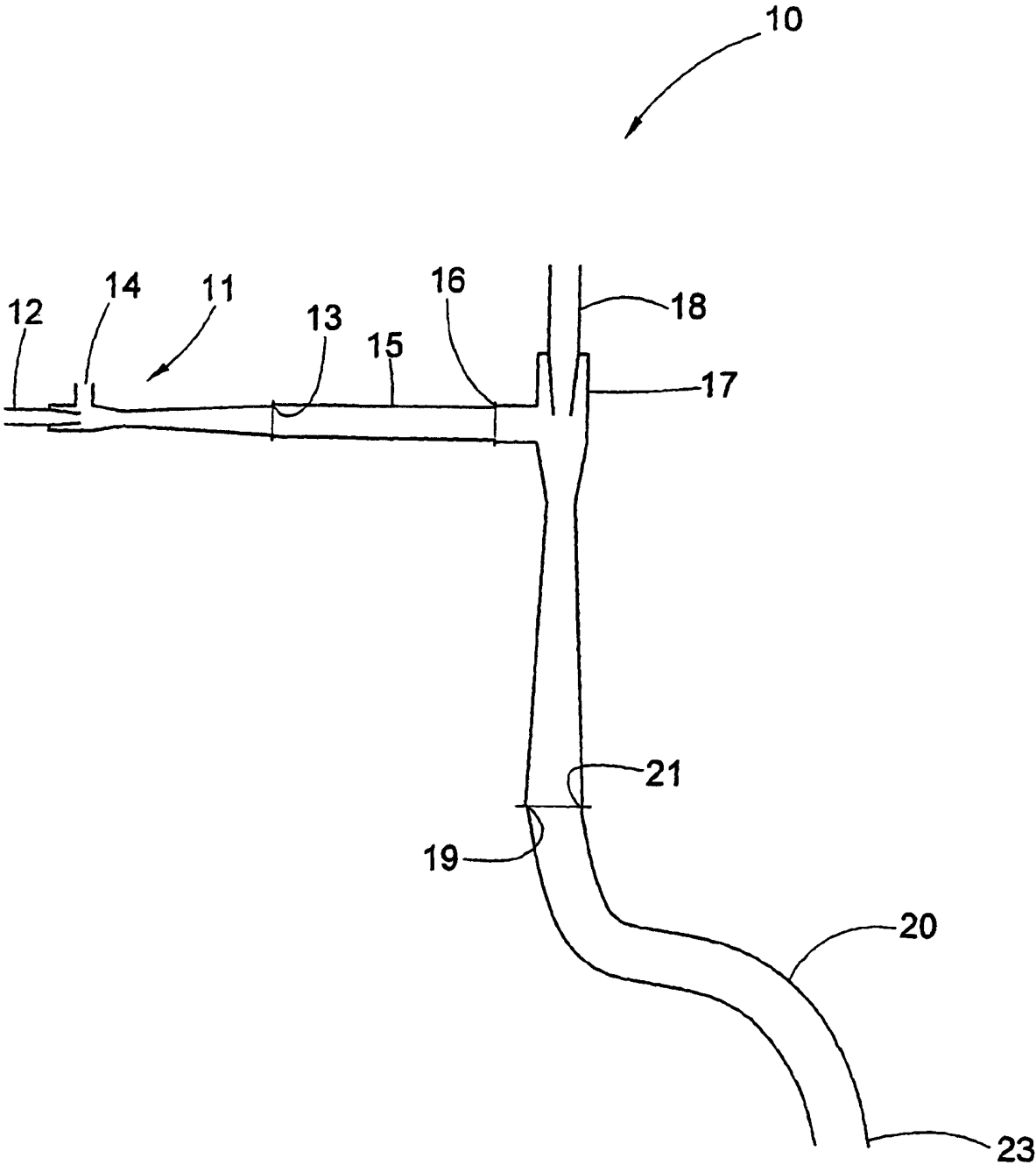


图1

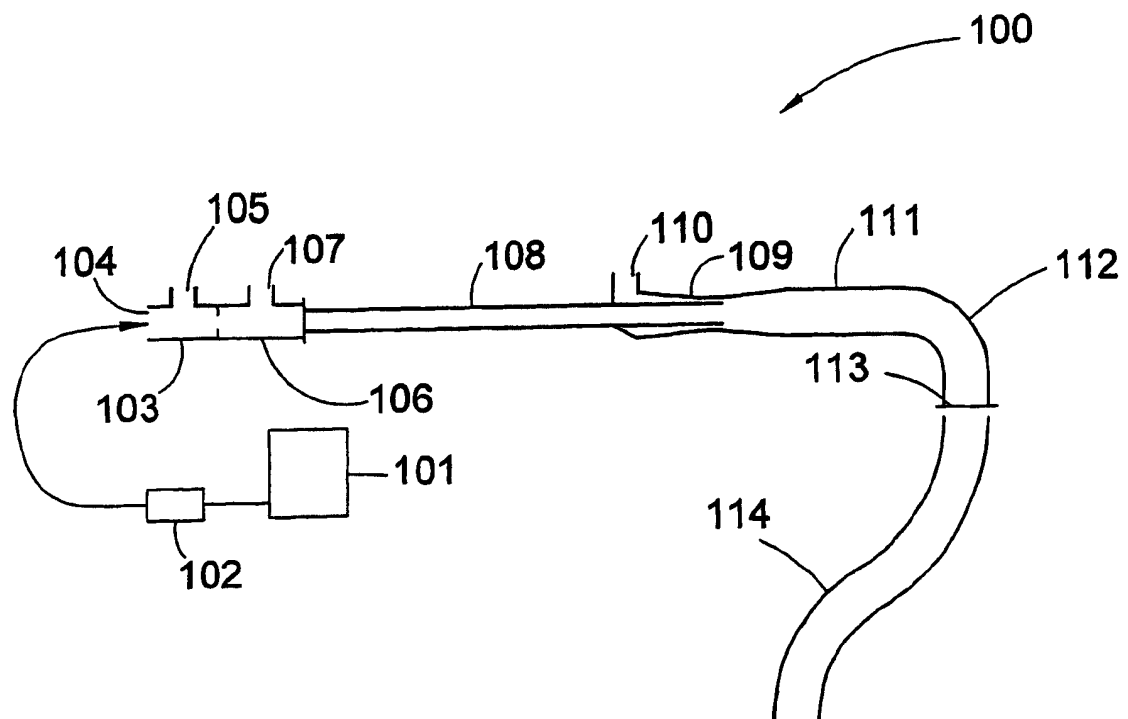


图 2

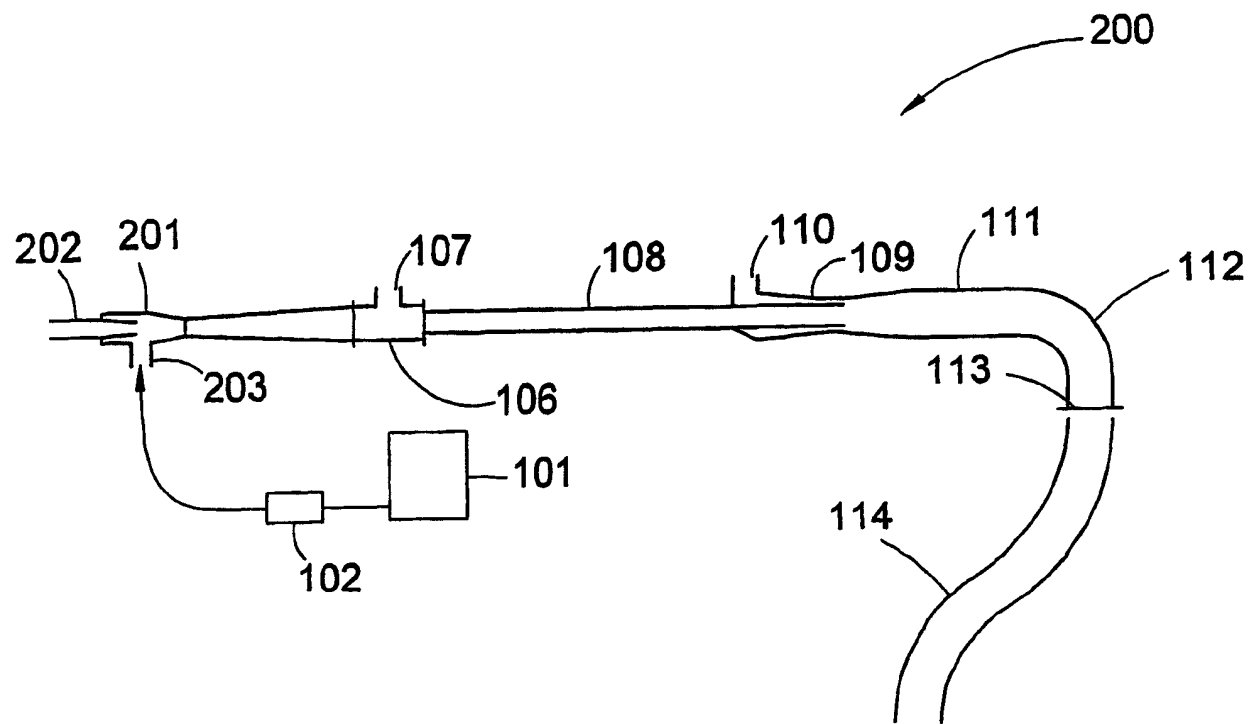


图 3