

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C06B 45/00

C06B 31/28

B01J 2/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117059.4

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1078578C

[22] 申请日 1994. 10. 14 [24] 颁证日 2002. 1. 30

[21] 申请号 94117059.4

[30] 优先权

[32] 1993. 10. 15 [33] ZA [31] 7682/93

[32] 1993. 10. 15 [33] ZA [31] 7683/93

[32] 1994. 4. 13 [33] ZA [31] 2533/94

[73] 专利权人 萨所化学工业有限公司

地址 南非约翰内斯堡

[72] 发明人 E·巴尔斯 J·博里特

W·L·斯皮特里 A·J·高森

[56] 参考文献

AU - 621994 1992. 3. 26 C06B31/30

US3447982 1969. 6. 3 C06B23/00

审查员 曾武宗

[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 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 多孔颗粒状硝酸铵

[57] 摘要

本发明涉及一种多孔颗粒状产品,特别是多孔颗粒状硝酸铵,及其制备方法,该产品包括用胶囊包起来的微球,特别是聚合物微球,所述微球是用来降低该产品密度的。本发明还提供了一种炸药组合物,尤其是硝氨燃料油炸药(ANFO)和重 ANFO,该组合物包含降低了密度的硝酸铵。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种结晶多孔颗粒状硝酸铵产品，包括掺入结晶结构中的中空聚合物微球，所述微球为以0.05-0.8%的浓度（质量/质量）存在的聚合物球。

2. 一种结晶多孔颗粒状硝酸铵产品，包括掺入结晶结构中的中空聚合物微球，所述微球为已在造粒过程中膨胀的聚合物球。

3. 根据权利要求1或2的多孔颗粒状产品，其中在颗粒状产品中的微球具有如下的物理性能：

尺寸：5-1500 微米

密度范围：0.015-0.39g/cm³

温度稳定性：在 130-170°C 的加工温度下的稳定性足以使造粒过程中的造粒得以完成

断裂强度：能经受至少 100kg/cm² 的力或在冲击形变后能恢复其形状。

4. 根据任一前述权利要求的多孔颗粒状产品，该产品包括石灰石。

5. 根据权利要求4的多孔颗粒状产品，其中石灰石的浓度为 0.1-30%（质量/质量）。

6. 根据任一前述权利要求的多孔颗粒状产品，其孔隙度已通过在产品造粒过程中将气体包入产品而得到增加。

7. 根据权利要求6的多孔颗粒状产品，其中气体通过合适的化学反应而在产品中就地生成。

8. 根据权利要求6或7的多孔颗粒状产品，其中气体包括通过合适的碳酸盐在酸性介质中分解形成的二氧化碳。

9. 根据权利要求8的多孔颗粒状产品，其中碳酸盐包括碳酸的任何合适的水溶性无机盐，如碳酸钾和/或碳酸钠，或不大可溶的盐。

10. 根据权利要求8的多孔颗粒状产品，其中碳酸盐包括存在浓度为 0.01-1.00%（质量/质量）的碳酸钾。

11. 根据任一前述权利要求的多孔颗粒状产品，其包括硅胶，所述硅胶在产品的造粒过程中干燥时与颗粒中的水一起迁移到表面而使后者硬

化，从而提高产品的机械强度。

12. 根据权利要求 11 的多孔颗粒状产品，其中硅胶的存在浓度为 0.1-10%（质量/质量）。

13. 一种降低多孔颗粒状硝酸铵产品的密度的方法，其特征在于在产品的造粒过程中将为聚合物球的中空聚合物微球加入硝酸铵溶液中并将液体产品分成小滴。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中微球在颗粒状产品中具有如下的物理性能：

尺寸：5-1500 微米

密度范围：0.015-0.39g/cm³

温度稳定性：在 130-170°C 的加工温度下的稳定性足以使造粒过程中的造粒得以完成

断裂强度：能经受至少 100kg/cm² 的力或在冲击形变后能恢复其形状。

15. 根据权利要求 13 或 14 的方法，其中微球包括在造粒过程中尺寸已膨胀至 2-150 微米的聚合物微球。

16. 根据权利要求 13-15 中任一项的方法，其中微球的存在浓度（质量/质量）为 0.05-10.0%。

17. 根据权利要求 13-16 中任一项的方法，其中微球包括浓度为 0.05-0.8%（质量/质量）的聚合物微球。

18. 根据权利要求 13-17 中任一项的方法，包括在产品的造粒过程中将气体包入产品中的步骤。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中气体通过合适的化学反应而在产品中就地生成。

20. 根据权利要求 18 或 19 的方法，其中气体包括通过合适的碳酸盐在酸性介质中分解形成的二氧化碳。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中碳酸盐包括碳酸的任何合适的水溶性无机盐，如碳酸钾和/或碳酸钠，或不大可溶的盐。

22. 根据权利要求 20 或 21 的方法，其中碳酸盐包括存在浓度为

0.01-1.00% (质量/质量) 的碳酸钾。

23. 根据权利要求 13-22 中任一项的方法, 包括在产品的造粒之前向其中加入硅胶的步骤, 所述硅胶在产品的造粒过程中干燥时与颗粒中的水一起迁移到表面而使后者硬化, 从而提高产品的机械强度。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其中硅胶通过将硅酸和/或水玻璃以足以确保合格的脆性和断裂强度的浓度, 优选 0.1-10% (质量/质量), 加到未造粒产品中而提供。

25. 根据权利要求 13-24 中任一项的方法, 其中微球在造粒过程中在液体产品分成小滴时从某一位置加入。

26. 根据权利要求 25 的方法, 其中添加位置包括下列之一:

(a) 造粒桶中心

(b) 喷嘴造粒单元 (喷射头型) 的茎部

(c) 使用平盘造粒设备时的注入处。

27. 根据权利要求 20-22 中任一项或在其从属于权利要求 20 时, 根据权利要求 23-26 中任一项的方法, 其中碳酸盐和硅胶在实际造粒之前从造粒过程中的某一位置加入, 以使从碳酸盐产生气体在固化之前在小滴中发生, 从而使气泡小而均匀, 同时气体放出不至于太快。

28. 根据权利要求 20-27 中任一项的方法, 其中常规类型的造粒喷嘴或旋转桶用于造粒操作且通过位于喷嘴内部的雾化喷嘴在其入口和出口之间导入碳酸盐。

29. 一种爆炸组合物, 包括根据权利要求 1-12 中任一项的多孔颗粒状硝酸铵。

30. 根据权利要求 29 的爆炸组合物, 包括 ANFO 或重 ANFO。

说明书

多孔颗粒状硝酸铵

本发明涉及一种多孔颗粒状产品,特别是多孔颗粒状硝酸铵。

在本说明书中,术语“多孔颗粒状”指的是一种颗粒状产品,该产品为硝酸铵时,它含有低于 0.5%,优选低于 0.2%的水(质量/质量)。

多孔颗粒状硝酸铵通常被用作采矿工业中所用的炸药组合物的组分之一。

因此,例如可以在预先加入燃料或不预先加入燃料的情况下将多孔颗粒状硝酸铵与燃料油混合而产生称为硝氨燃料油炸药(ANFO)的炸药组合物,而与一种乳剂混合产生重 ANFO。

由于投资效益的原因,和/或为了控制定量炸药的总爆炸力,常常优选低密度硝酸铵,并且已经设计出各种方法以生产这种产品。通常此类方法涉及将较低浓度的硝酸铵溶液造粒。

上述已知的方法除了实用性受限制这一事实外,它们还给现有的干燥设备带来繁重的负荷。此外,尽管产生的颗粒具有期望的较高孔隙度,因此具有较低密度,但它们的机械强度通常相对较

低,因此在实际应用中一般没用。

因此,本发明的目的是提供一种降低了密度的多孔颗粒状产品,特别是多孔颗粒状硝酸铵,及其制备方法,使用这种方法可以克服上述问题或至少可以使这些问题减至最小。本发明的另一个目的是提供一种包含上述降低了密度的颗粒状硝酸铵的炸药组合物。

根据本发明,提供了一种多孔颗粒状产品,该产品包括用胶囊包起来的微球。

申请人业已发现,这类微球的存在显著降低了该产品的密度。

另外,根据本发明,该产品包括硝酸铵和以下任一种或多种微球:聚合物球,玻璃球,金属空心球,天然多孔产品如珍珠岩,或煤胞如飘尘浮渣等。

微球在最终产品中优选具有如下物理性能:

尺寸:5—1500 微米

密度范围:0.015—0.39g/cm³

温度稳定性:在 130—170℃的加工温度下的稳定性足以使造

粒过程中的造粒得以完成

断裂强度:能经受至少 100kg/cm² 的力或在冲击形变后能恢复其形状。

当微球包含聚合物微球时,选择的微球能在硝酸铵的造粒过程中膨胀到上面指定的尺寸是理想的。

微球优选包括在颗粒状产品中的尺寸为 2.0—150 微米的聚合

物微球。

申请人业已发现,名为 *Expancel* 910 的产品在本领域非常有用,尽管本发明的范围并不限于此种化合物。

微球优选以 0.05—10.0% 的浓度(质量/质量)存在于硝酸铵中,使用聚合物微球时,更优选为 0.05—0.8% (质量/质量)。

此外,根据本发明,多孔颗粒状产品还包括石灰石。

在本发明的一种优选方案中,多孔颗粒状产品可包含 70.0—99.9% (质量/质量) 的含有上述用胶囊包起来的微球的硝酸铵和 30.0%—0.1% (质量/质量) 石灰石。

另外根据本发明,还可以通过在造粒过程中将气体包入产品中而进一步提高产品的孔隙度。

申请人业已发现,在颗粒状产品中包入气体所产生的通道能在不过分影响其机械强度的情况下提高该产品的孔隙度。

此外,根据本发明,气体通过适当的化学反应而就地产生。

另外还根据本发明,气体包括由适当的碳酸盐在酸性介质中分解而产生的二氧化碳。

碳酸盐可以包括碳酸的任何适当的水溶性无机盐,如碳酸钾和/或碳酸钠,或者也可包括不大可溶的盐。

当多孔颗粒状产品包括硝酸铵时,它总是具有一定酸性,它与所加碳酸盐反应产生需要的二氧化碳。

碳酸盐优选包括碳酸钾,其浓度为 0.01—1.00% (质量/质

量)。

申请人业已发现,加入的碳酸钾与硝酸铵中的硝酸反应生成的硝酸钾起硝酸铵的结晶习性调节剂的作用,因此赋予硝酸铵以增强的机械强度,且提高了第二晶形和第三晶形之间的晶体转变的转变温度(32°C)。

另外还根据本发明,颗粒状产品可包括用来硬化产品表面的硅胶。

另外,根据本发明,硅胶通过如下方法供给:把硅酸和/或水玻璃以足够的浓度,优选 0.1—10%(质量/质量)加到未造粒的产品中,以确保得到合格的脆性和断裂强度。

在本发明范围内还包括炸药组合物,特别是 ANFO 和/或重 ANFO,该组合物包括因有用胶囊包起来的微球的存在而使密度得以降低的颗粒状硝酸铵产品。

申请人业已发现,除了加入或不加入产生气体的碳酸盐和加入或不加入硅胶而使产生的颗粒密度降低外,这种低密度还可以在气动装载 ANFO 型炸药后得到维持,这种炸药由多孔颗粒和燃料油以 94:6 的比率形成,该比率是这种炸药常用的。

根据本发明的另一个方面,降低多孔颗粒状产品密度的方法包括在产品造粒过程中把用胶囊包起来的微球加到该产品中的步骤。

该产品优选包括硝酸铵和至少一种上述类型的微球。

另外,根据本发明的这一方面,在造粒过程中当液态产品被分成小滴时在某一位置加入微球。

使用聚合物微球时,该程序把此类球可能受高温影响的时间减至最短。

使用其他类型微球时,该程序缩短了此类球受任何可能存在的含水酸性产品影响的时间。

此类添加位置可以包括:

- (a)常规类型的造粒桶中心,
- (b)喷嘴造粒装置(喷射头型)的茎部,
- (c)使用平盘造粒设备时的注入处。

另外,根据本发明,该方法包括如下步骤:把碳酸盐和/或硅胶在造粒前从该程序中的任一便利位置加到未造粒的产品中,从碳酸盐产生气体优选在固化前在小滴中发生,以使气泡小而均匀,同时使气体放出不至于太快。

因此,例如在造粒操作中使用常规类型的造粒喷嘴或旋转桶时,可通过位于该装置内部的雾化喷嘴在其入口和出口之间的某一位置将碳酸盐导入。

现在,本发明方法的一个实施方案将通过实施例参照附图而得到描述,该图是适于实施本方法的设备的纵向截面图。

在该设备中,将常规类型的锥形(喷射头)造粒喷嘴10用于硝酸铵的造粒。喷嘴10具有一个管状入口11,通过入口11,待造粒的

硝酸铵溶液可被送两个间隔放置的横向延伸的扩散板 12 和 13 上，从扩散板通过后经过一个 100 微米的筛网 14 和喷嘴盘 15，得到硝酸铵滴 16。

喷嘴 10 还可装有一个细长的排出管 17，该排出管沿喷嘴 10 的侧面下来，并按所示长度弯曲。管 17 有从喷嘴 10 中的小孔到喷嘴 10 内部穿过的引导端，且具有入口 18 和位于喷嘴 10 内部的出口 19。尽管与一宽角喷嘴 20 相连的出口 19 如图所示位于扩散板 12 的下侧，实际上它还可位于喷嘴 10 长度上的任一位置，必要时扩散板 12 和 13 可以省略。

本方法中需要的微球和碳酸钾溶液由入口 18 导入，向下通过管 17，经出口 19 以雾化形式从喷嘴 20 流到从扩散板 12 到扩散板 13 经过的硝酸铵喷雾中。

尽管本方法中需要的硅胶可以在造粒前加到硝酸盐本体溶液中，但优选的方法是把硅胶制成溶液，并将该溶液本身或与碳酸盐溶液一起经入口 11 加到造粒喷嘴 10 中。在造粒过程中的这种后期加入阻止了硅胶的凝胶化作用及加工设备中的堵塞。

表 1 反映了本发明产品的某些特性。

表 1

添加微球的 质量百分数	颗粒密度 g/cm ³	断裂强度 ¹ Kg	脆性 (%) ²	装载后的密度 ³ g/cm ³
0 (基准)	0,760	1,1	2,4	1,05
0,11	0,676	0,88	2,1	1,01
0,22	0,610	0,66	0,80	0,96
0,25	0,603	0,61	0,64	0,88
0,31	0,545	0,54	1,0	0,92

注:

1. 破坏颗粒所需的负荷(千克)。
2. 代表颗粒对由空气蒸汽所引起的磨蚀的抵抗力,以由产生的磨蚀力所引起的颗粒破裂百分数表示。
3. 表示当把含有颗粒的炸药组合物气动装载到膛孔中时颗粒密度的增加。

常规 PPAN 和本发明制备的 PPAN 的微观结构分别示于所附的两张电子显微镜照片 No. 1 和 No. 2 中, 后一图中的用胶囊包起来的微球标为“X”。照片 No. 1 是照片 No. 2 的 2.5 倍大。

两张照片均显示了标为“Y”的自然空隙的存在, 当然, 这些空隙在气动装载产品时会消失。

本发明的产品可用于以常规方法制备典型的 94:6 的 ANFO 型炸药组合物。

表 2 反映了使用此种组合物得到爆炸结果。

表 2

产品	引爆剂强度 ¹	临界直径 ²	VOD ^{3,4,5}	直径为 210mm的 VOD ⁶
基准 PPAN	8D	22mm	3400-3600 m/sec	4300 m/sec
改性 PPAN ⁷	6D	12,7mm	3000-3900 m/sec	4100 m/sec

注:

1. 该数字与引爆 ANFO 的最小限量的引爆剂有关。所使用的引爆剂包含下列炸药(大约量):

数字	PETN 主炸药	引爆炸药混合物
6D	400mg	100mg
8D	800mg	100mg

敏感度在 26mm 局限炸药中测定,这一局限炸药是气动装载的,使用的仪器和操作条件是在南非金矿和铂矿的有限矿脉填塞和掘取中通用的。

2. 临界直径由 Meyer 在“Explosives”, 第一版 (Verlag Chemie) 中定义为爆炸仍然能发生的炸药的最小直径。临界直径用来测定气动装载的局限炸药。

3. 爆炸速度(VOD)按 No. 1 的相同出处定义为炸药爆炸的增长速率。以单位时间内的长度单位表示,即米/秒。

4. 指定的 VOD 是对 26mm 直径的局限炸药而言,该炸药是气动装载的。

5. VOD 值的范围内用各种装载密度得到,这些密度又取决于装载过程中气动装载装置的压力。

6. 把炸药注入碎砂石中的直径为 210mm 钻孔内的 VOD。

7. 改性 PPAN 是含有 0.26%(质量百分数)EXPANCEL 910 微球的硝酸铵颗粒。

从表 2 可以看到,本发明组合物的爆炸速度普遍低于基准物的爆炸速度。也就是说,在评估中使用的加料条件下,产品的临界直径比基准物小,而起爆敏感性比基准物高。

对机械处理的敏感性按照联合国关于危险货物的运输所推荐的方法测试,结果发现本发明的产品可与基准物相比。

申请人业已发现,根据本发明可提供安全、高效低耗的 ANFO 炸药,该炸药在较宽的爆孔直径和气动装载压力范围内显示出引爆敏感性提高和一致的爆炸速度。

此外,在重 ANFO 情况下,本发明产品的较低的颗粒密度提供了超过已知体系的优点。之所以如此是因为重 ANFO 体系的性能主要取决于该混合物暴露于静压力和动压力时的敏感性。

毫无疑问,在不背离所附权利要求书的精神和/或范围的条件之下可以对本发明的新型产品和方法在细节上作出许多改变。

说明书附图

