[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C06B 45/00
C06B 31/28 C06B 45/08
C06B 45/10

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98809555.6

[43]公开日 2000年10月25日

[11]公开号 CN 1271336A

[22]申请日 1998.8.21 [21]申请号 98809555.6
[30]优先权
[32]1997.8.22 [33]AU [31]PO8721
[86]国际申请 PCT/AU98/00670 1998.8.21
[87]国际公布 WO99/10299 英 1999.3.4
[85]进入国家阶段日期 2000.3.27
[71]申请人 澳瑞凯炸药技术有限公司
地址 澳大利亚维多利亚省
[72]发明人 S·E·罗杰斯
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书3页 说明书12页 附图页数1页

[54]发明名称 炸药放气剂组合物和方法

[57]摘要

一种用于放气炸药组合物的放气组合物，其中该放气组合物包含放气剂和含二价阳离子的金属盐。

ISSN1008-4274

00·03·27

权　利　要　求　书

1. 一种用于放气炸药组合物的放气组合物，其中该放气组合物包含放气剂和含二价阳离子的金属盐。

2. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中阳离子选自任何主族金属、过渡金属、镧系元素或锕系元素的二价阳离子。

3. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中二价阳离子可以选自 Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ti^{2+}、Zr^{2+}、Hf^{2+}、V^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ag^{2+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}、Al^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}。

4. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中二价金属阳离子选自 Mg^{2+}和 Ca^{2+}。

5. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中金属盐的一种或多种阴离子选自卤离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根、氯酸根、高氯酸根和它们的组合。

6. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中金属盐的一种或多种阴离子是硝酸根。

7. 一种放气组合物，其中放气剂是亚硝酸盐。

8. 一种放气组合物，其中放气剂是亚硝酸钠。

9. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中放气剂和金属盐是溶液的形式。

10. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中所述放气组合物包含占放气组合物 0.5-45 重量%的放气剂和占放气组合物 1-45 重量%的二价金属盐。

11. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中所述放气组合物包含 0.5-25 重量%的放气剂和 10-40 重量%的二价金属盐。

12. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中所述放气组合物包含 0.5-20 重量%的放气剂和 20-40 重量%的二价金属盐。

13. 如权利要求 1 所述的放气组合物，其中炸药组合物是一种油包水型乳液炸药。

14. 一种使炸药组合物放气的方法，该方法包括下述步骤：

i)制成包含放气剂和含二价阳离子的金属盐的放气组合物；和

ii)将放气组合物分散到炸药组合物中。

15. 如权利要求 14 所述的使炸药组合物放气的方法，其中阳离子选自任何主族金属、过渡金属、镧系元素或锕系元素的二价阳离子。

16. 如权利要求 14 所述的使炸药组合物放气的方法，其中二价阳离子可以

选自 Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ti^{2+}、Zr^{2+}、Hf^{2+}、V^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ag^{2+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}、Al^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}。

17. 如权利要求 14 所述的使炸药组合物放气的方法，其中二价金属阳离子选自 Mg^{2+}和 Ca^{2+}。

18. 如权利要求 14 所述的使炸药组合物放气的方法，其中金属盐的一种或多种阴离子选自卤离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根、氯酸根、高氯酸根和它们的组合。

19. 如权利要求 14 所述的使炸药组合物放气的方法，其中金属盐的一种或多种阴离子是硝酸根。

20. 一种使炸药组合物放气的方法，其中放气剂是亚硝酸盐。

21. 一种使炸药组合物放气的方法，其中放气剂是亚硝酸钠。

22. 如权利要求 14 所述的使炸药组合物放气的方法，其中放气剂和金属盐是溶液的形式。

23. 一种使炸药组合物放气的方法，其中使用静态混合器将放气组合物分散到炸药组合物中，同时泵送炸药组合物。

24. 如权利要求 23 所述的使炸药组合物放气的方法，其中炸药组合物是油包水型乳液炸药。

25. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到所述炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中放气组合物包含放气剂和含二价阳离子的金属盐。

26. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中阳离子选自任何主族金属、过渡金属、镧系元素或锕系元素的二价阳离子。

27. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中二价阳离子可以选自 Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ti^{2+}、Zr^{2+}、Hf^{2+}、V^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ag^{2+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}、Al^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}。

28. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中二价金属阳离子选自 Mg^{2+}和 Ca^{2+}。

29. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中金属盐的一种或多种阴离子选自卤离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根、氯酸根、高氯酸根和它们的组合。

30. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中金属盐的一种或多种阴离子是硝酸根。

31. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到所述炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中放气剂是亚硝酸盐。

32. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到所述炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中放气剂是亚硝酸钠。

33. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中放气剂和金属盐是溶液的形式。

34. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中所述放气组合物包含占放气组合物 0.5-45 重量%的放气剂和占放气组合物 1-45 重量%的二价金属盐。

35. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中所述放气组合物包含 0.5-25 重量%的放气剂和 10-40 重量%的二价金属盐。

36. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中所述放气组合物包含 0.5-20 重量%的放气剂和 20-40 重量%的二价金属盐。

37. 一种放气炸药组合物，它包含将放气组合物分散到如权利要求 25 所述的炸药组合物中而放气的炸药组合物，其中炸药组合物是一种油包水型乳液炸药。

00·03·27

说　　明　　书

炸药放气剂组合物和方法

本发明涉及改进的炸药化学放气性能，尤其是涉及一种用于炸药的放气组合物。本发明也涉及一种制造炸药的方法和一种炸药组合物。

民间采矿、采石和采掘业一般使用散装或包装好的炸药作为采矿、建造隧道、采掘和类似活动中炸开岩石和矿石的主要方法。

在实践中业已用化学放气剂如亚硝酸钠使炸药组合物如乳液炸药（emulsion explosives）化学放气。在某些条件下，这些放气剂要花费相当长的时间产生所需的气体和形成合适的放气炸药。在商业实践中，希望能快速产生气体，以引爆炸药。已有技术中与放气剂体系有关的一个问题是目前所能达到的放气剂最大速率对某些应用来说是不够快的。例如，在气候寒冷的情况下将散装炸药（bulk explosives）装填到体积大的爆破孔中是特别不利的，因为可能要花费几个小时使堆积炸药充满气体。为了克服这个问题业已作了多种尝试，它们是通过保持非常高的乳液温度从而保持高的放气剂速率，然而采用高的乳液温度往往会在将乳液装填到爆破孔，尤其是将乳液泵送到爆破孔中时使乳液破乳。

较好的是在将放气剂组合物(gasser composition)和堆积乳液的混合物装填到爆破孔之后即刻开始放气剂反应并快速达到完全。采矿作业通常按紧凑的时间进行，使延迟降至最小，以便最大程度地提高效率。因此最大程度地减少装填完全和引爆爆破孔之间的延迟时间在经济上是有利的。这对整个矿井隧道必须加以撤离的地下爆破和在进行爆破时大片地区的许多活动必须加以停止来说是特别重要的。在每天设置的一个时间进行上述多个地上和地下矿井爆破并且若在设定的时间还没有准备好爆破孔和炸药的话，则须等上 24 小时才有下一次引爆爆破孔的机会。

现在我们业已发现通过使用一种或多种含二价阳离子的金属盐可以改进炸药组合物的放气性能，包括范围大得多的放气速率和较高的最大放气速率。因此，本发明提供一种用于放气炸药组合物的放气组合物，其中该放气组合物包含放气剂和含二价阳离子的金属盐。

本发明还提供一种使炸药组合物放气的方法，该方法包括下述步骤：

i)制成包含放气剂和含二价阳离子的金属盐的放气组合物；和

ii)将放气组合物分散到炸药组合物中。

另外本发明还提供一种通过将放气组合物分散到所述炸药组合物中而放气的含炸药组合物的放气炸药组合物，其中放气组合物包含放气剂和含二价阳离子的金属盐。

金属盐可为任何含二价金属阳离子的常规盐，它包括简单盐、复盐、配合物和任何其它常规含义的盐。

二价阳离子可为任何主族金属、过渡金属、镧系元素或锕系元素的二价阳离子。二价阳离子较好从第 II、III、IV 或 V 的主族金属或过渡金属或它们的混合物形成。二价阳离子更好是选自 Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ti^{2+}、Zr^{2+}、Hf^{2+}、V^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ag^{2+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}、Al^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}和它们的混合物。最好的二价金属阳离子是 Mg^{2+}和 Ca^{2+}。

金属盐的一个或多个阴离子可以是任何合适的一价、二价或三价阴离子。金属盐可以包含一个以上的一价阴离子。金属盐可以是复盐。金属盐的阴离子较好可以选自卤离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根、氯酸根、高氯酸根和它们的组合。金属盐的阴离子更好是硝酸根。

放气组合物可以是任何便利的形式，它较好是溶液的形式。该溶液可以分散在炸药中，或者它可先以油包水型乳液、水包油型乳液、泡沫型乳液、微乳液或它们组合体的形式放入，以便于放气组合物分散在炸药组合物中。一般来说，放气组合物包含溶解在溶剂或溶剂混合物中的化学放气剂和二价金属盐。溶剂可为任何溶解化学放气剂和二价金属盐的合适液体，如水。放气剂组合物较好可从放气剂和金属盐的分开溶液制得，将该两种溶液混合后立刻将它们分散到炸药中。

放气剂是一种适于就地化学产生气泡的试剂，它包括过氧化物如过氧化氢、亚硝酸盐如亚硝酸钠和亚硝酸钾、亚硝胺如 N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、重氮离子/盐、碱金属氢硼化物如氢硼化钠和碱如碳酸盐包括碳酸钠。

亚硝酸盐、更好是亚硝酸钠宜用于本发明。亚硝酸盐在酸性 pH 值条件下反应，产生氮气泡。

可以在放气组合物中使用加速剂如硫氰酸盐、碘化物、氨基磺酸或其盐或硫脲，以加速放气反应。

一般来说，本发明的放气组合物可以包含占放气组合物 0.5-45 重量%的放气剂和占放气组合物 1-45 重量%的二价金属盐。放气组合物较好地包含 0.5-25 重量%的放气剂和 10-40 重量%的二价金属盐。放气剂组合物更好地包含 0.5-20 重量%的放气剂和 20-40 重量%的二价金属盐。任选的加速剂如硫氰酸盐可以存

在于放气组合物中，其量占放气组合物的 0.05-20 重量%，较好占 0.5-10 重量%。

炸药组合物较好经下述过程进行放气：将放气剂、含二价阳离子的金属盐和任何任选的添加剂溶解在溶剂中制成放气组合物，将该放气剂组合物均匀地分散在整个炸药组合物中。随后放气组合物发生反应，从而在炸药组合物中产生气泡。

放气组合物可以分散在炸药组合物中，其量占整个组合物的 0.5-10 重量%，更好占 0.5-5 重量%。

本发明的放气组合物可以在包括油包水型乳液、水包油型乳液（或淤浆）在内的各种炸药组合物中使用。油包水型乳液例如包括乳液是油包水型乳液、燃料包熔体型乳液（melt-in-fuel emulsion）和油包熔体型乳液（melt-in-oil emulsion）的组合物。现在将对本发明有关的油包水型的乳液炸药作描述。然而，本领域的技术熟练者将容易明白，可将改性的放气组合物用于其它形式的炸药组合物，以适应放气剂组合物和炸药组合物之间的化学作用。

分散在乳液中的放气剂组合物产生气体的速率会受各种因素的影响，所述因素包括乳液温度、环境温度、地面温度、放气剂组合物中各组分的浓度、炸药组合物的组成等。

油包水型乳液炸药组合物先前披露于 Bluhm 的美国专利 3,447,978 中，它包含(a)含无机释氧盐水溶液的单个液滴的不连续水相；(b)使液滴分散遍布于其中的连续的与水不溶混的有机相；和(c)乳化剂，它能在整个连续有机相中形成氧化剂盐溶液的乳液。当这些类型的乳液仅在不连续相中包含非常少量的水或外来水时，它们更恰当地被称为燃料包熔体型乳液炸药。

适用作炸药乳液的乳液较好是油包水型或油包熔体型乳液或燃料包熔体型乳液。用于本发明乳液水相中的合适的释氧盐包括碱金属和碱土金属硝酸盐、氯酸盐和高氯酸盐、硝酸铵、氯酸铵、高氯酸铵和它们的混合物。较好的释氧盐包括硝酸铵、硝酸钠和硝酸钙。更好的释氧盐包括硝酸铵或硝酸铵和硝酸钠或硝酸钙的混合物。

一般来说，本发明组合物的释氧盐组分占整个乳液组合物的 45-95 重量%，较好占 60-90 重量%。在释氧盐包含硝酸铵和硝酸钠或硝酸钙的混合物的组合物中，对这种混合物来说较好的组成范围是，对每 100 份硝酸铵而言，有 5-100 份硝酸钠或硝酸钙。

本发明组合物中水的用量一般占乳液组合物总量的 0（对燃料包熔体型乳液而言）至 30 重量%。该用量较好为 4-25 重量%，更好为 6-25 重量%。

本发明乳液组合物的连续的水不溶混有机相包含乳液组合物的连续“油”相，它是燃料。合适的有机燃料包括脂族、脂环族和芳族化合物和它们的混合物，这些物质在配制温度下是液体状态。合适的有机燃料可以选自燃料油、柴油、馏出液、炉油、煤油、石脑油、植物油，蜡如微晶蜡、石蜡和疏松石蜡、石蜡油、苯、甲苯、二甲苯、沥青材料；聚合油如低分子量的烯烃聚合物、动物油、鱼油和其它矿物油、烃油或脂肪油和它们的混合物。较好的有机燃料是通常称为石油馏出液（如汽油、煤油、燃料油和石蜡油）的液态烃。

乳液的有机燃料或连续相一般占组合物总量的 2-15 重量%，较好占 3-10 重量%。

在乳液炸药中，乳化剂用于降低水相和油相之间的界面张力。乳化剂分子位于水性液滴和连续烃相之间的界面上。乳化剂分子被取向，使其亲水头基在水性液滴中，而亲油尾部在连续烃相中。乳化剂使乳液稳定，防止水性液滴聚结和发生相分离。乳化剂也能防止氧化剂盐在水性液滴中结晶，所述结晶会使乳液破乳并降低乳液炸药组合物的引爆灵敏度。

本发明乳液组合物的乳化剂可以包含选自已有技术中已知的用于制备乳液炸药组合物的多种乳化剂的乳化剂。用于本发明乳液组合物的特别好的乳化剂是一种众所周知的乳化剂，它基于聚[链烷(烯)基]琥珀酐和烷基胺的反应产物，它包括链烷醇胺的聚异亚丁基琥珀酐(PiBSA)衍生物。特别好的乳化剂包括聚[链烷(烯)基]琥珀酐与胺如 1,2-乙二胺、二亚乙基三胺和乙醇胺的缩合产物。用于本发明乳液组合物的另一种较好的乳化剂是 PiBSA 为基和一油酸钠为基的乳化剂的混合物。用于本发明乳液的其它合适的乳化剂包括醇烷氧基化物、苯酚烷氧基化物、聚(氧化烯基)二醇、聚脂肪酸(氧化烯基)酯、胺烷氧基化物、山梨醇和甘油的脂肪酸酯、脂肪酸盐、脱水山梨醇酯、聚(氧化烯基)脱水山梨醇酯、脂肪胺烷氧基化物、聚(氧化烯基)二醇酯、脂肪酸胺、脂肪酸酰胺烷氧基化物、脂肪胺、季胺、烷基噁唑啉、链烯基噁唑啉、咪唑啉、磺酸烷基酯、磺酸烷芳基酯、磺基琥珀酸烷基酯、磺酸烷芳基酯、磺基琥珀酸烷基酯、磷酸烷基酯、磷酸链烯基酯、磷酸酯、卵磷脂、聚(氧化烯基)二醇和聚(12-羟基硬脂酸)的共聚物，以及它们的混合物。

一般来说，乳液中的乳化剂占乳液重量的高达 5 重量%。可以使用较高比例的乳化剂，将其用作组合物的补充燃料，但为达到所需效果通常并不需要加入多于 5 重量%的乳化剂。可以使用较少量的乳化剂形成稳定的乳液，出于经济上的

原因，较好是保持乳化剂的用量为形成乳液所需的最低量。乳化剂的较好用量是占油包水型乳液的 0.1-3.0 重量%。

除了水不溶混有机燃料相外，若需要的话在乳液中可以加入其它任选的燃料物质，下面称其为辅助燃料。这种辅助燃料的例子包括细小分散的固体和水溶混有机液体，它们可用于部分替代水用作释氧盐的溶剂或扩充释氧盐的水性溶剂。辅助燃料固体的例子包括细小分散的物质如硫、铝、脲和碳质材料如天然沥青、粉碎的焦炭或木炭、炭黑，树脂酸如枞酸，糖如葡萄糖或右旋糖和植物产品如淀粉、坚果粉、谷物粉和木浆。水溶混有机液体的例子包括醇如甲醇，二醇如乙二醇，酰胺如甲酰胺和脲以及胺如甲胺。

一般来说，本发明组合物任选的辅助燃料组分占组合物总量的 0-30 重量%。

乳液本身通常是不可引爆的，为形成炸药乳液必须与敏化剂如自动炸药（如三硝基甲苯或硝化甘油）混合或与孔隙剂（void agents）的不连续相混合。使用这种炸药的敏化业已被使用非炸药敏化剂的敏化方法所代替。例如，在乳液中引入用作传导引爆热点的小孔隙可以用来敏化乳液，从而获得可引爆的炸药。

也可以在乳液中加入其它物质或物质的混合物，这些物质是释氧盐或它们本身是适用作炸药的材料。例如，乳液可与粒状或颗粒状硝酸铵或硝酸铵/燃料油混合物混合，生成所谓的重 ANFO（或 HANFO）。

然而，对相关领域的那些技术熟练者来说将显而易见的是，在上述描述范围内的某些二价阳离子盐可能对乳液的放气剂速率产生所需的效果，但它们用于放气剂溶液或乳液炸药配方可能不太好。例如，在含硝酸根离子的乳液炸药配方中加入 $FeSO_4$ 可能会产生大量的有害烟雾。硝酸铜在乳液炸药配方中也可能是不合适的添加剂，因为可能形成包括接触敏感性炸药如四胺硝酸铜在内的不希望的副产物。某些盐如硝酸铁和硝酸铝若加到乳液炸药配方中的量降低放气剂溶液的 pH 值达不希望的程度时，它们也是不合适的。

放气乳液的最终密度取决于放气剂组合物中各组分的浓度，但该最终密度一般为 0.2-1.5 g/cc。最终密度较好为 0.5-1.3 g/cc，或者更好为 0.6-1.2 g/cc。

油包水型乳液组合物可用多种不同的方法制备。一种较好的制备方法包括：在高于盐溶液的插入点（fudge point）的温度下，较好在 20-110℃的温度下将所述释氧盐溶解在水中，获得盐的水溶液；以快速混合的方式将盐的水溶液、水不溶混有机相和乳化剂混合，形成油包水型乳液；混合直到乳液均匀为止。

除非上下文另有要求外，在通篇本说明书和下面权利要求书中的措辞“包含”

和其变化如“包括”和“含有”将被理解成意味着包括所述整体或步骤或者整体或步骤的组群，但也不排除任何其它的整体或步骤或者整体或步骤的组群。

现在用下述实施例说明本发明，但本发明决不局限于这些实施例。

实施例 1

在本实施例中，在本发明的放气剂组合物中使用多种不同的二价盐，将其加到各份油包水型乳液中。然后测量每份乳液的放气速率。

制备油包水型乳液

制备下述组合物的油包水型乳液用于本实施例；

氧化剂溶液－91 w/w%，它包含：

硝酸铵（78.9 w/w%）

水（20.7 w/w%）

缓冲液（0.4 w/w%）

燃料相－9 w/w%，它包含烃油/乳化剂混合物。

乳化剂体系包含脱水山梨醇一油酸酯衍生物（SMO）和通过链烷醇胺与聚(异亚丁基)琥珀酐（PiBSA）反应制得的未缩合酰胺的混合物。在升高的温度下（98℃）将硝酸铵溶解在水中，而后调节氧化剂溶液的 pH 值使其为 4.2，制得乳液。然后熔化微晶蜡，将其与烃油/乳化剂体系混合物混合，制得燃料相。接着在 98℃时在快速搅拌下将氧化剂相以缓流的方式加到燃料相中，获得均匀的油包水型乳液。

然后将乳液分成质量相等的多份。

制备放气剂组合物

将亚硝酸钠和二价金属盐溶解在水中制备一系列的放气剂组合物。所有的放气剂组合物包含 5 重量%的亚硝酸钠和 35 重量%的二价盐（除了氯化钙为 32.5 重量%，硫酸镁为 33.6 重量%）。将亚硝酸钠（5 重量%）溶解在水中制备参照放气剂组合物。

将放气剂组合物加到乳液中

将油包水型乳液分成多份。在 30℃时将各放气剂组合物混合到分开的乳液份

中，测量放气速率，并计算 30℃时的相对速率常数。相对速率常数是所测得的速率常数除以参照样品的速率常数而得。含有不同二价金属盐的放气剂组合物的相对反应速率常数列于表 1 中。

表 1

放气剂中的金属盐	相对速率常数，k
参照（不含二价金属盐）	1.0
硝酸钠（$NaNO_3$）	0.9
硝酸镁（$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）	4.4
硝酸钙（$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）	4.1
硝酸锶（$Sr(NO_3)_2$）	1.8
硝酸锰(II)（$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）	6.4
硝酸锌（$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）	3.4
氯化钙（$CaCl_2 \cdot 6H_2O$）	2.7
硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 4H_2O$）	1.6

表 1 的结果表明与含一价金属盐或不含金属盐的放气剂组合物相比，包含二价金属盐的放气剂组合物大大地提高了放气剂速率。在放气剂组合物中存在二价金属盐似乎能将放气剂速率提高达 6 倍。特别值得注意的是包含一价金属盐（硝酸钠）和亚硝酸钠的放气剂组合物的放气速率比仅包含亚硝酸钠的放气剂组合物的低。因而看来似乎是一价金属盐的存在可能降低了反应速率。

再者，对于这些盐而言，催化效果沿周期表一个纵列往下而减小，例如每摩尔硝酸镁的效果好于硝酸钙，而硝酸钙的效果又好于硝酸锶。横跨周期表的一个行，硝酸镁和硝酸锌对放气剂速率的效果好于硝酸钙。这些结果趋于暗示放气速率的提高似乎大致上与盐的分子量或阳离子的大小成反比。

实施例 2

在本实施例中，将本发明的放气剂组合物加到包含 PiBSA 为基的乳化剂体系的油包水型乳液中，并将其与实施例 1（其中将放气剂组合物加到包含混合 PiBSA/SMO 为基的乳化剂体系的乳液中）所得的结果相比较。

制备油包水型乳液

按实施例 1 所述的方法制备油包水型乳液，所不同的是仅使用 PiBSA 作为乳化剂来代替 PiBSA/SMO 乳化剂体系。这种配方的乳液适用于制造炸药乳液。

制备放气剂组合物

制备两种放气剂组合物。第一种放气剂组合物包含溶于水中的 35 重量%的硝酸钙和 5 重量%的亚硝酸钠。第二种即参照放气剂组合物，包含溶于水中的 5 重量%的亚硝酸钠。

将放气剂组合物加到乳液中

将油包水型乳液分成两份。在 30℃时将两种放气剂组合物中的每一种混合到分开的乳液份中，测量放气剂速率，并计算 30℃时的相对速率常数。相对速率常数是所测得的速率常数除以参照样品测得的速率常数而得。两种放气剂组合物的反应速率常数列于表 2 中。

表 2

放气剂中的金属盐	相对速率常数，k
参照（不含二价金属盐）	1
硝酸钙（$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）	2.5

在放气剂组合物中存在二价金属盐（硝酸钙）时，将放气剂速率提高到使用参照放气组合物的放气剂速率的 2.5 倍。值得注意的是包含 PiBSA 为基的乳化剂的乳液的放气速率比包含 PiBSA/SMO 混合乳化剂体系的同等乳液的放气速率（表 1）小。

实施例 3

在本实施例中，比较本发明包含二价金属盐和/或加速剂的放气剂组合物的反应速率。

制备油包水型乳液

按实施例 1 所述方法制备油包水型乳液。

将放气剂组合物加到乳液中

制备一系列放气剂组合物，将其加到分开的油包水型乳液份中。在 30℃时将两种放气剂组合物中的每一种混合到分开的乳液份中，测量反应速率，并计算 30℃时的速率常数。相对速率常数是所测得的速率常数除以参照样品的速率常数而得。两种放气剂组合物的相对反应速率常数列于表 3 中。

表 3

放气剂的组成	相对速率常数，k
参照-5 重量%的 $NaNO_2$，没有 NaSCN，没有二价金属盐	1.0
5 重量%的 $NaNO_2$ 10 重量%的 NaSCN	1.2
5 重量%的 $NaNO_2$ 35 重量%的 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	4.1
5 重量%的 $NaNO_2$ 10 重量%的 NaSCN 35 重量%的 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	10.0

注意的是对于四种样品中的每一种，放气乳液的最终密度为 1.0 ± 0.1 g/cc。

表 3 的结果表明在硝酸钠放气剂组合物溶液中仅加入硫氰酸盐只能很少提高反应速率。单独的硫氰酸盐是一种比较差的放气剂催化剂。然而，当将硫氰酸盐加到含二价金属盐的放气剂组合物中时，反应速率有了明显提高；反应速率提高到使用参照样品的放气剂速率的大约 10 倍，并且比仅使用二价金属盐的快 2.5 倍。

实施例 4

在 5℃时使用乳液和放气剂组合物，重复在 30℃时进行的实施例 3 所述的试验。包含二价金属盐和硫氰酸盐的放气剂组合物的放气速率仍然是使用参照样品的反应速率的 10 倍，并且比使用仅包含二价金属盐的放气剂组合物的反应速率快 2.5 倍。

实施例 5

对于实施例 3 所述的试验也测量放气时间，结果列于表 4 中。放气时间是在 30℃时的乳液中放气剂反应达到完全时的时间长短。

表 4：

放气剂的组成	放气时间
参照-5 重量%的 $NaNO_2$，没有 NaSCN，没有二价金属盐	60 分钟
5 重量%的 $NaNO_2$ 10 重量%的 NaSCN	52 分钟
5 重量%的 $NaNO_2$ 35 重量%的 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	17 分钟
5 重量%的 $NaNO_2$ 10 重量%的 NaSCN 35 重量%的 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	8 分钟

表 4 的结果表明使用本发明的放气组合物可以达到非常快的放气剂时间。

实施例 6

使用 5 重量%的 $NaNO_2$ 和不同浓度范围的二价阳离子盐制备放气剂组合物。将放气剂组合物加到按实施例 1 制得的分开的乳液份中，测量放气剂速率。测得的反应速率表明放气剂速率的提高程度大约与亚硝酸盐浓度的平方成比例。在不希望受理论束缚的情况下认为二价阳离子两次参与了放气反应机理的速率限制步骤。

实施例 7

在本实施例中，将包含不同量的二价阳离子盐的本发明放气剂组合物加到包含 PiBSA/SMO 为基的乳化剂体系的油包水型乳液中，测量放气乳液的最终密度。

制备油包水型乳液

按实施例 1 所述方法制备油包水型乳液。

制备放气剂组合物

制备下述组成的放气剂组合物：

表 5：

放气剂的组成	乳液密度，g/cc
参照-5 重量%的 $NaNO_2$，没有 NaSCN，没有二价金属盐	0.98
5 重量%的 $NaNO_2$ 10 重量%的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.97
5 重量%的 $NaNO_2$ 15 重量%的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.98
5 重量%的 $NaNO_2$ 25 重量%的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.98
5 重量%的 $NaNO_2$ 30 重量%的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.97

结果表明二价阳离子的加入量对乳液最终密度的影响可以忽略不计。

实施例 8

重复实施例 7 所述的试验，唯一的不同是所有的放气剂组合物还包含 10 重量%的 NaSCN。测量放气乳液的密度都在 0.97-0.98 g/cc 的范围内。

另外，在包含亚硝酸钠和硫氰酸钠的放气剂溶液中二价阳离子盐的量的不同并不影响放气乳液的最终密度。

实施例 9

在 26℃时将实施例 1 的乳液样品与 2.9 重量%下述配制的放气剂组合物混合。

放气剂组分	参照	放气剂组合物 T1	放气剂组合物 T2
$NaNO_2$（重量%）	15	15	15
NaSCN（重量%）	15	15	15
$Ca(NO_3)_2$（重量%）	0	5	10
水（重量%）	70	65	60

放气剂组合物 T1 和 T2 包含二价阳离子 Ca^{2+}，而参照放气剂不含二价阳离子。

以 70 千克/分钟的装载速率将三种与乳液混合的放气剂组合物样品用泵抽到三个分开的体积相同的容器中。

对各放气乳液样品来说的密度随时间变化的关系标绘于图 1 中。图 1 说明了与参照样品相比，用放气剂组合物 T1 和 T2 放气的乳液样品的放气剂速率较快，最终密度也较低。放气剂组合物 T2（它所含的二价阳离子 Ca^{2+}的量是放气剂组合物 T1 的 2 倍）也具有较快的放气剂速率。

尽管业已对本发明的较好实例作了说明，但应明白的是对它们的各种改进对本领域的技术熟练者来说在阅读了说明书后将是显而易见的。因此，应明白的是在此披露的本发明要求覆盖这些落在所附权利要求书范围内的改进。

说 明 书 附 图

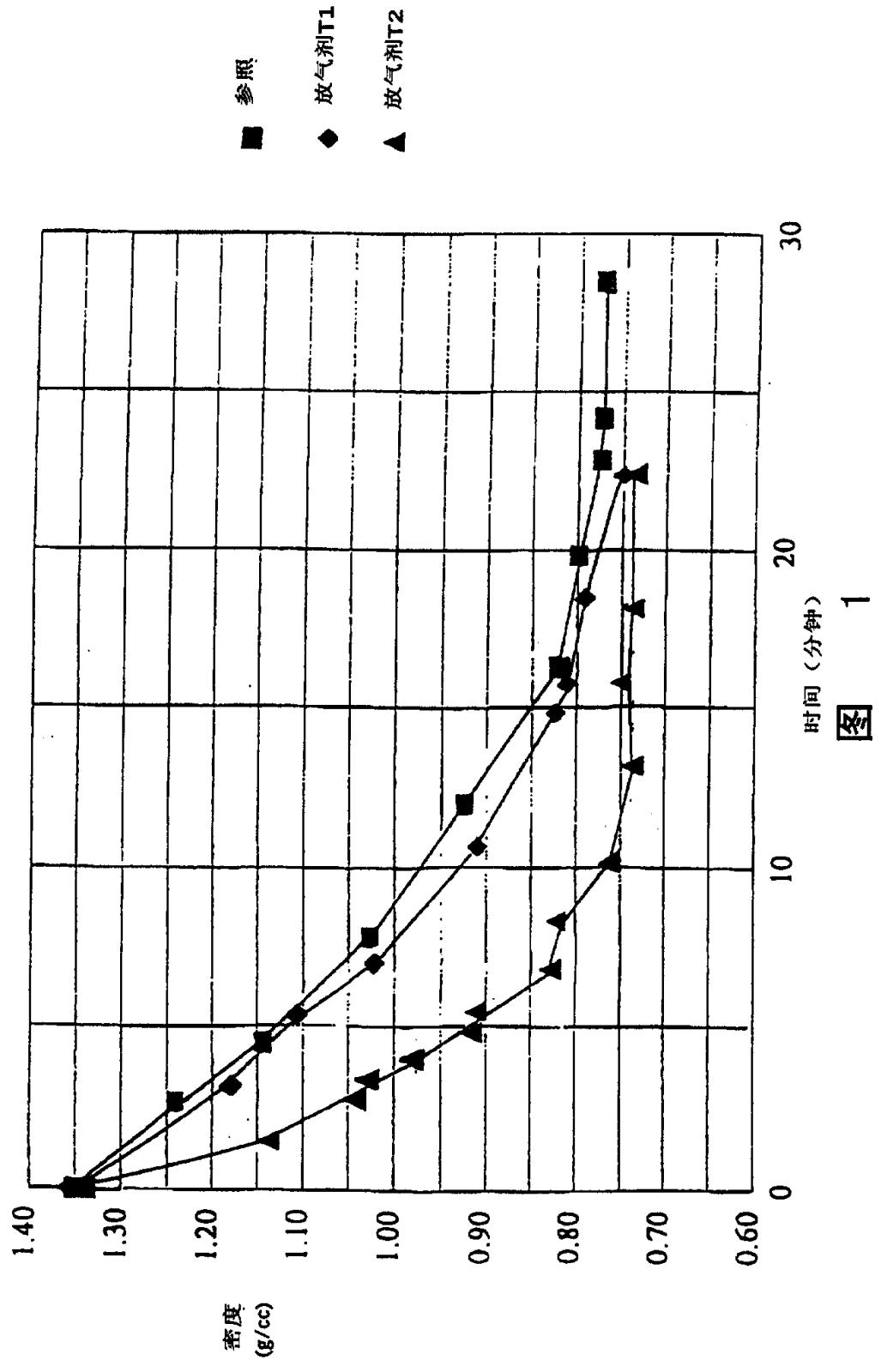

参照
放气剂T1
放气剂T2
密度 (g/cc)
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0
10
20
30
时间（分钟）

图 1