

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C01C 1/18
C06B 23/00
C06B 31/28



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00815831.2

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1197773C

[22] 申请日 2000.11.7 [21] 申请号 00815831.2
[30] 优先权
[32] 1999.11.17 [33] ZA [31] 99/7161
[86] 国际申请 PCT/ZA2000/000209 2000.11.7
[87] 国际公布 WO2001/036330 英 2001.5.25
[85] 进入国家阶段日期 2002.5.17
[71] 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 J·布里德特
H·A·S·史蒂芬斯
W·L·斯比特芮 E·保尔斯
审查员 刘瑞华

[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 李华英

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 用发泡剂降低密度的方法
[57] 摘要

本发明涉及一种降低硝酸铵产品中的密度的方法。该方法包括下列步骤：提供一种能够通过化学反应产气的水不溶性固体化合物形式的发泡剂并提供一种硝酸铵产品。在通过所述硝酸铵产品中的发泡剂产气的条件下将所述水不溶性发泡剂导入硝酸铵产品。使该硝酸铵产品颗粒化成具有降低密度的颗粒状硝酸铵产品。本发明还涉及一种通过该方法生产的粒状硝酸铵产品并涉及水不溶性固体化合物形式的发泡剂在降低粒状硝酸铵产品密度中的用途。

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

1. 一种降低硝酸铵产品中的密度的方法，该方法包括下列步骤：
 - 提供一种能够通过适当的酸发生化学反应而产气的水不溶性固体碳酸盐化合物形式的发泡剂，并且该发泡剂的平均粒径小于 $40\mu\text{m}$ 。
 - 提供一种酸性的 pH 值为 2-5 的硝酸铵产品；
 - 在通过所述硝酸铵产品中的发泡剂产气的条件下将所述水不溶性固体发泡剂导入硝酸铵产品；和
 - 使该硝酸铵产品颗粒化成具有降低密度的粒状硝酸铵产品。
2. 权利要求 1 所述方法，其中通过控制下列条件中的至少一种来控制硝酸铵产品中的产气条件以便调节产气速率和产生气体的泡沫大小：加入的发泡剂的类型；加入的发泡剂的用量；加入的发泡剂的粒径；发泡剂和硝酸铵产品的反应混合物的 pH；所述硝酸铵产品的 pH；所述硝酸铵产品中含有的酸的类型；所述硝酸铵产品中含有的酸的浓度；产气反应发生时的温度；和硝酸铵产品的浓度。
3. 权利要求 1 所述方法，其中所述碳酸盐化合物包括碱土金属碳酸盐。
4. 权利要求 3 所述方法，其中所述碳酸盐化合物包括碳酸钙。
5. 权利要求 1 所述方法，其中所述碳酸盐化合物是能够通过合适的酸反应而产生二氧化碳的化合物。
6. 权利要求 1 所述方法，其中所述水不溶性发泡剂的粒径的平均直径低于 $2\mu\text{m}$ 。

7. 权利要求 6 所述方法, 其中所述水不溶性发泡剂的粒径的平均直径低于 $0.5\mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 1 所述方法, 其中所述水不溶性发泡剂是具有 $0.33\mu\text{m}$ 平均直径的粒径的碳酸钙。

9. 权利要求 8 所述方法, 其中所述碳酸钙是沉淀碳酸钙。

10. 权利要求 9 所述方法, 其中以含水混悬液的形式提供碳酸钙。

11. 权利要求 9 所述方法, 其中加入到所述硝酸铵产品中的碳酸钙的浓度为 $0.001\% - 2\%$ 碳酸钙质量/硝酸铵产品质量。

12. 权利要求 1 所述方法, 其中所述硝酸铵产品包括硝酸铵的熔化物。

13. 权利要求 1 所述方法, 其中所述硝酸铵产品包括硝酸铵的水溶液。

14. 权利要求 1 所述方法, 其中还将空心微球体导入所述硝酸铵产品。

15. 权利要求 1 所述方法, 其中通过造粒使所述硝酸铵产品颗粒化。

16. 权利要求 1 所述方法, 其中通过成粒使所述硝酸铵产品颗粒化。

用发泡剂降低密度的方法

技术领域

本发明涉及一种降低诸如颗粒状或粒状硝酸铵这样的颗粒化硝酸铵产品的密度的方法并涉及通过该方法制成的产品。

背景技术

颗粒状硝酸铵形式的粒状硝酸铵且特别是多孔的颗粒状硝酸铵 (PPAN) 广泛用于例如制造炸药组合物。通常通过将硝酸铵水溶液造粒且此后干燥该颗粒来制成 PPAN。在干燥工艺中, 颗粒中的水蒸发, 从而在颗粒中产生多孔性以便降低密度并在制造炸药的过程中吸附燃料。干燥颗粒的工艺成本昂贵且使用的干燥设备也需要大量资金。

美国专利 US 5, 540, 793 将包敷的微球体导入颗粒状产品以便控制密度并使可燃的颗粒更为敏感。该专利还教导了如此形成的多孔颗粒状产品可以包括相当大量的石灰石, 为 30.0% - 0.1% 质量/终产品质量。美国专利 US 5, 540, 793 和本发明的某些发明人是相同的, 且对本发明的发明人而言已知在美国专利 US 5, 540, 793 中所述石灰石具有 200 μ m - 500 μ m 这样相当大的粒径且将其用于使产品钝化。

在以这种方式加入石灰石时, 在形成颗粒的过程中没有气体产生, 这主要是由于较大的石灰石粒径, 还由于诸如硝酸铵的酸度和添加石灰石的时间选择这样的因素所导致的。

美国专利 US 5, 540, 793 中还教导了可以进一步通过在造粒工艺中使产品中包含气体而提高包括包敷微球体的多孔颗粒状产品的多孔性。据教导可以通过合适的化学反应使这种气体在产品的原位形成。这种气体可以包括通过使酸性介质中合适的碳酸盐分解而形成的二氧化碳。该专利进一步教导了所述碳酸盐可以包括任意合适的水溶性碳酸的无机盐, 例如碳酸钾和/或碳酸钠; 或另一方面, 所述碳酸盐可以包括溶解

度较小的盐。

然而，发现当气体以这种方式在原位产生时，难以控制气体释放的速率和泡沫的大小。当产气过多时，因硝酸铵在颗粒表面上固化导致逐步形成的外皮会过于脆弱，而产生的气体会破坏这种外皮，从而使颗粒破裂过度。当气体产生过少或过慢时，不会形成所需的低密度和增加的多孔性。

认为一般的趋势是 PPAN 中的孔越小(低至约 $30\mu\text{m}$)，则爆炸速度、爆炸压力且由此含这类 PPAN 的炸药组合物的爆炸威力越高。

本发明的公开内容

目前已经令人意外地发现：当使用水不溶性化合物(能够在化学反应中产气)且条件适合时，例如可以通过确保所述化合物的粒径低于一定的大小使粒状硝酸铵形成过程中的气体受控释放以便获得密度降低和孔大小合适的产品。

在本说明书中，术语“水不溶性化合物”用以指在室温下在水中的溶解低于 $1\text{g}/100\text{g}$ 的化合物。

本发明提供了一种降低硝酸铵产品中的密度的方法，该方法包括下列步骤：

- 提供一种能够通过化学反应产气的水不溶性固体化合物形式的发泡剂；

- 提供一种硝酸铵产品；

- 在通过所述硝酸铵产品中的发泡剂产气的条件下将所述水不溶性固体发泡剂导入硝酸铵产品；和

- 使该硝酸铵产品颗粒化成具有降低密度的粒状硝酸铵产品。

粒状硝酸铵的颗粒密度和堆积密度因在该粒状产品中形成封闭的空隙(也称作封闭孔)而得到降低。某些孔或空隙可以向粒状产品的外部开放；这类开孔还降低了密度并具有增加粒状产品的多孔性的附加优点。(粒状硝酸铵的多孔性对在制造 ANFO 中吸附燃料油而言是重要的。)

发现当使用水不溶性固体发泡剂时，在形成粒状产品过程中非常易

于控制产气速率和量并确保形成具有合适大小的气泡以便形成合适大小的孔。合适大小的孔优选是直径小于 $150\mu\text{m}$ 、优选小于 $70\mu\text{m}$ 、优选约 $30\mu\text{m}$ 的孔。

可以理解的是诸如下列这样的因素均在产气速率、产生的气泡的大小和气体产生时的时间选择方面起一定作用：加入的发泡剂的类型；加入的发泡剂的用量；加入的发泡剂的粒径；发泡剂和硝酸铵产品的反应混合物的 pH；所述硝酸铵产品的 pH；所提供的与发泡剂反应的酸的类型和浓度（其中所述发泡剂属于与酸反应而产生气体的类型）；硝酸铵中含有的碱的类型和浓度；产气反应发生时的温度；添加发泡剂的时间选择；硝酸铵的浓度。在应用中，这些因素可以得到控制以便在使产品成粒过程中产生气体，使气体以适当的速率产生并使气体具有合适的泡沫大小以便形成合适大小的孔。因此，可以控制影响气体产生速率、产生的气泡大小和产气时的时间选择的因素以便获得所需的作用。

发泡剂可以包括水不溶性碳酸盐化合物，优选碳酸盐。优选发泡剂包括金属碳酸盐、优选碱土金属碳酸盐。优选它包括至少一种选自碳酸钙和碳酸镁组成的组的化合物。最优选它包括碳酸钙。

发泡剂可以包括能够通过合适的酸反应而产气、优选二氧化碳 (CO_2) 的化合物。碳酸钙就是这样一种发泡剂。优选所述酸是存在于硝酸铵产品中的酸。

水不溶性发泡剂粒径的平均直径优选低于 $100\mu\text{m}$ 。更优选它低于 $40\mu\text{m}$ 、优选低于 $2\mu\text{m}$ 、优选低于 $1\mu\text{m}$ 且优选低于 $0.5\mu\text{m}$ 。在一个优选的实施方案中，粒径的平均直径约为 $0.33\mu\text{m}$ 。在本发明的一个优选的实施方案中，所述发泡剂包括优选具有粒径的平均直径约为 $0.33\mu\text{m}$ 的沉淀碳酸钙。已经发现特别可以通过提供具有如上所设定的粒径的发泡剂来控制气体原位形成的条件。上述低于 $40\mu\text{m}$ 的粒径的平均直径尤其（但不限于）适合于碳酸钙。

优选以含水混悬液的形式提供发泡剂。优选该混悬液包括 1%–70% 发泡剂质量/混悬液总质量、优选约 30% 发泡剂质量/混悬液总质量，尤其是就碳酸钙而言更是如此。

在发泡剂包括具有约 $0.33\mu\text{m}$ 平均直径的粒径的沉淀碳酸钙的本发明优选实施方案中, 以 $0.001\% - 2\%$ 碳酸钙质量/硝酸铵产品质量的浓度向硝酸铵产品中加入碳酸钙。优选以 $0.01\% - 0.06\%$ 碳酸钙质量/硝酸铵质量的浓度且优选以约 0.03% 碳酸钙质量/硝酸铵质量的浓度加入碳酸钙。

颗粒化的硝酸铵产品可以包括硝酸铵的熔化物。

另一方面, 颗粒化的硝酸铵产品可以包括硝酸铵的水溶液。这种硝酸铵的水溶液可以包括 90% 以上、优选 96% 以上的硝酸铵质量/硝酸铵水溶液的总质量。为了防止硝酸铵溶液在这样高浓度下固化和有利于颗粒化, 需要使该溶液的温度升高。例如, 就 97% 的硝酸铵质量/硝酸铵水溶液质量而言, 要求温度约为 158°C 以防止固化和有利于颗粒化。就 99% 的硝酸铵质量/硝酸铵水溶液质量而言, 要求温度约为 170°C 以防止固化和有利于颗粒化。

优选所述硝酸铵产品是酸性的, 优选它具有 $2 - 5$ 、优选约为 4 的 pH 值。这是一种特别的情况, 其中发泡剂属于通过与合适的酸反应而产气的类型。然而, 预计在其它实施方案中, 所述溶液可以是碱性的。例如, 认为诸如 CaCO_3 这样的发泡剂会从硝酸铵、尤其是从具有高碱度的硝酸铵中释放出 NH_3 。另一方面, 通过向硝酸铵中添加诸如氧化钙这样的发泡剂可以产生氨。

可以在使硝酸铵产品成粒前将发泡剂导入硝酸铵产品。另一方面, 可以在使硝酸铵产品成粒的过程中导入发泡剂。

可以通过造粒使硝酸铵产品颗粒化。另一方面, 例如可以通过使用盘式造粒机使硝酸铵产品成粒。

认为可以将发泡剂用于更浓的溶液中, 其中几乎没有可蒸发的水且随后形成多孔性。

还可以将空心微球体(也称作微球)与发泡剂结合使用。可以将该空心微球体用于提高燃料颗粒的爆炸功效、敏感性和爆炸速度。可以使用任意类型的空心微球体, 但优选使用不含可以在高温下分解成酸的组成的空心微球体。一种这类组成是在高温下分解成盐酸的聚偏氯乙烯

(PVDC)。就发泡剂属于在与酸反应时产气的类型的情况下，颗粒化产品中酸的用量的增加会增加产气速率。此外，硝酸铵中存在的酸的用量的增加导致硝酸铵的分解温度降低。在低 pH 下，硝酸铵的分解温度被降低至这样一种程度，即它变得不稳定、可以产生爆燃或爆炸。

可利用的某些 Expancel 等级的(由瑞典的 Akzo Nobel 提供)不含氯的低密度空心微球体是优选用于本发明的空心微球体。

本发明还涉及能够通过化学反应产气的水不溶性固体化合物形式的发泡剂在制备可形成具有降低密度的粒化硝酸铵产品的粒状硝酸铵产品中的用途，其中所述发泡剂的粒径的平均直径低于 100 μm 直径。

本发明还涉及具有基本上按照如上文所述方法制备的密度降低的粒状硝酸铵产品。这种粒状硝酸铵可以包括诸如 PPAN (多孔的颗粒状硝酸铵)或多孔的粒状硝酸铵这样的多孔产品。

本发明还涉及包括基本上如上文所述粒状硝酸铵的爆炸用组合物。这种爆炸用组合物可以包括 ANFO 或重 ANFO。

现在通过下面的非限制性实施例来进一步描述本发明。

实施例 1

在常规的造粒工厂中进行 3 小时的试验，其中通过将发泡剂导入将进行造的粒硝酸铵(AN)而由 AN 溶液生产 PPAN。

所述造粒工厂是一个常规的工厂，因此不在本说明书中具体描述。所用的某些更具体的设备描述在美国专利 US 5,540,793 中。其它设备包括用于成粒的造粒喷嘴。

将具有约 0.33 μm 平均直径粒径的沉淀碳酸钙(CaCO_3)形式的发泡剂制成包括 30% CaCO_3 质量/含水混悬液质量的含水混悬液。已经发现如果在 AN 溶液中使用大颗粒的 CaCO_3 ，那么必须将 AN 溶液的 pH 降低以便提供足够的产气速率。如果 AN 的 pH 过度降低而使得它几乎不稳定，那么 AN 的分解就会增加。

将要粒化的 AN 包括 AN 水溶液，这种 AN 水溶液包括 97%AN 质量/AN 溶液质量。该溶液在 158 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下形成。在增加放气速率的测试试验

中，AN溶液的pH从通常的pH为5.8降低至pH为3.8。通过在浓缩步骤后减少添加的氨来调整AN溶液的pH。

添加碳酸钙混悬液以使AN溶液含有约0.03%碳酸钙质量/总AN溶液质量。添加碳酸钙以使它在AN溶液中保留约2秒的期限，此后使硝酸铵形成可制成颗粒的小滴。

表1表示对生产的PPAN与在相似条件但不添加CaCO₃的情况下生产的PPAN进行比较的试验结果。

在表1中，将CaCO₃的百分比表示为CaCO₃质量/PPAN溶液百分质量。由表观和实际颗粒密度计算封闭孔或空隙的体积。使用水银孔率测定计来测定孔体积，这种测定计将孔体积测定为汞压力和由此的孔大小的函数。通过在将50克颗粒谨慎加入100ml测量量筒中的50ml柴油时测量体积的改变来测定表观颗粒密度。将塞子置于测量量筒上并振摇且轻拍该量筒以使柴油透入大部分开孔。然后根据表观颗粒密度和实际颗粒密度计算有效封闭的孔。公式为：封闭孔 = (1/表观颗粒密度) - 1/1.724 (室温下硝酸铵的实际颗粒密度为1.724g/cc)。将油的吸收能力表示为%油质量/颗粒质量。

通过添加6%柴油质量/ANFO质量的用量的柴油来制成燃料颗粒。

表 1

试验结果		
	含 CaCO ₃ 的 PPAN	不含 CaCO ₃ 的一般 PPAN
钙(作为 CaCO ₃) %	0.03	0
疏松堆积密度(kg/)	0.67	0.74
表观颗粒密度(g/ml)	1.41	1.50
封闭孔(ml/g)	0.13	0.08
孔体积(20 - 70 μm; ml/g)	0.057	0.013
油的吸收能力(%)	10	10
燃料颗粒的敏感性(6% m/m 柴油/ANFO. 以 mm 计的铅压缩)	49	1

从表1中可以看出在原位因CaCO₃与AN溶液中的硝酸反应而形成的

CO₂放出导致：

- a) 封闭孔的体积显著增加且由此疏松堆积密度降低；和
- b) 正如铅压缩试验表明的燃料颗粒更具敏感性。敏感性增加可能是因小(20-70 μ m)封闭孔的体积增加所导致的。这些孔必须封闭或开孔小至不能吸附柴油。

实施例 2

利用盘式造粒机，通过将发泡剂导入 AN 而制成具有降低密度的 AN 颗粒。

将要颗粒化的 AN 包括 99.5% 的 AN 和 0.5% 的水。这种 AN 在约 170℃ 下是熔化物的形式且该 AN 的 pH 为 3.8。

发泡剂还是具有约 0.33 μ m 平均直径粒径的沉淀 CaCO₃ 的形式。

利用盘式造粒机和晶种物质(合适大小的粒状硝酸铵形式)将 AN 熔化物制成颗粒。在试验 1 中，将晶种物质导入所述盘式造粒机并用可制成颗粒的 AN 熔化物喷雾。在试验 2 中，将晶种物质与 CaCO₃ 混合。将该混合物导入盘式造粒机并用所述 AN 熔化物喷雾。形成的粒状 AN 含有约 0.1% (质量/质量) 的 CaCO₃。在试验 3 中，将 CaCO₃ 制成含有 20%CaCO₃ 质量/含水混悬液质量的含水混悬液。将 CaCO₃ 注入 AN 熔化物，然后将该混合物喷在盘式造粒机中的晶种物质上以便形成颗粒。喷在晶种物质上的 AN 熔化物含有约 0.1% CaCO₃ 质量/总 AN 熔化物质量。添加 CaCO₃ 以使它在 AN 熔化物中保留约 2 秒的期限，此后将其喷在晶种物质上。

表 2 表示通过不同试验形成的颗粒状 AN 的结果。将百分比表示为质量/质量。

表 2

试验结果			
	试验 1	试验 2	试验 3
水分 %	0.17	0.16	0.20
油吸收能力 %	7	8	10
疏松堆积密度 (kg/l)	0.66	0.62	0.62

从表 2 中可以明显看出发泡剂的应用产生了具有油吸收能力增加和堆积密度降低的产品。

通过应用诸如沉淀 CaCO_3 这样的发泡剂,可以将更浓的 AN 溶液用于制备炸药等级的硝酸铵而并非用于一般造粒工艺。这使得通过应用盘式造粒机、圆筒掺和机、转鼓式造粒机或其它成粒方法生产具有多孔的 AN 或密度降低的 AN 成为可能。

可以理解的是能够进行许多具体的改变而由此不会脱离本发明的范围和实质。