

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.05.001

二硝酰胺铵(ADN)球形化技术研究进展*

潘永飞 汪营磊 陈 斌 闫峥峰 高福磊 姬月萍
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 对二硝酰胺铵(ADN)的球形化技术进行了比较详细的综述。从乳液球形化、喷雾球形化、喷射研磨球形化、超声波球形化、微反应球形化技术及膜乳化结晶新技术等几方面介绍了 ADN 球形化技术的研究现状,对比了各种技术的优缺点,提出了超声波球形化技术、微反应球形化技术和膜乳化结晶技术是 ADN 球形化制备技术发展的趋势,并指出了我国 ADN 球形化技术的发展方向。

[关键词] 二硝酰胺铵(ADN);球形化;乳液球形化;推进剂

[分类号] TQ562

Research Status of Spheroidization of Ammonium Dinitramide (ADN)

PAN Yongfei, WANG Yinglei, CHEN Bin, YAN Zhengfeng, GAO Fulei, JI Yueping
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Ammonium dinitramide (ADN) spherical technology were reviewed in detail. The research status of ADN spheroidization technology was introduced from aspects of emulsion spheroidization, spray spheroidization, spray grinding sphericity, ultrasonic spheroidization, micro reaction spheroidization and new technology of membrane emulsification and crystallization. Advantages and disadvantages of various technologies were compared. Spheroidization of micro-spheres, micro-spheres and membrane-emulsified spherulites are the development trend of ADN spheroidization technology. And the development direction of ADN spheroidization technology in China was also proposed.

[KEYWORDS] ammonium dinitramide(ADN); spheroidization; emulsion spheroidization; propellant

引言

二硝酰胺铵(ADN)是一种性能优异的含能材料,也是三代含能材料典型代表之一,具有能量密度高、成气量大、燃气清洁、氧含量和氮含量高等优点^[1-4],它既是一种高能氧化剂,又是一种猛炸药,在推进剂、高能炸药以及水中兵器装药中均有良好的应用前景。

然而,在获得可靠推进剂配方以前,ADN 有很多技术需要解决,这些问题包括它的吸湿性高、潜在的力学性能差、与异氰酸酯固化剂的化学不相容性、燃烧不稳定特性以及对冲击有较大的敏感性^[3-5]等。但使 ADN 工艺复杂化的最关键问题是不规则的形态^[6]。新制备的 ADN 通常是板状或针状晶体(图1),这种晶体形状使 ADN 的长径比很高,机械

感度大(如冲击感度为1级),易团聚、易吸湿,在复合推进剂生产中不适合直接与聚合物体系混合;因此必须对 ADN 进行球形化改性。

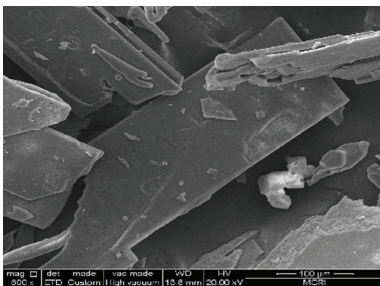


图1 新制备 ADN 的 SEM 图
Fig. 1 SEM image of newly prepared ADN

研究表明^[7],复合推进剂的性能通常是由固体填料的形状和尺寸分布决定,ADN晶体形状对固体推进剂的固体填装起主要作用,由于球形颗粒具有

* 收稿日期:2018-04-16
作者简介:潘永飞(1986-),男,助理研究员,从事含能材料合成研究。E-mail: lovepyf@163.com
通信作者:汪营磊(1983-),男,副研究员,从事含能功能材料合成及性能研究。E-mail: wangyl204@163.com

较高的堆积密度、可自由流动性能及更好的比表面积等,这些优势可以改善并拓宽 ADN 在固体推进剂和炸药中的应用。为此国内外在 ADN 球形化方面做了大量研究工作。本文中,主要介绍了国内外在这方面的研究现状,为我国开展 ADN 球形化技术研究提供参考。

1 ADN 球形化技术的研究现状

国外的 ADN 球形化研究起步较早,俄、美、德等国已基本解决了球形 ADN 的生产工艺问题,并达到了 kg 级制备水平,他们的方法大部分已申请专利保护^[3-5]。国内在 ADN 球形化方面也进行了大量研究,取得了较大进展。目前,文献报道的 ADN 球形化技术主要有乳液球形化技术、喷雾球形化技术、喷射研磨球形化技术、超声波球形化技术、微反应球形化技术和膜乳化结晶新技术等,笔者将在下文中给予较为详细的叙述。

1.1 乳液球形化技术

直接合成的 ADN 通常是不规则的颗粒或结块状晶体,不符合使用要求,可采用乳液重结晶法进行球形化制备,以改善其物理性能、燃烧性能和化学纯度^[1]。Teipel 等^[8]提出乳液球形化制备 ADN 的步骤分 3 步:第一,先用极性溶剂溶解 ADN;第二,将 ADN 溶液在石蜡油或硅油中乳化;第三,将乳液冷却到 ADN 熔点以下。这样,分散在石蜡油或硅油中的 ADN 液滴结晶成球形颗粒。这种方法的特点是可以制备均一形状(特别是球形)的氧化剂颗粒,其粒径可由几个 μm 变化到几个 mm。

瑞典 FOI 公司从 20 世纪 90 年代就开展了 ADN 乳液球形化的研究工作^[9]。将粗品 ADN 添加到非极性溶剂的混合物中,搅拌乳化,提高温度到 ADN 的熔点以上,然后将乳液冷却至 ADN 液滴,结晶成球形颗粒,经过过滤和有机溶剂洗涤,再烘干即可。通过该方法制备的球形化 ADN 颗粒的粒径在 25 ~ 250 μm 的范围内,每次产量能达到 20 ~ 30 g。

德国 ICT 公司通过 ADN 熔融后乳化结晶工艺也得到了 ADN 球形化颗粒^[10]。将纯 ADN 在室温下悬浮于非极性液体中,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下加热乳化,冷却结晶成球形固体颗粒。采用该技术获得了形态尺寸良好的 ADN,其颗粒可重现的平均粒径为 100 μm 。

美国某公司采用了另一种工艺生产 ADN 球形化颗粒,将加有稳定剂的粉末状 ADN 在容器中加热熔化,熔化的 ADN 依靠重力作用,滴入 20 $^{\circ}\text{C}$ 左右的

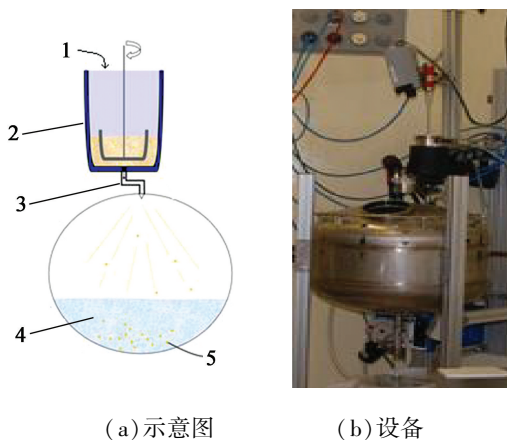
冷却介质中,分散结晶成球形颗粒,然后进行分离、干燥等操作^[11]。用这种工艺制造的球形化 ADN 可以满足推进剂对一般氧化剂粒度的要求,且可较大规模地生产球形 ADN,目前该方法可以实现连续化生产,且造粒规模可达到 kg 级。

在国内,王伯周、刘波等^[12-13]使用乳液球形化技术制备了平均粒径 D_{50} 为 177 μm 且表面光滑的 ADN 球形颗粒,使 ADN 的吸湿性得到了改善。马跃等^[14-15]用乳液球形化法制备了粒度分布比较均匀的球形 ADN。经过对照研究发现,ADN 球形化后吸湿性和感度都得到了明显的改善。黄洪勇等^[16]开展溶液球形化研究,制得了粒径范围 200 ~ 800 μm 的 ADN 颗粒,并通过沉降塔法改进制得了 60 ~ 200 μm 的 ADN 球形颗粒。

通过对比研究,采用乳液球形化方法存在缺点,如 ADN 晶体上有油性残留物和清洗颗粒时会产生大量废溶剂,而且在将工艺扩大到工业规模时,需要非常大的反应器来进行熔化和冷却。这些问题将限制该方法的扩大使用。

1.2 喷雾球形化技术

喷雾球形化是通过创造两相共存的环境,利用界面能趋向最小、最稳定的规律,从而实现球形化的方法。将熔融的粗 ADN 从造粒塔顶以一定的物理方式喷落入塔底,液滴下降过程中,冷却凝固成球形颗粒^[17]。工艺示意图见图 2。



(a) 示意图 (b) 设备
1 - 粗品 ADN; 2 - 融化反应器; 3 - 喷嘴;
4 - 液体介质; 5 - ADN 颗粒。

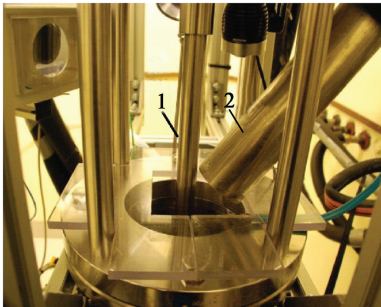
图 2 ADN 喷雾球形化工艺示意图及工艺设备

Fig. 2 ADN spray prilling process diagram and process setup

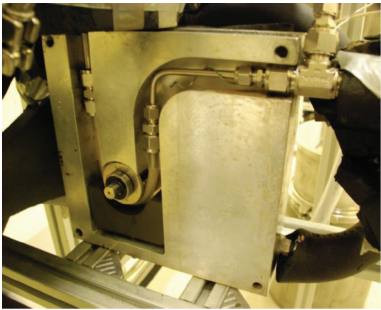
美国一家公司采用喷雾球形化技术,根据复合固体推进剂配方不同的需求,生产出不同粒度的球形 ADN,产品的成球率高且均匀性好^[18]。该公司

所采用的方法是把经过选择的粗品 ADN,制备为预期尺寸的固体颗粒,并在容器中有效分散后将其熔融,再把熔融的 ADN 从不锈钢反应容器的顶部喷洒下来,使其在气相中冷却、结晶成球形颗粒。球形 ADN 从容器底部排出,产品不用进行分离操作。

此外,瑞典科研人员对这种技术也进行了大量研究^[19-22]。研究者把 250 g 粗 ADN 加入到 200 mL 的不锈钢反应器中,反应器通过循环的乙二醇和水的混合物进行加热,并利用一个气动搅拌器进行搅拌,以减少融化时间。当所有 ADN 融化后,打开反应器的底部气动阀。由于重力的作用,液体 ADN 进入喷嘴内;然后利用加压氮气将 ADN 液体通过喷嘴喷射出来。ADN 液滴随后被冷却固化成球形颗粒,然后将其收集在一个充满非极性液体介质的罐中,利用收集罐下面的不锈钢筛,从大量的液体中分离出球形颗粒,经真空干燥处理即可。这种喷雾球形化工艺每天最多能够产生 4 kg 的 ADN 球形化颗粒。由此产生的产品是可以自由流动的粉末。使用不同的喷嘴和氮气压力,可以实现对颗粒尺寸的控制。可能产生的平均颗粒粒径为 50 ~ 250 μm。反应器顶部的视图见图 3。



(a) 熔融反应器



(b) 蠕动泵

1 - 搅拌器;2 - 加料管。

图 3 扩大工艺的 ADN 喷雾造粒设备

Fig.3 ADN spray prilling process setup used in enlarged process

2015 年,Liljedahl 等^[23]对该方法进行了优化改进,将粗品 ADN 添加到位于熔化反应器上面的容器

中,通过远程控制传送线,将粗品 ADN 慢慢传送到开启搅拌的 5 L 不锈钢反应器内,通过一个钢管和硅管,将熔化的 ADN 添加到位于反应器下方改进的蠕动泵内,经蠕动泵送入喷嘴,然后熔融的 ADN 从盛装的容器内喷入正庚烷中。液滴通过喷嘴与非极性液体接触时,就会形成颗粒晶体。喷射完毕后,位于喷射容器下面的一个阀门会被打开,使用真空泵和一个 10 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)过滤器将正庚烷滤除掉。然后把被过滤的正庚烷收集在另一容器里,再循环进入喷雾容器里以备下一批使用。除去大部分正庚烷后,颗粒从过滤器中取出并转移到另一个房间。残余的正庚烷使用流化床干燥器从 ADN 颗粒中除去。然后颗粒经过筛选后加入硅石粉作为抗结块剂。

该工艺每批能够球形化 2.5 kg 的 ADN,放大后的工艺具有更大的生产能力和更稳定的流量,而且得到的颗粒尺寸分布也更窄,也容易通过改变某些参数(如喷嘴尺寸、ADN 的流量、氮气压力等)来调整颗粒尺寸。整个工艺安全可靠,所有具有可能危险的工艺步骤都是利用西门子 SIMATIC S7-1200 系统实现远程控制的,唯一需手动操作的是将粗 ADN 添加到输送容器中,将 ADN 颗粒从过滤器转移到干燥室并添加防结块剂。

虽然喷雾球形化方法具有操作简便、安全可控、制备规模大等优点,但该方法在喷嘴里使用加压氮气,将 ADN 颗粒从喷嘴喷射出来时会产生大量的空隙,使得制备的 ADN 球形颗粒只能达到百分之九十多的堆积密度,影响 ADN 在推进剂中的使用性能。

1.3 喷射研磨球形化技术

喷射研磨球形化技术是使用喷射研磨设备将粗品 ADN 制备成球形化颗粒,在仪器内部,精确对准的喷嘴排成一个漩涡,材料沿着设计好的圆形切线轨道被送入这个漩涡并被加速^[24]。高速旋转的粗品 ADN 由于颗粒间的摩擦碰撞,生成越来越小的粉末。受离心力驱使,大颗粒转到周边,细颗粒移向中心,然后通过涡流溢流管出去。如图 4 所描述的过程。研磨后的颗粒被收集在喷射研磨设备出口连接的两个排气袋内。喷射研磨设备是由干燥压缩空气驱动,喷射研磨过程不需要电驱动,可以避免因意外放电产生的危险。

使用喷射研磨方法可在较短时间内将固体颗粒研磨到很小的尺寸,如 1 kg 的 ADN 粗品在几分钟内被研磨,且很容易获得粒径为 15 ~ 30 μm 的颗粒^[23]。使用不同的进料和研磨压力可以调节颗粒大小。不管是颗粒还是粗品 ADN 都可以研磨,由于

颗粒必须是可自由流动的,以便被送入到研磨机内,所以在加工前需要向粗品 ADN 中添加防结块剂。经过储存试验表明,通过喷射研磨方法制得的球形化 ADN 产品在储存两年后仍具有自由流动性。因此,喷射研磨法可以视作一种有效的低成本的 ADN 球形化方法。

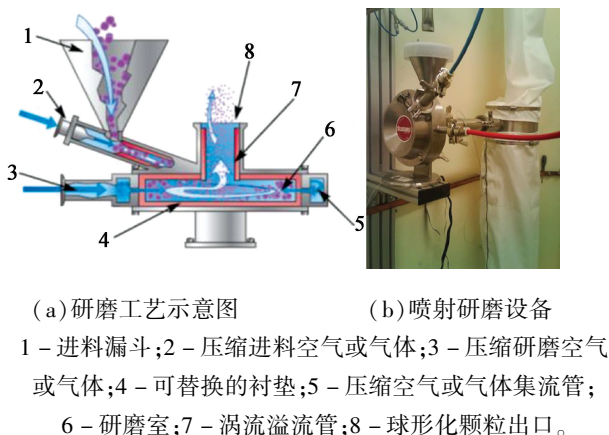


图 4 ADN 研磨球形化工艺示意图及工艺设备

Fig. 4 ADN grinding prilling process diagram and process setup

1.4 超声波球形化技术

前面提到喷雾法球形化有一个缺点是:和粗品 ADN 比较,ADN 颗粒只能达到百分之九十多的密度。然而在实际应用过程中,实现全密度过程对复合推进剂获得最大化固体装填量是非常重要的。此外,颗粒中没有空隙,还可以减少冲击和摩擦感度。为了解决这一问题,Liljedahl 等^[23]提出了超声波球形化方法,该方法在球形化过程中选择使用超声波喷嘴代替喷雾器喷嘴,超声波喷嘴由可以产生超声波的部件和可以使液体雾化的振动喷嘴组成,喷嘴的照片如图 5 所示。超声波喷嘴可以产生 120 kHz 的超声波,将设计的这种特殊喷嘴安装在球形化设备上,可以产生尺寸接近 200 μm 的颗粒(图 5),且可以选择其他尺寸的喷嘴,以制备不同尺寸的 ADN 球形化颗粒。

Langlet 等^[25]用另一种超声波球形化工艺制备出了高均匀性的 ADN 球形颗粒。在非极性介质中熔化和分散 ADN,得到 ADN 液滴,然后冷却介质,使 ADN 液滴凝固成颗粒,从介质中分离出来。使用超声波使熔化的 ADN 在介质中高度分散,可产生粒径小于 40 μm 的非常小的颗粒。在熔化前,先给非极性介质中加入少量表面活性剂,可使 ADN 颗粒具有光滑的表面。这种方法的优点是可生产出粒径更小、更均匀的 ADN 球形颗粒,而且在生产复合推进

剂时可直接与聚合物体系混合,无需洗涤,同样也可生产合适的多粒度级配的 ADN 颗粒混合物,用于致密的 ADN 推进剂和炸药的生产。

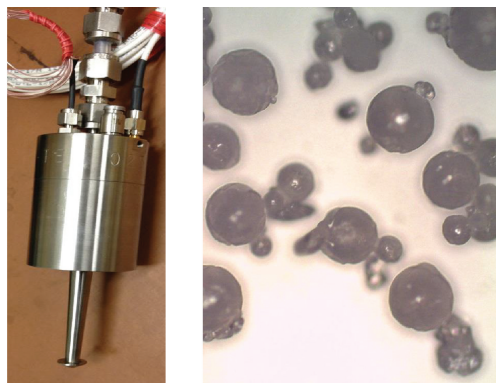


图 5 ADN 超声波球形工艺设备及球形化样品

Fig. 5 ADN ultrasonic prilling process setup and ultrasonic prilling samples

1.5 微反应球形化技术

微反应技术是 20 世纪 90 年代中期发展起来的一门技术,它为开发新的生产工艺、建立极具安全性和经济效益的新型化工厂开辟了崭新的道路。2010 年,德国 ICT 研究所将微化工反应技术引入含能材料的造粒工艺之中,并开发了 ADN 微反应球形化技术^[26]。研究者通过管泵将 ADN 悬浮液从进料槽吸入加热盘中,ADN 晶体受热溶解,形成预期尺寸的球形液滴;球形 ADN 液滴进入带有相互交错的微小隔断的微反应器中,大液滴进一步被分割成小液滴;伴随着搅拌,细小的 ADN 液滴进入接收槽冷却结晶;最后用庚烷清洗 ADN 固体颗粒以去除残余的癸烷。该工艺中,控制进料温度在 120 ~ 125 $^{\circ}\text{C}$ 内,设置连续相流速为 13 mL/min ,ADN 的质量浓度为每 100 mL 癸烷中含有 5 g ADN。与传统的间断生产技术相比,微反应器球形化技术具有安全性高、操作条件温和、参数设置灵活、粒径分布窄、颗粒外观形貌可控等突出优点^[27]。

1.6 膜乳化结晶新技术

通过上述几种工艺都可以获得粒径可控的 ADN 球形化颗粒,然而单级粒度分布并不能很好地填充高固含量的推进剂;因此,为了使氧化剂装填量增加到 80% 以上,需要双级或三级粒度的分布,而这样的推进剂分别由粗粒度(200 ~ 400 μm)、中粒度(70 ~ 150 μm)、细粒度(5 ~ 50 μm)的球形颗粒组成^[28]。经过瑞典 FOI 和德国 ICT 研究人员的努力,中粒度(70 ~ 150 μm)的 ADN 颗粒已经可以获得,但如何获得更小粒径的颗粒仍然是亟待解决的

问题^[1-2,19]。

Roxel 公司开发了一种膜乳化结晶技术制备球形颗粒的新工艺^[28],采用该工艺制备的 ADN 粒径可控制在 5 ~ 50 μm 范围内。该技术可以制备具有严格尺寸和质量规格的粒状材料,而且相比传统的乳化方法(如高速分散混合器和超声波)更节能。膜乳化的原理是利用多孔膜帮助促进乳液的生成,乳液通常是由两种或多种互不相容液体组成的一种分散的多相体系^[29-30],然后将一个均匀大小的液滴控制在乳液内,从而制备出颗粒均匀的、且可定制粒径大小的球形化颗粒。Roxel 公司开发的工艺中,选择水作为分散相溶剂,选择正癸烷作为连续相的溶剂,选择具有疏水性表面涂层和规则孔结构的金属膜。

膜乳化结晶技术制备 ADN 球形化技术过程分两个阶段进行:

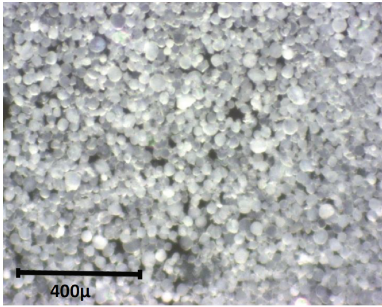
1) ADN 的水溶液通过一个严格可控制孔径的膜被抽送到连续相中。在膜的表面施加一个可控制的剪切力,获得确定尺寸的 ADN 液滴。

2) 通过机械搅拌或严格控制冷却工艺,使 ADN 液滴结晶为球形固体颗粒,然后过滤、洗涤、干燥。干燥后添加防结块剂可有效避免颗粒结块。

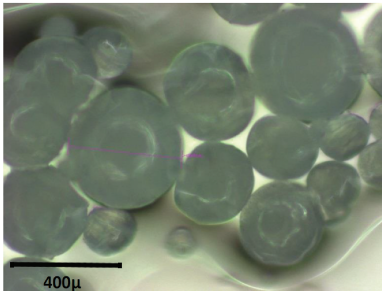
采用乳液结晶工序生产的 ADN 球形颗粒比 Eurenco Bofors 市售的颗粒更小,由 Roxel 生产的颗粒中值粒径 D_{50} 是 19 μm ,而 Eurenco Bofors 市售颗粒的中值粒径 D_{50} 是 182 μm ^[31]。图 6 是 Roxel 公司采用膜乳化结晶技术得到的 ADN 球形化颗粒和 Eurenco Bofors 公司的 ADN 球形颗粒尺寸的显微镜图对比^[28]。

目前,Roxel 公司^[28]对该工艺进行了改进,已实现了 kg 级水平。通过改变必要的关键参数,所得到的 ADN 球形颗粒粒径可以被严格控制在 10 ~ 50 μm 的较窄的粒径分布范围内,分析数据表明,粗品 ADN 晶体和乳液处理的球形化 ADN 之间没有显著差异。

对比以上各种技术发现,乳液球形化技术仍然是最普遍使用的球形化制备方法,但该方法由于受工艺条件限制,目前只适用于较小规模生产;喷雾球形化技术是另一种常用的造粒方法,但该方法制备的 ADN 球形颗粒只能达到百分之九十多的堆积密度,会影响 ADN 在推进剂中的使用性能;喷射研磨球形化技术作为一种安全、低成本的 ADN 球形化方法,可以进一步推广使用;超声波球形化技术、微反应球形化技术和膜乳化结晶技术都是国外近年来使用的新技术,具有操作简单、安全可控、可批量连续



(a)Roxel 膜乳化工艺制备 ADN 颗粒



(b)Eurenco Bofors 市售 ADN 颗粒

图 6 Roxel 和 Eurenco Bofors ADN 球形颗粒尺寸的显微镜图像

Fig. 6 Microscope images to compare particle size of Roxel ADN Prills and Eurenco Bofors ADN Prills

化生产的优势,是 ADN 球形化制备技术发展的趋势。然而,由于我国在这方面的科研起步较晚,加之国外技术封锁,导致国内在 ADN 球形化制备技术方面和国外还具有较大差距。

2 球形化 ADN 在推进剂中的应用

2.1 球形化 ADN 的性能

由于球形化后 ADN 的晶面发生变化,比表面积减小,其吸湿性、感度等都得到了明显的改善,见表 1^[15,32];这是因为球形化的 ADN 具有更均匀的颗粒尺寸而得到的结果。

ADN 球形化前后的电镜照片如图 7 所示。

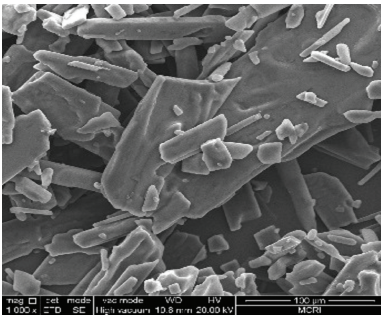
2.2 球形化 ADN 的应用

近年来,德国、挪威和瑞典等国相继进行了球形化 ADN 基复合固体推进剂的应用研究。

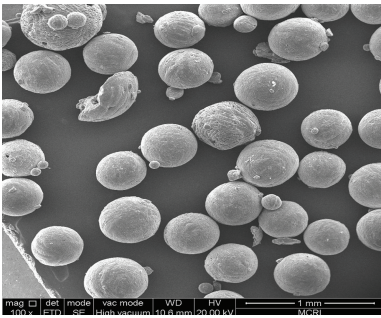
德国 ICT 研究所利用球形化 ADN 研制出高能固体推进剂新配方^[33-34],主要组分是 ADN、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、铝粉。在配方设计中,采用两种黏合剂体系:一种是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)固化的 GAP 体系,HDI 与羟基的摩尔比为 0.4;另一种是二炔丙基琥珀酸酯(BPS)固化的 GAP 黏合剂体系,BPS 与羟基的摩尔比为 0.8。经过研究对比,

表 1 ADN 球形化前后相关性能的对比
Tab.1 Correlation performance of ADN before and after spheroidization

项目	粗品 ADN	球形化 ADN
颗粒形状	片状或针状	球状
吸湿性	吸湿较强	明显改善
撞击感度(10 kg 撞击,50% 爆炸)/J	9.31	34.6
摩擦感度(66°, 2.5 MPa)/%	72	36
开始分解温度 (升温速率 20 ℃/min)/℃	160	180
活化能/(J·mol ⁻¹)	130.1	169.5



(a)球形化前



(b)球形化后

图 7 ADN 球形化前后电镜照片

Fig. 7 SEM of ADN before and after spheronization

推进剂性能得到了很大提升。

李上文等^[35]将球形化的 ADN 颗粒加入复合推进剂中,使推进剂的有关性能得到改进。最显著的是,与类似的 NH₄ClO₄ 体系相比,聚醚黏合剂体系中燃速压力指数和温度感度都没有变化^[36]。从弹道性能来看,使用球形化 ADN 配制的推进剂优于使用一般工艺 ADN 配制的推进剂。

瑞典防务研究局开展了球形化 ADN/GAP 低特征信号推进剂性能研究^[6],配方(质量分数)为:68% ADN 和 32% GAP。结果表明,这种推进剂具有较高的燃速和较低的压强指数,在 7 MPa 和 10 MPa

下的理论比冲分别为 2 437 N·s/kg 和 2 499 N·s/kg,在 10 MPa 下的燃速为 27 mm/s,压强指数为 0.49,推进剂性能也得到了很大提高。

挪威防务研究中心和奥斯陆大学联合开展了球形 ADN 在以 GAP 为黏合剂的无烟复合固体推进剂中的应用研究^[37]。这种推进剂的配方(质量分数)为:60.0% 球形 ADN、20.0% 聚叠氮缩水甘油醚二醇、13.5% GAP、3.2% 聚乙二醇/聚丙二醇(PEG-PPG)、3.3% N-100。该推进剂的最大拉伸强度为 0.2 MPa,弹性模量 2 MPa,断裂延伸率 21%。此外,研究者还配制了含键合剂的 ADN/GAP 基推进剂,配方(质量分数)为:60.1% 球形 ADN、22.4% 聚叠氮缩水甘油醚二醇、11.6% 三羟甲基乙烷三硝酸酯、3.6% N-100、0.7% N-甲基对硝基苯胺、0.7% N,N'-二苯脲、0.7% 沸石、0.2% 中性聚合物键合剂,最大拉伸强度约为 0.27 MPa,弹性模量为 5.3 MPa,断裂延伸率约为 15%。从应用结果来看,该推进剂的性能得到了较大提高。

国内研究者也进行了 GAP/ADN 推进剂和 HTPG/ADN 推进剂的配方研究,将球形化 ADN 应用于该配方体系中,获得了致密无气孔的固化药,并测试了密度、爆热、燃速和安全等性能,性能良好。

3 结论

国外大力开展了 ADN 球形化技术研究,开发出了多种球形化工艺及专用设备,工艺规模达到 kg 级水平。而我国的 ADN 球形化技术和国外现有技术还存在一定的差距,还存在球形化产品质量稳定性不足、规模化生产难度较大等问题,如果这些问题不解决,ADN 在配方应用中将受到很大限制。因此,国内需要继续大力开展 ADN 球形化技术研究。笔者认为,今后我国二硝酰胺盐(ADN)的球形化研究工作重点应放在以下几个方面:

- 1)继续开展 ADN 热相变及其规律研究,提高产品质量稳定性,突破 ADN 防吸湿性技术难题;
- 2)大力开发 ADN 球形化新工艺及专用设备研究,提高 ADN 球形化制备规模;
- 3)利用 ADN 球形化颗粒广泛进行火炸药配方应用研究,改善并拓宽 ADN 在固体推进剂和炸药中的应用。

参 考 文 献

[1] HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. Ammonium

- dinitramide (ADN)-prilling, coating, and characterization[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(3):231-238.
- [2] LARSSON A, WINGBORG N. Green propellants based on ammonium dinitramide (ADN) [J]. Advances in Spacecraft Technologies, 2011:139-156.
- [3] HEINTZ T, FUCHS A. Continuous production of spherical ammonium dinitramide particles (ADN-prills) by microreaction technology [C]//The 41st International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2010.
- [4] SKIFS H. Properties regarding handling of ADN [C]//New Energetics Conference. Stockholm, Sweden, 2014.
- [5] TALAWAR M B, SIVABALAN R, ANNIYAPPAN M, et al. Emerging trends in advanced high energy materials [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2007, 43(1):62-72.
- [6] ELDSATER C, DE FLON J, HOLMGREN E, et al. ADN prills: production, characterisation and formulation [C]//The 40th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2009.
- [7] NAGAMACHI M Y, OLIVEIRA J I S, KAWAMOTO A M, et al. ADN-the new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant [J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2009, 1(2):153-160.
- [8] TEIPEL U, HEINTZ T, KRAUSE H H. Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25(2):81-85.
- [9] LANGLET A, WINGBORG N, OSTMARK H. ADN: a new high performance oxidizer for solid propellants [J]. International Journal of Energetic Materials & Chemical Propulsion, 1997, 4(1/2/3/4/5/6):616-626.
- [10] HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. ADN-prilling, coating and characterization [C]//The 39th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2008.
- [11] GUIMONT J. Process for preparing spherical energetic compounds: 5801453 [P]. 1998-09-01.
- [12] 王伯周, 张志忠, 刘愆, 等. ADN合成及应用研究进展 [C]//ADN合成与应用研讨会论文集. 北京, 2006: 11-33.
WANG B Z, ZHANG Z Z, LIU Q, et al. ADN synthesis and application of research progress [C]//ADN Synthesis and Application Symposium Proceedings. Beijing, 2006:11-33.
- [13] 刘波, 刘少武, 于慧芳, 等. 二硝酰胺铵防吸湿技术研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(6): 57-60.
- LIU B, LIU S W, YU H F, et al. Research progress in anti-hygroscopicity of ammonium dinitramide [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(6):57-60.
- [14] 马跃, 张海林. 二硝酰胺铵(ADN)球形化工艺研究 [J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2):59-62.
MA Y, ZHANG H L. Study on prilling process of ammonium dinitramide (ADN) [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2):59-62.
- [15] 马跃, 张海林. 球形二硝酰胺铵研究 [J]. 固体火箭技术, 2002, 25(1):29-32.
MA Y, ZHANG H L. Study on prilled ammonium dinitramide (ADN) [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(1):29-32.
- [16] 黄洪勇. 高能氧化剂二硝酰胺铵研究进展 [J]. 上海航天, 2005(4):31-35.
HUANG H Y. Study progress of ammonium dinitramide [J]. Aerospace Shanghai, 2005(4):31-35.
- [17] RAMASWAMY A L. Energetic-material combustion experiments on propellant formulations containing prilled ammonium dinitramide [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2000, 36(1):119-124.
- [18] HIGHSMITH T K, MCLEOD C S, WARDIE R B, et al. Manufacture of thermally-stabilized prilled ammonium dinitramide particles, and process for making the same: US6136115 [P]. 2000-10-24.
- [19] WINGBORG N, ANDREASSON S, FLON J D, et al. Development of ADN-based minimum smoke propellants [C]//The 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Nashville, US, 2010.
- [20] JOHANSSON M, FLON J D, PETTERSON Å, et al. Spray prilling of ADN and testing of ADN-based solid propellants [C]//The 3rd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion. Poitiers, France, 2006.
- [21] HEINTZ T, REINHARD W, BIRKE C, et al. Particle size adjustment of spherical ammonium dinitramide particles (ADN-prills) produced by emulsion crystallization [C]//The 45th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2014.
- [22] LANGLET A, JOHANSSON M. Method of producing ADN prills suitable for use in a polymer system: WO 99/21794 [P]. 1999-05-06.
- [23] LILJEDAHL M, SKARSTIND M, LINDBORG A. Processing of ADN particles [C]//The 46th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2015.
- [24] LINDBORQ A, LILJEDAHL M, PETERSSON A, et al. Jet Milling of ADN and FOX-12 [C]//The 44th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany,

- 2013.
- [25] LANGLET A, JOHANSSON M. Method of producing prills of ammonium dinitramide (ADN): WO 99/21793 [P]. 1999-05-06.
- [26] HEINTZ T, FUCHS A. Continuous production of spherical ammonium dinitramide particles (ADN-prills) by microreaction technology [C]//The 41st International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2010.
- [27] 彭翠枝, 郑斌, 张培, 等. 国外二硝酰胺铵的发展现状 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 1-5.
- PENG C Z, ZHENG B, ZHANG P, et al. Current situation of foreign ammonium dinitramide development [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(3): 1-5.
- [28] MANSELL E, EVANS S, MYATT R, et al. Development of the Roxel emulsion mediated spheroidisation technique for ammonium dinitramide (ADN) [C]//The 46th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2015.
- [29] YUAN Q, ARYANTI N, GUTIÉRREZ G, et al. Enhancing the throughput of membrane emulsification techniques to manufacture functional particles [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48 (19): 8872-8880.
- [30] EGIDI E, GASPARINI G, HOLDICH R G, et al. Membrane emulsification using membranes of regular pore spacing: droplet size and uniformity in the presence of surface shear [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 323 (2): 414-420.
- [31] JOHANSSON M, WINGBORG N, JOHANSSON J, et al. ADN is more than particles and formulations-it is a part of future missile propellants [C]//The NDIA Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. San Diego, US, 2013.
- [32] HIGHSNITH T K. ADN maunfactory technoigy [C]//Proceedings 29th International Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1998.
- [33] CERRI S, BOHN M A. Ageing behaviour of rocket propellant formulations with ADN as oxidizer investigated by DMA, DSC and SEM [C]//The 42th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2011.
- [34] GETTWERT V, FISCHER S. Aluminized ADN/GAP propellants-formulation and properties [C]//The 44th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2013.
- [35] 李上文, 赵凤起, 高红旭, 等. ADN 及其推进剂研制的进展 [C]//ADN 合成与应用研讨会论文集. 北京, 2006: 1-10.
- LI S W, ZHAO F Q, GAO H X, et al. Development of ADN and its propellant [C]//ADN Synthesis and Application Symposium Proceedings. Beijing, 2006: 1-10.
- [36] 任晓雪, 赵凤起, 郑斌. ADN 推进剂的研究发展 [J]. 飞航导弹, 2007(12): 53-55.
- [37] LANDSEM E, TOMAS L. Mechanical properties of smokeless composite rocket propellants based on prilled ammonium dinitramide [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(6): 691-698.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部