

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 953 555 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.09.2005 Patentblatt 2005/38

(51) Int Cl.7: **C06B 21/00**, B01J 2/06

(21) Anmeldenummer: **99105812.4**

(22) Anmeldetag: **23.03.1999**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Partikeln schmelzfähiger Treib- und Explosivstoffe**

Process for preparing particles of meltable propellants and explosives

Procédé de préparation de particules de propergols et explosifs fusibles

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB LI NL SE

(30) Priorität: **16.04.1998 DE 19816853**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.1999 Patentblatt 1999/44

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur
Förderung der angewandten Forschung e.V.
80686 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Teipel, Ulrich Dipl.-Ing.
76327 Pfinztal (DE)**

- **Krause, Horst Dr.
76327 Pfinztal (DE)**
- **Leisinger, Karlfred
76149 Karlsruhe (DE)**
- **Heintz, Thomas
76327 Pfinztal (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 759 324 WO-A-93/16415
WO-A-97/47571 DE-A- 1 467 203
DE-A- 2 924 029 US-A- 2 887 723
US-A- 3 468 986 US-A- 3 522 334
US-A- 4 118 797 US-A- 5 071 635

EP 0 953 555 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen sphärischen Partikeln schmelzfähiger, feuchtigkeitsempfindlicher Treib- und Explosivstoffe sowie Oxidatoren, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN), indem der Explosivstoff geschmolzen, die Stoffschmelze in einer Matrixflüssigkeit, in welcher der Explosivstoff nicht oder nur schwer löslich ist, emulgiert, die Emulsion unter den Schmelzpunkt des Explosivstoffs unter Rekristallisation der dispersen Tropfen zu festen Partikeln abgekühlt wird und die festen Partikel von der Matrixflüssigkeit abgetrennt werden.

[0002] Ammoniumdinitramid (ADN) ist als Oxidator für Treibstoffe und als Explosivstoff von großer Bedeutung. In der Anwendung sind sowohl für die Herstellung als auch die Verarbeitung kompaktierfähige Partikel erwünscht. Bei der Herstellung herkömmlicher kristalliner Treib- und Explosivstoffe entstehen aber in der Regel sehr unregelmäßige Partikel. Dies gilt insbesondere auch für ADN.

[0003] Die Korneigenschaften, insbesondere die Kornform, lassen sich vielfach durch Umkristallisation der kristallinen Substanzen aus einer Lösung verbessern. Hierbei wird die kristalline Substanz meist unter Erwärmen in einem oder mehreren geeigneten Lösungsmitteln gelöst und durch definiertes Abkühlen die Substanz auskristallisiert. Dieser Vorgang kann gegebenenfalls mehrfach durchgeführt werden. Infolge der Löslichkeitsunterschiede zwischen Substanz und Verunreinigungen werden unerwünschte Begleitstoffe abgetrennt, weil sie entweder von vornherein ungelöst bleiben, oder weil sie, wenn sie ebenfalls in Lösung gehen, aufgrund ihrer geringen Konzentration in der Matrixflüssigkeit verbleiben, wenn das Kristallinat bereits ausgefallen ist.

[0004] Ebenfalls bekannt ist das Impfen von übersättigten Lösungen oder unterkühlter Schmelzen, bei dem Spuren von Festsubstanz in Form von Keimen, die die Bildung der festen Phase auszulösen vermögen, zugegeben werden.

[0005] Die GB 2 187 726 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer festen Explosivstoffmischung, sog. Emulsionssprengstoffe, wobei eine diskontinuierliche Phase in Form eines Oxidatorsalzes erwärmt und geschmolzen und in einer als Brennstoff dienenden kontinuierlichen Phase, z.B. Paraffinöl oder -wachs, emulgiert wird. Der Emulsion werden insbesondere Additive, wie Emulgatoren oder Kristallisationskeime, zugesetzt, um eine feindisperse diskontinuierliche Phase zu erhalten und ein Zusammenfließen der dispersen Tropfen zu verhindern. Die Emulsion wird abgekühlt, wobei eine Explosivstoffmischung erhalten wird, in welcher die Oxidatorsalze feindispers verteilt sind, um eine spontane Detonation, wie sie bei grobdispersen Partikeln auftreten kann, zu verhindern.

[0006] Aus US 3,522,334 ist ein Verfahren zur Her-

stellung von sphärischen Partikeln aus einer Mischung aus nitronium perchlorat und Lithiumperchlorat mit einem Schmelzpunkt kleiner 120°C bekannt, wobei die Mischung geschmolzen und in eine inerte, mit LiClO₄ und NO₂ClO₄ nicht mischbare Flüssigkeit, insbesondere Halogenkohlenwasserstoffe, eindispersiert wird. Nach Abkühlen und Erstarren der Partikel werden diese von der Flüssigkeit abgetrennt.

[0007] Die WO 97/47571 beschreibt ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung sphärischer Partikel aus Explosivstoffen, insbesondere ADN.

[0008] Der DE 1 467 203 ist ein Verfahren zur Herstellung von sphärischem, nicht zusammenbackendem Ammoniumnitrat (AN) entnehmbar, wobei das AN bei etwa 170°C bis 180°C geschmolzen und in einem indifferenten Suspensionsmittel dispersiert wird. Nach Abkühlen der Suspension auf etwa 130°C wird das Suspensionsmittel von dem kugeligen AN mittels einer Durchlaufzentrifuge abgetrennt und rezirkuliert. Um einem Verklumpen des fertigen Produktes entgegenzuwirken, werden der Suspension insbesondere nicht näher spezifizierte Antibackmittel zugesetzt, die adsorptiv auf dem AN haften.

[0009] Die Verringerung der Koaleszenz von geschmolzenen Tröpfchen eines Kohlenwasserstoff-Polymeren in einem Suspensionsmittel durch Zusatz von feinteiligen Partikeln ist aus US 3 468 986 bekannt

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Herstellung gleichförmiger, insbesondere kugelförmiger Partikel schmelzfähiger, feuchtigkeitsempfindlicher Treib- und Explosivstoffe oder Oxidatoren, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN), dahingehend weiterzubilden, daß Partikel mit definierter Partikelgröße erhalten werden, deren Durchmesser in einem weiten Bereich von wenigen µm bis zu einigen mm variiert werden kann.

[0011] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß zum Emulzieren und zur Verringerung der Koaleszenz Siliciumdioxid zur Veränderung der Oberflächenspannung zwischen Schmelze und Matrixflüssigkeit zugesetzt wird.

[0012] Der Treib- oder Explosivstoff bzw. der Oxidator wird auf an sich bekannte Weise in eine Schmelze überführt und mit einer Matrixflüssigkeit zusammengeführt, in der der umzukristallisierende Stoff nicht oder nur schwer löslich ist. Die Matrixflüssigkeit stellt sicher, daß die feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffe sowie Oxidatoren, wie insbesondere das stark hygroskopische ADN, während der Rekristallisation kein Wasser, z.B. Luftfeuchtigkeit, aufnehmen. Sie wird so ausgewählt, daß sich der geschmolzene Stoff emulgieren läßt. Die spätere Trennung des Phasengemischs erfolgt ausschließlich aufgrund der verschiedenen Schmelzpunkte von Ausgangsstoff und Matrixflüssigkeit und nicht aufgrund von Konzentrationsänderungen einer Lösung.

[0013] Durch die Zugabe von verschiedenen Additi-

ven, wie z.B. Emulgatoren und Stabilisatoren, können die Grenzflächenspannung zwischen beiden Komponenten und die Viskosität der äußeren Phase verändert, und somit die Herstellungsbedingungen und die Stabilität der Emulsion beeinflusst werden. Wird beispielsweise einer Emulsion von hygroskopischen ADN in hydrophober Matrixflüssigkeit der Zusatz eines ebenfalls hydrophoben Emulgators in Form von Siliciumdioxid die Stabilität der Emulsion vergrößert und die Koaleszenz, bei der die emulgierten Tröpfchen unter Bildung einer kontinuierlichen Phase zusammenfließen, vermindert. Folglich kann durch Zusatz eines solchen Emulgators unter ansonsten gleichen Randbedingungen eine Emulsion feinerer Tröpfchen erreicht werden. Bei Zusatz eines Stabilisators unter ansonsten gleichen Randbedingungen erhält man hingegen größere Tröpfchen der emulgierten Substanz.

[0014] Auf diese Weise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kugelförmige Partikel mit definierten Partikeleigenschaften, wie mittlerer Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, spezifischer Oberfläche, erhalten. Die kugelförmigen Partikel führen nicht nur zu einer optimalen Schütt- und Klopfdichte, sondern auch zu einer hohen Energiedichte und einem günstigen Abbrandverhalten.

[0015] Die aus ADN-Tröpfchen als disperser Phase und einer Matrixflüssigkeit bestehende und über den Schmelzpunkt von ADN temperierte Emulsion wird anschließend unter den Schmelzpunkt von ADN abgekühlt, so daß die dispersen ADN-Tropfen zu festen Partikeln auskristallisieren.

[0016] Um den Tropfen der Stoffschmelze ein möglichst großes Volumen zur Bildung einer möglichst feindispersen Emulsion zur Verfügung zu stellen, beträgt die Konzentration der Stoffschmelze in der Matrixflüssigkeit vorzugsweise weniger als 50 Mass.-% und insbesondere weniger als 60 Mass.-%. Die Matrixflüssigkeit, die nach der Kristallisation abgetrennt wird, kann wiederverwendet und beispielsweise in einem Kreislaufprozeß geführt werden.

[0017] Die Schmelze kann mit im Treib- oder Explosivstoff bzw. im Oxidator löslichen Additiven versetzt werden, mit denen die spätere Produktqualität der ADN-Partikel hinsichtlich Stabilität, Empfindlichkeit oder Fließfähigkeit verbessert werden kann. Als Matrixflüssigkeit kommen vornehmlich Öle, z.B. Paraffinöl oder Siliconöl, in Frage, welche einen hydrophoben Charakter aufweisen.

[0018] Die Herstellung der Emulsion erfolgt durch Einbringen von Energie in das fluide System. Dies kann durch Schütteln, Rühren, durch Eintrag von Schwingungen in das System, z.B. mittels Ultraschall, oder auch durch Einspritzen der Schmelze in die Matrixflüssigkeit oder umgekehrt, erfolgen.

[0019] Der Kristallisationsvorgang kann, neben der Anwendung eines speziell für die Kristallisation erforderlichen Temperaturgradienten, sowohl durch Eintragen mechanischer Energie, als auch durch Zugabe von

Kristallisationskeimen gesteuert werden.

[0020] Bei der Zugabe von Kristallisationskeimen, dem sogenannten Impfen, erreicht man eine mehr oder weniger rasche Kristallisation. Als Keime können sowohl stoffeigene Partikel, z.B. ADN-Kristalle, als auch Fremdkeime zugesetzt werden.

[0021] Der Eintrag mechanischer Energie bei der Kristallisation zur Erzeugung eines möglichst feinkristallinen Produkts kann mittels Rührer oder Ultraschall erfolgen, die über die Konzentration der dispersen Phase gesteuert werden können.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch chargenweise durchgeführt werden. Bei einer diskontinuierlichen Prozeßvariante, bei der die Herstellung der Emulsion und die Kristallisation der dispersen Tropfen in einem Reaktor durchgeführt werden kann, eignen sich z.B. verschiedene Rührer, wie Blatt- oder Propellerrührer, oder diskontinuierliche Zahnkranzdispergierer zum Herstellen der Emulsion. Unter Eintrag von Rührenergie wird die Emulsion anschließend abgekühlt, so daß kugelförmige Partikel auskristallisieren. Die beiden Prozeßschritte des Emulgierens und des Rekristallisierens können aber auch zeitlich und örtlich getrennt durchgeführt werden, wobei die Emulsion nach ihrer Herstellung in einen zweiten Reaktor gefördert wird, in dem die Rekristallisation, z. B. durch einen geeigneten Temperaturgradienten, gezielt beeinflusst werden kann.

[0023] Bei einer kontinuierlichen Prozeßvariante wird die Emulsion zunächst mittels Kolloidmühlen, statischen Mischern oder kontinuierlichen Zahnkranzdispergiermaschinen hergestellt und anschließend in die Kristallisationszone, z.B. in einem Rohrreaktor oder Kaskadenkristallisator, gefördert.

[0024] In jedem Fall ist eine Separationseinheit zum Trennen der rekristallisierten Partikel von der Matrixflüssigkeit vorgesehen, wobei die Trennung durch Sedimentieren, Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgen kann. Nach dem Abtrennen der Partikel werden diese mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen und getrocknet.

Beispiel 1

[0025] Herstellung von kugeligem ADN aus einer Emulsion mit einer Konzentration von 12 Mass.%. Als Matrixflüssigkeit der Emulsion wird Paraffinöl eingesetzt. Als Zusatzstoff wird Siliciumdioxid (hydrophob) zugegeben. Das System wird auf $\vartheta = 110^{\circ}\text{C}$ temperiert, so daß das ADN im geschmolzenen Zustand vorliegt. Bei dieser Temperatur werden die Komponenten mittels Blattrührer mit einer Drehzahl von $n = 500 \text{ min}^{-1}$ dispergiert, so daß eine Emulsion entsteht. Die Emulsion wird dann auf $\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter Eintrag mechanischer Energie durch einen Blattrührer kristallisieren kugelige ADN-Partikel aus. Der erzeugte mittlere Korndurchmesser beträgt $420 \mu\text{m}$. Das kugelige ADN wird dann mit n-Heptan gespült und getrocknet.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0026] Herstellung von kugeligem ADN aus einer Emulsion, deren Matrixflüssigkeit Silikonöl ist. Nach der Temperierung des Systems auf $\vartheta = 110^{\circ}\text{C}$ wird die Emulsion mittels Propellerrührer hergestellt und auf $\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Der erzeugte mittlere Korndurchmesser beträgt $80\text{ }\mu\text{m}$. Das kugelige ADN wird dann mit n-Heptan gespült und getrocknet.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0027] Kontinuierliche Herstellung von kugeligem ADN aus einer Emulsion, deren Matrixflüssigkeit Paraffinöl ist. Nach der Temperierung der Komponenten im Vorlagebehälter wird die Emulsion mittels einer kontinuierlichen Zahnkranzdispersiermaschine hergestellt. In einem nachgeschalteten Kristallisator erfolgt die Rekristallisation der ADN-Partikel. Die erzeugten Partikel weisen einen mittleren Korndurchmesser von $3\text{ }\mu\text{m}$ auf. Nach der Separierung der ADN-Partikel und der Matrixflüssigkeit wird das kugelige ADN mit n-Heptan gespült und getrocknet.

[0028] Fig. 1 zeigt kristallines Ammoniumdinitramid (ADN) aus der Synthese. Das Korn ist zerklüftet und kantig. Korngröße und Kornform variieren stark. Fig. 2 und 3 zeigen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einer Paraffinöl-Emulsion hergestellte sphärische Partikel von Ammoniumdinitramid (ADN) mit einem mittleren Korndurchmesser unterhalb $500\text{ }\mu\text{m}$ in zwei verschiedenen Vergrößerungsmaßstäben. Das Korn ist fast exakt kugelförmig; das Kornspektrum ist relativ eng.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen sphärischen Partikeln schmelzfähiger, feuchtigkeitsempfindlicher Treib- und Explosivstoffe sowie Oxidatoren, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN), indem der Explosivstoff geschmolzen, die Stoffschmelze in einer Matrixflüssigkeit, in welcher der Explosivstoff nicht oder nur schwer löslich ist, emulgiert, die Emulsion unter den Schmelzpunkt des Explosivstoffs unter Rekristallisation der dispersen Tropfen zu festen Partikeln abgekühlt wird und die festen Partikel von der Matrixflüssigkeit abgetrennt werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** zum Emulzieren und zur Verringerung der Koaleszenz Siliciumdioxid zur Veränderung der Oberflächenspannung zwischen Schmelze und Matrixflüssigkeit zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration der Stoffschmelze in der Matrixflüssigkeit weniger als 50 Mass.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration der Stoffschmelze in der Matrixflüssigkeit weniger als 40 Mass.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Matrixflüssigkeit Öle, insbesondere Paraffinöl und/oder Siliconöl verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schmelze in dieser lösliche Additive zur Verbesserung der Eigenschaften der rekristallisierten Partikeln zugesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Emulsion aus der Schmelze und der Matrixflüssigkeit durch Eintragen mechanischer Energie hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** als mechanische Energie Schallenergie, insbesondere Ultraschall, eingetragen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Emulsion durch Einspritzen der Schmelze in die Matrixflüssigkeit hergestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** beim Abkühlen der Emulsion Kristallisationskeime zugesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** beim Abkühlen der Emulsion die Kristallisation durch Eintrag mechanischer Energie beeinflusst wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Emulsion beim Abkühlen Schallenergie, insbesondere Ultraschall, ausgesetzt wird.

Claims

1. Method for producing substantially spherical particles of meltable, moisture-sensitive propellants and explosives and also oxidants, in particular ammonium dinitramide (ADN), in that the explosive is melted, the material melt is emulsified in a matrix liquid, in which the explosive is not soluble or only with difficulty, the emulsion is cooled below the melting point of the explosive with recrystallisation of the disperse drops into solid particles and the solid particles are separated from the matrix liquid, **characterised in that**, for emulsification and for reduction

of the coalescence, silicon dioxide for changing the surface tension between melt and matrix liquid is added.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the concentration of the material melt in the matrix liquid is less than 50% by mass. 5
3. Method according to claim 2, **characterised in that** the concentration of the material melt in the matrix liquid is less than 40% by mass. 10
4. Method according to one of the claims 1 to 3, **characterised in that** oils, in particular paraffin oil and/or silicone oil, are used as matrix liquid. 15
5. Method according to one of the claims 1 to 4, **characterised in that** additives are added to the melt, which additives are soluble in the latter, in order to improve the properties of the recrystallised particles. 20
6. Method according to one of the claims 1 to 5, **characterised in that** the emulsion of the melt and the matrix liquid is produced by introducing mechanical energy. 25
7. Method according to claim 6, **characterised in that** sound energy, in particular ultrasound, is introduced as mechanical energy. 30
8. Method according to one of the claims 1 to 7, **characterised in that** the emulsion is produced by injecting the melt into the matrix liquid. 35
9. Method according to one of the claims 1 to 8, **characterised in that**, during cooling of the emulsion, crystal centres are added.
10. Method according to one of the claims 1 to 9, **characterised in that**, during cooling of the emulsion, the crystallisation is influenced by introducing mechanical energy. 40
11. Method according to claim 10, **characterised in that**, during cooling, the emulsion is subjected to sound energy, in particular ultrasound. 45

Revendications

1. Procédé de production de particules essentiellement sphériques de matériaux carburants et explosifs, fusibles, sensibles à l'humidité, ainsi que d'oxydants, en particulier de dinitramide d'ammonium (ADN), selon lequel on fait fondre le matériau explosif, on émulsionne la masse fondue dans une matrice liquide dans laquelle le matériau explosif

n'est pas ou n'est que difficilement soluble, on refroidit l'émulsion en dessous du point de fusion du matériau explosif avec recristallisation des gouttes dispersées en particules solides, et on sépare les particules solides de la matrice liquide, **caractérisé en ce que** pour émulsionner et pour diminuer la coalescence on ajoute du dioxyde de silicium pour modifier la tension superficielle entre la masse fondue et la matrice liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la concentration de la masse fondue dans la matrice liquide est inférieure à 50 % en masse.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la concentration de la masse fondue dans la matrice liquide est inférieure à 40 % en masse.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** comme matrice liquide on utilise des huiles, en particulier une huile de paraffine et/ ou une huile de silicone.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'** on ajoute à la masse fondue des additifs qui y sont solubles afin d'améliorer les propriétés des particules recristallisées.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'** on produit l'émulsion à partir de la masse fondue et de la matrice liquide par apport d'énergie mécanique.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** comme énergie mécanique on apporte une énergie sonore, en particulier des ultrasons.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'** on produit l'émulsion par pulvérisation de la masse fondue dans la matrice liquide.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** lors du refroidissement de l'émulsion on ajoute des germes de cristallisation.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** lors du refroidissement de l'émulsion on influe sur la cristallisation par apport d'énergie mécanique.

11. Procédé selon la revendication 10,
caractérisé en ce que
lors de son refroidissement, on soumet l'émulsion,
à une énergie sonore, en particulier à des ultrasons.

5

10

15

20

25

30

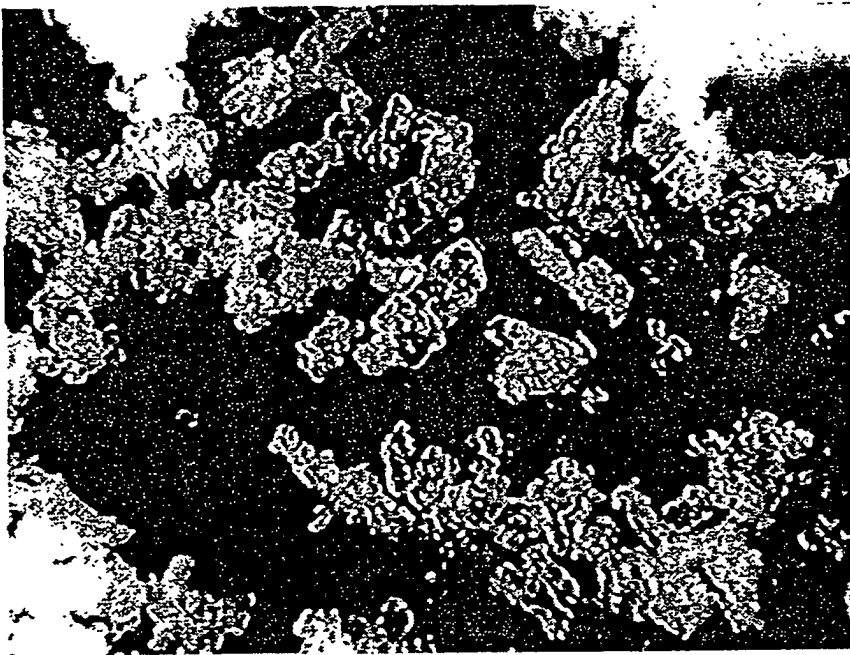
35

40

45

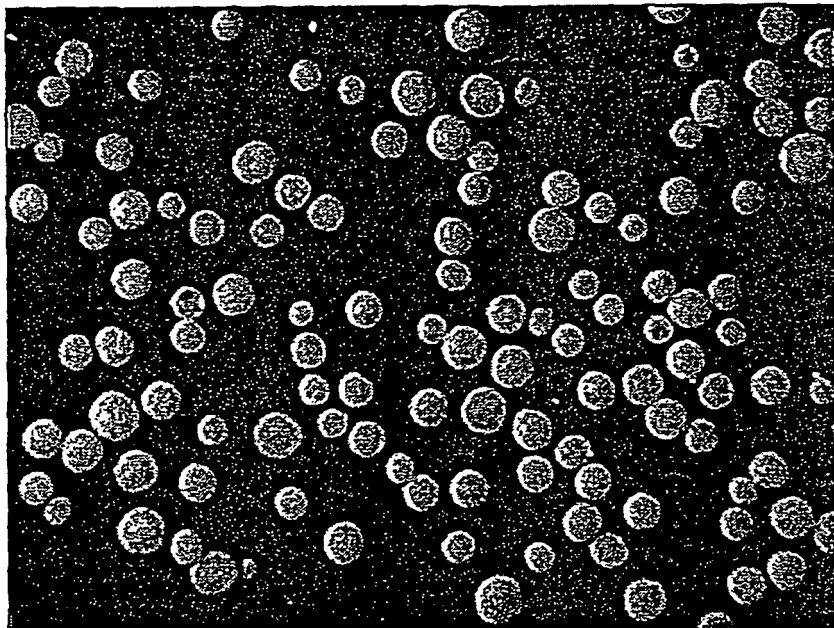
50

55



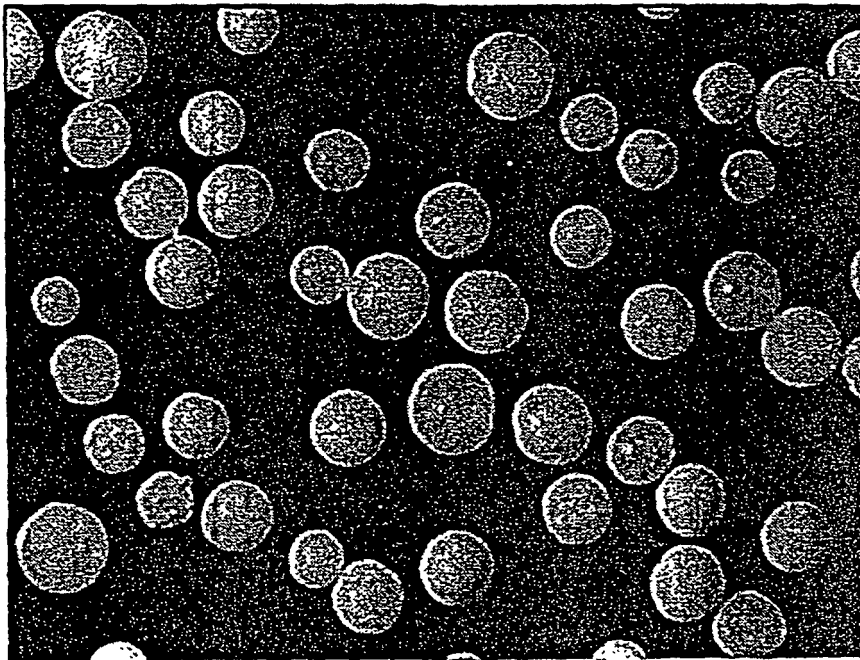
250 μm
↔

Figur 1



250 μm
↔

Figur 2



500 μm
↔

Figur 3