

文章编号: 1006-9941(2017)01-0053-06

喷雾结晶法制备高堆积密度球形硝基胍

王晶禹, 边红莉, 李小东, 燕翔

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 为了提高硝基胍(NQ)的堆积密度和流散性,以 *N*-甲基吡咯烷酮作为 NQ 的溶剂,无水乙醇作为非溶剂,六水硝酸镍作为晶型控制剂,采用喷雾结晶法制备了球形硝基胍晶体。单因素法确定制备高堆积密度球形 NQ 的最优工艺条件为:室温,溶剂与非溶剂体积比为 1:10,晶型控制剂质量分数为 0.5%,喷雾压力为 0.6 MPa,超声频率为 40 Hz,搅拌速度为 450 r·min⁻¹,喷雾完毕继续超声震荡搅拌 20 min。用标准容器法、扫描电子显微镜(SEM)、差热扫描量热法(DSC)和 X-射线衍射仪(XRD)对最优球形 NQ 进行分析。结果表明:制备的 NQ 呈球形,堆积密度为 1.232 g·cm⁻³,较原料 NQ 提高 0.943 g·cm⁻³,DSC 测得分解温度为 258.71 °C,较原料 NQ 提高 8.03 °C。

关键词: 硝基胍(NQ); 球形; 喷雾结晶; 堆积密度

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.009

1 引言

硝基胍(NQ)为白色结晶物质,爆发点为 275 °C,在 130 °C 以下对热稳定,不吸湿,毒性小。NQ 感度低,理论爆速为 7650 m·s⁻¹,作为发射药,有广泛的应用前景^[1]。工业原料 NQ 的堆积密度低(小于 0.3 g·cm⁻³),呈针状结晶,流散性差^[2],将其球形化是改善 NQ 流散性、提高 NQ 堆积密度的有效手段。西德、美国等国家先后用不同的方法制备了球形或者颗粒状 NQ,用聚乙烯醇、甲基纤维素和聚乙烯醇混合物作为晶型控制剂,用混合溶剂或者通过控制溶液温度对 NQ 进行重结晶,制备出堆积密度较高的颗粒状 NQ^[3-7]。高思静^[8]等人利用溶剂非溶剂法制备了颗粒状类球形的 NQ,其将 80 °C 的饱和溶液滴加入 0 °C 的丙酮中,制备出堆积密度为 1.08 g·cm⁻³ 的类球形 NQ。刘运传^[9]等人通过正交实验法制备了高堆积密度的球形 NQ,以甲基纤维素和聚乙烯醇为晶型控制剂,得到的 NQ 堆积密度为 1.12 g·cm⁻³。张明^[10]等人通过控制溶液降温速率制备了堆积密度为 0.9 g·cm⁻³ 的颗粒状 NQ。

上述研究表明,目前的方法所制备的球形 NQ 大多呈颗粒状,颗粒表面不够光滑,粒径大于 50 μm,堆积密度为 0.65 ~ 1.12 g·cm⁻³,而且制备过程中大多需要控制温度,工艺比较繁,为了制备光滑球形 NQ,进一步提升 NQ 堆积密度,简化制备工艺,本研究以 *N*-甲基吡咯烷酮为 NQ 的溶剂,无水乙醇作为非溶剂,六水硝酸镍为晶型控制剂,采用喷雾结晶工艺,室温下通过单因素法确定了高堆积密度球形 NQ 的最优工艺条件。实验不需要控温,工艺简单。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

N-甲基吡咯烷酮,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;NQ 原料,针状结晶,自然堆积密度小于 0.3 g·cm⁻³;六水硝酸镍,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;超声喷雾设备,实验室自制;EVO MA 10/LS 10 型扫描电镜,德国 Carl Zeiss Jena 公司;DSC-131 型差示扫描量热仪,法国 SETRAM 公司;D8 ADVANCE 型 XRD,德国布鲁克 AXS 有限公司。

2.2 实验装置

本研究采用喷雾结晶法制备球形 NQ,实验装置如图 1 所示。无水乙醇置于烧杯内放在超声震荡仪中,在空气压缩机的作用下,溶液通过特制的雾化喷头进入无水乙醇中析出晶体。

收稿日期: 2016-05-10; 修回日期: 2016-07-18

基金项目: 武器装备预先研究项目(51305120201)

作者简介: 王晶禹(1967-),男,教授,主要从事兵器科学与技术研究。e-mail: wjywjy67@163.com

通信联系人: 李小东(1978-),男,副教授,主要从事火工药剂技术研究。e-mail: lixd78@126.com

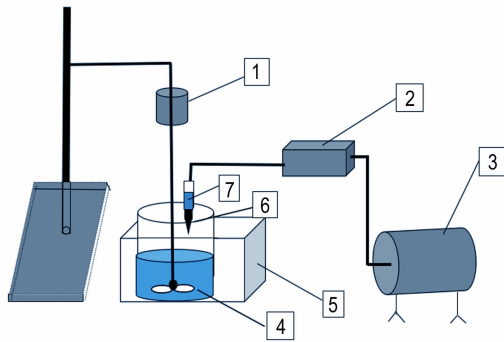


图1 实验装置图

1—搅拌器, 2—点胶机, 3—空气压缩机, 4—烧杯,
5—超声震荡仪, 6—雾化喷头, 7—NQ 溶液存储器

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1—agitator, 2—dispenser, 3—air compressor, 4—beaker,
5—ultrasonic vibration instrument, 6—atomizer,
7—storage device of NQ solution

2.3 球形硝基胍的制备

在室温下, 喷雾结晶制备高堆积密度球形 NQ 分为三个步骤: (1) 将 3 g NQ 原料溶解于 19 mL *N*-甲基吡咯烷酮中配成溶液备用, 将一定量的六水硝酸镍溶于 1 mL *N*-甲基吡咯烷酮中配置成晶型控制剂溶液备用, 将上述溶液混合搅拌至均匀备用; (2) 将无水乙醇置于烧杯中, 将烧杯置于超声震荡仪器中, 开启超声震荡, 并开启搅拌装置, 调节至合适的搅拌速率; (3) 将步骤(1)所得的混合溶液置于雾化装置中, 并用雾化装置将混合溶液喷入步骤(2)所得的非溶剂中, NQ 晶体析出, 喷雾完成以后继续超声搅拌 20 min, 进一步抽滤, 冷冻干燥得到球形 NQ 晶体。

3 结果与讨论

3.1 工艺条件的选择

喷雾结晶法制备球形 NQ 的影响因素主要有: 晶型控制剂的用量、溶剂非溶剂比例、喷雾压力、搅拌速率和超声震荡的有无。为了得到最优条件, 分别对以上因素使用单因素法进行分析实验。

晶型控制剂适宜用量应占总反应溶液的 0.1% ~ 3%^[12], 即晶型控制剂用量应低于 NQ 用量的 2%。根据前期探索实验, 当晶型控制剂用量高于 NQ 用量的 1% 时, 堆积密度出现下降现象, 故将晶型控制剂用量选择范围确定为 0.1% ~ 1%。由文献[9、13、14]以及前期探索实验可得, 溶剂非溶剂比例高于 1:20 时, 堆积密度几乎不变, 为避免非溶剂的浪费, 溶剂与

非溶剂的比例应小于 1:20, 但非溶剂过少, 颗粒不能完全分散, 造成颗粒大小不均, 故溶剂与非溶剂比例范围确定为 1:5 ~ 1:20; 正交实验确定搅拌速率应在 300 ~ 800 r · min⁻¹ 内选定; 喷雾压力越大越利于颗粒分散, 但喷雾压力过大则颗粒不易聚集成形, 喷雾压力过小则颗粒易粘结成大颗粒, 不利于堆积密度的提升; 故喷雾压力范围确定为 0.4 ~ 0.8 MPa; 超声频率确定为 40 Hz。在条件范围内确定实验条件取值如表 1。

表 1 喷雾结晶实验条件

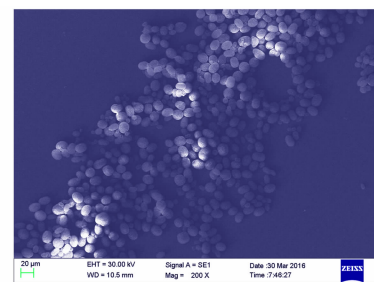
Table 1 The experimental conditions of spray crystallization

No.	dosage of crystal control agent / %	$V_{\text{solvent}} : V_{\text{nonsolvent}}$	spray pressure / MPa	stirring speed / r · min ⁻¹
1	0.25	1 : 5	0.4	300
2	0.5	1 : 10	0.6	450
3	1	1 : 20	0.8	600

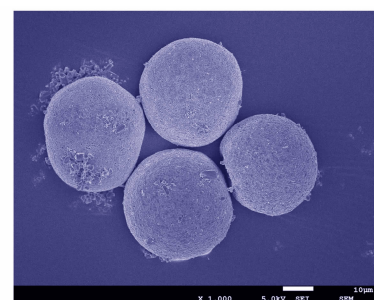
根据单因素法的实验原则, 确定一个变量, 其他定量选取为中间值作为实验初始条件并进行实验。

3.2 超声震荡对 NQ 形貌的影响

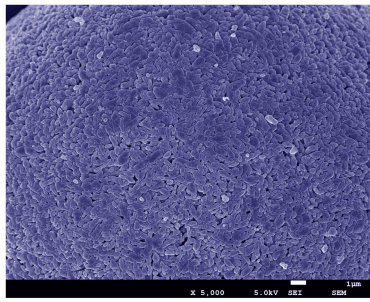
室温下, $V_{\text{溶剂}} : V_{\text{非溶剂}} = 1 : 10$, 转速为 450 r · min⁻¹, 喷雾压力为 0.6 MPa, 晶型控制剂量为 0.5% 的条件下, 在超声震荡和无超声震荡两种条件下所得 NQ 的形貌, 如图 2a 和图 2b 所示, 为了进一步分析 NQ 颗粒表面形态, 同时给出 NQ 颗粒表面放大图, 如图 2c 所示。



a. ultrasonic concussion



b. non ultrasonic vibration



c. enlarge SEM picture

图2 超声震荡对NQ形貌的影响

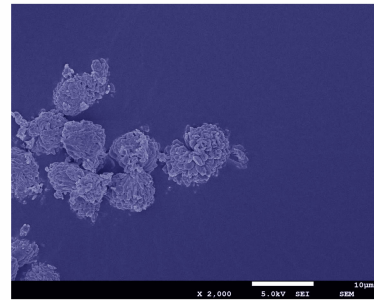
Fig.2 Effect of ultrasonic oscillation on the appearance of NQ

由图2可知,有无超声震荡存在,NQ都呈均匀球形,这就说明超声震荡对颗粒形貌无明显影响。从图2c可以看出,球体表面有无数个NQ小颗粒,这些小颗粒粒径大都为100~500nm,这说明球形NQ是由无数个NQ小颗粒团聚而成。超声震荡存在时,颗粒粒径更小,有利于颗粒的分散,不易团聚成为大颗粒,使其更均匀。无超声震荡存在时,颗粒较大,不利于堆积密度的提升。因此本实验选择在超声震荡的条件下进行。

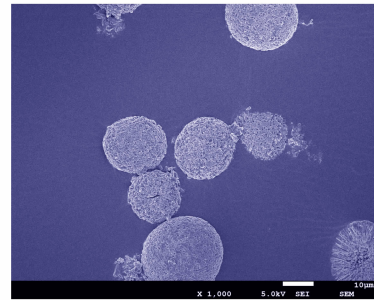
3.3 硝酸镍用量对NQ形貌的影响

室温下, $V_{\text{溶剂}} : V_{\text{非溶剂}} = 1 : 10$, 转速为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 喷雾压力为 0.6 MPa , 超声震荡的条件下, 研究晶型控制剂不同用量对NQ形貌的影响。无晶型控制剂及晶型控制剂用量分别为 0.25% , 0.5% , 1% 所得NQ的SEM结果如图3所示。

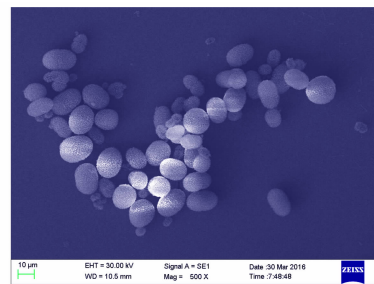
由图3可知,未添加晶型控制剂时,NQ结晶与原料相比只是被缩短细化,其呈短棒状或短针状并粘结在一起,有明显缺陷;添加晶型控制剂的量为 0.25% 时,颗粒呈球形,表面有裂纹,粒径约为 $20 \mu\text{m}$;添加晶型控制剂的量为 0.5% 时,颗粒呈均匀球形,表面光滑,粒径约为 $10 \mu\text{m}$;添加晶型控制剂的量为 1% 时,颗粒呈近似球形,表面不光滑,粒径约为 $18 \mu\text{m}$ 。六水硝酸镍作为晶型控制剂,在NQ析出时抑制NQ颗粒横向生长,并促使NQ小颗粒团聚为球形团聚体,这是因为六水硝酸镍是离子型晶型控制剂,NQ在结晶析出时以六水硝酸镍为晶核团聚在其表面形成光滑球形团聚体。晶型控制剂用量过多或者过少,都会影响NQ晶体成核速率,过多则出现晶核剩余导致表面不光滑,且大小不均匀;过少则出现晶核缺少,出现表面裂纹,颗粒过大。故选择晶型控制剂量为 0.5% 。



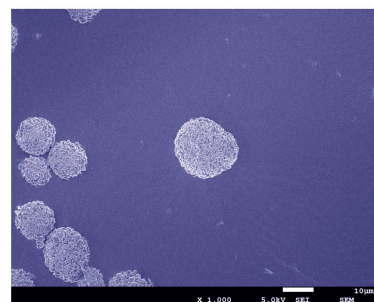
a. NQ without adding nitrate



b. mass fraction of nickel nitrate was 0.25%



c. mass fraction of nickel nitrate was 0.5%



d. mass fraction of nickel nitrate was 1%

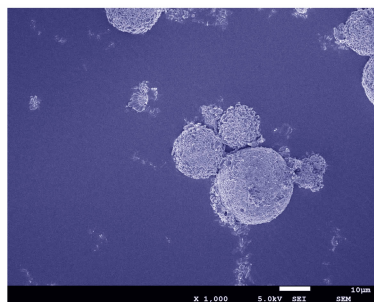
图3 不同添加剂用量所得NQ的SEM图

Fig.3 SEM images of NQ with different dosage of additives

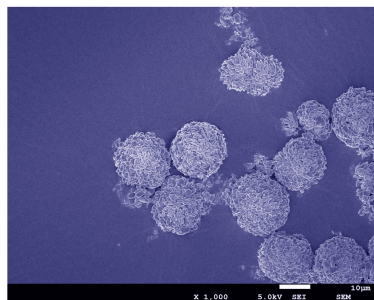
3.4 溶剂与非溶剂的体积比对NQ形貌的影响

室温下, 转速为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 喷雾压力为 0.6 MPa , 晶型控制剂量为 0.5% , 超声震荡存在的条件下, 研究溶剂与非溶剂的不同配比(比例)对NQ形貌的影响。溶剂与非溶剂体积比分别为 $1 : 5$, $1 : 10$, $1 : 20$ 所得NQ的SEM结果如图4所示。

由图 4 可知, 溶剂与非溶剂之体积比为 1 : 5、1 : 20 时, 所得 NQ 颗粒均呈球形, 但是颗粒表面不光滑, 颗粒大小不均匀, 颗粒表面缺陷明显, 粒径大约为 17 μm 。溶剂 : 非溶剂 = 1 : 10 时 (见图 3c), 颗粒表面光滑, 缺陷少, 呈均匀球形。溶剂和非溶剂的比例主要影响 NQ 的过饱和度, 非溶剂用量少, 则过饱和度较小, 成核速率大于析出速率, 则析出的晶体易出现表面缺陷; 非溶剂用量过多, 则过饱和度较大, 成核速率小于析出速率, 使形成的颗粒不均匀, 形状不规则, 表面不平整。故选择 $V_{\text{溶剂}} : V_{\text{非溶剂}} = 1 : 10$ 。



a. $V_{\text{solvent}} : V_{\text{non solvent}} = 1 : 5$



b. $V_{\text{solvent}} : V_{\text{non solvent}} = 1 : 20$

图 4 溶剂与非溶剂不同体积比所得 NQ 的 SEM 图

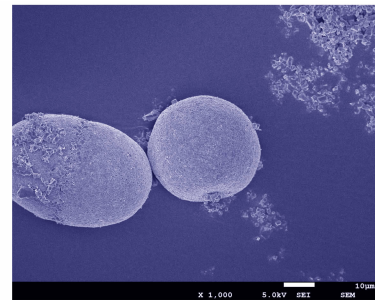
Fig. 4 SEM images of NQ with different volume ratio of solvent and non solvent

3.5 喷雾压力对 NQ 形貌的影响

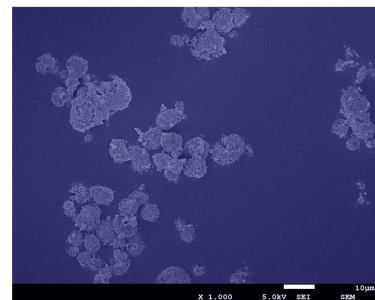
室温下, $V_{\text{溶剂}} : V_{\text{非溶剂}} = 1 : 10$, 转速为 450 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 晶型控制剂量为 0.5%, 超声震荡的条件下, 研究喷雾压力的不同对 NQ 形貌的影响。喷雾压力分别为 0.4, 0.6, 0.8 MPa 所得 NQ 的 SEM 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 当喷雾压力为 0.4 MPa 时, NQ 呈球形, 表面光滑, 但是粒径较大, 当喷雾压力为 0.8 MPa 时, NQ 呈不规则球形, 表面粗糙有缺陷, 颗粒不均匀, 喷雾压力为 0.6 MPa 时 (见图 3c), 晶体光滑, 形状规则。喷雾压力主要影响进料速率和雾化程度, 压力过小, 进料速率小, 以液滴状态进入非溶剂中, 不利于分散均匀, 形成较大颗粒, 压力过大, 进料速率

快, 以雾状进入非溶剂, 使体系中析出速率大于成核速率, 析出不规则颗粒, 且雾化过程会有损失, 不易控制雾滴全部进入体系。故选择压力为 0.6 MPa。



a. 0.4 MPa



b. 0.8 MPa

图 5 不同喷雾压力所得 NQ 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of NQ with different spray pressures

3.6 搅拌速率对 NQ 形貌的影响

室温下, $V_{\text{溶剂}} : V_{\text{非溶剂}} = 1 : 10$, 晶型控制剂量为 0.5%, 喷雾压力为 0.6 MPa, 超声震荡的条件下, 研究不同搅拌速率对 NQ 形貌的影响。搅拌速率分别为 300, 450, 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 所得 NQ 的 SEM 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 搅拌速率对 NQ 的形貌影响较大, 当搅拌速率为 300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 颗粒表面光滑, 球形化效果好; 当搅拌速率为 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 颗粒表面粗糙, 呈不规则球形, 表面杂乱; 当搅拌速率为 450 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 (见图 3c), 晶体表面光滑, 呈均匀球形, 表面平整。结果表明: 搅拌速率过慢, 晶体析出时团聚, 形成大颗粒晶体, 影响堆积密度, 搅拌速率过快, 晶体析出时不易成核, 造成成核不均, 颗粒分散, 表面不光滑, 形状不规则。故选择最佳搅拌速率为 450 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3.7 堆积密度的测定

用国军标 GJB772A-1997 方法 402.3 标准容器法测量原料 NQ 和最优条件下制备的球形 NQ 的堆积密度, 结果如下: $\rho_{\text{原料}} = 0.289 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{球形}} = 1.232 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。球形化后其堆积密度提高 0.943 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

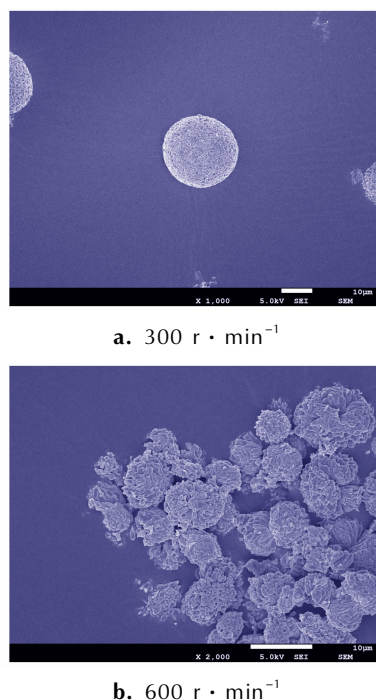


图6 不同搅拌速率所得NQ的SEM图

Fig. 6 SEM images of NQ with different stirring rates

3.8 NQ的XRD图谱分析

原料NQ和最优条件下制备的球形NQ的XRD图谱如图7所示。

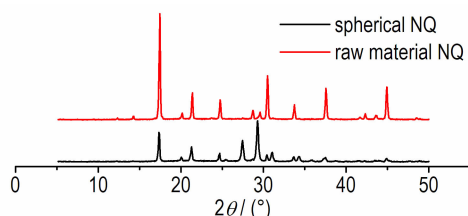


图7 原料NQ和球形化NQ的XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of raw material NQ and spherical NQ

由图7可知,原料NQ和球形化后NQ的XRD图谱峰形基本一致,说明制备的球形NQ与原料NQ属于同种晶型,并将制备的球形NQ与标准PDF#00-050-2045图谱^[11]进行比对,比对得到分子式为 $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$ 的致因子仅为1.8,匹配结果较好。原料NQ与球形NQ的XRD图谱峰值亦有所区别,这可能是由于球形化以后,改变了原料NQ的形貌,由针状变为球形,NQ晶体缺陷变少,晶体表面变得光滑、密实,故图谱有所不同。

3.9 NQ的热性能分析

升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,原料NQ和制备的球

形NQ的DSC曲线如图8所示。

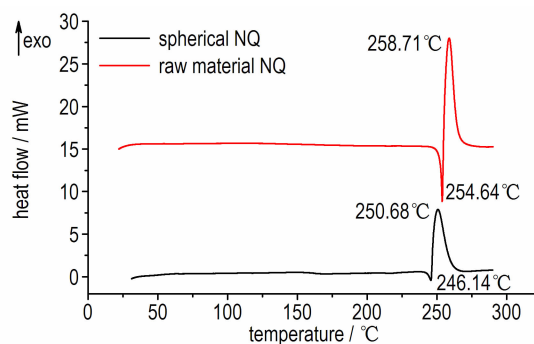


图8 原料NQ和球形化NQ的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of raw material NQ and spherical NQ

由图8可知,原料NQ和球形NQ分别在 246.14 、 $254.64\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现吸热峰,在 250.68 、 $258.71\text{ }^\circ\text{C}$ 达到放热峰,经过球形化的NQ,热分解温度较原料提高了 $8.03\text{ }^\circ\text{C}$,这说明经过球形化的NQ,晶体更为密实,晶体缺陷大大减小,表面光滑,堆积密度也随之提高,因而分解峰温提高,热稳定性也大大提高。

4 结论

(1) 喷雾结晶法制备高堆积密度球形NQ的最优工艺条件为:室温,晶型控制剂用量 0.5% , $V_{\text{溶剂}}:V_{\text{非溶剂}}=1:10$,搅拌速率为 $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,喷雾压力为 0.6 MPa ,在超声震荡频率为 40 Hz 条件下,将溶液雾化进入非溶剂,喷雾完成以后继续震荡 20 min 。

(2) 最优条件下喷雾结晶法制备的NQ呈均匀规则的球形,表面光滑,平均粒径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$,晶体密实,缺陷少,堆积密度为 $1.232\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,XRD结果表明制备的NQ与原料属于同种晶型,没有引入杂质,DSC测得热分解温度较原料提高 $8.03\text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 卢华, 万山红, 编. 硝酸炸药[M]. 北京: 国防工业出版社. 1970: 263-265.
LU Hua, WAN Shan-hong. Ammonium nitrate explosive[M]. Beijing: National Defense Industry Press. 1970: 263-265.
- [2] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲, 等. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995:148.
YE Yu-peng, CAO Xin-mao, YE Ling, et al. Explosive crystallization technology and its application[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995:148.
- [3] Wasag-Chemie Aktiengesellschaft, Essen. Verfahren zur Aenderung der kristalltracht von nitroguanidin: DE1048528B[P], 1959.
- [4] Pritchard E J, Wright G F. Production of nitroguanidine with high bulk density[J]. Can J Research, 1947, 25(2): 257-263.
- [5] Walter E, Pfinzta B, Herbert H, et al. Process for the preparation

- of compact nitroguanidine: USP4544769[P], 1985.
- [6] Steven L C, Kerry L W. Continuous process for crystallizing nitroguanidine: USSIRH1510[P], 1999.
- [7] Wagaman Kerry L, Clark, Chester F, Jones, William S. Method of producing high bulk density spheroidal Nitroguanidine: US-SIRH1788[P], 1999.
- [8] 高思静, 胡炳成, 金兴辉. 溶剂/非溶剂法制备球形硝基胍[J]. 火炸药学报, 2014, 37(6): 44-47.
GAO Si-jing, HU Bing-cheng, JIN Xing-hui. Solvent/non solvent method for the preparation of spherical NQ[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(6): 44-47.
- [9] 刘运传, 芮久后, 陈兴. 正交试验法确定硝基胍的重结晶工艺[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 23-25.
LIU Yun-chuan, RUI Jiu-hou, CHEN Xing. Determination of the recrystallization process of NQ by orthogonal test [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 23-25.
- [10] 张明, 方乃相. 高松装密度硝基胍的制备[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 137-142.
ZHANG Ming, FANG Nai-xiang. High bulk density NQ preparation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(3): 137-142.
- [11] 荆肖凡, 徐文峥, 王晶禹, 等. 球形 ϵ 型 CL-20 的制备与性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2014, 35(2): 173-176, 181.
XIAO Jing-fan, XU Wen-zheng, WANG Jing-yu, et al. The preparation and performance study of spherical CL-20[J]. *North University Journal (Nature Science Edition)*, 2014, 35(2): 173-176+181.
- [12] 杨轶. 起爆药结晶过程中晶型控制剂的选择与使用[J]. 山东化工, 2011, 40(5): 80-82+85.
YANG Yi. Selection and use of crystal control agent in the process of Initiating explosive crystal[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2011, 40(5): 80-82+85.
- [13] 韵胜, 刘玉存, 于雁武, 等. 超细微球形低感度 HMX 的制备[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 305-309.
YUN Sheng, LIU Yu-cun, YU Yan-wu, et al. Microspherical low sensitivity in the preparation of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 305-309.
- [14] 冀威, 李小东, 王晶禹, 等. 纳米 ϵ -CL-20/Estane 制备与表征[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1084-1088.
JI Wei, LI Xiao-dong, WANG Jing-yu, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20/Estane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1084-1088.

Preparation of High Bulk Density Spherical NQ by Spray Crystallization Method

WANG Jing-yu, BIAN Hong-li, LI Xiao-dong, YAN Xiang

(School of Chemical and Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To improve the bulk density and fluidity of nitroguanidine (NQ), spherical NQ crystal was prepared by spray crystallization method using *N*-methyl pyrrolidone as the solvent of NQ, anhydrous ethanol as a nonsolvent, nickel nitrate as crystal control agent. The optimal processing conditions of preparing high bulk density spherical NQ determined by single factor method were room temperature, volume ratio of solvent and nonsolvent of 1 : 10; mass fraction of the crystal control agent, spray pressure, bounce frequency and stirring speed were 0.5%, 0.6 MPa, 40 Hz and 450 r · min⁻¹, respectively; when spray finished, ultrasonic vibration should be continued for another 20 min. The optimal spherical NQ was analyzed by standard container method, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the prepared NQ is spherical and the bulk density is 1.232 g · cm⁻³, which is improved by 0.943 g · cm⁻³ compared with raw material NQ, decomposition temperature determined by DSC is 258.71 °C, which is improved by 8.03 °C compared with that of raw material NQ.

Key words: nitroguanidine (NQ); spherical; spray crystallization method; bulk density

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.009