

Физико-химический анализ системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

И.С. Ворохобин, И.А. Вязенова, В.А. Таранушич

Нитрат аммония (НА) – кристаллическое вещество, которое применяется не только как удобрение, но и в качестве основного компонента в составе промышленных взрывчатых веществ (ВВ) а также в твердых газогенерирующих составах, продукты разложения которых не содержат конденсированной фазы [1, 2].

Ежегодное мировое потребление НА в качестве компонента ВВ составляет более 6 миллионов тонн. Начиная с 60-х годов прошлого столетия НА используют в порохах и смесевых топливах мирного назначения, например для геофизических и противораковых ракет, для различных газогенераторов (подушек безопасности автомобилей, газовых рулей и т.д.). Однако широкого распространения такие составы пока не нашли, так как обладают рядом недостатков: наличием у НА модификационных переходов при температурах получения и эксплуатации топлив, пониженной скоростью горения и высокой зависимостью ее от давления, а также относительно низкой энергетикой таких составов. Так как наряду с недостатками НА имеет преимущества перед другими окислителями (широкую промышленную базу, низкую стоимость, отсутствие в продуктах горения конденсированной фазы, низкую температуру горения), поиски технологий направленного модифицирования его свойств постоянно расширяются [3-5].

В последнее время исследователи начали уделять значительное внимание поиску параметров кристаллизации в процессе получения удобрений, в том числе НА, с целью направленного модифицирования свойств формируемой твердой фазы [6, 7].

Анализ литературных данных показал, что фазостабильный от минус 50 до плюс 50°C НА может быть получен при совместной кристаллизации с нитратом калия (НК) [8], но несмотря на то, что растворимость в системе

$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ была исследована многими авторами, однозначного мнения о составе твердых фаз нет: были обнаружены различные типы твердых растворов, химические соединения, эвтектика. Карнаухов А.С. [9] выделил в данной системе три поля кристаллизации: твердых растворов, образованных KNO_3 и двойной солью $3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$, двойной соли $3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ и твердых растворов, образованных двойной солью и NH_4NO_3 . Выводы сделаны по виду диаграммы растворимости и оптическим исследованиям полученных кристаллов, прямые структурные исследования твердых фаз системы не проводились.

Тимошенко Ю.М. [10] при изучении четверной взаимной системы $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C установила, что в твердую фазу кристаллизуются пять фаз: нитрат натрия, двойная соль $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ и твердые растворы нитратов калия и аммония на основе NH_4NO_3 , KNO_3 и двойной соли состава $2\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Авторы [11] исследовали твердые фазы системы методом рентгенофазового анализа и установили образование ограниченных твердых растворов на основе ромбической модификации нитрата калия и аммония, одновременно идентифицирована двойная соль $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ и твердые растворы ее с НА, параметры ромбической решетки которых следуют правилу Вегарда.

С целью уточнения свойств формируемых твердых фаз, нами была исследована система $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Равновесие в системе устанавливалось в течение 4 часов, контроль осуществляли по анализу жидкой фазы на содержание иона K^+ пламенно-фотометрическим методом, количество НА рассчитывали по содержанию иона аммония, определенного методом Кьельдаля [12].

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на установке с комбинированной хромель-копелевой термопарой и записью кривых ДТА на двухкоординатном потенциометре при скорости нагрева 5 град/мин . Для расшифровки полученных результатов использовали метод разделения

эффектов фазовых превращений. Визуально-политермический анализ – на стандартной установке с хромель-копелевой термопарой и регистрацией температуры при помощи цифрового милливольтметра. Рентгено-фазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре X’TRA (CuK_α-излучение) с расшифровкой полученных рентгенограмм по электронной базе данных PDF-2 [13] – центр коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова.

Фазовая диаграмма системы построена по методу Гиббса, состав полученных твердых фаз аналогичен приведенным в работе [8], но в системе не обнаружена двойная соль, а только два вида твердых растворов, причем с разрывом в смесимости около состава 1:1 (рис. 1, табл. 1). Аналогичную зависимость с разрывом в смесимости наблюдали авторы [14] в безводной системе НА – НК.

Таблица 1

Равновесный состав твердой и жидкой фаз системы NH₄NO₃ – KNO₃ – H₂O при 25° С

№ точки	Жидкая фаза, % мас.			Твердая фаза, % мас.			Состав твердой фазы
	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	H ₂ O	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	H ₂ O	
1	-	27,64	72,36	-	99,13	0,87	KNO ₃
2	9,00	25,50	65,50	2,68	85,82	11,50	n KNO ₃ •m NH ₄ NO ₃
3	13,61	25,20	61,19	5,86	79,83	14,31	-"
4	35,00	22,12	42,88	12,10	83,22	4,68	-"
5	47,00	20,00	33,00	32,42	56,82	10,76	-"
6	49,23	18,15	32,62	41,12	54,95	3,93	-"
7	56,84	12,12	31,04	76,64	14,32	9,08	n NH ₄ NO ₃ •m KNO ₃
8	61,80	6,61	31,59	84,36	7,50	8,14	n NH ₄ NO ₃ •m KNO ₃
9	67,08	-	32,92	98,02	-	2,00	NH ₄ NO ₃

Изотерма растворимости системы представляет собой плавную линию без экстремумов (рис. 1), ход лучей Скрейнемаккера указывает на образование в системе твердой фазы переменного состава. На изотерме растворимости можно выделить 2 участка: 1 – от точки 1 до точки 6, где в твердую фазу кристаллизуются твердые растворы на основе ромбической

сингонии НК (с большим содержанием KNO_3); 2 – от точки 6 до точки 9, где кристаллизуются твердые растворы на основе III фазы НА.

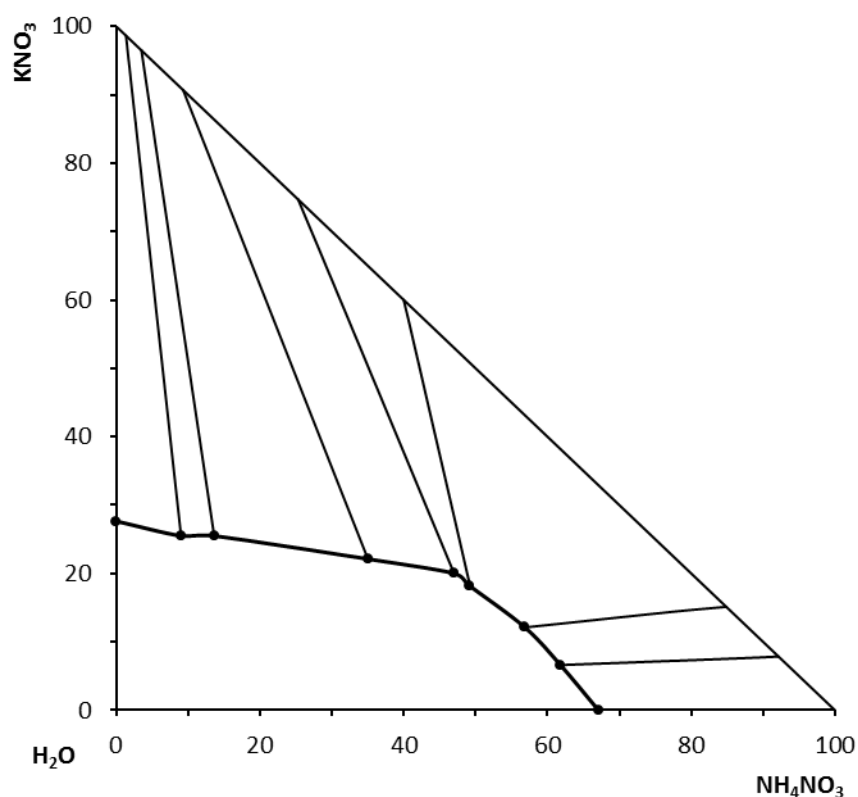
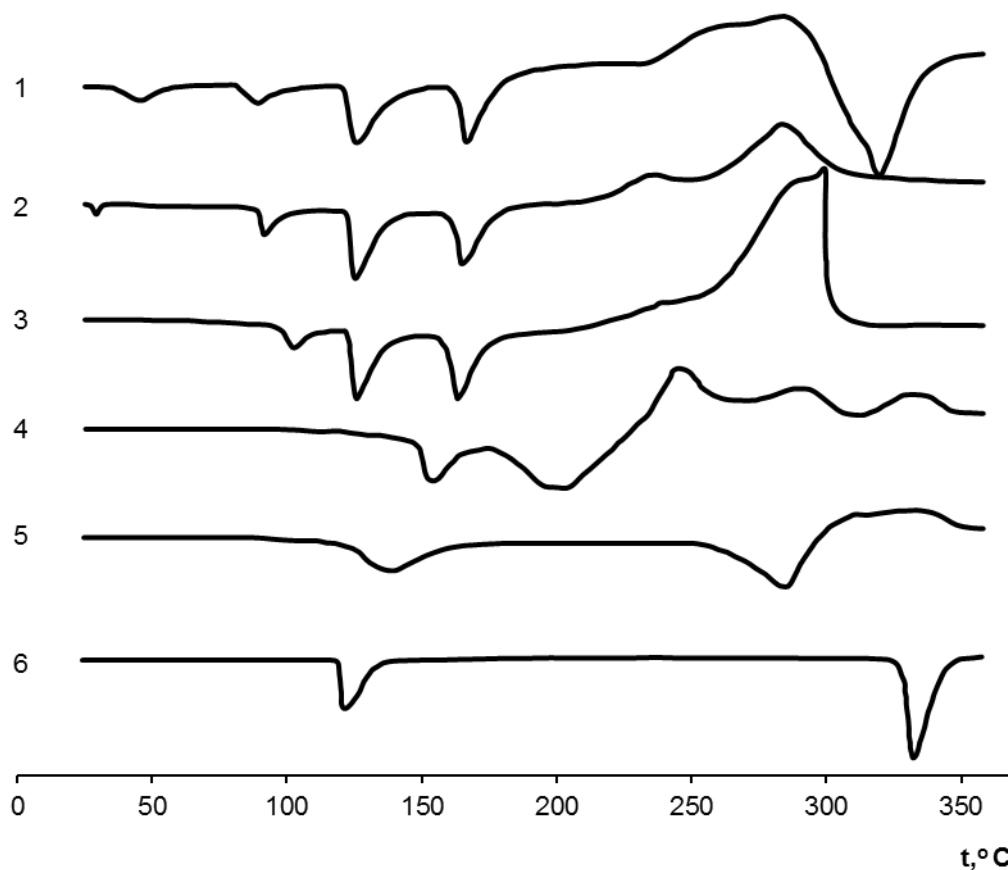


Рис. 1. – Изотерма растворимости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализ кривых ДТА твердых фаз системы (рис. 2) показывает, что характерным признаком всех образцов (начиная с содержания 5 % НК) стало снижение температуры плавления до 154°C – подтверждено визуально-политермическим анализом (образование эвтектики между НА и НК) и снижение температуры разложения до 189°C , что свидетельствует о более глубоком взаимодействии добавки с основным кристаллом. В образцах с содержанием НК более 12 % наблюдается стабилизация III фазы НА в диапазоне температур от минус 50 до плюс 100°C , а рост содержания НК до 28 % приводит к появлению эндотермического эффекта 297°C – плавление НК.

По литературным данным двойная соль $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ (38,7 % НК) имеет температуру плавления 170°C [9], но в исследованных образцах такого эффекта мы не обнаружили, что косвенно подтверждает отсутствие указанной двойной соли.



1 – 100% NH_4NO_3 ; 2 – 5 % KNO_3 и 95 % NH_4NO_3 ; 3 – 12 % KNO_3 и 88 % NH_4NO_3 ; 4 – 28 % KNO_3 и 72 % NH_4NO_3 ; 5 – 86 % KNO_3 и 14 % NH_4NO_3 ; 6 – 100 % KNO_3 .

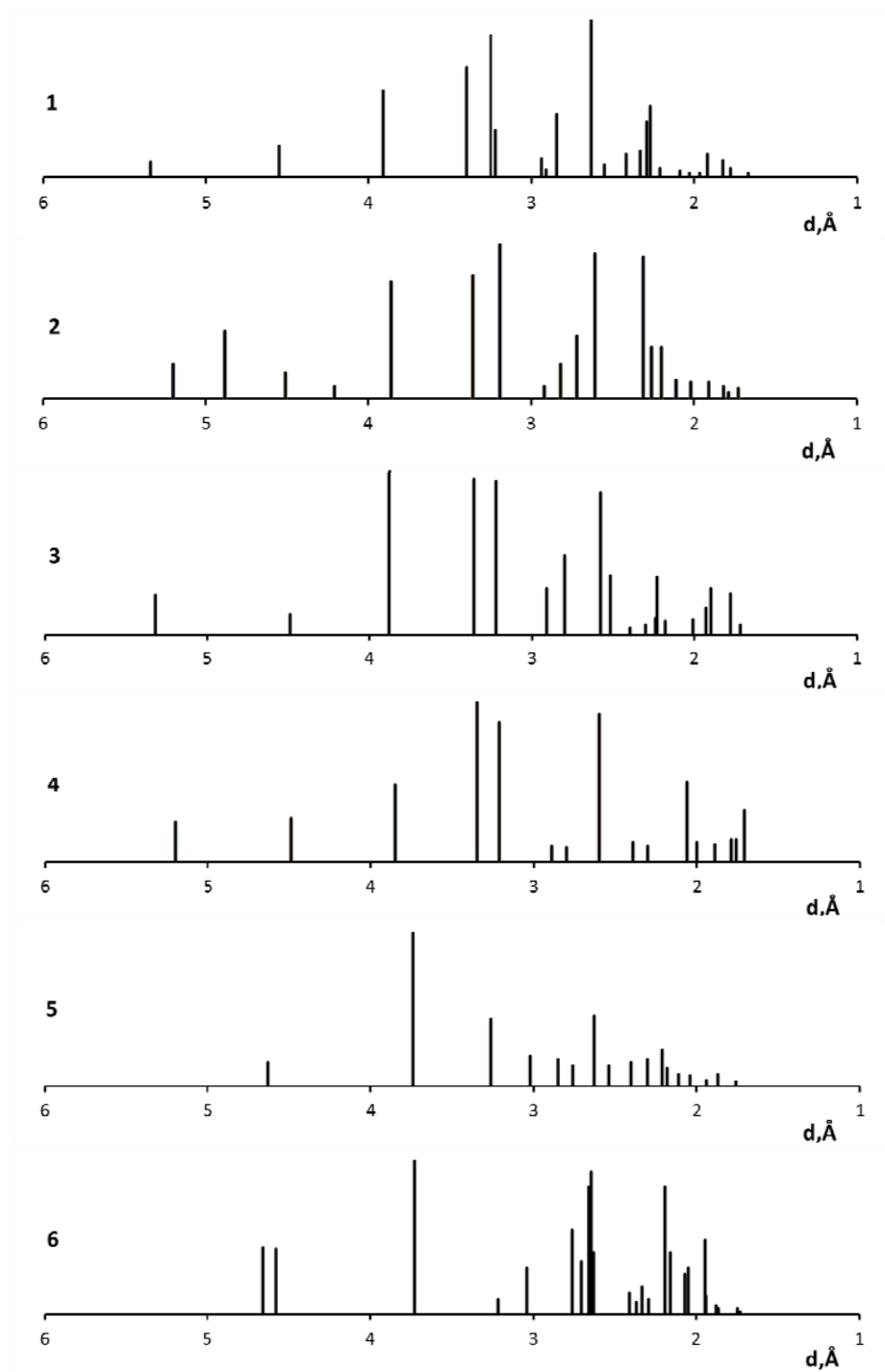
Рис. 2. – Кривые ДТА твердых фаз системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

По результатам рентгено-фазового анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток полученных твердых фаз (табл. 2, рис. 3).

Кристаллическая структура твердых растворов отличается от структуры кристалла-хозяина (НА и НК) – наблюдается искажение параметров ячеек за счет внедрения иона-заместителя и при содержании НК до 30 % параметры кристаллической решетки близки III фазе НА, а при

содержании НК более 80 % – кристаллической решетке НК (ромбическая сингония). Одновременно наблюдается некоторый перекосяк по интенсивностям полос, что также подтверждает формирование в системе твердых растворов. Новых полос ни в одном из исследованных образцов не обнаружено.

Анализ полученных результатов показывает, что в процессе сокристаллизации за счет изоморфизма исходных фаз образуется твердый раствор внедрения, в котором замещаются ионы NH_4^+ и K^+ . С ростом содержания добавки параметры кристаллической решетки изменяются по закону, близкому к аддитивному (подчиняются правилу Вегарда) (табл. 3, рис. 4) с незначительными отклонениями, что связано со сложной кристаллохимической структурой формируемых в процессе кристаллизации твердых фаз. Такая закономерность может быть связана с тем, что объем кристаллической ячейки максимален у фазы III НА ($313,7 \text{ \AA}^3$), что больше IV фазы ($127,23 \text{ \AA}^3$) более чем в 2 раза, а объем ячейки НК ($322,5 \text{ \AA}^3$), поэтому замещение может идти до роста объема ячейки не более чем до $313,7 \text{ \AA}^3$ (фазы III НА). При дальнейшем увеличении содержания добавки НК происходит инверсия фаз и кристаллом-хозяином становится ячейка НК, на основе которой начинают образовываться твердые растворы, что и подтверждают полученные результаты исследования (табл. 3).



1 - III фаза NH_4NO_3 ; 2 - 5 % KNO_3 и 95 % NH_4NO_3 ; 3 - 12 % KNO_3 и 88 % NH_4NO_3 ; 4 - 28 % KNO_3 и 72 % NH_4NO_3 ; 5 - 86 % KNO_3 и 14 % NH_4NO_3 ; 6 - 100 % KNO_3 .

Рис. 3. – Штрихрентгенограммы твердых фаз системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Таблица №2

Дифрактограммы твердых фаз системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

III фаза НА		5 % НК 95 % НА		12 % НК 88 % НА		28 % НК 72 % НА		86 % НК 14 % НА		НК	
d, А°	I/I ₀	d, А°	I/I ₀	d, А°	I/I ₀	d, А°	I/I ₀	d, А°	I/I ₀	d, А°	I/I ₀
5,34	10	5,20 4,88	17 32	5,32	18	5,20	19	4,63	10	4,66	23
4,55	20	4,51 4,21	12 7	4,49	9	4,49	20			4,58	23
3,91	55	3,86	55	3,88	76	3,85	37	3,74	65	3,73	56
3,40	70	3,36	58	3,36	72	3,35	77				
3,25	90	3,19	72					3,26	27		
3,22	30			3,22	71	3,21		3,02	11	3,21 3,04	5 15
2,94	12	2,92	6	2,91	21	2,89	67				
2,91	5										
2,85	40	2,82 2,72		2,80	36	2,80	8	2,85 2,76	13 9	2,76 2,71	28 17
2,64	100	2,61	17	2,58	66	2,60	7	2,63	58	2,66 2,65	41 55
2,55	8			2,52	27			2,54	12	2,63	20
2,42	15	2,41	30	2,40	3	2,39	71	2,40	16	2,41 2,37	7 4
2,33	17	2,31	68	2,30	5	2,30	9	2,30	8	2,33	9
2,29	35									2,29	5
2,27	45	2,26	55	2,24	8						
2,21	6	2,20 2,11	56 25	2,23 2,18	27 6	2,23	8	2,21 2,18 2,11	54 7 51	2,19 2,16	41 20
2,09	4					2,06	67			2,07	13
2,03	3	2,02	25	2,01	7	2,00		2,04	4	2,05	15
1,97	3							1,94	7	1,95	24
1,92	15	1,91	9	1,93 1,90	12 21	1,89	9	1,87	5	1,94 1,88	6 3
1,83	11	1,82	5							1,87	2
1,78	6	1,79	8	1,78	19	1,79 1,76	8 11	1,76	1	1,76 1,75	6 2
1,67	3	1,73 1,66	6 3	1,72 1,65	5 1	1,71 1,64	11 25	1,68	2	1,73 1,71	1 4

Таблица 3

Параметры кристаллических ячеек твердых фаз системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Состав твердой фазы	НА*		5 % НК 95 % НА	12 % НК 88 % НА	28 % НК 72 % НА	86 % НК 14 % НА	НК**
	IV фаза	III фаза					
	-17 °С до +32,5 °С	32,5 °С до 84,2 °С					
Параметр							
a	4,93	7,16	7,18	6,98	7,14	5,35	5,41
b	5,44	7,71	7,60	7,66	7,58	8,69	9,16
c	5,75	5,84	5,64	5,82	5,78	6,44	6,43

* – III фаза НА – PDF карта № 00-047-0866, IV фаза НА – PDF карта № 00-047-0867 [13];
** – НК – PDF карта № 00-005-0377 [13]

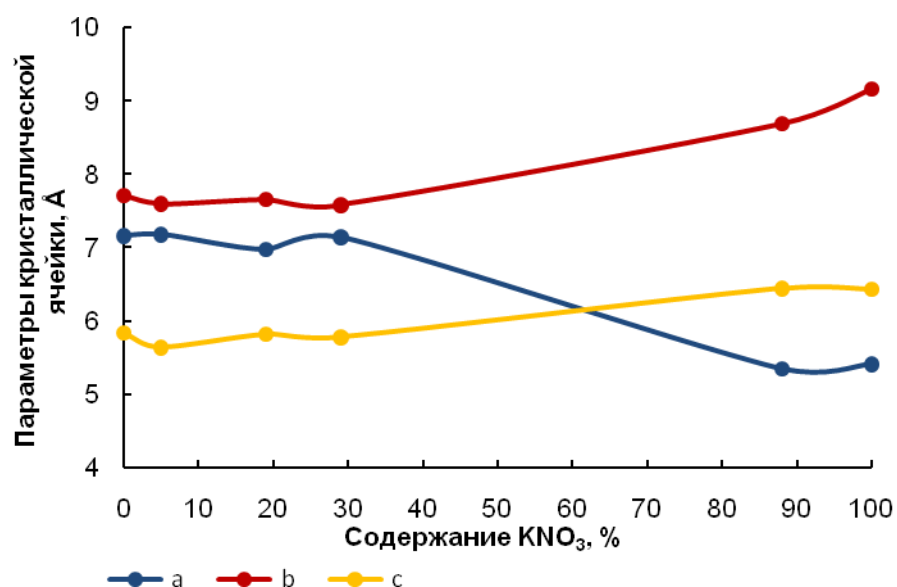


Рис. 4. – Зависимость параметров кристаллической ячейки твердых фаз системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ от содержания KNO_3

Зависимость температурного диапазона существования III и IV фазы НА от содержания в смеси НК, рассчитанного по результатам ДТА (рис. 5),

показывает, что IV фаза НА существует только в области отрицательных температур, а диапазон существования фазы III – расширяется от температуры минус 50° С до плюс 100° С, что позволяет получить фазостабильные в данном температурном диапазоне кристаллы НА с добавкой НК при ее содержании не менее 12 %.

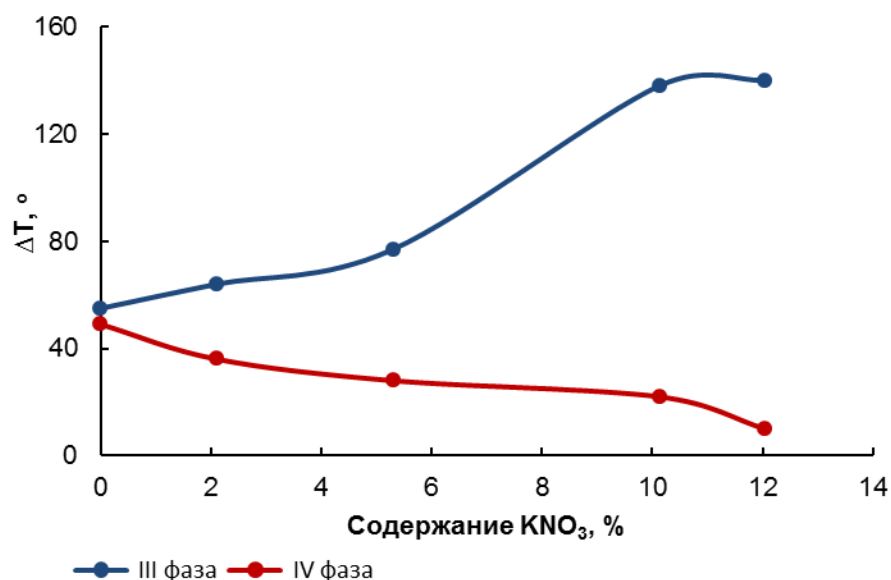


Рис. 5. – Зависимость температурного диапазона существования фазы III и IV НА от содержания НК

Выводы

В результате физико-химического анализа системы $NH_4NO_3 - KNO_3 - H_2O$ при 25° С установлено:

- равновесная твердая фаза представляет собой два вида твердых растворов: на основе ромбической кристаллической решетки НК (при содержании НК более 80 %) и III фазы НА (содержание НК до 30 %);
- параметры кристаллических решеток формируемых твердых растворов подчиняются правилу Вегарда;
- при формировании твердых фаз наблюдается разрыв в смесимости в диапазоне концентраций от 30 до 80 % НК;
- твердые фазы с содержанием НК более 12 % обладают фазовой стабильностью в диапазоне температур от минус 50 до плюс 100° С.

Литература:

1. Beckman C. Чистые ракетные топлива для запуска космических ракет [Текст] = Clean propellants for space launch boosters / Beckman C. // Pap. Propuls. and Energ. Panel (PEP) 84th Symp. "Environ. Aspects Rocket and Gun Propuls.". Aalesund. 29 August - 2 September 1994. – 1995. – № 559. – С. 6/1-6/9.
2. Киселев, С.Н. Фазовая стабилизация нитрата аммония – экологически чистого окислителя для взрывчатых составов и твердых топлив [Текст] / С.Н. Киселев, А.Е. Никифоров, В.Я. Базотов, О.А. Седова // Современные проблемы технической химии: Материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции. Казань. 26-28 сент. 2002. – Казань, 2002. – Ч. 1. – С. 257-259.
3. Технология аммиачной селитры [Текст] / Под ред. доктора технических наук профессора В. М. Олевского. – М. : Химия, 1978. – 311 с.
4. Хамский, Е.В. Кристаллические вещества и продукты. Методы оценки совершенствования свойств [Текст] / Е.В. Хамский – М. : Химия, 1986. – 224 с.
5. Седова, А.В. Система пурпурат аммония – нитрат аммония [Электронный ресурс] / И.В. Вязенова, Н.А. Ершенко, В.А. Таранушич // «Инженерный вестник Дона», 2012. – №4. – Ч. 2. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1410> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
6. Нечипоренко, Г.Н. Получение сокристаллизатов нитрата аммония как способ устранения фазовых переходов в кристаллической решетке нитрата аммония [Текст] / Г.Н. Нечипоренко, Н.И. Головина, Г.В. Шилов, Д.Б. Лемперт, Г.П. Долганова, Г.Г. Немцев // NEMs – 2004. – 2005. – С. 218-221.
7. Серый, П.В. Выбор способа управления качеством кристаллического карбамида в промышленных аппаратах [Электронный ресурс] / С.В. Островский // «Инженерный вестник Дона», 2011. – №1. –

Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/387> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

8. Cady, H.H. Нитрат аммония – нитрат калия [Текст] = The ammonium nitrate – potassium nitrate // Propellant and explosives. – 1981. – Vol. 6. – №2. – P. 49-54.

9. Карнаухов, А.С. Водная взаимная система из хлорнокислых и азотнокислых солей аммония и калия при 25° С [Текст] / А.С. Карнаухов // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2. – вып. 4. – С. 915-927.

10. Тимошенко, Ю.М. Система $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С [Текст] / Ю.М. Тимошенко // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31. – №12. – С. 3206-3208.

11. Dejewski B. X-ray powder diffraction investigations of solid solutions with limited visibility in the $\text{KNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 298 K [Текст] / B. Dejewski, A. Sedrimir // Crist. Res. and Technol. – 1988. – №8 (23). – P. 997-1004.

12. Крешков, А.П. Основы аналитической химии [Текст]. в 3 кн. Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ. / А.П. Крешков ; Издание 4-е, переработанное. – М.: Химия, 1976. – 456 с.

13. JCPDS PDF-2 database [Электронный ресурс]. – База данных порошковой дифракции. – PDF-2 Release 2012. – Версия базы данных: 2.1202. – Сайт производителя: <http://www.icdd.com>.

14. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей [Текст]. В 2 т. Т. 2. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные / Под ред. Н.К. Воскресенской и др. – М.-Л. : АН СССР, 1961. – С. 405-406.