

Технология получения нитрата аммония с добавкой калиевой соли монохлоруксусной кислоты

Т.Г. Иванова, В.А. Таранушич, И.А. Вязенова, Д.А. Выростков, Ю.В. Новиков

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск*

Аннотация: Одним из способов термодинамической стабилизации кристаллов нитрата аммония (НА), который в настоящее время используется не только как азотное удобрение, но и как экологически чистый окислитель для газогенерирующих топлив (ГТ) различного назначения, является технология получения малодефектных кристаллических структур. Известно, что ион калия является фазовым стабилизатором НА, а хлор-содержащие соединения оказывают влияние на скорость его термического разложения, поэтому далее был использован модификатор, в состав которого входят оба элемента: калиевая соль монохлоруксусной кислоты (КМХУК). Были получены образцы НА с КМХУК и исследованы их свойства в зависимости от количества добавки, вида растворителя и температуры кристаллизации. В результате выделен образец, наиболее полно удовлетворяющий требованиям, предъявляемые к окислителям ГТ: с высокой скоростью термического разложения и минимальной скоростью модификационного перехода IV–III.

Ключевые слова: нитрат аммония, окислитель, газогенерирующие составы, полиморфный переход, термическое разложение, добавка, кинетика, термодинамика, калиевая соль монохлоруксусной кислоты, растворитель, сокристаллизация.

Нитрат аммония (НА) – широко применяемое азотное удобрение и компонент промышленных взрывчатых веществ, который в настоящее время исследователи рассматривают как окислитель для газогенерирующих топлив (ГТ) различного назначения [1-3].

НА как окислитель ГТ имеет недостатки – низкую скорость термического разложения и склонность к слеживанию, которая обусловлена гигроскопичностью и наличием трех полиморфных превращений в рабочем диапазоне температур от минус 50 до плюс 100 °С: V↔IV при –17 °С, IV↔III при 32 °С и III↔II при 84 °С, которые ограничивают его использование, так как в процессе хранения при атмосферных колебаниях температуры возможно механическое разрушение изделий за счет объемных изменений кристаллической решетки НА [4].

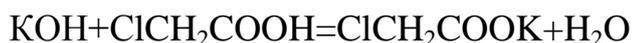
Анализ литературных данных и результаты ранее проводимых в ЮРГПУ(НПИ) им. М.И. Платова исследований позволили группе авторов

продолжить поиск новых технологических решений, руководствуясь выводом о том, что фазовая стабильность НА может быть достигнута: кинетически, термодинамически или совместным влиянием этих факторов [5].

Известно, что процессы фазовых превращений и термическое разложение твердых веществ зависят от дефектов различного вида – точечных, одно- и двумерных, концентрация которых, в свою очередь, зависит от способа получения кристалла: «...химия твердого тела – это в основном химия взаимодействия дефектов...» [6], поэтому одним из способов термодинамической стабилизации НА можно считать технологию получения малодефектных кристаллических структур.

Кинетика процесса фазовых переходов НА, в свою очередь, зависит от предыстории образца: способа кристаллизации, сушки, температуры термостатирования, наличия примесей или добавок и способа их введения [4], поэтому далее для получения модифицированных образцов НА были использованы различные технологические приемы кристаллизации и высказанная авторами идея о том, что в качестве добавки может быть эффективно органическое соединение, сочетающее в себе фазовый стабилизатор НА (наличие иона К⁺) и катализатор термического разложения НА - ион хлора [7-9].

В качестве такого соединения была выбрана калиевая соль монохлоруксусной кислоты (КМХУК), полученная по реакции:



из монохлоруксусной кислоты (ClCH₂COOH), представляющей собой бесцветные гигроскопические кристаллы (существует в 4 кристаллических α-, β-, γ- и δ-формах: наиболее устойчива α-форма, имеющая моноклинную кристаллическую решётку), T_{пл.} = 62,3 °С, растворима в воде, ацетоне, бензоле, этаноле [10, 11] и гидроксида калия (по ГОСТ 24363-80).

Для реакции брали 18,8 г МХУК и растворяли в этаноле, затем небольшими порциями вносили гидроксид калия в количестве 11,1 г до рН=7, далее из раствора этанола выкристаллизовывали калиевую соль МХУК при температуре 25 °С, сушили в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 0,01 МПа в течение 1 ч и исследовали методом ДТА (рис. 1).



Рис. 1. - Кривая дифференциально-термического анализа КМХУК

Образцы НА (марки хч) без добавок и с добавками были получены кристаллизацией из водного раствора, этанола и ацетона при различных температурах по следующей методике: 2 г НА, рассчитанное количество добавки и соответствующего растворителя (для получения насыщенного раствора НА), помещали в химический стакан и термостатировали при заданной температуре: температуру 20 °С поддерживали в воздушном, а 40, 60 и 80 °С – в водяном термостате. Из жидкой фазы удаляли растворитель при соответствующей температуре, а полученные кристаллы помещали в вакуум-сушильный шкаф при комнатной температуре и остаточном давлении 0,01 МПа, далее после отсева фракцию менее 500 мкм исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрическим методом (ТГ), по результатам которых производили кинетические расчеты с определением констант Ерофеева Б.В. и далее константы скорости по уравнению Саковича Г.В. [12].

Ранее было установлено, что вид используемого растворителя не оказывает влияния на свойства формируемой кристаллической фазы НА, а температура кристаллизации 60 °С способствует формированию зародышей

фазы II' и протеканию при нагреве метастабильного фазового перехода IV→II' [13].

Образцы НА с содержанием добавки 0; 0,5; 1 и 2 % КМХУК получены методом сокристаллизации из воды, ацетона и этанола при температурах 20, 40, 60 и 80 °С по описанной выше методике и исследованы методом ДТА и ТГ.

Таблица 1

Зависимость температуры фазовых превращений НА от концентрации КМХУК и температуры сокристаллизации из воды

Температура сокристаллизации °С	Количество добавки КМХУК, %	Температура начала фазового перехода, °С				
		IV – III	III – II	II – I	I – плав	разложение
20	0	44	86	122	170	227
	0,5	39	87	123	162	222
	1	36	91	125	168	222
	2	34	93	122	164	221
40	0	42	88	123	165	222
	0,5	38	86	122	163	220
	1	36	93	125	168	217
	2	38	94	124	166	217
60	0	53	89	127	170	237
	0,5	37	87	122	162	210
	1	36	90	123	164	217
	2	37	90	120	159	216
80	0	41	85	123	165	228
	0,5	36	86	122	162	221
	1	41	90	123	165	219
	2	39	90	120	158	218

Как видно из результатов исследования (табл. 1 - растворитель вода), модификационный переход IV–III НА наблюдается во всех образцах с добавкой КМХУК, но температура этого перехода ниже, чем в НА, перекристаллизованном при той же температуре. Температуры остальных модификационных переходов отличаются не более, чем на 8 °С от соответствующих температур НА без добавок.

Введение добавки КМХУК позволяет снизить температуру начала

термического разложения образца на 5 - 17 °С в зависимости от температуры сокристаллизации образцов (минимум - 0,5 % КМХУК при 60 °С).

Зависимость температуры фазовых превращений от концентрации КМХУК и температуры сокристаллизации из этанола представлена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость температуры фазовых превращений от концентрации КМХУК и температуры сокристаллизации из этанола

Температура сокристаллизации °С	Количество добавки КМХУК, %	Температура начала фазового перехода, °С				
		IV – III	III – II	II – I	I – плав	разложение
20	0	35	87	124	166	233
	0,5	34	86	123	162	220
	1	33	87	120	159	215
	2	34	92	122	158	218
40	0	36	85	124	166	231
	0,5	36	87	123	161	218
	1	34	88	121	159	219
	2	33	88	120	155	212
60	0	50	89	123	165	232
	0,5	35	86	122	161	238
	1	34	88	123	164	221
	2	33	88	123	160	222
80	0	39	88	125	166	235
	0,5	34	90	125	164	220
	1	33	89	124	167	219
	2	34	91	121	160	221

Как видно из полученных результатов, температура модификационного перехода IV–III снижается на 1 – 6 °С в образцах, полученных сокристаллизацией при температуре 20, 40 и 80 °С, а образцы с добавкой КМХУК, полученные при 60 °С имеют температуру фазового перехода IV–III значительно ниже — на 15 – 17 °С. Температура переходов на III–II и II–I практически не изменяется, а плавления снижается на 5 – 11 °С при введении КМХУК в зависимости от температуры сокристаллизации образцов. Начало термического разложения также удается снизить на 10 – 19 °С по сравнению

с НА без добавок.

Анализируя результаты дифференциально – термического анализа образцов, полученных сокристаллизацией из ацетона, можно сделать следующие выводы (табл. 3):

Таблица 3

Зависимость температуры фазовых превращений НА от концентрации КМХУК и температуры сокристаллизации из ацетона

Температура сокристаллизации °С	Количество добавки КМХУК, %	Температура начала фазового перехода, °С				
		IV – III	III – II	II – I	I – плав	разложение
20	0	46	86	123	165	228
	0,5	36	86	123	159	220
	1	32	89	125	148	211
	2	33	94	124	158	199
40	0	39	84	124	165	229
	0,5	33	87	124	160	217
	1	33	88	126	160	224
	2	32	89	124	154	224
60	0	53	88	126	166	225
	0,5	32	85	124	162	222
	1	32	87	125	168	226
	2	32	86	122	159	219
80	0	45	90	127	167	224
	0,5	37	88	122	155	219
	1	32	88	122	160	217
	2	34	89	124	166	221

температура модификационного превращения IV–III при введении КМХУК снижается на 7 – 19 °С, а температура перехода III–II повышается на 5 – 8 °С в образцах, полученных при 20 и 40 °С, а в образцах, полученных при 60 и 80 °С остается без изменения;

температура плавления образцов снижается на 7 – 11 °С, а температура начала термического разложения НА с добавкой КМХУК снижается на 5 – 29 °С (максимальное снижение получено в образце с 2 % добавки, полученном при 20 °С).

По результатам ДТА были рассчитаны константы скорости модификационного перехода IV–III всех полученных образцов (табл. 4).

Таблица 4

Константа скорости модификационного перехода IV–III образцов НА с добавкой КМХУК (с^{-1})

Температура кристаллизации, °С	Количество добавки калиевой соли монохлоруксусной кислоты, %			
	0	0,5	1	2
растворитель – вода				
20	0,016	0,007	0,036	0,028
	0,06	0,144	0,064	0,047
40	0,025	0,095	0,035	0,019
	0,036	0,07	0,046	0,03
60	0,018	0,066	0,031	0,027
	0,034	0,06	0,12	0,035
80	0,048	0,081	0,017	0,036
	0,029	0,071	0,042	0,031
растворитель - этанол				
20	0,018	0,052	0,081	0,017
	0,025	0,07	0,055	0,09
40	0,027	0,07	0,081	0,008
	0,017	0,16	0,03	0,008
60	0,03	0,055	0,08	0,049
	0,029	0,053	0,035	0,019
80	0,095	0,052	0,066	0,016
	0,015	0,041	0,064	0,062
растворитель – ацетон				
20	0,022	0,063	0,039	0,037
	0,026	0,06	0,089	0,089
40	0,045	0,028	0,03	0,167
	0,03	0,046	0,025	0,028
60	0,07	0,021	0,025	0,049
	0,06	0,022	0,021	0,023
80	0,021	0,045	0,088	0,076
	0,011	0,083	0,021	0,018

Как видно из табл. 4, переход IV–III с наименьшей скоростью ($K=0,007$ и $K=0,008 \text{ с}^{-1}$) протекает в образце, полученном сокристаллизацией из воды при 20 °С и этанола при 40 °С при количестве добавки 0,5 и 2 % КМХУК соответственно.

В образце с 2 % добавки, полученном при 40 °С сокристаллизацией из ацетона, переход IV–III протекает с максимальной скоростью ($K=0,167 \text{ с}^{-1}$).

В образцах, полученных сокристаллизацией при 20 °С скорость фазового перехода незначительно увеличивается при росте количества добавки, проходя через минимум в точке 0,5 % КМХУК, а повышение температуры до 40, 60 и 80 °С приводит к росту скорости модификационного перехода IV–III и достигает своего максимального значения при концентрации КМХУК 0,5 %, а при дальнейшем увеличении количества добавки скорость падает.

В табл. 5 приведены константы скорости термического разложения образцов НА с добавкой КМХУК. Установлено, что константа скорости термического разложения НА при введении КМХУК в количестве 0,5 – 1 % из водного раствора возрастает, а при увеличении количества добавки КМХУК до 2 % константа скорости уменьшается.

Следует также отметить, что константа скорости термического разложения НА в образцах, полученных сокристаллизацией из этанола, несколько выше, чем в образцах, полученных сокристаллизацией из воды, то есть использование растворителя этанола при кристаллизации образца позволяет увеличить скорость термического разложения в 2 раз.

Константа скорости термического разложения образцов, полученных сокристаллизацией при 20 и 40 °С из ацетона увеличивается при введении добавки 0,5 % КМХУК, а рост количества добавки приводит к минимальному значению скорости в точке 1 % КМХУК при 20 °С, дальнейший рост количества добавки ведет к росту константы скорости термического разложения образцов, полученных при 60 °С.

Таблица 5

Константа скорости термического разложения образцов НА с добавкой
КМХУК (с^{-1})

Температура кристаллизации, °С	Количество добавки калиевой соли монохлоруксусной кислоты, %			
	0	0,5	1	2
растворитель - вода				
20	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$6,39 \cdot 10^{-3}$	$7,73 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$
40	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$
60	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$6,81 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$5,22 \cdot 10^{-3}$
80	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$8,65 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
растворитель – этанол				
20	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$
40	$4,72 \cdot 10^{-3}$	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$
60	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$9,39 \cdot 10^{-3}$	$7,68 \cdot 10^{-3}$	$6,68 \cdot 10^{-3}$
80	$5,95 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$7,44 \cdot 10^{-3}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$
растворитель – ацетон				
20	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-3}$	$7,48 \cdot 10^{-3}$
40	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$7,47 \cdot 10^{-3}$	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
60	$4,71 \cdot 10^{-3}$	$7,28 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$
80	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$6,09 \cdot 10^{-3}$

Сравнение констант скоростей термического разложения образцов НА с добавкой КМХУК показывает, что максимальная скорость разложения получена в образце, полученном сокристаллизацией из ацетона при 20 °С при содержании добавки 0,5 % КМХУК ($K=1,1 \cdot 10^{-2}$).

Использование способа сокристаллизации из этанола позволило получить высокую скорость разложения ($K=7,28 \cdot 10^{-3}$) и ($9,14 \cdot 10^{-3}$) в образцах с содержанием добавки 0,5 и 1 % КМХУК, полученных при 60 и 40 °С соответственно.

Анализ свойств образцов (кристаллизация из воды), полученных при 80 °С, показал, что наибольшую скорость разложения ($K=8,65 \cdot 10^{-3}$) имеет НА с содержанием 1 % КМХУК, а минимальная скорость термического разложения наблюдается в образце, полученном при 40 °С из этанола с содержанием добавки 2 % КМХУК ($K=3,63 \cdot 10^{-3}$).

Вывод

Исследование влияния добавки калиевой соли монохлоруксусной кислоты на фазовые превращения и термическое разложение НА в

зависимости от количества добавки, вида растворителя и температуры кристаллизации позволяет выделить образец, содержащий 1 % КМХУК (получен при 80 °С из водной среды), так как он наиболее полно удовлетворяет требованиям, предъявляемым к окислителям ГТ:

- скорость термического разложения образца в 2,65 раза выше, чем у кристаллов НА, перекристаллизованных при тех же условиях;
- почти в 3 раза снижена скорость модификационного перехода IV–III.

Литература

1. Патент РФ №2481319 от 10.05.2013г. Твердотопливный газогенерирующий состав /Попок В.Н., Кормачева В.С.
2. Патент США №7,918,949 от 05.04.2011г. Gas generating composition /Кубо Дайри (Химедзи, JP), Сато Эйси (Химэдзи, JP), Икэда Кэндзи (Химэдзи, JP).
3. Патент РФ № 2515379 от 10.05.2014 г. Слабо окислительный композитный материал на основе нитрата аммония и способ его изготовления /Леви Алан Б. (US), Квидер Джеймс А. (US), Карраса Хосе (US), Кунц Кеннет (US).
4. Технология аммиачной селитры /Под ред. доктора технич. наук проф. Олевского В.М. – М.: Химия, 1978.–311 с.
5. Клякин Г.Ф. Разработка концепции и основные направления фазовой стабилизации нитрата аммония как окислителя экологически чистых высокоэнергетических конденсированных систем //HEMs-2004: Материалы конференции. Белокуриха. – 2004. – С. 14-16.

6. Вест А. Химия твердого тела // в 2 ч. Ч. 2. Теория и приложения; пер. с англ. канд. хим. наук. Кауля А.Р. и канд. хим. наук Куценка И.Б.; под. ред. акад. Третьякова Ю.Д. – М.: Мир, 1988. – 336 с.

7. Патент РФ № 2714427 от 14.02.2020г. Продукт из нитрата аммония и способ его получения, взрывчатое вещество, содержащее указанный продукт / Элизундиа Эриц Унаи (ES), Хасс Матеуз Марек (FR). Патентообладатель(и): Максамкорп холдинг, С.Л. (ES).

8. Седова А.В., Вязенова И.А., Ершенко Н.А., Таранушич В.А. Система пурпурат аммония – нитрат аммония //Инженерный вестник Дона, 2012, №4 (ч.2). URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/1410.

9. Ворохобин И.С., Вязенова И.А., Таранушич В.А. Физико-химический анализ системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С // Инженерный вестник Дона, 2014, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2281.

10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977. - С. 191-192, 223.

11. Справочник по растворимости. - Т.1, Кн.1. - М.-Л.: ИАН СССР, 1961. - С. 378.

12. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

13. Ворохобин И.С. Технология окислителя энергетических конденсированных систем на основе нитрата аммония с добавками калиевых солей: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: специальность 05.17.01 Технология неорганических веществ. Южно-Российский государственный политехнический университет им. М. И. Платова, Новочеркасск, 2015. -15с.

References

1. Patent RF №2481319 ot 10.05.2013g. Tverdotoplivnyj gazogenerirujushhij sostav [Solid fuel gas-generating composition]. Popok V.N., Kormacheva V.S.
2. Patent SShA №7,918,949 ot 05.04.2011g. Gas generating composition Kubo Dajri (Himedzi, JP), Sato Jejsi (Himjedzi, JP), Ikjeda Kjendziro (Himjedzi, JP).
3. Patent RF № 2515379 ot 10.05.2014g. Slabo okislitel'nyj kompozitnyj material na osnove nitrata ammonija i sposob ego izgotovlenija [Weakly oxidizing composite material based on ammonium nitrate and its manufacturing method]. Levi Alan B. (US), Kvider Dzhejms A. (US), Karrasa Hose (US), Kunc Kennet (US).
4. Tehnologija ammiachnoj selitry [Technology of ammonium nitrate]. Pod red. doktora tehnič. nauk prof. Olevskogo V.M. M.: Himija, 1978. 311 p.
5. Kljakin G.F. Materialy konferencii. HEMs-2004 [Materials of the conference. HEMs-2004]: Belokuriha. 2004. pp.14-16.
6. Vest A. Himija tverdogo tela [Solid state chemistry]. Ch. 2. Teorija i prilozhenija; per. s angl. kand. him. nauk. Kaulja A.R. i kand. him. nauk Kucenka I.B.; pod. red. akad. Tret'jakova Ju.D. M.: Mir, 1988. 336 p.
7. Patent RF № 2714427 ot 14.02.2020g. Produkt iz nitrata ammonija i sposob ego poluchenija, vzryvchatoe veshhestvo, sodержashhee ukazannyj produkt [The product of ammonium nitrate and the method of its preparation, the explosive substance containing the specified product]. Jelizundia Jeric Unai (ES), Hass Mateuz Marek (FR). Patentoobladatel'(i): Maksamkorp holding, S.L. (ES).
8. Sedova A.V., Vjazenova I.A., Ershenko N.A., Taranushich V.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №4 (ch.2). URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/1410.



9. Vorohobin I.S., Vjazenova I.A., Taranushich V.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2281.

10. Rabinovich V.A., Havin Z.Ja. Kratkij himicheskij spravochnik [Short chemical reference guide]. L.: Himija, 1977. pp191-192, 223.

11. Spravochnik po rastvorimosti [Solubility reference]. T.1, Kn.1. M.L.: IAN SSSR, 1961. 378 p.

12. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. Metody fiziko-himicheskogo analiza vjazhushhih veshhestv [Methods of physical and chemical analysis of binding substances]. M.: Vysshaja shkola, 1981. 335 p.

13. Vorohobin I.S. Tehnologija okislitelja jenergeticheskikh kondensirovannyh sistem na osnove nitrata ammonija s dobavkami kalievyyh solej [Technology of the oxidizer of energy condensed systems based on ammonium nitrate with additives of potassium salts]: avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tehniceskikh nauk: special'nost' 05.17.01 Tehnologija neorganicheskikh veshhestv. Juzhno-Rossijskij gosudarstvennyj politehnicheskij universitet im. M. I. Platova, Novoчерkassk, 2015.15p.