DOI: 10.17117/na.2015.10.03.039

<http://ucom.ru/doc/na.2015.10.03.039.pdf>

Поступила (Received): 30.10.2015

**Богданова В.А., Вязенова И.А., Малушко О.В.,
Таранушич В.А.
Направленное модифицирование свойств
нитрата аммония железосодержащими солями**

**Bogdanova V.A., Vyazanova I.A., Malushko O.V., Taranushich V.A.
Directed retrofitting of properties of ammonium
nitrate by ferriferous salts**

Исследования образцов нитрата аммония с железосодержащими добавками в количестве 1 и 3%, полученные методами механического смешения и изотермической сокристаллизации из водного раствора при температуре кипения позволили сделать вывод о том, что при использовании 3% добавок $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и способа введения – сокристаллизация из водного раствора при температуре кипения, можно получить фазостабильные образцы при одновременном снижении температуры начала разложения

Ключевые слова: нитрат аммония, железосодержащая добавка, фазовая стабилизация

Researches of standards of nitrate of ammonium with ferriferous salts additions in an amount 1 and 3%, got the methods of the mechanical mixing and isothermal sokristallizacii from water solution at the temperature of boiling, did allow to draw conclusion that, at the use 3% additions of $K_3[Fe(CN)_6]$ and $K_4[Fe(CN)_6]$ and method of introduction – sokristallizaciya from water solution at the temperature of boiling, it is possible to get fazostabilnye standards at the simultaneous decline of temperature of beginning of decomposition

Key words: nitrate of ammonium, ferriferous salts, phase stabilizing

Богданова Валерия Андреевна

Студент

Южно-Российский государственный
политехнический университет им. М.И. Платова
Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения,
132

Bogdanova Valeria Andreevna

Student

South-Russian state polytechnic university named
M.I. Platov
Rostov region, Novocherkassk, Prosveschenya st.,
132

Вязенова Ирина Андреевна

Кандидат химических наук, доцент

Южно-Российский государственный
политехнический университет им. М.И. Платова
Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения,
132

Vyazanova Irina Andreevna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
South-Russian state polytechnic university named
M.I. Platov

Rostov region, Novocherkassk, Prosveschenya st.,
132

Малушко Олеся Владимировна

Студент

*Южно-Российский государственный
политехнический университет им. М.И. Платова
Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения,
132***Malushko Olesya Vladimirovna**

Student

*South-Russian state polytechnic university named
M.I. Platov
Rostov region, Novocherkassk, Prosveschenya st.,
132***Таранушич Виталий Андреевич**

Доктор технических наук, профессор

*Южно-Российский государственный
политехнический университет им. М.И. Платова
Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения,
132***Taranushich Vitaly Andrei**

Doctor of Engineering Sciences

*South-Russian state polytechnic university named
M.I. Platov
Rostov region, Novocherkassk, Prosveschenya st.,
132*

Нитрат аммония (НА) – эффективное азотное удобрение, которое привлекает специалистов по разработке порохов и твердых смесевых топлив хорошими окислительными свойствами, большим объемом производства и благоприятным составом продуктов разложения, которые при правильном сбалансировании не содержат токсичных, агрессивных и твердых отходов, способных отравлять окружающую среду, корродировать или засорять аппаратуру.

Однако, применение в качестве окислителя НА в производстве смесевых твердых топлив создает проблемы, связанные с его физико-химическими свойствами: фазовые переходы, гигроскопичность, низкая энергия и реакционная способность, что ставит перед исследователями задачи поиска способов направленного модифицирования свойств НА.

Известно, что наиболее эффективный способ регулирования физико-химических свойств НА – использование различного вида добавок, в том числе катализаторов и ингибиторов термического разложения окислителя, которые вводят в состав топлива в процессе его получения, добиваясь максимальной степени гомогенизации.

Анализ литературных данных показал, что исследования по поиску новых видов фазовых стабилизаторов и катализаторов термического разложения НА ведутся давно, а особенно активно в настоящее время [1-3]. Наиболее эффективным фазовым стабилизатором НА можно считать нитрат калия [4], а в качестве катализаторов терморазложения предложены оксиды различных металлов, в том числе железа [5]. О влиянии на свойства НА железосодержащих солей в литературе данных не обнаружено, поэтому задачей данного поиска стало исследование физико-химических свойств образцов НА с добавками FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 1 и 3 % от общей массы окислителя.

В качестве исходных соединений были взяты НА марки «хч» и железосодержащие соединения марки «ч». При получении образцов методом механического смешения исходные реагенты предварительно высушены в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 0,01 МПа. Образцы с добавками, полученные методом изотермической сокристаллизации из водного раствора при температуре кипения после получения также подвергались сушке при тех же условиях. После выделения фазы менее 500 мкм все образцы исследованы

методами дифференциально-термического (ДТА) и визуально-политермического анализов (ВПА).

Анализ результатов исследования (таблица) показывает, что механическое введение 1 и 3 % добавок не позволяет получить фазостабильные образцы НА: все полиморфные переходы сохраняются, но для перехода IV-III наблюдается повышение температуры превращения на 5-6 градусов, что связано с возможным формированием в присутствии добавки метастабильной фазы НА II'. Наличие метастабильной фазы НА позволяет избежать значительных изменений объема кристаллов при перепадах температуры. Температура плавления образцов снижается, а минимальная температура 159 °С наблюдается в образце с добавкой 3 % $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, минимальная температура начала термического разложения НА 194 °С и энергия активации процесса 73,44 кДж/моль в образце с добавкой 3 % $FeSO_4$.

Изменение метода введения добавки в НА приводит к фазовой стабилизации НА в интервале температур от плюс 20 до 300 °С (3 % добавки $K_3[Fe(CN)_6]$ и 1, 3 % $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$): на кривой ДТА отсутствует модификационный переход IV-III за счет внедрения в кристаллическую структуру НА иона K^+ и образования твердого раствора и двойной соли [6].

Таблица 1. Результаты ДТА и ВПА образцов НА с добавками железосодержащих солей

Способ приготовления образца	Вид и количество добавки	Температура полиморфных переходов, °С				Температура начала разложения, °С	Энергия активации термораспада, кДж/моль
		IV-III	III-II	II-I	I-плав		
Без добавок		35	87	125	167	220	87
Механическая смесь	1% $FeCl_3$	51	86	124	165	205	88,5
	3% $FeCl_3$	40	87	120	161	196	91,1
	1% $FeSO_4$	45	83	124	164	208	90,3
	3% $FeSO_4$	38	89	125	164	194	73,44
	1% $K_3[Fe(CN)_6]$	37	87	122	162	203	96,6
	3% $K_3[Fe(CN)_6]$	41	91	120	161	205	80
	1% $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	42	91	126	167	199	95,14
	3% $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	36	85	126	159	210	76,2
Сокристаллизация из водного раствора при температуре кипения	1% $FeCl_3$	47	85	124	165	200	87,6
	3% $FeCl_3$	41	87	120	161	189	88,5
	1% $FeSO_4$	43	82	127	167	205	94,4
	3% $FeSO_4$	34	89	126	165	197	79
	1% $K_3[Fe(CN)_6]$	34	94	123	164	202	96,17
	3% $K_3[Fe(CN)_6]$	-	92	126	159	200	81,2
	1% $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	-	94	126	160	203	93,4
	3% $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	-	100	127	158	209	81,4

Эффективность добавки $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ в количестве 1 % связана с более высоким содержанием в ней иона K^+ . Температура разложения образцов

этой серии опытов несколько ниже, чем при механическом введении добавки (на 5-6 градусов). Энергия активации процесса разложения образца с 3 % FeSO_4 минимальна и составляет 79 кДж/моль, что свидетельствует об эффективности этой добавки независимо от способа ее введения.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что введение в НА железосодержащих добавок позволяет получить фазостабильные образцы с низкой температурой начала разложения при использовании $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве не менее 3 % и способа введения – сокристаллизация из водного раствора при температуре кипения.

Список используемых источников:

1. Dairi Kubo, Eishi Sato, Kenjiro Ikeda Пат. 7918949 США Газогенерирующий состав *Gas generanting composition*, заявл. 29.05.07; опубл. 05.04.11.
2. Михайлов Ю.М., Алешин В.В., Ганина Л.В., Самороковская Н.Ю. Влияние катализаторов на скорость горения энергетических композитов на основе нитрата аммония // Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 2006. С. 183-184.
3. Горбенко Т.И. Регулирование энергетических характеристик топлив на основе нитрата аммония // Вестник Сибирского Государственного Аэрокосмического Университета им. М.Ф. Решетнева. Красноярск. 2009. № 2. С. 173-178.
4. Cadu H.H. Нитрат аммония – нитрат калия. *The ammonium nitrate – potassium nitrate // Propellant and explosives*. 1981. Vol. 6. №2. P. 49-54.
5. Пат. 6673172 США Газогенерирующий состав. *Gas generant compositions exhibiting low autoignition temperatures and methods of generating gases therefrom*. Wheatley Brian K. Greso, Aaron J. Lundstrom, Norman H. заявл. 07.05.2001; опубл. 06.01.2004.
6. Ворохобин И.С., Седова А.В., Вязенова И.А., Таранушич В.А. Двойные соли в системе нитрат аммония – нитрат калия // Наука и образование в XXI веке. Тамбов, 2013. С. 45-46.

© 2015, Богданова В.А., Вязенова И.А., Малушко О.В., Таранушич В.А.

Направленное модифицирование свойств нитрата аммония железосодержащими солями

© 2015, Bogdanova V.A., Vyazanova I.A., Malushko O.V., Taranushich V.A.

Directed retrofitting of properties of ammonium nitrate by ferriferous salts