

УДК 661.52:662.2

*И.Л. КОВАЛЕНКО, А.В. КУПРИН, Л.В. ДОВБАНЬ, А.Г. ТЕПЛИЦКАЯ*

## ВЛИЯНИЕ НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И ЕЕ РАСТВОРОВ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепрпетровск

Рассмотрено влияние нитратов кальция и натрия на физико-химические свойства аммиачной селитры и ее растворов как основы гетерогенных энергонасыщенных систем. Исследовано термическое разложение аммиачной селитры в присутствии нитратов кальция и натрия, выделены индивидуальные тепловые эффекты термоллиза. Показано, что присутствие нитратов натрия и кальция оказывает значительное каталитическое воздействие на экзотермическое разложение аммиачной селитры.

### **Введение**

Аммиачная селитра (нитрат аммония) широко применяется как в сельском хозяйстве (в качестве удобрения), так и в промышленности как основной компонент промышленных взрывчатых веществ и, первую очередь, эмульсионных. Эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ) представляют собой высокодисперсную обратную эмульсию концентрированных водных растворов селитр в углеводородной фазе. Стабильность и работоспособность ЭВВ во многом зависит от природы используемого окислителя. Из широкого круга окислителей, применяемых для получения взрывчатых веществ, в составе ЭВВ используют, как правило, нитраты аммония, натрия и кальция [1].

Целью настоящей работы было установление влияния нитратов натрия и кальция на растворимость и термическое поведение аммиачной селитры, а также эмульсий на ее основе.

### **Методика эксперимента**

Растворимость аммиачной селитры в воде в присутствии нитратов кальция и натрия определяли по ГОСТ 27403-87, фиксируя температуру начала

кристаллизации. Термическое разложение нитратов изучали с помощью Q-дериватографа “Паулик и Эрдей”, а также термографа “Термоскан-2” при скорости нагрева от 5 до 20 градусов в минуту. Обратные эмульсии получали механическим диспергированием якорной мешалкой, интенсивность 700–800 мин<sup>-1</sup>. Структуру эмульсий, полученных с применением различных нитратов, исследовали с помощью оптического микроскопа NU 2 (Carl Zeiss Jena), увеличение 720.

### **Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов**

В табл. 1 приведены основные физико-химические свойства неорганических нитратов, производимых в Украине в промышленных масштабах.

Кислородный баланс (КБ) характеризует содержание связанного кислорода в веществе, т.е. окислительную способность или потребность в окислителе для компонентов взрывчатых систем. Кислородный баланс в относительных единицах выражает избыток или недостаток кислорода для полного окисления горючих компонентов ЭВВ до

Таблица 1

Основные физико-химические свойства неорганических нитратов

Свойства вещества	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Температура плавления, °С	169,6	306,6	561
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1725	2260	2360
Растворимость в 100 г воды, г	119 <sup>0</sup> 346 <sup>50</sup>	72,7 <sup>0</sup> 124,7 <sup>60</sup>	359 <sup>51,6</sup>
Теплота образования ΔH <sub>f298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-365,4	-467,7	-938,8
Энтропия, S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , Дж/моль·К	151,0	116,4	193,3
Кислородный баланс, %	20,0	47,0	48,8

их высших оксидов. Для расчета КБ любого вещества используют соотношение:

$$KB = \frac{(\Sigma_0 - v_0) \cdot 16 \cdot 100}{M}, \quad (1)$$

где  $\Sigma_0$  — общее количество атомов кислорода в молекуле;  $v_0$  — количество атомов кислорода, необходимых для полного окисления горючих компонентов;  $M$  — молекулярная масса соединения.

Как видно из табл. 1 натриевая и, особенно, кальциевая селитра имеют больший кислородный баланс по сравнению с  $NH_4NO_3$ . Однако они не могут в чистом виде использоваться для приготовления взрывчатых веществ, поскольку в отличие от аммиачной селитры их термолит сопровождается значительными эндотермическими эффектами, что значительно снижает их эффективность как индивидуальных окислителей взрывчатых систем. Кроме того, термическая деструкция натриевой и кальциевой селитры происходит при значительно более высоких температурах, чем нитрат аммония:  $NH_4NO_3$  —  $270^\circ C$ ;  $NaNO_3$  —  $380^\circ C$  [2];  $Ca(NO_3)_2$  — свыше  $500^\circ C$  [3].

В связи с этим в мировой практике для приготовления концентрированных (80–84 мас.%) водных растворов окислителя ЭВВ используют преимущественно аммиачную селитру [1]. Однако температура кристаллизации таких монорастворов составляет ( $65$ – $72$ ) $^\circ C$  [4], что может привести к разрушению эмульсии при температурах применения эмульсионных взрывчатых материалов.

Как видно из рис. 1 введение в раствор аммиачной селитры кальциевой и натриевой селитры при постоянном содержании воды приводит к существенному снижению температуры кристаллизации солей и стабилизации системы. Исследования показали, что наибольший эффект достигается при совместном введении натриевой и кальциевой селитры в раствор нитрата аммония (рис. 1, кривая 3). В этом случае на основе полученного раствора окислителя возможно образование устойчивой эмульсии с размером частиц дисперсной фазы в пределах 1–3 мкм (рис. 2). Характерно, что указанная степень дисперсности эмульсионной микрогетерогенной системы сохраняется длительное время даже при охлаждении системы до отрицательных температур.

Таким образом, для получения физически стабильных эмульсионных систем целесообразнее использовать не традиционные монорастворы аммиачной селитры, а бинарные или тройные (с нитратами кальция и натрия) системы солей. Однако возникает вопрос — не приведет ли введение указанных солей к флегматизации процесса термической деструкции нитрата аммония и снижения его целевых функций как окислителя в, так и достаточно инерционных, водонаполненных взрывчатых системах.

Термическое разложение нитрата аммония

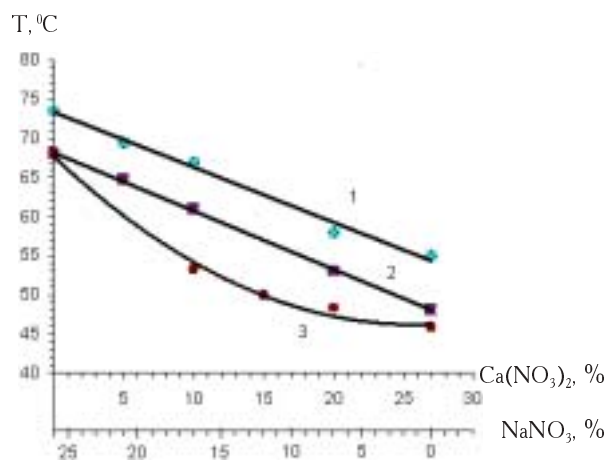


Рис. 1. Температура начала кристаллизации систем:  
1 —  $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 = 84\% H_2O$  —  $16\%$ ;  
2 —  $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 = 83\% H_2O$  —  $17\%$ ;  
3 —  $Ca(NO_3)_2 + NaNO_3 = 27\%$ ,  $NH_4NO_3$  —  $56\%$ ,  
 $H_2O$  —  $17\%$



Рис. 2. Дисперсность обратной эмульсии (увеличение 720): а — аммиачная селитра, кальциевая селитра; б — аммиачная селитра, кальциевая селитра, натриевая селитра

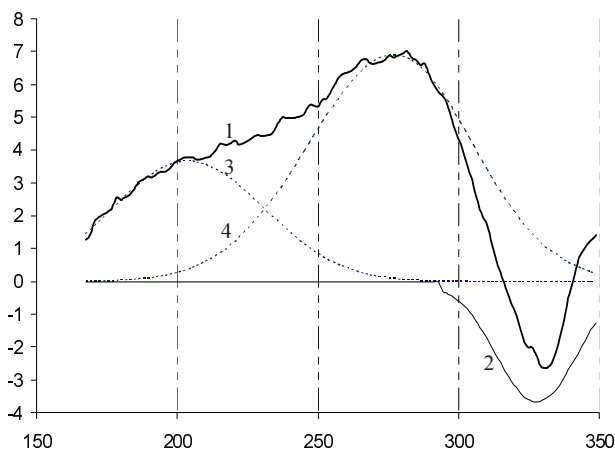
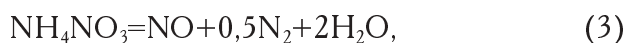
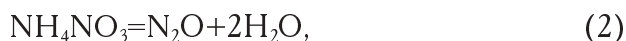


Рис. 3. Тепловые эффекты термолита аммоний нитрата исследовано в целом ряде работ [4–6]. Установлено, что при температурах выше  $200^\circ C$  это соединение самопроизвольно разлагается с выделением тепла по реакциям: (рис. 3, кривая 1):



Проведенные исследования термолитиза аммиачной селитры с последующим выделением индивидуальных составляющих в общем спектре дифференциального сигнала действительно позволяют выделить три различных тепловых эффекта (рис. 3): два экзотермических, соответствующих уравнениям (3) и (4) и эндотермический, отвечающий диссоциативному разложению (уравнение (2)).

Выделение индивидуальных тепловых эффектов осуществляли по методике, которая основывается на математической модели, приведенной в работе [7].

Исходя из предположения, что дифференциальная кривая зависимости  $\Delta T=f(\tau)$  является суммой кривых Гауса, математическое выражение этой зависимости может быть записано как:

$$\Delta T = \sum_{j=1}^{j=n} a_j \cdot \Delta T_{j,\max} \cdot \exp\left(-\frac{(\tau-b_j)^2}{\delta_j^2} \ln 2\right)$$

где  $a_j$  — доля  $i$ -го теплового эффекта в суммарной дифференциальной кривой;  $\Delta T_{j,\max}$  — максимальная амплитуда пика, который соответствует  $j$ -му эффекту;  $b_j$  — абсцисса максимальной амплитуды;  $\delta_j$  — полуширина  $j$ -го пика.

Исходя из того, что произведение  $a_j$  на  $\Delta T_{j,\max}$  величина постоянная, ее можно заменить на  $a_j \cdot \Delta T_{j,\max} = \Delta T_{j(\max)}$  и назвать эффективной амплитудой пика. Таким образом, кинетическая зависимость дифференциальной температуры для каждого отдельного эффекта будет описываться уравнением:

$$\Delta T = \Delta T_{(\max)} \exp\left(-\frac{(\tau_j-b)^2}{\delta^2} \ln 2\right).$$

Результаты термодинамических расчетов, выполненных в работе [8], показывают, что реакции (2)–(4) могут самопроизвольно протекать с выделением тепла ( $\Delta H_T^0 < 0$ ), даже при стандартной температуре ( $\Delta G_{298}^0 < 0$ ) (табл. 2).

Однако, как следует из экспериментальных данных, термолитиз аммиачной селитры становится заметным лишь при температурах выше температуры плавления ( $169,9^\circ\text{C}$ ). Это указывает на кинетические затруднения, связанные, очевидно, с

высокой энергией активации процесса ( $E_a$ ).

Таблица 2

Результаты термодинамического расчета возможности разложения аммиачной селитры по уравнению (2)

Температура, К	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль
298	-124,22	-186,41
350	-121,55	-194,59
400	-118,73	-202,21
450	-115,64	-209,55
500	-112,23	-216,58
550	-108,49	-223,27

Расчеты условной энергии активации для выделенных тепловых эффектов, по методикам, приведенным в работе [9], показывают, что для экзотермических процессов, отвечающих уравнениям (2) и (3), эти значения составляют 71,2–73,0 и 175,9–180,0 кДж/моль, соответственно. Эти значения близки к литературным данным. Согласно [5],  $E_a$  взрывного разложения нитрата аммония (реакция 4) составляет порядка 200 кДж/моль.

Снижение энергии активации реакций (2)–(4) возможно при введении катализаторов, одним из которых, по мнению авторов [5,6], является азотная кислота, образующаяся при нагревании аммиачной селитры по реакции (8):



Как показали термодинамические расчеты (табл. 3), образование заметного количества азотной кислоты возможно лишь при температуре выше 500 К ( $227^\circ\text{C}$ ).

Как видно из рис. 4 (кривая 1), термолитиз  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  начинается при  $t > 230^\circ\text{C}$  и может быть вызван наличием в продукте образовавшейся кислоты. Вместе с тем, пологий характер экзотермического максимума не дает основания говорить о каталитическом характере процесса. Совершенно иной вид имеют термограммы аммиачной селитры с добавками нитратов натрия и кальция (рис. 3, кривые 2,3): площадь пиков заметно возрастает, особенно в присутствии  $\text{NaNO}_3$ , а сам процесс термодеструкции приобретает взрывной

Таблица 3

Результаты термодинамического расчета возможности разложения нитрата аммония по уравнению (8)

Температура, К	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	Константа равновесия, $K^0$	Доля превращения $\text{NH}_4\text{NO}_3$
298	145,91	86,89	$8,7 \cdot 10^{-16}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$
400	149,71	66,11	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
500	153,76	44,75	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
600	158,08	22,55	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,104
650	160,35	8,86	0,194	0,471
700	162,68	-4,00	1,990	0,885

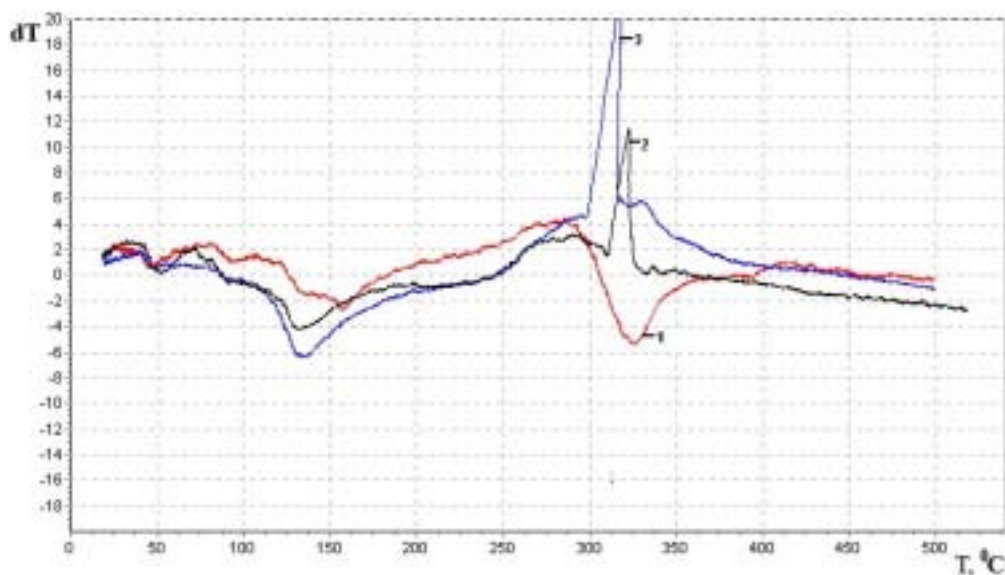


Рис. 4. Диаграмма разложения аммиачной селитры в присутствии кальциевой и натриевой селитры: 1 – термолиз  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 2 – термолиз  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в присутствии  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 10%; 3 – термолиз  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в присутствии  $\text{NaNO}_3$  – 10%

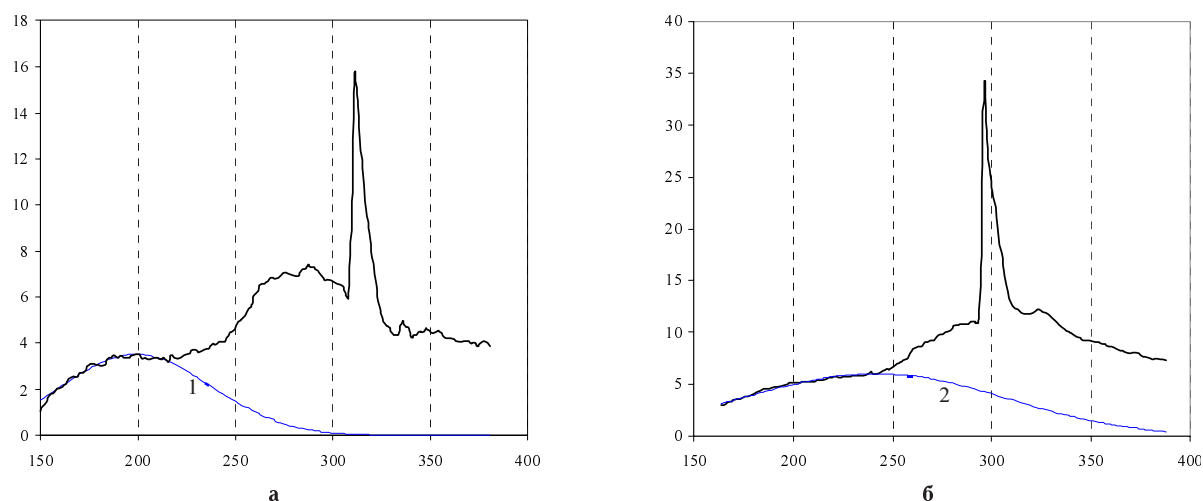


Рис. 5. Тепловые эффекты термолиза аммоний нитрата в присутствии: а – кальций нитрата; б – натрий нитрата

характер.

При этом присутствие кальций нитрата снижает энергию активации первой экзотермической реакции разложения нитрата аммония до 44–45 кДж/моль, а присутствие натрий нитрата – до 23–24 кДж/моль (рис. 5).

Аналогичный эффект был обнаружен и манометрическим методом, когда при добавлении 10%  $\text{NaNO}_3$  к нитрату аммония скорость термолиза последнего возросла в 12,5 раза [5]. Таким образом, добавки к  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  нитратов натрия и кальция не только не флегматизируют аммиачную селитру, но, напротив, оказывают каталитическое воздействие на ее термическое разложение.

Изложенный материал определяет целесообразность использования в качестве окислителя промышленных взрывчатых материалов смесей нитратов аммония, натрия и кальция в составе

дисперсной фазы концентрированных обратных эмульсий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крысин Р.С., Домничев В.Н. Современные взрывчатые вещества местного приготовления. – Днепропетровск: Наука и образование, 1998. – 140 с.
2. Чукуров П.М. Натрия нитрат // Химическая энциклопедия. – М.: Бол. Рос. энцикл, 1992. – Т.3. – С.183.
3. Ксензенко В.И., Стасишевич Д.С. Кальция нитрат // Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т.2. – С.297.
4. Технология минеральных солей / Позин М.Е. и др. – М.: Химия, 1970. – Ч.II. – 1558 с.
5. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых

веществ. — М.: Наука, 1976. — С.264.

6. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. — М.: Наука, 1996. — 223 с.

7. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. Рациональный спектрофотометрический метод определения состава и устойчивости комплексных соединений // Спектро-скопические методы в химии комплексных соединений. —

М.-Л.: Химия, 1964. — С.102-116.

8. Коваленко І.Л. Розробка та дослідження гетерогенних систем на основі кальцію та амонію для одержання вибухових речовин: Автореф. дис...канд. техн. наук: 26.06.02. — Дніпропетровськ, 2002. — 14 с.

9. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 190 с.

Поступила в редакцию 30.01.2008