

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ НА КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

© К. Г. Горбовский¹, А. И. Казаков², А. М. Норов¹, А. И. Михайличенко³

¹ Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам
им. проф. Я. В. Самойлова,

162622, Вологодская область, г. Череповец, Северное шоссе, д. 75

² Институт проблем химической физики РАН,

142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1

³ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: sulfur32@bk.ru

Поступила в Редакцию 22 августа 2019 г.

После доработки 19 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Представлены результаты исследования влияния газообразных продуктов на кинетику термического разложения хлоридсодержащих комплексных удобрений на основе нитрата аммония с использованием методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Анализ экспериментальных данных осуществляли с помощью метода подбора модели Шестака–Берггрена и дифференциального изоконверсионного метода Фридмана. По итогам проведенных исследований определены зависимости скорости разложения от степени разложения и сделан вывод о причинах влияния собственной атмосферы на кинетику экзотермического разложения.

Ключевые слова: нитрат аммония; комплексные удобрения; термогравиметрия; дифференциальная сканирующая калориметрия; собственная атмосфера; экзотермическое разложение

DOI: 10.31857/S0044461820030068

Нитрат аммония является одним из наиболее широко используемых видов минеральных удобрений для сельского хозяйства и используется как компонент в комплексных удобрениях с возможностью широкого варьирования содержания наиболее важных питательных элементов — азота, фосфора и калия. Главным достоинством таких азотно-фосфорно-калийных (НПК) удобрений является возможность получения широко ассортимента продукции в зависимости от требований рынка. Основными недостатками нитрата аммония и удобрений на его основе являются повышенные требования к пожаро- и взрывобезопасности [1–6].

Особенностью комплексных удобрений является то, что в их состав могут входить компоненты, способные как ускорять разложение нитрата аммо-

ния (промоторы), так и замедлять его (ингибиторы). К промоторам относятся хлоридсодержащие соединения, в частности хлорид калия (основной источник калия для комплексных удобрений) [7–11] и хлорид аммония [7, 9]. Ингибиторами разложения нитрата аммония служат фосфаты аммония и калия $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ и } \text{KН}_2\text{PO}_4]$ [9, 12, 13], которые являются основными продуктами в составе удобрений, получаемых при кислотной переработке фосфатного сырья. Кроме того, в состав комплексных удобрений могут входить сульфат аммония и сульфат калия, которые также являются ингибиторами [9, 14, 15]. Широкие вариации содержания азота, фосфора и калия в удобрениях и соотношения промоторов и ингибиторов разложения нитрата аммония не всегда позволяют однозначно предсказать характер тер-

мического поведения удобрений на основе нитрата аммония. Еще более непредсказуемым такое поведение становится в отсутствие отвода газообразных продуктов разложения из реакционной зоны. В производственных условиях на стадиях гранулирования и сушки удобрение всегда находится в контакте с различными газами, которые содержат в себе пары воды и продукты частичного разложения соединений, входящих в состав удобрения. В случае возникновения экзотермического самоподдерживающегося разложения в технологическом процессе при хранении или транспортировке образующиеся газообразные соединения также будут находиться в непосредственном контакте с удобрением и конденсированными продуктами его разложения. Так, в работе [16] было показано, что газообразные продукты разложения смеси NH_4NO_3 и KCl способствуют протеканию экзотермического разложения, даже если компоненты не находятся друг с другом в непосредственном контакте в результате образования HCl . Напротив, аммиак и вода, которые образуются при разложении NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, замедляют разложение NH_4NO_3 [8, 17, 18].

Ранее в работах [19–21] мы исследовали влияние степени аммонизации фосфорной кислоты на термическое разложение на примере NPK-удобрения марки 22:11:11. Данная работа является продолжением этих исследований, ее цель — изучение влияния газообразных соединений, образующихся в результате разложения хлоридсодержащих комплексных удобрений на основе нитрата аммония, на кинетику экзотермического процесса разложения.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Исследование проводили на примере двух образцов удобрения марки 22:11:11, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты. Степень аммонизации определяется величиной мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (M). Способ получения, содержание основных компо-

нентов и фазовый состав этих образцов были представлены ранее в работах [19, 20]. Содержание основных компонентов и фазовый состав представлены в табл. 1.

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Измерения ТГ и ДСК проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch STA 449 F5 Jupiter в потоке газообразного азота ($70 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) при $\beta = 2, 4, 6, 8$ и $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур $20\text{--}250^\circ\text{C}$. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли (объем 85 мм^3 , диаметр 6.8 мм) и держатель образца типа S (Pt – 10% Pt/Rh). В качестве эталона использовали пустой тигель. Для исследования случая, когда газообразные продукты сразу же удалялись из реакционной системы и не взаимодействовали с конденсированной фазой образца, использовали открытый тигель (открытая система). Для изучения влияния газообразных продуктов разложения на экзотермическое разложение тигли накрывали корундовой крышкой с отверстием 1 мм (квазизакрытая система). Газовая атмосфера, формируемая над образцом в таких условиях, называется собственной. В таком случае отвод образующихся газов ограничивается, и они находятся в непосредственном контакте с исследуемым образцом. Взвешивание осуществляли на внутренних весах с точностью 10^{-4} мг . Масса образца составляла около 5 мг . Калибровку прибора проводили по параметрам фазовых переходов стандартных веществ (In, Sn, Bi, Zn чистотой 99.99%). Для обработки экспериментальных данных и построения дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой применяли программное обеспечение Netzsch Proteus Thermal Analysis. Коррекцию базовой линии осуществляли с помощью встроенной функции TGBFlat. Измерение проводили в режиме контроля температуры образца. Температуру фазовых переходов стандартных веществ определяли по точке пересечения касательных с фрагментами кривой ДСК с минимальным и максимальным значениями производной (до экстремума пика). Аналогично находили

Таблица 1
Состав исследуемых образцов

№ образца	M	Содержание, мас%							Фазовый состав
		$N_{\text{ам}}$	$N_{\text{нитр}}$	P_2O_5	K_2O	S	Cl	H_2O	
1	1.04	13.6	10.8	11.7	11.4	4.0	8.3	0.55	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, KCl , NH_4Cl
2	1.71	14.9	7.6	11.4	11.4	5.6	8.6	0.59	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, KCl , NH_4Cl

температуру, при которой реакция разложения начинает протекать с заметной скоростью.

Вычисления. Кинетику экзотермического разложения исследуемых образцов можно описать с помощью традиционного уравнения скорости реакции [22]

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT) f(\alpha), \quad (1)$$

где α — степень разложения, t — время, A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, $f(\alpha)$ — модель реакции.

Выбор $f(\alpha)$ осуществляли с помощью метода Шестака–Берггрена путем подбора наиболее подходящей модели в координатах $(d\alpha/dt)_{\text{норм}}-\alpha$ при различных скоростях нагрева β , где $(d\alpha/dt)_{\text{норм}} = (d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{\text{макс}}$. В качестве функции $f(\alpha)$ использовали [23]

$$f(\alpha) = (\alpha^m + z)(1 - \alpha)^n, \quad (2)$$

где m , n и z — постоянные значения.

Параметры m и n влияют на форму и положение максимума кривой $(d\alpha/dt)_{\text{норм}}$. В то же время параметр $z = k_1/k_2$, где k_1 — константа скорости реакции типа $A \rightarrow B$, k_2 — константа скорости реакции типа $A + B \rightarrow 2B$. На основании результатов работы [9], в которой исследовали разложение смеси нитрата аммония с ингибитором (вода) и промотором (KCl), можно принять, что параметр z равен $2 \cdot 10^{-4}$. При более высоком значении z наблюдается отклонение экспериментальных данных от расчетной кривой на начальной стадии разложения. Также для упрощения

вычислений принимали, что параметр z не зависит от температуры.

Определение энергии активации E и предэкспоненциального множителя A осуществляли с использованием дифференциального изоконверсионного метода Фридмана [22] по уравнению

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln[Af(\alpha)] - E/RT. \quad (3)$$

Величину E определяли по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln(d\alpha/dt)-1/T$ для заданного значения α , величину A — по значению свободного члена той же прямой с помощью ранее определенной функции $f(\alpha)$ для заданного значения α . В итоге были получены зависимости E и $\ln A$ от α .

Обсуждение результатов

До начала экзотермического разложения образец № 1 (рис. 1, а) в открытой системе подвергается удалению гигроскопической влаги и полиморфному превращению твердого раствора $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ в $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$. Далее образец плавится. Термическое поведение образца № 2 (рис. 1, б) отличается лишь тем, что одновременно с полиморфным переходом протекает разложение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с образованием NH_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В открытой системе разложение начинается раньше, чем в квазизакрытой (в открытой системе разложение начинается около 110°C , в квазизакрытой — около 135°C). Потеря массы в результате разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ составляет около 3%. Далее

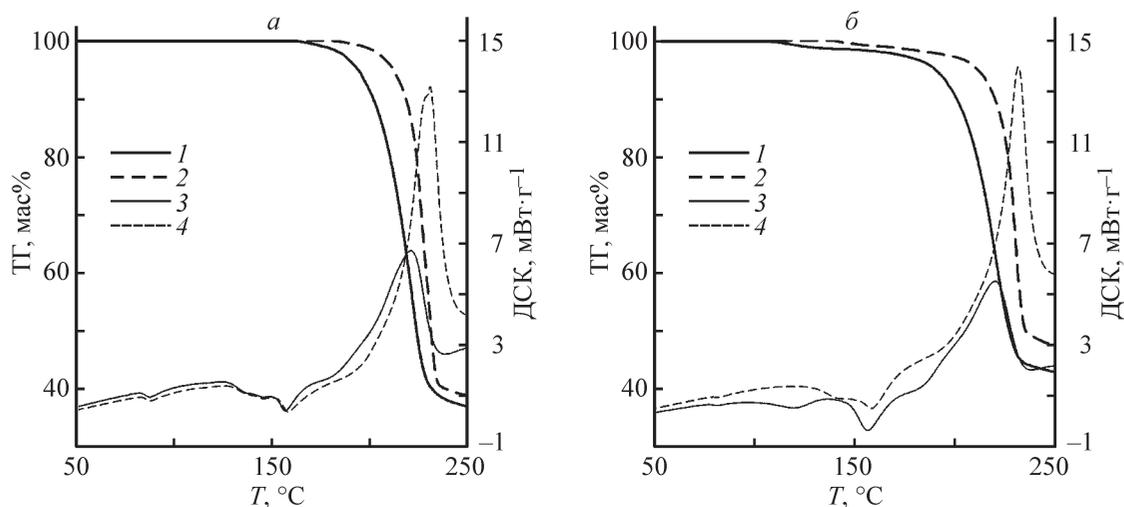


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК разложения исследуемых образцов при скорости нагрева $\beta = 10$ град·мин $^{-1}$.

Образец: а — № 1, б — № 2.

Кривая ТГ: 1 — в открытой системе, 2 — в квазизакрытой системе; кривая ДСК: 3 — в открытой системе, 4 — в квазизакрытой системе.

Таблица 2
Данные термического анализа образцов № 1 и 2 при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹

№ образца	Тип системы	Температура, °С			–Δ <i>H</i> , Дж·г ⁻¹	Δ <i>m</i> , мас%
		начала разложения	пика	окончания разложения		
1	Открытая	195.7	220.9	232.5	601.2	62.6
	Квазизакрытая	214.8	230.7	238.2	893.8	61.1
2	Открытая	193.4	220.4	233.0	501.6	55.8
	Квазизакрытая	220.6	231.6	239.8	820.6	51.0

происходит интенсивное экзотермическое разложение, данные о котором представлены в табл. 2.

Разложение в собственной атмосфере (табл. 2) протекает при более высоких температурах, чем в открытой системе. Температуры начала, пика и окончания экзотермического разложения в открытой системе для обоих образцов практически одинаковы. В квазизакрытой системе температуры для образца № 2 имеют более высокие значения, чем для образца № 1. Количество выделяемого тепла зависит от образца и типа системы. Теплота разложения (при

построении базовой линии по Безье) в открытой системе меньше, чем в квазизакрытой. Также при экзотермическом разложении образца № 2 выделяется меньше тепла, чем при разложении образца № 1. Общая потеря массы при разложении также зависит от типа системы и образца. Образец № 1 разлагается с большей потерей массы, чем образец № 2, однако в квазизакрытой системе потеря массы меньше, чем в открытой системе.

Для образца № 1 (рис. 2, *а, б*) в открытой системе наиболее подходящей функцией является

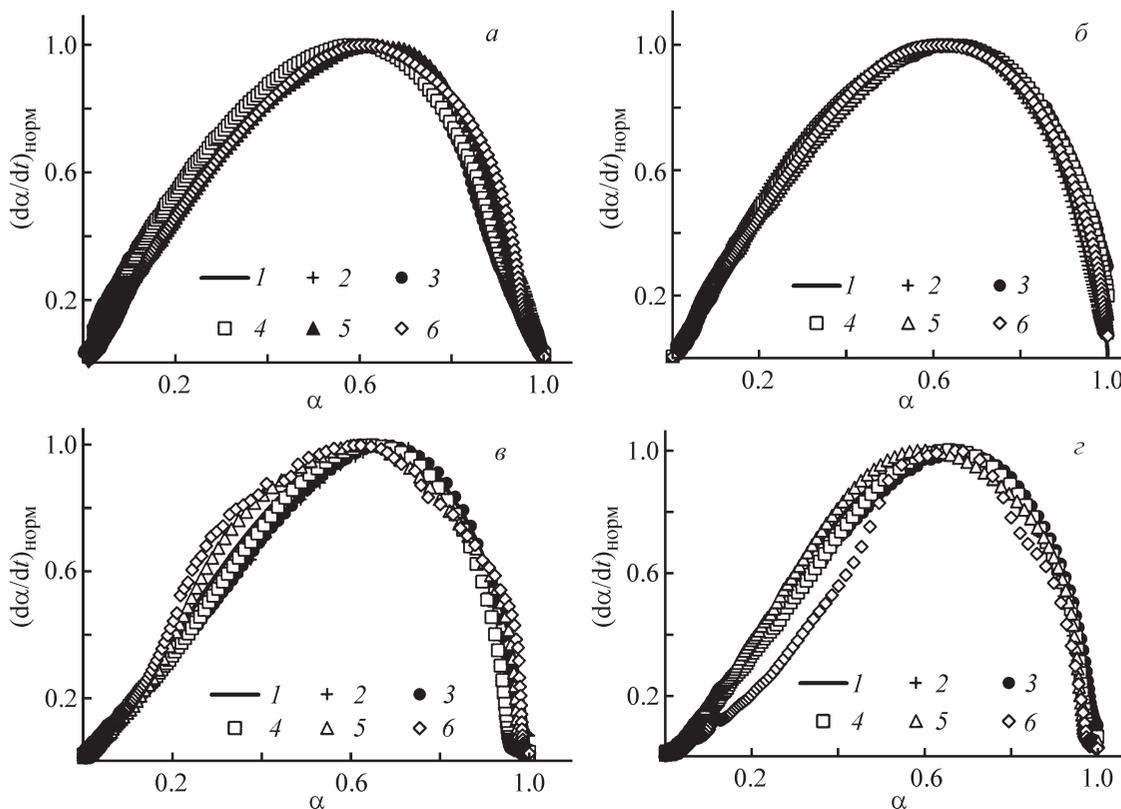


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных данных функциями $f(\alpha)$ с использованием метода Шестака–Бергрена. Образец: *а* — № 1 в открытой системе, *б* — № 2 в открытой системе, *в* — № 1 в квазизакрытой системе, *з* — № 2 в квазизакрытой системе.

1 — модель реакции $f(\alpha)$; β (град·мин⁻¹): 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 10.

$f(\alpha) = (\alpha^{1.2} + 2 \cdot 10^{-4})(1 - \alpha)^{0.9}$, а в квазизакрытой — $f(\alpha) = (\alpha^{1.3} + 2 \cdot 10^{-4})(1 - \alpha)^{0.7}$. Для образца № 2 (рис. 2, в, г) в открытой системе полученные зависимости лучше всего описываются функцией $f(\alpha) = (\alpha^{1.2} + 2 \cdot 10^{-4})(1 - \alpha)^{0.7}$, а в квазизакрытой — $f(\alpha) = (\alpha^{1.3} + 2 \cdot 10^{-4})(1 - \alpha)^{0.7}$.

Кривые $E-\alpha$ (рис. 3) и $\ln A-\alpha$ (рис. 4) для каждого отдельного случая имеют одинаковую форму. Для образцов № 1 и 2 в открытой системе на большей части α наблюдается увеличение E и $\ln A$. Небольшой участок роста кривых на начальной стадии разложения может быть связан с влиянием процесса плавления. Резкое убывание кривых на завершающей стадии разложения для образца № 1 в открытой системе может быть связано со стадией затвердевания образца. Форма кривых $E-\alpha$ и $\ln A-\alpha$ в квазизакрытой системе имеет более сложный вид, что может быть связано с влиянием на процесс разложения газообразных продуктов.

Наиболее высокая скорость разложения (рис. 5) наблюдается в открытой системе. В обоих случаях кривые скорости практически одинаковы. В начале разложения скорость за счет самоускорения быстро увеличивается, достигая максимального значения при $\alpha = 0.26$, и далее быстро снижается практически до полного прекращения разложения. Разложение в квазизакрытой системе имеет более низкую скорость для обоих образцов до определенной глубины реакции. Процесс разложения образца № 1 также протекает с

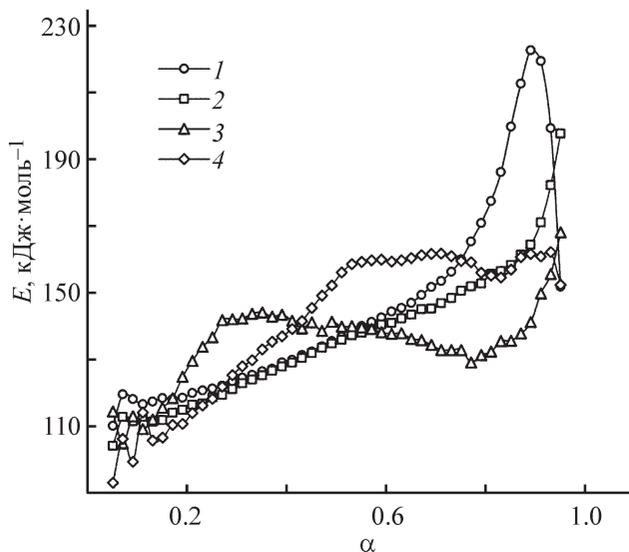


Рис. 3. Зависимость энергии активации от степени разложения, определенная с помощью метода Фридмана. Образец: 1 — № 1 в открытой системе, 2 — № 2 в открытой системе, 3 — № 1 в квазизакрытой системе, 4 — № 2 в квазизакрытой системе.

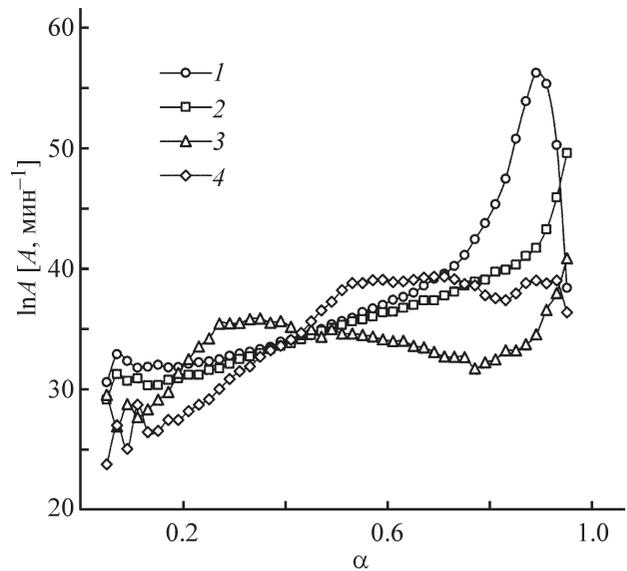


Рис. 4. Зависимость предэкспоненциального множителя от степени разложения, определенная с помощью метода Фридмана.

Образец: 1 — № 1 в открытой системе, 2 — № 2 в открытой системе, 3 — № 1 в квазизакрытой системе, 4 — № 2 в квазизакрытой системе.

самоускорением до $\alpha = 0.60$. Далее скорость постепенно снижается. При α более 0.60 скорость разложения образца № 1 в квазизакрытой становится выше, чем в открытой системе. Разложение образца № 2 в квазизакрытой системе начинается с небольшого снижения скорости, однако затем возрастает до $\alpha = 0.43$ и

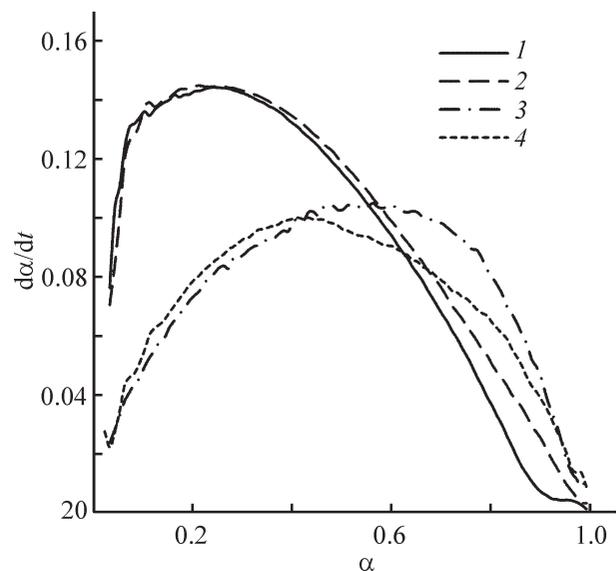
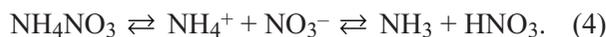


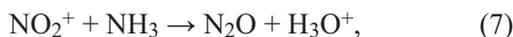
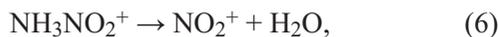
Рис. 5. Моделирование процесса разложения при 200°C. Образец: 1 — № 1 в открытой системе, 2 — № 2 в открытой системе, 3 — № 1 в квазизакрытой системе, 4 — № 2 в квазизакрытой системе.

далее снижается. До этого значения на всем участке самоускорения кривые скорости экзотермического разложения образцов № 1 и 2 практически совпадают. Выше $\alpha = 0.43$ кривая скорости для образца № 2 оказывается ниже, чем для образца № 1, вплоть до практически полного разложения. Скорость разложения образца № 2 в квазизакрытой системе оказывается ниже, чем в открытой системе, до $\alpha = 0.66$, далее кривые пересекаются и их положение изменяется.

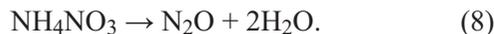
Начальной стадией разложения нитрата аммония является обратимая равновесная передача протона с катиона NH_4^+ на анион NO_3^- с образованием молекул NH_3 и HNO_3 и их распределение между конденсированной и газовой фазами [24–26]:



Далее происходит окисление иона NH_4^+ молекулой HNO_3 :



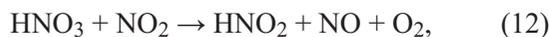
или в общем виде



Реакция (8) является экзотермической. Помимо основной также могут протекать побочные экзотермические реакции [26]:



Параллельно происходит разложение азотной кислоты [26]:



Общий тепловой эффект процесса разложения зависит от степени ограничения реакционного пространства. Скорость выделения тепла определяется реакцией (8) и поэтому растет с увеличением содержания свободной азотной кислоты в системе. В открытой системе NH_3 и HNO_3 легко удаляются из реакционной системы, накопления азотной кислоты не происходит, разложение протекает без самоускорения, и увеличение вклада эндотермических реакций приводит к суммарному снижению экзотермического

теплового эффекта [27–29]. Данные измерений, представленные в работе [27], показали, что в результате разложения нитрата аммония в открытой системе выделяются следующие соединения (в порядке уменьшения концентрации): H_2O , NH_3 , N_2O , NO , NO_2 , HNO_3 (количества NO_2 и HNO_3 очень малы). В закрытой системе газовая фаза обогащается аммиаком как более летучим компонентом, а жидкая — азотной кислотой. Накопление азотной кислоты приводит к тому, что разложение протекает с самоускорением. Описанный выше механизм разложения нитрата аммония является ионным и реализуется до температуры ниже 300°C . При температурах более 300°C разложение осуществляется по радикальному механизму, а скорость процесса определяется гомолитическим разрывом связи в молекуле HNO_3 [18, 30, 31].

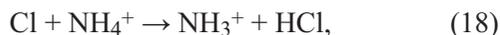
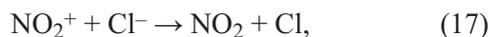
Фосфаты и сульфаты, входящие в состав исследуемых образцов, снижают скорость разложения нитрата аммония путем уменьшения концентрации молекул азотной кислоты в жидкой фазе в результате протекания обменных реакций [9, 12–15]:



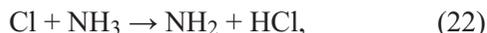
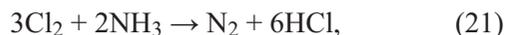
Показатели констант ионизации pK_a для H_2PO_4^- , H_3PO_4 и HSO_4^- соответственно равны 7.21, 2.14 и 1.95, что значительно больше $pK_a(\text{HNO}_3) = -1.43$. Константы равновесия указанных реакций при стандартных условиях K_p равны соответственно $4.4 \cdot 10^8$, $5.4 \cdot 10^2$ и $2.4 \cdot 10^3$, а энтальпии реакций ΔH_{25}° составляют 4.2, 8.3 и 22 кДж·моль⁻¹·град⁻¹, из чего можно сделать вывод, что равновесия реакций (14)–(16) смещены в сторону образования продуктов нейтрализации HNO_3 , и в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна с увеличением температуры смещение будет увеличиваться. В работе [12] показано, что в смеси NH_4NO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в составе газообразных продуктов практически отсутствует HNO_3 , что связано с протеканием реакции (15).

Хлоридсодержащие соединения (NH_4Cl и KCl) ускоряют разложение нитрата аммония в закрытой системе за счет каталитического эффекта хлорид-анионов. В зависимости от среды разложение нитрата аммония в присутствии Cl^- может протекать по радикальному пути (в плаве) [32] или по ионному пути (в водном растворе) [33]. Исследуемые в данной работе образцы к моменту начала разложения теряют всю гигроскопическую воду, а содержание воды, которая может быть образована в результате дегидратации кристаллогидратов примесных соединений, слишком

мало [21]. Таким образом, разложение нитрата аммония в присутствии Cl^- описывается следующими реакциями:



далее по реакциям (9) и (10). Параллельно протекают побочные реакции:



В присутствии хлорид-анионов образование катиона NH_3NO_2^+ происходит в результате радикальных реакций с ожидаемо более низкой энергией активации, чем при разложении нитрата аммония по ионному механизму, что объясняет более высокую скорость реакции. В присутствии хлорид-анионов экзотермическое разложение нитрата аммония может осуществляться даже в открытой системе и с заметным самоускорением.

В открытой системе при разложении нитрата аммония основной вклад в тепловой эффект вносят эндотермические реакции, однако для рассматриваемых образцов NPK-удобрений присутствие хлорид-анионов приводит к тому, что в процессе разложения начинают преобладать экзотермические реакции, в результате чего общий процесс также протекает с выделением тепла.

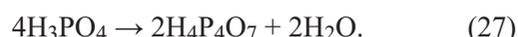
Совместное присутствие ингибиторов и промоторов разложения нитрата аммония приводит к тому, что температура начала разложения смещается в область более высоких температур, однако затем происходит интенсивное экзотермическое разложение [9, 34]. Разложение начинается с диссоциации нитрата аммония [реакция (4)] с образованием NH_3 и HNO_3 . Происходит постепенное накопление HNO_3 в реакционной системе. Общая скорость процесса низка и лимитируется разложением катиона NH_3NO_2^+ , в результате чего наблюдается небольшое увеличение выделения тепла. При достижении определенного критического значения α в реакционной системе накапливается такое количество NH_3NO_2^+ , что его разложение приводит к началу самоускорения. После этого содержание хлорид-анионов в системе постепенно снижается в результате удаления из реакционной зоны газообразных HCl , Cl_2 и других хлорсодержащих соединений. Как следствие этого, а также снижения

содержания NH_4NO_3 общая скорость разложения, а также самоускорение постепенно снижаются до тех пор, пока процесс полностью не завершится.

Для дальнейшего понимания роли газообразных продуктов в экзотермическом разложении NPK-удобрений на основе нитрата аммония необходимо также рассмотреть термическую устойчивость индивидуальных соединений, входящих в состав исследуемых образцов помимо NH_4NO_3 . Наименьшей термической стабильностью среди них обладает $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Как установлено в работе [35], разложение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ может начинаться уже при 85°C в результате обратимой эндотермической реакции [36, 37]:



Кроме того, до 250°C протекают также реакции



$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ является более устойчивым, чем $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, и начинает разлагаться около 154°C по реакции (26) с последующей поликонденсацией H_3PO_4 [38]. KH_2PO_4 около 192°C дегидратирует по реакции [39]



Сульфат аммония начинает частично разлагаться около 240°C по реакции [36, 40]



Однако при такой температуре, когда экзотермическое разложение практически завершилось, продукты разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вряд ли будут оказывать влияние на общий процесс.

Хлорид аммония при температурах более 200°C сублимируется [41], однако в данных условиях вероятно, что к моменту достижения этой температуры практически весь NH_4Cl прореагирует с NH_4NO_3 . K_2SO_4 и KCl являются наиболее термически устойчивыми соединениями в рассматриваемой системе и не образуют газообразных продуктов разложения в исследуемом интервале температур.

При разложении исследуемых образцов в открытой системе газообразные продукты диссоциации, а также термораспада $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ удаляются из реакционной системы, не оказывая влияния

на последующий ход процесса. Частичное протекание реакций (25) и (26) с образованием H_3PO_4 может способствовать дополнительному накоплению HNO_3 в системе, в результате этого, а также из-за высокого содержания хлорид-анионов в исходном веществе образец начинает разлагаться с интенсивным самоускорением. Однако из-за того, что образующиеся хлорсодержащие газовые соединения и молекулы азотной кислоты легко удаляются из системы, процесс самоускорения быстро прекращается, и скорость разложения постепенно снижается. Более низкое содержание нитрата аммония в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 не оказывает значительного влияния на скорость разложения, однако оно оказывает влияние на количество выделяющегося тепла, которое в случае образца № 2 оказывается ниже.

В квазизакрытой системе из-за ограничения отвода газообразных соединений образующийся NH_3 в результате протекания реакций (4) и (24)–(26) продолжает контактировать с конденсированной фазой, снижая как скорость разложения, так и самоускорение. В результате степень разложения, при которой скорость процесса достигает максимального значения, смещается до более высоких значений по сравнению с открытой системой. Хлорсодержащие соединения также не сразу удаляются из системы, продолжая контактировать с конденсированной фазой, однако их присутствие не приводит к резкому увеличению скорости процесса из-за того, что их влияние частично нивелируется ранее образовавшимся NH_3 . Однако, как видно из данных ДСК, это способствует значительному выделению тепла. Более высокое содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в образце № 2 в результате его термораспада способствует более высокому содержанию NH_3 в газообразных продуктах разложения, в результате чего скорость в начальный момент разложения снижается, а затем появляется самоускорение. Также это способствует тому, что максимальная скорость достигается при более низкой степени разложения, чем для образца № 1. Как и в случае с открытой системой, в собственной атмосфере для образца № 2 в результате экзотермического разложения выделяется меньше тепла, чем для образца № 1.

Таким образом, влияние собственной атмосферы проявляется с двух сторон. С одной стороны, в присутствии газообразных продуктов наблюдается более низкая скорость разложения до около половины разложения образца. С другой — в собственной атмосфере происходит значительное увеличение количества выделяющегося тепла.

В производственных условиях на стадиях гранулирования и сушки, где время пребывания продукта

составляет несколько часов, а из-за перемешивания и воздействия топочных газов реализуется непрерывный теплообмен, при условии поддержания необходимых технологических параметров вероятность самонагрева гранулированного материала ниже по сравнению с условиями, когда материал находится в неподвижном состоянии. В таких условиях глубина протекания экзотермического разложения будет невелика, и присутствие NH_3 и H_2O будет способствовать снижению скорости разложения и снижению вероятности появления хлорсодержащих газовых соединений в отходящих газах, выбросы которых более опасны для окружающей среды, требуют дополнительных затрат и приводят к значительной коррозии оборудования. В связи с этим увеличение степени аммонизации фосфорной кислоты позволяет максимально снизить риск протекания экзотермического разложения.

При хранении и транспортировке больших масс удобрений и условиях соблюдения всех норм безопасности воздействие высоких температур отсутствует. Продолжительность хранения удобрений на складе может составлять несколько суток или недель. При возникновении пожара (наиболее частая причина аварий при хранении удобрений на основе нитрата аммония [2]) или появлении другого источника тепла неконтролируемое разложение может произойти достаточно глубоко, что может привести к образованию большого количества хлорсодержащих газов и выделению большого количества тепла и, в конечном счете, привести к тепловому взрыву. В таком случае при хранении и транспортировке удобрений необходима реализация таких условий, которые в максимально возможной степени позволят удалить образующиеся газы из реакционной зоны. В этом случае также продукт, полученный с более высокой степенью аммонизации фосфорной кислоты, проявляет более высокую термическую устойчивость.

Выводы

Таким образом, нами проведены исследования влияния газообразных продуктов на термическое разложение в открытой и квазизакрытой системах комплексных NPK-удобрений на основе нитрата аммония, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты. Анализ экспериментальных данных, выполненный с использованием метода Шестака–Берггрена и дифференциального изоконверсионного метода Фридмана, позволил определить функцию $f(\alpha)$ процесса экзотермического разложения и зависимости энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени разложения. На

основе полученных результатов определены зависимости скорости разложения от степени разложения. Установлено, что в открытой системе начальная скорость разложения выше по сравнению с квазизакрытой системой. Максимальная скорость разложения в открытой системе достигается при более низких степенях разложения, чем в квазизакрытой системе. В то же время разложение в присутствии собственной атмосферы характеризуется большим количеством выделяющегося тепла, чем при разложении в открытой системе, и более низкой скоростью распада до около половины разложения образца. Более высокое содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в исходном образце способствует достижению максимальной скорости при более низкой степени разложения.

Финансирование работы

А. И. Казаков использовал финансирование по теме 0089-2019-0005 государственного задания (№ государственной регистрации АААА-А19-119101500098-3) «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения (СТРТ, порохов, ВМ, пиротехнических составов) с повышенным уровнем эффективности и эксплуатационных свойств».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Горбовский Константин Геннадиевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4167-774X>

Казаков Анатолий Иванович, д.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-0450-7867>

Норов Андрей Михайлович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9140-0637>

Михайличенко Анатолий Игнатьевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5716-2623>

Список литературы

- [1] Pittman W., Han Z., Harding B., Rosas C., Jiang J., Pineda A., Mannan M. S. Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the 100 years // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 280. P. 472–477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.037>
- [2] Babrauskas V. Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 304. P. 134–149. <http://dx.doi.org/j.jhazmat.2015.10.040>
- [3] Marlair G., Michit C., Turcotte R., Singh S. Comments about the paper entitled «Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years» by Pittman et al. (*J. Hazard. Mater.* 280 (2014). P. 472–477) // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 303. P. 177–180. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.040>
- [4] Deshy N., Bourdeaux T., Ayrault N., Kordek M.-A., Le Coze J. C. First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster, 21st September, AZF plant, France // *J. Hazard. Mater.* 2004. V. 111. N 1–3. P. 131–138. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.039>
- [5] Hadden R. M., Rein G. Small-scale experiments of self-sustaining decomposition of NPK fertilizer and application to events aboard the Ostedijk in 2007 // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. N 1. P. 731–737. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.047>
- [6] Laboureur D. M., Han Z., Harding B. Z., Pineda A., Pittman W. C., Rosas C., Jiang J., Mannan M. S. Case study and lessons learned from the ammonium nitrate explosion at the West Fertilizer facility // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 308. N 3. P. 164–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.039>
- [7] Li X.-R., Koseki H. Study of the contamination of chlorides in ammonium nitrate // *Process Safety and Environmental Protection.* 2005. V. 83. N 13. P. 31–37. <http://doi.org/10.1205/psep.04060>
- [8] Han Z., Sachdeva S., Papadaki M. I., Mannan M. S. Ammonium nitrate thermal decomposition with additives // *J. Loss Prevention in the Process Industries.* 2015. V. 35. P. 307–315. <http://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.10.011>
- [9] Рубцов Ю. И., Стрижевский И. И., Казаков А. И., Мошкович Е. Б., Андриенко Л. П. Кинетические закономерности влияния Cl^- на термическое разложение аммиачной селитры // *ЖПХ.* 1989. Т. 78. № 11. С. 2417–2422.
- [10] Oxley J. C., Smith J. L., Rogers E., Yu. M. Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 384. N 1–2. P. 23–45. [http://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00775-4](http://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00775-4)
- [11] Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Шведов К. К. Исследование кинетических закономерностей и механизма разложения бинарных смесей на основе нитрата аммония с экзо- и эндотермическими превращениями компонентов // *Хим. физика.* 2007. Т. 26. № 5. С. 70–77.
- [12] Yang M., Chen X., Yuan B., Wang Y., Rangwala A. S., Cao H., Niu Y., Zhang Y., Fan A., Yin S. Inhibition effect of ammonium dihydrogen phosphate on the thermal decomposition characteristics and thermal sensitivity of ammonium nitrate // *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2018. V. 134. P. 195–201. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.008>

- [13] Рубцов Ю. И., Стрижневский И. И., Казаков А. И., Андриенко Л. П., Мошкович Е. Б. Возможности снижения скорости термического разложения аммиачной селитры // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 10. С. 2169–2173.
- [14] Казаков А. И., Иванова О. Г., Курочкина Л. С., Плишкин Н. А. Кинетика и механизм термического разложения смесей нитрата аммония и сульфата аммония // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 9. С. 1465–1472 [Kazakov A. I., Ivanova O. G., Kurochkina L. S., Plishkin N. A. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of ammonium nitrate and sulfate mixtures // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 9. P. 1516–1523. <http://doi.org/10.1134/S1070427211090102>].
- [15] Han Z., Sachdeva S., Papadaki M., Mannan M. S. Calorimetry studies of ammonium nitrate — Effect of inhibitors, confinement, and heating rate // J. Loss Prevention Process Industries. 2015. V. 38. P. 234–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2015.10.005>
- [16] Izato Y., Miyake A. Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and potassium chloride mixtures // J. Thermal Anal. Calorim. 2015. V. 212. N 1. P. 287–294. <http://doi.org/10.1007/S10973-015-4739-1>
- [17] Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Морозкин С. Ю., Андриенко Л. П. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 9. С. 1926–1929.
- [18] Brower K. R., Oxley J. C., Tewari M. Evidence for hemolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 10. P. 4029–4033. <http://dx.doi.org/10.1021/j100347a033>
- [19] Gorbovskiy K., Kazakov A., Norov A., Malyavin A., Mikhaylichenko A. Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers depending on the degree of phosphoric acid ammoniation // Int. J. Ind. Chem. 2017. V. 8. N 3. P. 315–327. <http://doi.org/10.1007/S40090-017-0121-4>
- [20] Горбовский К. Г., Лобачева М. П., Кочетова И. М., Норов А. М., Малявин А. С., Михайличенко А. И. Влияние нитрата аммония на термическое разложение комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений // Хим. технология. 2015. Т. 1. № 12. С. 705–713 [Gorbovskiy K. G., Lobacheva M. P., Kochetova I. M., Norov A. M., Malyavin A. S., Mikhaylichenko A. I. Influence of ammonium nitrate on the thermal decomposition of complex nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers // Theoret. Foundation Chem. Eng. 2016. V. 50. N 5. P. 798–805. <http://doi.org/10.1134/S0040579516050079>].
- [21] Горбовский К. Г., Казаков А. И., Норов А. М., Пагалешкин Д. А., Михайличенко А. И. Исследование термического разложения хлоридсодержащих комплексных удобрений на основе нитрата аммония методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 9. С. 1089–1098 [Gorbovskiy K. G., Kazakov A. I., Norov A. M., Pagaleshkin D. A., Mikhaylichenko A. I. Thermal decomposition study of chloride-containing complex ammonium nitrate-based fertilizers by thermogravimetry and differential scanning calorimetry // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 9. P. 1383–1392. <http://doi.org/10.1134/S1070427216090019>].
- [22] Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J. J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 1–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
- [23] Burnham A. K. Use and misuse of logistic equations for modeling chemical kinetics // J. Thermal Anal. Calorim. 2017. V. 127. N 1. P. 1107–1116. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4879-3>
- [24] Izato Y., Miyake A. Thermal decomposition of molten ammonium nitrate (AN). Chemical equilibrium in molten AN // J. Thermal Anal. Calorim. 2015. V. 122. N 2. P. 595–600. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4762-2>
- [25] Dumville M., Yoo C.-S. Phase diagram of ammonium nitrate // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. N 214503. P. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4837715>
- [26] Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. С. 116–125.
- [27] Yang M., Chen X., Wang Y., Yuan B., Niu Y., Zhang Y., Liao R., Zhang Z. Comparative evaluation of thermal decomposition behavior and thermal stability of powdered ammonium nitrate under different atmosphere conditions // J. Hazard. Mater. 2017. V. 337. P. 10–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.063>
- [28] Cao H.-Q., Jiang L., Duan Q.-L., Zhang D., Chen H.-D., Sun J.-H. An experimental and theoretical study of optimized selection and model reconstruction for ammonium nitrate pyrolysis // J. Hazard. Mater. 2019. V. 364. P. 539–547. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.048>
- [29] Skarlis S. A., Nicolle A., Berthout D., Dujardin C., Granger P. Combined experimental and kinetic modeling approaches of ammonium nitrate thermal decomposition // Thermochim. Acta. 2014. V. 584. P. 58–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.004>
- [30] Izato Y., Miyake A. Kinetic analysis of the thermal decomposition of liquid ammonium nitrate based on thermal analysis and detailed reaction simulations // J. Thermal Anal. Calorim. 2018. V. 134. N 1. P. 813–823. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7322-8>
- [31] Cagnina S., Rotureau P., Fayet G., Adamo C. The ammonium nitrate and its mechanism of

- decomposition on the gas phase: A theoretical study and a DFT benchmark // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. N 26. P. 10849–10858. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp50368b>
- [32] Keenan A. G., Dimitriadis B. Mechanism for the chloride-catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. N 8. P. 1583–1586. <http://doi.org/10.1063/1.1733343>
- [33] MacNeil J. H., Zhang H. T., Berseth P., Trogler W. C. Catalytic decomposition of ammonium nitrate in superheated aqueous solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. N 41. P. 9738–9744. <http://doi.org/10.1021/ja971618k>
- [34] Han Z., Sachdeva S., Papadaki M. I., Mannan S. Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 624. P. 69–75. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2015.12.005>
- [35] Maciejewski M., Rudnicki R. Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate // *Thermochim. Acta.* 1987. V. 113. P. 305–320. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88333-8](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(87)88333-8)
- [36] Statheropoulos M., Kyriakou S. A. Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effect of fire retardants on cellulose pyrolysis // *Analyt. Chim. Acta.* 2000. V. 409. P. 203–214. [http://dx.doi.org/10.1016/S003-2670\(99\)00859-4](http://dx.doi.org/10.1016/S003-2670(99)00859-4)
- [37] Marcilla A., Beltran M. I., Gomez-Siurana A., Martinez-Castellanos I., Berenguer D. TGA/FTIR study of the pyrolysis of diammonium hydrogen phosphate — tobacco mixture // *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 48–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.023>
- [38] Pardo A., Romero J., Orbiz E. High-temperature behavior of ammonium dihydrogen phosphate // *J. Phys.: Conference Series.* 2017. V. 935. N 012050. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012050>
- [39] Park J.-H., Lee K.-S., Choi B.-C. High-temperature transformation in KH_2PO_4 and RbH_2PO_4 crystals // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2001. V. 13. P. 9411–9419. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/13/42/302>
- [40] Kosova D. A., Emelina A. L., Bykov M. A. Phase transition of some sulfur-containing ammonium salt // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 595. P. 61–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.035>
- [41] Oszak-Humienik M. On the thermal stability of some ammonium salts // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 378. N 1–2. P. 107–112. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00585-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00585-8)
-