

УДК 661.185.232-911.6

## ТЕХНОЛОГИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ПРОЦЕССА В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4\text{ClO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$

© 2010 И.В. Левченко, И.А. Вязенова, В.А. Таранушич

Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск

Поступила в редакцию 06.11.2010

Представлены результаты физико-химического анализа системы  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Установлено, что в процессе нагрева при температуре 200°C между исходными солями идет твердофазное взаимодействие с образованием новой фазы. Определены основные параметры протекания этого процесса и физико-химические свойства фазы состава моль  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  : моль  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Индивидуальность свойств образующейся системы подтверждена методами дифференциально-термического, рентгено-фазового и ИК-спектроскопического анализов.

Ключевые слова: окислитель, нитрат аммония, перхлорат аммония, твердофазный процесс, фазовая диаграмма

Смесевые энергетические конденсированные системы (ЭКС), реализующие самоподдерживающееся горение, находят широкое применение в качестве источников рабочего тела энергетических установок и газогенераторов различного назначения. В качестве основных окисляющих компонентов высокоэффективных ЭКС применяются перхлорат аммония (ПХА), мощные вторичные взрывчатые вещества типа октогена и гексогена [1]. Одним из основных продуктов сгорания ЭКС на основе ПХА является  $\text{HCl}$ , массовое содержание которой может достигать сотен тонн при работе, например, твердотопливных ускорителей космического корабля многоразового использования типа Шаттл. В качестве перспективного компонента ЭКС, удовлетворяющего требованиям экологии и взрывобезопасности, дешевого, имеющего практически неограниченную сырьевую и промышленную базы, исследователями рассматривается нитрат аммония (НА). Разработка и применение ЭКС на основе НА в качестве окислителя энергетических систем связано с необходимостью решения ряда задач, которые обуславливают его физико-химические свойства: полиморфизм в эксплуатационном интервале температур, а также низкая эффективность параметров горения [2]. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных изменению свойств НА,

нельзя однозначно сказать о том, что проблема направленного регулирования характеристик НА как окислителя в настоящее время решена, поэтому представляет интерес поиск новых эффективных технологий модифицирования НА как окислителя ЭКС. Из-за пониженного удельного импульса и плотности НА не подходит в качестве окислителя для космических применений, однако двухкомпонентный окислитель (на основе НА и ПХА) позволит добиться компромисса между этими двумя компонентами [3].

**Цель настоящей работы:** разработка технологических основ твердофазного процесса между двумя лабильными соединениями – НА и ПХА с образованием нанофазы, обладающей новыми физико-химическими свойствами и пригодной для ракетных двигателей.

Основные известные технологические приемы, используемые для введения модификаторов в кристаллическую структуру НА – это совместная кристаллизация из водного раствора или расплава НА [4]. В системе НА-ПХА- $\text{H}_2\text{O}$  в твердую фазу кристаллизуются механические смеси исходных компонентов [5]. В безводной системе методом визуально-политермического анализа была найдена эвтектика при 146°C (10% ПХА) [6].

Для изучения характера взаимодействия между  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в процессе нагрева были использованы реактивы марки «хч», предварительно высушенные при 105°C в течение 1 часа при остаточном давлении 0,003 МПа. Механические смеси исходных компонентов в области составов от 0 до 100% ПХА готовили истиранием в агатовых ступках. Полученные образцы исследованы методами дифференциально-термического (ДТА), визу-

Левченко Игорь Викторович, аспирант. E-mail: Levchenko@yandex.ru

Вязенова Ирина Андреевна, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических и органических веществ. E-mail: tiv\_irina@inbox.ru

Таранушич Виталий Андреевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических и органических веществ. E-mail: taranushich@bk.ru

ально-политермического (ВПА), рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического анализов, определена пикнометрическая плотность. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}_\alpha$  излучении с Ni-фильтром. При определении ИК спектров использовали SPECORD M80-2, прессовка с КВг. Плотность определяли пикнометрическим методом, наполнитель – четыреххлористый углерод.

На фазовой диаграмме механических смесей при содержании ПХА от 35% до 90% появляется новый эндотермический эффект при 187°C, который отнесен нами к незавершенному твердофазному процессу между НА и ПХА. Обычно для синтеза поликристаллических порошковых материалов чаще всего используют прямое взаимодействие смесей исходных реагентов, но твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг с другом при обычной температуре, и для реакции между ними, протекающей с заметной скоростью, необходимо нагревание, часто до 1000-1500°C. Так как изучаемая система лабильна и до вышеуказанных температур нагрев невозможен, дальнейшие исследования проводили, выдерживая образцы системы при температуре не более 200°C.

Фазовые диаграммы механических смесей и термостатированных образцов системы подтвердили образование в системе новой фазы, поэтому дальнейшие исследования были направлены на разработку технологии получения этой фазы. Первым этапом было исследование

устойчивости образцов системы при нагреве в течение 2 ч до 200°C. Анализ полученных результатов исследования показал, что с ростом содержания ПХА степень разложения образцов возрастает, поэтому было принято решение дальнейшие исследования проводить с образцами, содержащими ПХА до 50%. Установлено, что оптимальное время термостатирования образцов при температуре 200°C – 8 часов, нагрев до 10, 12 и 16 часов не приводил к дальнейшему изменению состава фаз. Были осуществлены кинетические расчеты процесса формирования новой фазы по относительной величине пиков: исчезновения эндоэффектов при 187°C и фазового перехода ПХА при 240°C.

Образец состава моль : моль после выдерживания в термостате в течение 8 часов был исследован методами дифференциально-термического, рентгено-фазового и ИК-спектроскопического анализов, была определена пикнометрическая плотность. Анализ результатов показывает, что по данным РФА идентифицируются две фазы, но со значительными искажениями кристаллических решеток, кроме того, характер рефлексов свидетельствует о росте кристалличности системы. По РФА произведен расчет параметров кристаллических решеток НА по его рефлексам и ПХА по рефлексам в предположении, что его модификация кубическая (так как полиморфный эффект 240°C не наблюдается). В таблице – результаты расчетов.

**Таблица.** Параметры кристаллической решетки образца моль НА : моль ПХА

Расчет по hkl	Параметры кристаллической решетки, Å			Объем кристаллической ячейки, Å <sup>3</sup>
	a	b	c	
НА хч IY фаза	4,93	5,44	5,75	154,21
НА (образец)	4,94	5,45	5,76	156,5
ПХА(образец) Куб. фаза	5,56	5,38	5,5	164,52
ПХА ромб.фаза	9,22	5,8	7,45	398,4
ПХА хч куб. фаза	7,67	7,67	7,67	451,22

ПХА Z=4 НА Z=2

Пикнометрическая плотность отожженного образца составляет 1,743 г/см<sup>3</sup>, плотность ПХА выше 240°C – 1,76 г/см<sup>3</sup>. Плотность ПХА – 1,95 г/см<sup>3</sup>, НА – 1,83 г/см<sup>3</sup>. Попытка рассчитать объем общей кристаллической решетки по формуле

$$\rho = (M \cdot Z \cdot 1,66) / V$$

где  $\rho$  – плотность кристалла, г/см<sup>3</sup>; M – молярная масса г/моль; Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; V – объем кри-

сталлической ячейки, Å<sup>3</sup>; дала результат 194,88 Å<sup>3</sup> (при условии, что в решетке 2 формульные единицы), что ближе всего к объему образца, рассчитанного по ПХА (кубическая фаза), что согласуется со всеми полученными ранее закономерностями. В данной системе образуется новая фаза, по-видимому, представляющая собой твердый раствор на основе кристаллической решетки кубической фазы ПХА.

ИК-спектры образцов подтвердили значительные изменения в кристаллической

структуре системы: резко изменился характер линий иона  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  они стали узкими и интенсивными, появились запрещенные полосы, что свидетельствует о деформации и снижении симметрии групп. Одновременно наблюдается расщепление полосы иона  $\text{NO}_3^-$  ( $\nu_1 + \nu_4$ ) 1768 и 1700  $\text{cm}^{-1}$ . При координации полоса  $\nu_4$  (плоскостные деформационные колебания)  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  расщепляется на две компоненты (716 и 668  $\text{cm}^{-1}$ ). Ион  $\text{NO}_3^-$  становится бидентатным, так как расщепление составляет 68  $\text{cm}^{-1}$ , а не 26  $\text{cm}^{-1}$  (в этом случае ион монодентатный) [7]. Наблюдаемые активные изменения в структуре ИК-спектра термотатированного образца свидетельствуют об образовании новой совместной фазы НА и ПХА.

**Выводы:** основное достоинство разработанной технологии получения двойного окислителя на основе НА и ПХА – безопасность проведения твердофазного процесса, так как НА – лабильное соединение, диссоциирующее на аммиак и азотную кислоту уже при температуре более 160°C. Удачное сочетание двух лабильных солей позволяет провести твердофазный процесс при температуре 200°C за счет аммиака, который ингибирует разложения ПХА. В результате образуется система, состоящая из сложной композиции, обладающая новыми физико-химическими свойствами: фазовой стабильностью до 50°C (замена полиморфного перехода НА IY-III на переход IY-II\*), термической стабильностью (температура начала интенсивного разложения системы повышается на 10-20°), экзотермическим разложением в одну стадию, ростом энергетических характеристик системы (площадь экзотермического пика возрастает в 1,5 раза), отсутствием фазового превращения ПХА [8].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Тимнат, И.* Ракетные двигатели на химическом топливе. – М.: Мир, 1990. 294 с.
2. *Денисюк, А.П.* Горение энергетических композиций на основе активных связующих с нитратом аммония различной дисперсности / *А.П. Денисюк, Тве Е Зо, Кунь Чжан Хуэй* // Вестн. Казанск. техн. ун-та. 2007. № 3-4. С. 142-147.
3. *De Luca, L.T.* Баллистические свойства твердых ракетных топлив, основанных на смесях двух окислителей (перхлорат аммония - нитрат аммония) / *L.T. de Luca, L. Galfetti, F. Severini et al.* // Progress in Combustion and Detonation: Proceedings of the International Conference on Combustion and Detonation (Zel'dovich Memorial), Moscow, Aug. 30-Sept. 3, 2004: Abstracts of Papers. Moscow: TORUS PRESS, 2004. P. 151-152.
4. *Нечипоренко, Н.* Применение сокристаллизатов нитрата аммония как способ устранения фазовых переходов в кристаллической решетке нитрата аммония / *Н. Нечипоренко, Н.И. Головина, Г.В. Шилов* и др. // НЕМs-2004: Тр. Международной конф. Белокураха, 2004. С. 152.
5. *Карнаухов, А.С.* Характеристика жидких и твердых фаз системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C / *А.С. Карнаухов, Г.И. Ганина, Г.Н. Заворуева, С.И. Васильева* // Сб. научн. тр. Ярославского гос. пед. ин-та. 1978. №169. С. 20-22.
6. *Трунин, А.С.* Физико-химические исследования систем на основе перхлората натрия и аммония / *А.С. Трунин, А.Ф. Макаров, И.В. Юлина, Д.В. Зипаев* // Изв. Томского политехнич. ун-та. 2007. Т. 310, № 1. С. 115-118.
7. *Накамото, К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. 536 с.
8. *Вязенова, И.А.* Способ получения окислителя энергетических конденсированных систем / *И.А. Вязенова, И.В. Левченко, Г.Ф. Клякин, В.А. Таранушич* // Заявка на патент №2010133854 от 12.08.2010 г.

## TECHNOLOGY OF SOLID-PHASE PROCESS

### IN $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ SYSTEM

© 2010 I.V. Levchenko, I.A. Vyazanova, V.A. Taranushich  
South-Russian State Technical University, Novocherkassk

Results of the physical-chemical analysis of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  system are presented. It is established, that during heat at temperature 200°C between initial salts it goes solid-phase interaction with formation of a new phase. Main parameters of course of this process and physical- chemical properties of a phase in structure mole  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  : mole  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  are certain. Individuality of generating system properties is confirmed by methods of differential-thermal, X-ray and IR-spectroscopic analyses.

Key words: oxidizer, ammonium nitrate, ammonium perchlorate, solid-phase process, phase diagram

*Igor Levchenko, Post-graduate Student. E-mail: Levchenko@yandex.ru*  
*Irina Vyazanova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Nonorganic and Organic Substances Technology. E-mail: tnv\_irina@inbox.ru*  
*Vitaliy Taranushich, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department of Nonorganic and Organic Substances Technology. E-mail: taranushich@bk.ru*