

Maciej KANIEWSKI¹, Ewelina KLEM-MARCINIAK¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹
i Józef HOFFMANN¹

BADANIA STABILNOŚCI TERMICZNEJ MIESZANIN AZOTANU AMONU Z CHLORKIEM POTASU

STUDY OF THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE AND POTASSIUM CHLORIDE MIXTURES

Abstrakt: Azotan amonu jest substancją chemiczną posiadającą wiele zastosowań, między innymi w produkcji nawozów mineralnych oraz materiałów wybuchowych. Jest to substancja, której rozkład stanowi poważne zagrożenie dla otoczenia. Obecność jonów chlorkowych zdefiniowana jest jako czynnik przyspieszający rozkład azotanu amonu. Z uwagi na występowanie mieszanin azotanu amonu z chlorkiem potasu w nawozach wieloskładnikowych konieczne jest zbadanie stabilności termicznej układów zawierających oba związki. Celem wykonanych analiz było zbadanie zachodzących w mieszaninach przemian fizykochemicznych z uwzględnieniem niebezpiecznego rozkładu azotanowego dodatku nawozowego. Porównano wyniki otrzymane w trakcie analizy mieszaniny azotanu amonu oraz chlorku potasu w różnych proporcjach, a także wyniki uzyskane dla tych składników zbadanych osobno. Do przeprowadzenia analizy zachodzących w badanym układzie przemian zastosowano różnicową analizę termiczną sprzężoną z termogravimetrią (DTA-TG). Otrzymane wyniki mogą pomóc w odpowiednim komponowaniu składu nawozów zawierających azotan amonu oraz jony chlorkowe. Pozwolą one także na kontynuację badań w celu określenia wpływu dodatku innych związków chemicznych na zbadany układ.

Słowa kluczowe: azotan amonu, chlorek potasu, analiza termiczna, nawozy

Wprowadzenie

Azotan(V) amonu (AN - ammonium nitrate) jest powszechnie stosowany jako nawóz, składnik materiałów wybuchowych oraz dość często jako substancja utleniająca w paliwach raketowych [1-3]. Znaczna większość jego produkcji jest przeznaczana do celów nawozowych [4]. Jego popularność powodowana jest przez niskie koszty produkcji, łatwą dostępność i wysoką zawartość azotu [5]. Azot występuje w nawozie w dwóch formach - azotanowej i amonowej. NH_4NO_3 stosowany jest w wielu formach: saletry amonowej, saletrzaków, RSM, a także w nawozach NPK [6, 7]. Jako materiał wybuchowy, azotan(V) amonu jest zwykle mieszany z olejem napędowym w odpowiednich proporcjach, tworząc tzw. ANFO (ammonium nitrate fuel-oil) [8]. Pomimo faktu, że w warunkach standardowych azotan(V) amonu uważany jest za substancję stabilną i względnie bezpieczną, w przeszłości wydarzyło się wiele wypadków z jego udziałem [9]. Z powodu wszystkich powiązanych z tym związkiem chemicznym zagrożeń naukowcy wykonywali liczne badania mające na celu określenie wpływu innych substancji na azotan(V) amonu. Znalaziono zarówno substancje inhibujące egzotermiczny rozkład NH_4NO_3 , takie jak węglany wapnia i magnezu, amoniak lub niektóre siarczany, jak i katalizujące - chlorki, sole miedzi, chromu, niklu, substancje organiczne [10-12].

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 62 93, fax 71 328 04 25, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Przy produkcji nawozów typu NPK wraz z azotanem(V) amonu stosowane są różnorodne sole nieorganiczne, w zależności od zapotrzebowania na odpowiednie składniki odżywcze roślin. Jednym z najczęściej stosowanych źródeł potasu jest chlorek potasu, głównie z powodu jego niskiej ceny. Pomimo powolnego odchodzenia od składników nawozowych zawierających jony chlorkowe, bardzo istotne jest dokładne badanie ich wpływu na reaktywność AN [13, 14]. W ten sposób można zminimalizować ryzyko pojawienia się podobnej katastrofy jak w Tuluzie w 2001 roku [15]. Praca ta skupia się na zbadaniu stabilności termicznej mieszanin azotanu(V) amonu z chlorkiem potasu w różnych stosunkach masowych.

Metodyka badań

W przeprowadzonych badaniach zastosowano azotan(V) amonu czystości nawozowej, dostarczony przez jednego z krajowych producentów nawozów azotowych, oraz chlorek potasu czysty (min. 99% zawartości KCl). Przeprowadzono analizę próbek o masie 100 mg ($\pm 0,5$ mg) w wybranych proporcjach masowych. Przed pomiarem mieszaniny zostały dokładnie utarte w moździerzu, aby ujednorodnić ich skład. W celu dokładniejszej analizy uzyskanych wyników zbadano próbki 100 mg azotanu(V) amonu oraz chlorku potasu stosując takie same metody pomiarowe. Wykresy z uzyskanymi wynikami wygenerowano z wykorzystaniem profesjonalnego oprogramowania komputerowego dostarczonego przez producenta wraz z urządzeniami pomiarowymi.

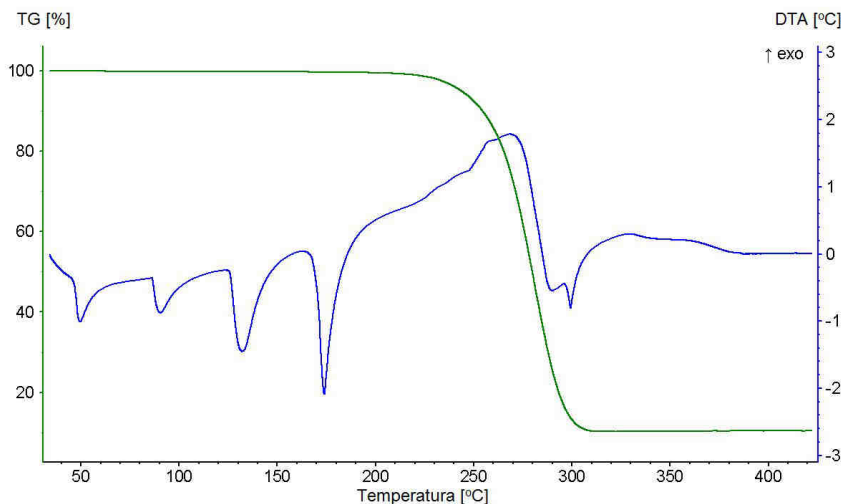
Pomiary zostały przeprowadzone z zastosowaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią (DTA-TG). Użyto analizatora termicznego STA 449 F3 z termowagą firmy Netzsch. Zastosowano tygłe pomiarowe z tlenku glinu o pojemności 0,3 cm³. Badania składały się z kilku następujących po sobie etapów. Pierwszym było wygrzewanie pustego tygla do 650°C w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Następnie tygiel z próbką ogrzewano w piecu analizatora termicznego do temperatury 450°C z szybkością grzania 5°C/min w atmosferze powietrza syntetycznego o łącznym przepływie 60 cm³/min.

Omówienie wyników badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu chlorku potasu na nawozowy azotan(V) amonu. Zbadano właściwości termiczne azotanu(V) amonu w formie mieszanin z chlorkiem potasu w wybranych proporcjach. Azotan amonu, jako związek stosowany w nawożeniu do zaopatrywania roślin w niezbędny dla nich azot, może ulegać gwałtownemu rozkładowi w kontakcie z różnymi substancjami chemicznymi. Chlorek potasu jest jednym z najczęściej stosowanych chlorkowych związków nawozowych i występuje w układach z azotanem(V) amonu, niezbędne jest więc określenie jego wpływu na stabilność termiczną tego typu mieszanin.

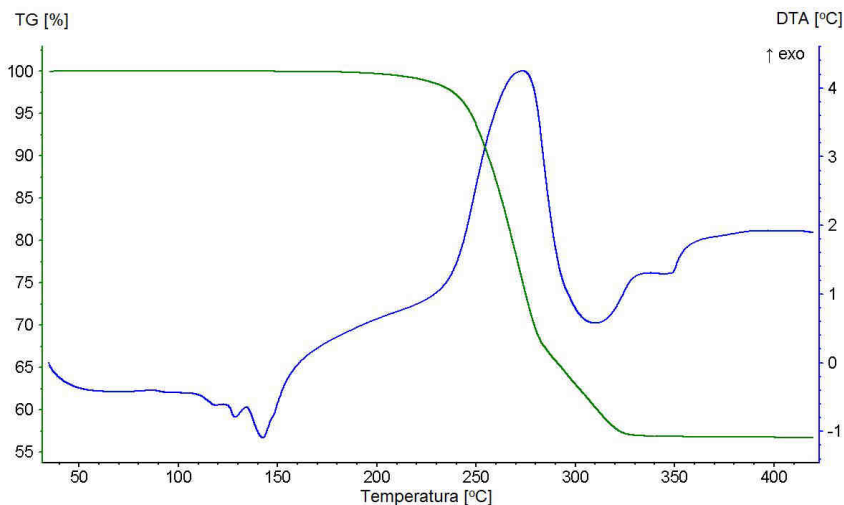
Wynik analizy termicznej próbki 100 mg azotanu(V) amonu czystości nawozowej przedstawiono na rysunku 1. Właściwości termiczne próbki nie różniły się znacząco od danych literaturowych. Krzywa DTA pozwala zaobserwować endotermiczne przemiany fazowe przy temperaturze 46,8, 86,5, 126,0 oraz 169,7°C. Egzotermiczny rozkład próbki miał miejsce w przedziale temperaturowym 230-300°C. Próbka uległa całkowitemu rozkładowi, masa tygla po pomiarze była równa masie po wygrzewaniu do 650°C.

Analiza termiczna próbki czystego chlorku potasu nie wykazała żadnych przemian fazowych ani ubytku masy do 600°C. Pozwala to stwierdzić, że jakiegokolwiek zmiany w termogramach badanych mieszanin nie będą rozkładem samego chlorku potasu, a ewentualną interakcją obu związków.



Rys. 1. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg nawozowego azotanu(V) amonu

Fig. 1. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of a fertilizer grade ammonium nitrate

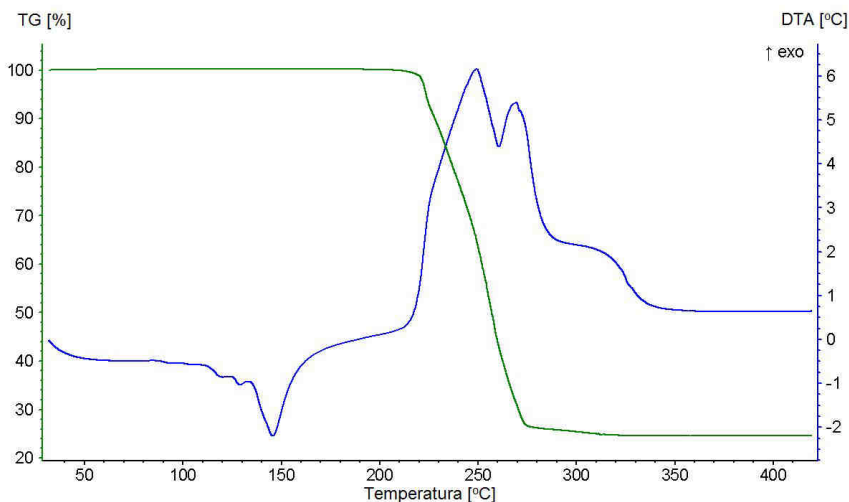


Rys. 2. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg mieszaniny w stosunku AN:KCl równym 1:1

Fig. 2. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of AN:KCl mixture in the ratio 1:1

Na rysunku 2 pokazano wyniki analizy termicznej próbki 100 mg mieszaniny azotanu(V) amonu oraz chlorku potasu w stosunku 1:1. Program temperaturowy wszystkich mieszanin NH_4NO_3 z KCl został dobrany na podstawie pomiaru samego azotanu amonu, ponieważ wyższe przedziały temperaturowe nie są istotne, biorąc pod uwagę fakt, że egzotermiczna reakcja zachodzi w całości do około 300°C . Termogram (rys. 2) pozwala zaobserwować zanikające endotermiczne przemiany fazowe oraz wzrost intensywności reakcji egzotermicznej, pomimo dwukrotnie mniejszej zawartości NH_4NO_3 . Topnienie próbki zachodzi poniżej 150°C , co jest temperaturą ponad 20°C niższą od temperatury topnienia czystego azotanu(V) amonu.

Mieszanina w stosunku AN:KCl wynoszącym 4:1 wykazała większy wzrost intensywności reakcji egzotermicznej niż próbka 1:1, rozkład rozpoczyna się również w niższej temperaturze (poniżej 220°C). W odróżnieniu od poprzedniej próbki sygnał egzotermiczny rozdziela się na dwa wierzchołki. Wyniki analizy próbki przedstawiono na rysunku 3.



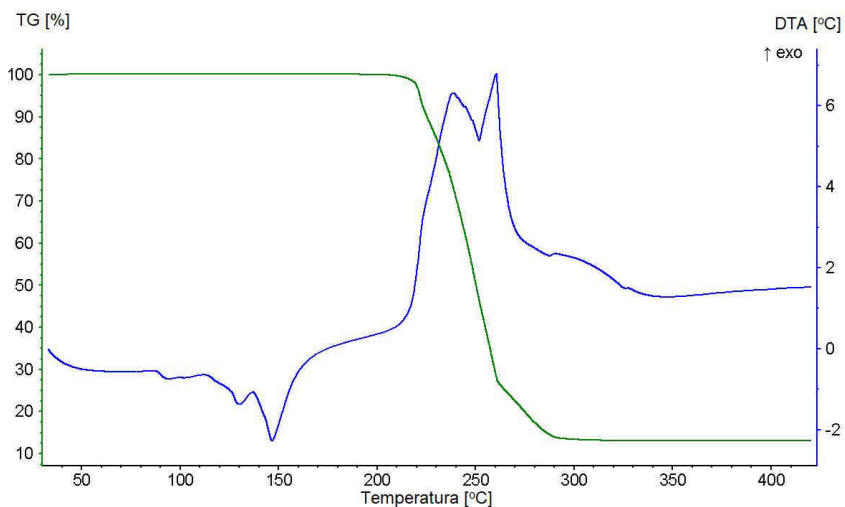
Rys. 3. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg mieszaniny w stosunku AN:KCl równym 4:1

Fig. 3. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of AN:KCl mixture in the ratio 4:1

Pomiar próbki zawierającej azotan(V) amonu i chlorek potasu w stosunku 9:1 pozwolił uzyskać termogram wizualnie podobny do próbki 4:1. Różniacymi jej cechami jest rozkład egzotermiczny, który zaczyna się w nieznacznie niższej temperaturze oraz jest mocniejszy i bardziej gwałtowny, co można zobaczyć na wcześniej kończącym się sygnale oznaczającym rozkład.

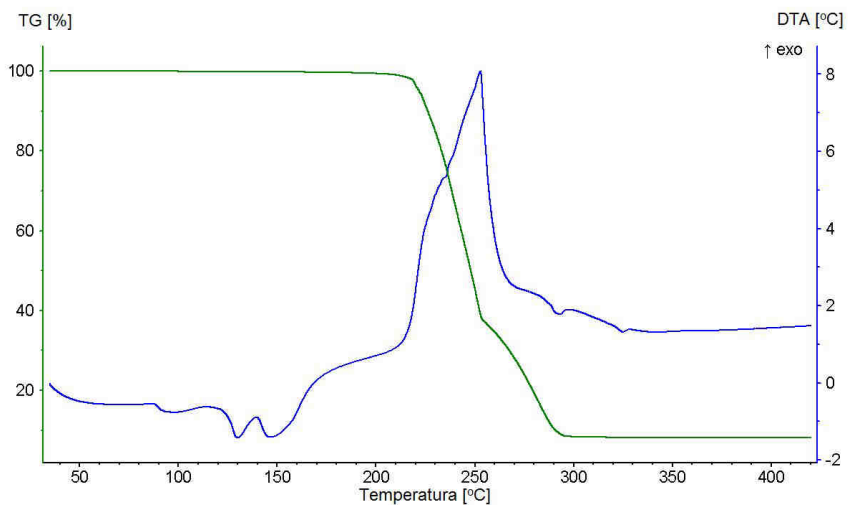
Analiza ostatniej próbki (NH_4NO_3 :KCl 19:1) cechowała się najwcześniej zachodzącym egzotermicznym rozkładem mieszaniny oraz jego największą intensywnością. Rozpoczął się on w $216,5^\circ\text{C}$ i trwał najkrócej, generując największy sygnał egzotermiczny ze

wszystkich próbek. Charakterystyka sygnału również uległa zmianie względem próbek 4:1 i 9:1, ponieważ wygenerowany sygnał rozkładu miał tylko jeden wierzchołek.



Rys. 4. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg mieszaniny w stosunku AN:KCl równym 9:1

Fig. 4. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of AN:KCl mixture in the ratio 9:1



Rys. 5. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg mieszaniny w stosunku AN:KCl równym 19:1

Fig. 5. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of AN:KCl mixture in the ratio 19:1

Wszystkie badane próbki mieszanin azotanu(V) amonu i chlorku potasu wykazały się mniejszą stabilnością termiczną niż czysty azotan(V) amonu. Wraz ze wzrostem zawartości NH_4NO_3 w mieszaninach zwiększała się intensywność egzotermicznego rozkładu próbek.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wzajemne oddziaływanie azotanu(V) amonu oraz chlorku potasu powoduje obniżenie stabilności termicznej soli azotanowej, ponieważ egzotermiczny rozkład rozpoczyna się w niższej temperaturze oraz jest dużo gwałtowniejszy w obecności chlorku potasu. Analizując otrzymane termogramy mieszanin NH_4NO_3 i KCl widać, że gwałtowność egzotermicznego sygnału na krzywej DTA wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości pierwszego związku w próbkach. Prawdopodobnie oznacza to, że sygnał ten przedstawia wzmocniony i przyspieszony rozkład azotanu(V) amonu katalizowany obecnością jonów chlorkowych, a nie reakcję między dwoma solami. Z uwagi na fakt stosowania obu związków chemicznych przy produkcji nawozów należy mieć na uwadze, że nawet niewielkie ilości chlorku potasu silnie przyspieszają rozkład azotanu(V) amonu. W przypadku konieczności wykorzystywania obu związków chemicznych w nawozach NPK niezbędne jest utrzymywanie zawartości jonów chlorkowych na wystarczająco niskim poziomie lub dodanie innych związków w celu ustabilizowania całego układu. W przyszłości istotne będzie wykonanie badań mających na celu określenie stabilności termicznej mieszanin azotanu(V) amonu i soli chlorkowych z więcej niż jednym nawozowym związkiem chemicznym.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S50136/Z-0314.

Literatura

- [1] Kaljuvee T, Edro E, Kuusik R. Influence of lime-containing additives on the thermal behaviour of ammonium nitrate. *J Therm Anal Calorim.* 2008;92(1):215-221. DOI: 10.1007/s10973-007-8769-1.
- [2] Zygmunt B, Buczkowski D. Influence of ammonium nitrate prills' properties on detonation velocity of ANFO. *Propell Explos Pyrot.* 2007;32(5):411-414. DOI: 10.1002/prep.200700045.
- [3] Pandey M, Jha S, Kumar R, Mishra S, Jha RR. The pressure effect study on the burning rate of ammonium nitrate-HTPB-based propellant with the influence catalysts. *J Therm Anal Calorim.* 2012;107:135-140. DOI: 10.1007/s10973-011-1718-z.
- [4] Oxley JC, Smith JL, Rogers E, Yu M. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers. *Thermochim Acta.* 2002;384:23-45. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00775-4.
- [5] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych. 2005;13-75, 98-111. Warszawa: Ministerstwo Środowiska; 2005. http://www.ekoportal.gov.pl/fileadmin/Ekoportal/Pozwolenia_zintegrowane/poradniki_branzowe/11.3_Przemysl_Wielkotonazowych_Chemikaliow_Nieorganicznych_Amoniak_Kwasow_i_Nawozow_Sztucznych.pdf.
- [6] Kiiski H. Properties of Ammonium Nitrate based Fertilisers. PhD Thesis. Helsinki, Finland: University of Helsinki; 2009.

- [7] Akhmed R, Shafoat N. Nitrogen-phosphorous fertilizers on the base of concentrated ammonium nitrate solution and Central Kyzylkum phosphate raw material. *Pol J Chem Tech.* 2014;16(3):3-35. DOI: 10.2478/pjct-2014-0046.
- [8] Marlair G, Kordek MA. Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers. *J Hazard Mater A1.* 2005;23:13-28. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.028.
- [9] Pittman W, Han Z, Harding B, Tosas C, Jiang J, Pineda A, et al. Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years. *J Hazard Mater.* 2014;280:472-477. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.037.
- [10] Li XR, Koseki H. Study on the contamination of chlorides in ammonium nitrate. *Process Saf Environ.* 2005;83:31-37. DOI: 10.1205/psep.04060.
- [11] Rudjak I, Kaljuvee T, Triikkel A, Mikli V. Thermal behaviour of ammonium nitrate prills coated with limestone and dolomite powder. *J Therm Anal Calorim.* 2010;99:749-754. DOI: 10.1007/s10973-009-0391-y.
- [12] Han Z, Sachdeva S, Papadaki MI, Mannan MS. Ammonium nitrate thermal decomposition with additives. *J Loss Prevent Proc.* 2015;35:307-315. DOI: 10.1016/j.jlp.2014.10.011.
- [13] Izato Y, Miyake A. Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and potassium chloride mixtures. *J Therm Anal Calorim.* 2015;121:287-294. DOI: 10.1007/s10973-015-4739-1.
- [14] Han Z, Sachdeva S, Papadaki MI, Mannan S. Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards. *Thermochim Acta.* 2016;624:69-75. DOI: 10.1016/j.tca.2015.12.005.
- [15] Dechy N, Bourdeaux T, Ayrault N, Kordek MA, Le Coze JC. First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster, 21st September 2001, AZF plant, France. *J Hazard Mater.* 2004;111:131-138. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.039.

STUDY OF THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE AND POTASSIUM CHLORIDE MIXTURES

Department of Technology and Chemical Processes, Faculty of Chemistry
Wrocław University of Science and Technology

Abstract: Ammonium nitrate is a chemical compound that has many uses, including a production of mineral fertilizers or explosives. Decomposition of this substance poses a serious threat to its surroundings. Presence of chloride ions is defined as an accelerating factor for ammonium nitrate decomposition. Due to the existence of multicomponent fertilizers containing ammonium nitrate and potassium chloride, it is necessary to examine thermal stability of chemical systems comprising both compounds. The main objective of the research was to study phase transitions occurring in analyzed mixtures including dangerous decomposition of nitrate fertilizer component. Results from thermal analysis of ammonium nitrate, potassium chloride and mixtures containing both compounds in various proportions were compared. Analysis was carried out using differential thermal analysis coupled with thermogravimetry (DTA-TG). Acquired results might become helpful in formulation of an appropriate composition of fertilizers containing ammonium nitrate and chloride ions. Further research can be conducted in order to determine the effect of an addition of different chemical compounds to abovementioned systems.

Keywords: ammonium nitrate, potassium chloride, thermal analysis, fertilizers