

Dariusz POPLAWSKI<sup>1</sup>, Adam HAŁAT<sup>1</sup>, Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Piotr FALEWICZ<sup>1</sup>  
i Józef HOFFMANN<sup>1</sup>

## WPLYW ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA STABILNOŚĆ TERMICZNĄ ROZTWORÓW AZOTANU AMONU

### THE INFLUENCE OF ORGANIC COMPOUNDS ON THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE SOLUTIONS

**Abstrakt:** Celem pracy było zbadanie wpływu wybranych związków organicznych na stabilność termiczną wodnych roztworów zawierających do 50% mas. azotanu(V) amonu, buforowanych wodorofosforanem(V) amonu w ilości 15% mas. Pomiary wykonano z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej. Roztwór pozbawiony związków organicznych wykazał stabilność termiczną do 240°C. Dodatek 8% mas. szczawianu amonu nie zwiększył reaktywności azotanu amonu. Zaobserwowano endotermiczną reakcję rozkładu kwasu szczawowego, rozpoczynającą się w 185°C. Podczas pomiaru roztworu zawierającego 6% mas. fenidonu zarejestrowano w 189°C egzotermiczną reakcję o złożonym przebiegu, której efekt cieplny jest niewielki. Dodatek 6% mas. pirogalolu spowodował znaczne obniżenie stabilności termicznej roztworu azotanu amonu. Zaobserwowano silnie egzotermiczną reakcję rozpoczynającą się w 192°C. Pomiar spektrofotometryczny wykazał wyraźny ubytek stężenia azotanów w próbce po pomiarze kalorymetrycznym. Wyniki badań wskazują na to, że jon azotanowy selektywnie utlenia wybrane grupy funkcyjne w związkach organicznych.

**Słowa kluczowe:** azotan amonu, związki organiczne, stabilność termiczna, kalorymetria

Bezpieczeństwo chemiczne i techniczne jest niezwykle istotnym elementem produkcji przemysłowej. Obejmuje ono swoim zakresem zarówno etap projektowania aparatów oraz urządzeń, jak i właściwej ich eksploatacji. Konieczność zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa ludzi i środowiska została uregulowana wieloma aktami prawnymi. Najważniejszym z nich jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 96/82/WE (SEVESO II) z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi, zmieniona Dyrektywą 2003/105/WE z dnia 16 grudnia 2003 r. Jej zakres obejmuje nie tylko działalność przemysłową, ale również składowanie niebezpiecznych substancji chemicznych [1].

Sporządzenie większości wymaganych prawem raportów oraz analiz jest związane z koniecznością przeprowadzenia odpowiednich badań oraz symulacji, pozwalających na rzetelną i jednoznaczną opinię dotyczącą stanu bezpieczeństwa danej instalacji. Bardzo często sprowadza się to do oceny stabilności termicznej danego układu oraz efektów z nią związanych. Ich znajomość zmniejsza ryzyko utraty kontroli nad procesem produkcyjnym oraz zajścia niepożądanych reakcji, prowadzących do pogorszenia jakości produktu [2].

Jednym z powszechnie stosowanych w technologii nieorganicznej związków chemicznych, podatnym na gwałtowny rozkład termiczny, jest azotan amonu i jego roztwory. Był on przyczyną licznych wypadków w przemyśle i mimo wielu lat badań zagrożenie to nie zostało całkowicie wyeliminowane [3, 4]. Istotny wpływ na reaktywność azotanu amonu ma obecność innych związków, w tym zanieczyszczeń, katalizujących

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

\*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnóltówek, 23-26.10.2013

reakcje rozkładu i prowadzących do destabilizacji termicznej. Dlatego poznanie jego interakcji z innymi związkami jest kluczowe dla bezpiecznego przechowywania i operowania materiałami zawierającymi azotan amonu [5-7].

Na etapie produkcji, magazynowania, transportu i wykorzystywania azotanu amonu i jego roztworów ulega on często zanieczyszczeniu takimi związkami, jak kwasy nieorganiczne, oleje organiczne i inne [8]. Do substancji organicznych o potwierdzonym negatywnym wpływie na bezpieczeństwo azotanu amonu należą: dinitrotoluen, nitronaftalen i podobne związki nitrowe, a także diazotan etylenodiaminy, alkiloaminy alifatyczne i ich sole, estry gliceryny oraz alkohole alifatyczne [9-11]. Wpływ wielu związków organicznych na stabilność termiczną azotanu amonu nie został jednak do tej pory jednoznacznie opisany.

Z wyżej wymienionych względów możliwość oceny stabilności termicznej poszczególnych układów w określonych warunkach jest niezbędna, aby móc w sposób bezpieczny i świadomy projektować i usprawniać procesy technologiczne. Jedną z technik umożliwiających badanie stabilności termicznej związków i ich mieszanin jest skaningowa kalorymetria różnicowa [12].

### Metodyka badań

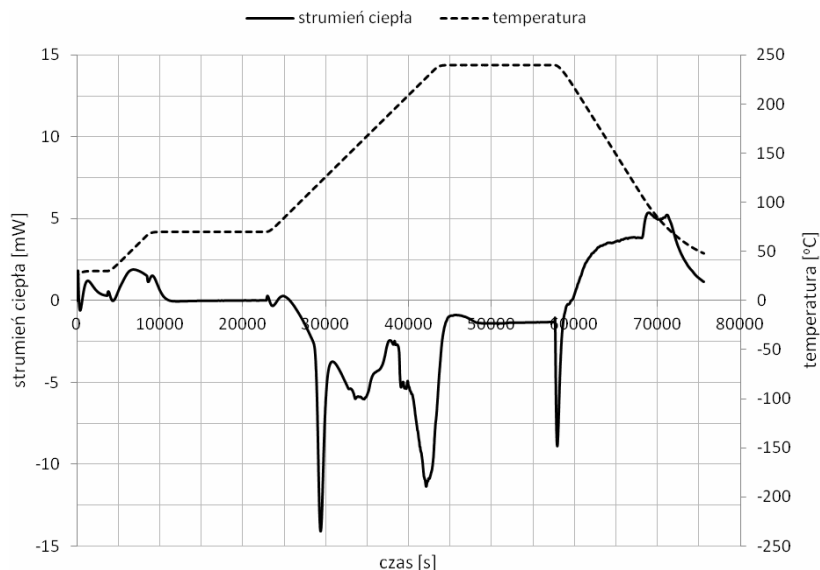
Dominującym składnikiem badanych roztworów był azotan(V) amonu, którego nominalna zawartość wynosiła 50% mas., wodorofosforan(V) amonu w ilości 15% mas. pełnił rolę związku stabilizującego. Do roztworów dodawano wybranych substancji organicznych, takich jak szczawian amonu, fenidon i pirogalol, w ilościach 6-8% mas. Zawartość azotanu amonu pomniejszono tak, aby uzyskiwać jednakową prężność pary wodnej nad roztworem w każdej próbce.

Stabilność termiczną roztworów oceniano na podstawie pomiaru efektu cieplnego reakcji w skaningowym kalorymetrze różnicowym typu Calvet, C80D Setaram. Roztwory umieszczano w szklanej próbówce o pojemności 2 cm<sup>3</sup>, a masa próbki wynosiła 1 g. Jako odniesienie stosowano roztwór siarczanu(VI) potasu o takim stężeniu, aby prężność pary wodnej była zbliżona do tej w naczyniu pomiarowym. Naczynie było wyposażone w czujnik ciśnienia, umożliwiający jego ciągłą rejestrację. W roztworach po pomiarze kalorymetrycznym oznaczano stężenie jonów azotanowych (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Do pomiarów wykorzystano spektrofotometr Varian Cary 50 Bio UV/Vis. Stężenie azotanów w roztworze obliczano na podstawie maksymalnej wartości absorbancji przy długości fali 303 nm.

### Omówienie wyników badań

Roztwór o nominalnej zawartości azotanu amonu i wodorofosforanu amonu, bez dodatku związków organicznych, wykazał podczas pomiaru kalorymetrycznego stabilność termiczną do temperatury 240°C. Pomiar spektrofotometryczny również potwierdza brak ubytku azotanów w próbce. Dodatek 8% mas. szczawianu amonu nie spowodował obniżenia stabilności termicznej roztworu azotanu amonu. Podczas pomiaru zarejestrowano endotermiczną reakcję rozpoczynającą się w 185°C, której źródłem mógł być rozkład związku organicznego (rys. 1). Maksymalne ciśnienie powstałych produktów gazowych

wyniosło 22,3 bar. Spektrofotometryczny pomiar stężenia azotanów w próbce po pomiarze kalorymetrycznym dowodzi, że azotan amonu nie uległ rozkładowi.

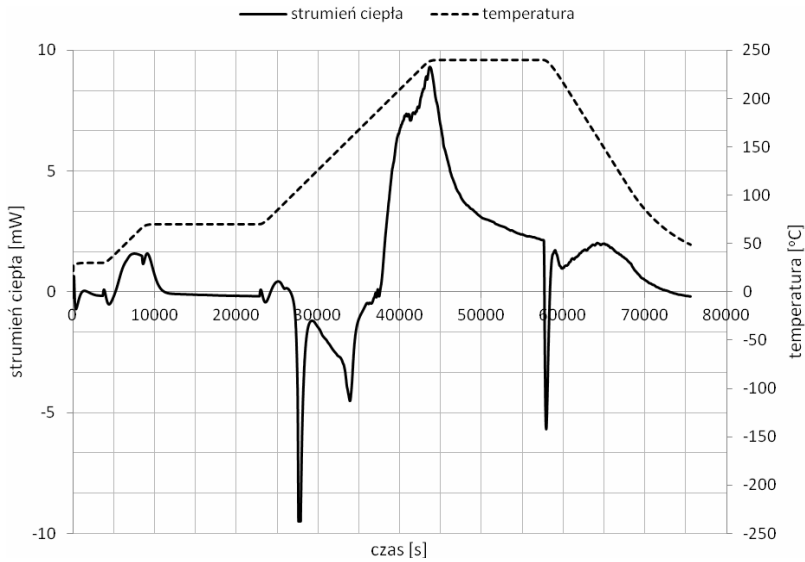


Rys. 1. Wynik pomiaru kalorymetrycznego roztworu o składzie: 8% mas. szczawianu amonu, 42% mas. azotanu(V) amonu, 15% mas. wodorofosforanu(V) amonu, 35% mas. wody

Fig. 1. The result of calorimetric measurement of solution containing: 8 wt. % ammonium oxalate, 42 wt. % ammonium nitrate, 15 wt. % diammonium phosphate, 35 wt. % water

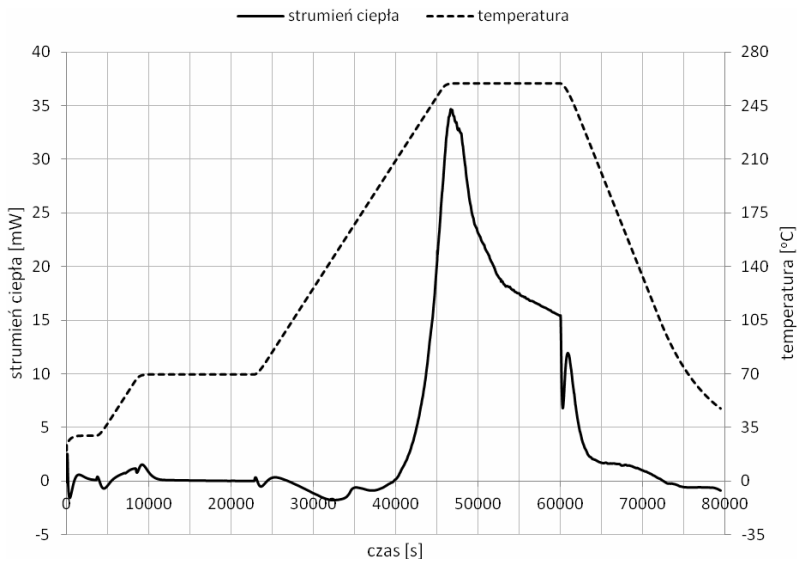
Podczas pomiaru kalorymetrycznego roztworu zawierającego 6% mas. fenidonu zarejestrowano egzotermiczną reakcję rozpoczynającą się w 189°C (rys. 2). Jej efekt cieplny jest jednak niewielki, a przebieg złożony i trudny do interpretacji. Prawdopodobnie wynika on z kilkietapowych przemian i rozkładu związku organicznego. Wygenerowane ciśnienie produktów gazowych również jest niewielkie i wyniosło 9,8 bar. Uzyskane wyniki sugerują, że zastosowany dodatek fenidonu może nieznacznie wpływać na stabilność termiczną azotanu amonu, obniżając ją.

Dodatek 6% mas. pirogalolu spowodował znaczne obniżenie stabilności termicznej roztworu azotanu amonu. Zaobserwowano silnie egzotermiczną reakcję, rozpoczynającą się w 192°C (rys. 3). Pomiar spektrofotometryczny wykazał wyraźny ubytek stężenia azotanów w próbce po pomiarze kalorymetrycznym. W tym przypadku jony azotanowe prawdopodobnie uległy redukcji, jednocześnie utleniając grupy hydroksylowe w pirogalolu. Maksymalne ciśnienie powstałych produktów gazowych wyniosło 21,6 bar i prawdopodobnie zostało wygenerowane głównie przez produkty rozkładu azotanu amonu.



Rys. 2. Wynik pomiaru kalorymetrycznego roztworu o składzie: 6% mas. fenidonu, 44% mas. azotanu(V) amonu, 15% mas. wodorofosforanu(V) amonu, 35% mas. wody

Fig. 2. The result of calorimetric measurement of solution containing: 6 wt. % phenidone, 44 wt. % ammonium nitrate, 15 wt. % diammonium phosphate, 35 wt. % water



Rys. 3. Wynik pomiaru kalorymetrycznego roztworu o składzie: 6% mas. pirogalolu, 44% mas. azotanu(V) amonu, 15% mas. wodorofosforanu(V) amonu, 35% mas. wody

Fig. 3. The result of calorimetric measurement of solution containing: 6 wt. % pyrogallol, 44 wt. % ammonium nitrate, 15 wt. % diammonium phosphate, 35 wt. % water

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz zestawionych w tabeli 1 można zauważyć, że tylko niektóre ze zbadanych związków organicznych wykazały zdolność do obniżenia stabilności termicznej buforowanych roztworów azotanu amonu. Zróznicowanie to może być związane z rodzajem podstawników obecnych w związkach organicznych. Prawdopodobnie jon azotanowy wykazuje zdolność do selektywnego utleniania wybranych grup funkcyjnych w związkach organicznych, tym samym prowadząc do obniżenia stabilności termicznej azotanu amonu i jego rozkładu.

Tabela 1

Wyniki pomiarów kalorymetrycznych przedstawiające temperaturę początku zarejestrowanej reakcji ( $T_{ONSET}$ ) oraz maksymalne ciśnienie produktów gazowych ( $p_{max}$ ) dla każdego ze zbadanych związków organicznych

Table 1

Results of calorimetric measurements presenting the temperature of the beginning of reaction ( $T_{ONSET}$ ) and the maximum pressure of the gaseous products ( $p_{max}$ ) for each of tested organic compounds

Związek	$T_{ONSET}$ [°C]	$p_{max}$ [bar]	Efekt cieplny	Grupy funkcyjne
Szczawian amonu	185	22,3	endotermiczny	2 karboksylowe
Fenidon	189	9,8	egzotermiczny	karbonylowa fenyłowa
Pirogalol	192	21,6	egzotermiczny	3 hydroksylowe

## Wnioski

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej pozwoliły na ocenę wpływu wybranych związków organicznych na stabilność termiczną buforowanych roztworów wodnych azotanu amonu. Dodatek 8% mas. szczawianu amonu nie wpłynął na reaktywność badanego roztworu. Związek ten prawdopodobnie uległ niezależnemu rozkładowi endotermicznemu w temperaturze 185°C. Oddziaływanie 6% mas. fenidonu z azotanem amonu nie jest jednoznaczne ze względu na złożoność zaobserwowanych przemian. W 189°C zarejestrowano początek reakcji egzotermicznej, której towarzyszył niewielki efekt cieplny. Nie można wykluczyć, że fenidon nieznacznie destabilizuje roztwór azotanu amonu. Pirogalol dodany do roztworu w ilości 6% mas. spowodował wyraźne obniżenie jego stabilności termicznej. W 192°C zarejestrowano początek silnie egzotermicznej reakcji, podczas gdy roztwór pozbawiony związków organicznych nie wykazał reaktywności do 240°C. Pomiar spektrofotometryczne wykazały, że w roztworze z pirogalem przereagowała znaczna ilość azotanu amonu. Zróznicowany wpływ związków organicznych na stabilność badanego roztworu może być związany z rodzajem obecnych w nich podstawników. Potwierdzenie zdolności jonu azotanowego do selektywnego utleniania wybranych grup funkcyjnych wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

## Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 96/82/WE z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi (SEVESO II).
- [2] Malow M, Wehrstedt KD. J Hazard Mater. 2005;A120:21-24. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.040.

- [3] Oxley JC, Smith JL, Rogers E, Yu M. *Thermochim Acta*. 2002;384:23-45. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00775-4.
- [4] Ettouney RS, EL-Rifai MA. *Process Saf Environ Prot*. 2012;90:1-7. DOI: 10.1016/j.psep.2011.07.007.
- [5] Dechy N, Bourdeaux T, Ayrault N, Kordek MA, Le Coze JC. *J Hazard Mater*. 2004;111:131-138. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.039.
- [6] Turcotte R, Lightfoot PD, Fouchard R, Jones DEG. *J Hazard Mater*. 2003;A101:1-27. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00114-6.
- [7] Rubtsov YI, Kazakov AI, Lempert DB, Manelis GB. *Propellants, Explos, Pyrotech*. 2006;31(6):421-434. DOI: 10.1002/prep.200600057.
- [8] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *J Hazard Mater*. 2005;B127:204-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.028.
- [9] Duh YS, Lee C, Hsu CC, Hwang DR, Kao CS. *J Hazard Mater*. 1997;53:183-194. DOI: 10.1016/S0304-3894(96)01829-8.
- [10] Oxley JC, Smith JL, Wang W. *J Phys Chem*. 1994;98:3901-3907. DOI: 10.1021/j100065a054.
- [11] Svatopluk Z, Shu Y, Friedl Z, Vágenknecht J. *J Hazard Mater*. 2005;A121:11-21. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.023.
- [12] Frurip DJ, Elwell T. *Process Saf Prog*. 2007;26(1):51-58. DOI: 10.1002/prs.10167.

## THE INFLUENCE OF ORGANIC COMPOUNDS ON THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE SOLUTIONS

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers  
Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

**Abstract:** The aim of the research was to investigate the effect of selected organic compounds on the thermal stability of aqueous solutions containing up to 50 wt. % ammonium nitrate, buffered with 15 wt. % diammonium phosphate. The measurements were carried out using differential scanning calorimetry. Solution without organic compounds showed thermal stability up to 240°C. The addition of 8 wt. % ammonium oxalate did not increase the reactivity of ammonium nitrate. It was observed an endothermic decomposition reaction of oxalic acid, beginning at 185°C. During the measurement of a solution containing 6 wt. % phenidone, it was registered an exothermic complex reaction, beginning at 189°C and showing relatively small thermal effect. Addition of 6 wt. % pyrogallol caused a significant decrease in the thermal stability of ammonium nitrate solution. Strongly exothermic reaction beginning at 192°C was observed. Spectrophotometric measurement showed a clear nitrate concentration loss in the sample after calorimetric measurement. The results show that the nitrate ion selectively oxidize certain functional groups in organic compounds.

**Keywords:** ammonium nitrate, organic compounds, thermal stability, calorimetry