

УДК 543.226:541.123.7

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-35-38

ПОЛИТЕРМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ © Т. В. Кастерина, А. С. Трунин¹*Статья поступила 15 февраля 2016 г.*

Представлены результаты исследования соединения $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$, включающего одну эвтектическую и две эвтонические системы. Установлено, что в эвтектической системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ область расслоения характеризуется наличием окислительно-восстановительных реакций, что подтверждается выделением газов. Расчет характеристик тройной эвтоники в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ проводили методом моделирования, позволяющим получать состав и температуру плавления системы по данным о ее элементах ограничения. Кроме этого, решение обратной задачи, которое заключается в первоначальном определении характеристик тройной эвтоники, дает возможность оптимизировать выбор внутренних разрезов для выявления моновариантных кривых и поверхности кристаллизации. В качестве экспериментальных методов использовали дифференциальный термический и визуально-политермический анализы. С использованием полученных данных построена поверхность кристаллизации системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$, а исследование внутренних разрезов позволило определить размер области окислительно-восстановительных реакций внутри треугольника Таммана.

Ключевые слова: политерма; эвтоника; фазовая диаграмма; дифференциальный термический анализ; визуально-политермический анализ.

Исследование фазовых равновесий многокомпонентных систем — основа современного материаловедения — связано со значительными затратами времени и труда. Поэтому в последние годы активно используют метод моделирования фазовых равновесий.

Цель работы — моделирование характеристики тройной эвтоники системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и построение полной политермы кристаллизации системы в целом.

При построении политермы кристаллизации сначала рассчитывали температуру плавления и состав тройной эвтоники методом моделирования по данным об элементах ограничения (двухкомпонентным системам). Затем, используя дифференциальный термический анализ (ДТА), правильность расчета подтверждали экспериментально.

Полученные таким образом характеристики тройной эвтоники при построении поверхности кристаллизации позволили оптимизировать число внутренних разрезов системы (исследовали с помощью визуального политермического анализа — ВПА).

Традиционный подход в построении поверхности кристаллизации аналогичных систем предполагал решение практически обратной задачи, а именно: анализ значительно большего числа внутренних разрезов и по пересечению поверхностей кристаллизации исходных компонентов и моновариантных кривых определение характеристик — температуры плавления и состава тройной эвтоники.

Данные по элементам исследуемой системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1 [1 – 4].

Отметим, что для $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ характерно наличие на фазовой диаграмме окислительно-восста-

¹ Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия; e-mail: trunin.as@samgtu.ru

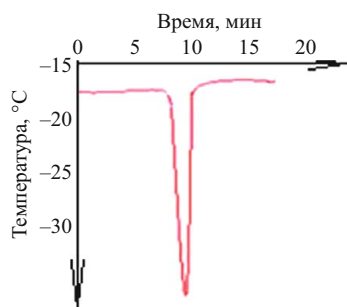


Рис. 1. Термограмма ДТА рассчитанного состава эвтоники системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

новительной реакции (ОВР) в диапазоне 30 – 100 % масс. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [4].

Характеристики тройной эвтоники системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ рассчитывали с использованием данных об элементах ограничения (см. табл. 1). Так, температура эвтоники составила $-17,5^\circ\text{C}$. Состав компонентов получили следующий, % масс.: NH_4NO_3 — 39,90, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ — 9,50, H_2O — 50,60.

Расчет температуры плавления/кристаллизации и состава системы подтверждали экспериментально с использованием метода ДТА (в низкотемпературной установке в качестве охлаждающего хладагента применяли жидкий азот [6]).

На рис. 1 представлена термограмма ДТА рассчитанного состава тройной эвтоники. Наличие единичного экстремума свидетельствует о том, что состав действительно является эвтоническим и соответствует реальному составу. При этом расчетная температура эвтоники ($-17,5^\circ\text{C}$) отличается от экспериментальной (-18°C) незначительно.

Таблица 1. Данные по элементам системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

	Квалификация	Температура плавления/кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Содержание первого компонента, % масс.
Исходные вещества			
Нитрат аммония NH_4NO_3	хч	169,6	—
Уротропин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	хч	240,0	—
Вода H_2O	дистиллят	0	—
Двухкомпонентные системы			
$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	—	16,9	42,7
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$	—	15,2	32,5
$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	—	122,0	80,0

Поверхность кристаллизации системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ исследовали ВПА-методом с использованием криогидратной смеси $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (лёд) [7]. При 30 % масс. хлорида натрия смесь обеспечивала охлаждение исследуемых растворов до -21°C .

Сущность метода ВПА заключается в том, что исследователь на установке визуально определяет температуры плавления (при нагреве) и кристаллизации (при охлаждении) исследуемого состава. При изменении скорости нагрева или охлаждения можно добиться сближения температур. По минимально возможной разнице между ними определяют истинную равновесную температуру фазового перехода.

На основе характеристик тройной эвтоники строили поверхность кристаллизации компонентов исследуемой системы. Полученные методом ВПА разрезы I – III (рис. 2) позволили определить опорные точки изотерм фазовой диаграммы.

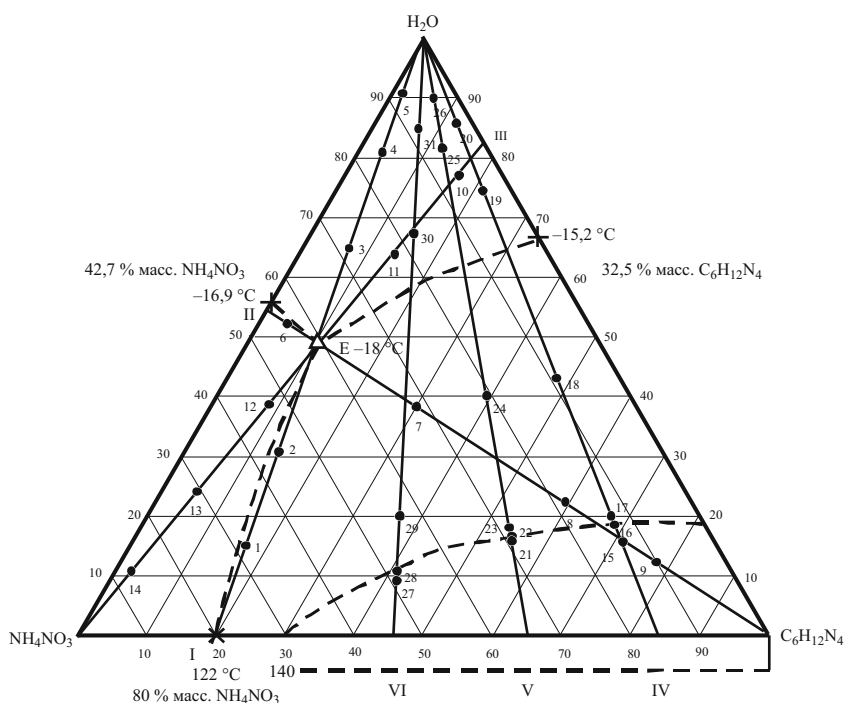
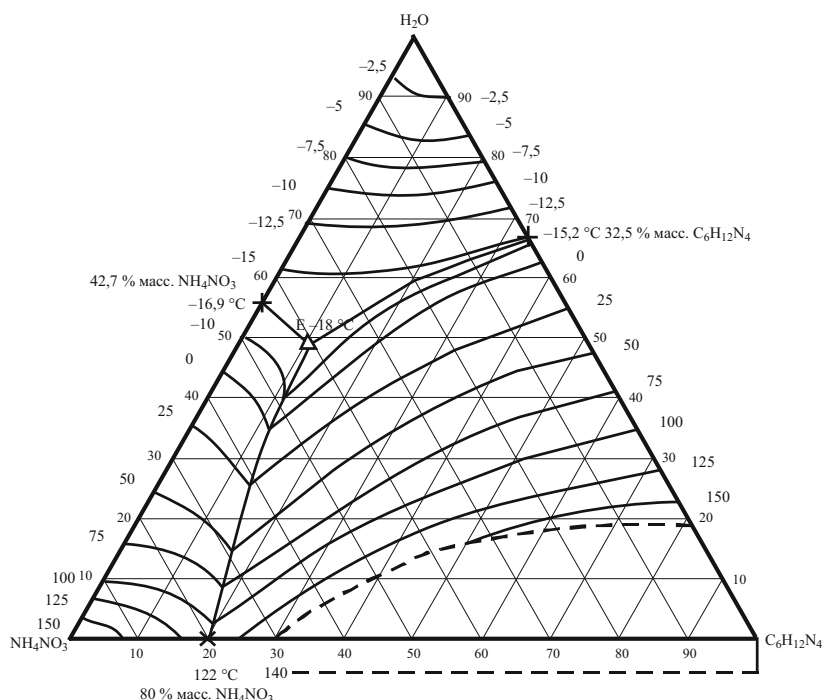


Рис. 2. Расположение тройной эвтоники системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и внутренних разрезов I – VI для построения политермы кристаллизации методом ВПА

Рис. 3. Политерма кристаллизации системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с расположением моновариантных кривых совместной кристаллизации и поля ОВР (выделена пунктиром)



Наличие ОВР в двухкомпонентной системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ обуславливает исследование области ОВР в пределах тройной системы (разрезы IV – VI) (см. рис. 2).

Данные по разрезам I – VI приведены в табл. 2.

Полная политерма кристаллизации системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ приведена на рис. 3. Видно, что поле ОВР соответствует области, богатой уротропином.

Таким образом, с использованием фазовых равновесий построена поверхность кристаллизации системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$, которая показала, что система эвтоническая (температура эвтоники -18°C). Состав компонентов тройной эвтоники следующий, % масс.: NH_4NO_3 — 39,90, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ — 9,50, H_2O — 50,60. На фазовой диаграмме выявлена область ОВР. Исходными данными служили характеристики рассчитанной тройной эвтоники (достоверность подтверждали низкотемпературным ДТА). Обычно опре-

Таблица 2. Экспериментальные данные по разрезам I – VI системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Номер точки (см. рис. 2)	Состав, % масс.			Минимальная температура, °C	Номер точки (см. рис. 2)	Состав, % масс.			Минимальная температура, °C
	NH ₄ NO ₃	C ₆ H ₁₂ N ₄	H ₂ O			NH ₄ NO ₃	C ₆ H ₁₂ N ₄	H ₂ O	
Разрез I					Разрез IV				
1	68	17	15	50	16	16	65	19	145 (OBP)
2	55	14	31	10	17	16	64	20	140
3	28	7	65	−14	18	11	46	43	50
4	15	4	81	−6	19	5	20	75	−9
5	7	2	91	−3	20	3	11	86	−4
Разрез II					Разрез V				
6	43	4	53	−15	21	34	51	15	142 (OBP)
7	31	30	39	35	22	34	50	16	140 (OBP)
8	18	59	23	120	23	33	49	18	120
9	10	77	13	160	24	24	36	40	40
Разрез III					25	7	11	82	−5,5
10	7	15	78	−7	26	4	6	90	−3
11	22	13	65	−14	Разрез VI				
12	53	8	39	0	27	50	41	9	140 (OBP)
13	71	5	24	40	28	49	40	11	140 (OBP)
14	87	2	11	90	29	43	35	20	80
Разрез IV					30	18	15	67	−13
15	17	67	16	145 (OBP)	31	8	7	85	−4.5

деление состава и температуры плавления тройной эвтоники — последний этап исследования политерм кристаллизации. В данном случае рассчитанные характеристики тройной эвтоники позволили существенно сократить число необходимых внутренних разрезов, а также время и трудозатраты для исследования политермы кристаллизации системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ: справочник / Под ред. В. П. Глушко. — М.: ВИНТИ, 1978. — 384 с.
2. **Трунин А. С., Андреев Е. А., Починова Т. В., Моргунова О. Е.** Система аммиачная селитра — вода / 5-я Межд. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 12. Физико-химический анализ: сб. тр. — Самара: СамГТУ, 2004. С. 136 – 139.
3. **Трунин А. С., Юлина И. В., Моргунова О. Е.** Исследование системы уротропин — вода как составляющей для разработки альтернативных топлив / 5-я Межд. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 12. Физико-химический анализ: сб. тр. — Самара: СамГТУ, 2004. С. 141 – 142.
4. **Трунин А. С., Юлина И. В.** Исследование фазовой диаграммы системы нитрат аммония — уротропин как составляющей альтернативных топлив / 6-я Межд. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 19. Альтернативные энергоносители на возобновляемых ресурсах: сб. тр. — Самара: СамГТУ, 2005. С. 63 – 66.
5. **Афанасьева О. С., Егорова Г. Ф., Моргунова О. Е., Трунин А. С.** Методика расчета тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности / Вестник СамГТУ. 2007. № 1. С. 182 – 183.
6. **Трунин А. С., Моргунова О. Е., Мешалкин А. В.** Современный дифференциальный термический анализ: учебное пособие. — Самара: СамГТУ, 2015. — 52 с.
7. **Трунин А. С.** Визуально-политермический метод: монография. — Самара: СамГТУ, 2006. — 70 с.

UDC 543.226:541.123.7

THE CRYSTALLIZATION POLYTHERM OF THE $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM

© **T. V. Kasterina and A. S. Trunin**

Submitted February 15, 2016.

The polytherm of crystallization of the $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system is first studied. The system under study has one eutectic and two eutonic systems in the terminating elements. In the eutectic system $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ there is a stratification region with the presence of oxidation-reduction reactions (ORR), which is accompanied by the emission of gases confirming the redox process. Simulation procedure is used to calculate the characteristics of triple-eutonics in the system $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ providing composition and melting temperature of eutonics of the ternary system from the data regarding the terminating elements. Moreover, the solution of the inverse problem, which consists in primary determination of the characteristics of triple-eutonics, provides optimization of the choice of the internal cuts for elucidation of monovariant curves and crystallization surface of the ternary system. The use of simulation and single (confirming) experiment by differential thermal analysis (DTA) significantly reduced the time and labor costs for studying the system as a whole. A DTA unit of the new generation is used to confirm the validity of the triple-eutonics simulation and the internal sections of the system are studied using visual-polythermic analysis. The crystallization surface of the $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system is constructed. The system has a triple eutonics with a temperature of -18°C . The area of oxidation-reduction reactions is first revealed on the crystallization field, whereas a number of specially considered internal sections made it possible to reveal the size of the region of redox reactions inside the Tamman triangle.

Keywords: politherm; eutonics; phase diagram; differential thermal analysis; visual-polythermal analysis.

REFERENCES

1. Thermal constants of substances / V. P. Glushko (ed.). — Moscow: VINITI, 1978. — 384 p. [in Russian].
2. **Trunin A. S., Andreev E. A., Pochinova T. V., Morgunova O. E.** The system of ammonium nitrate — water / 5th Int. Conf. of young scientists “Actual problems of modern science.” Part 12. Physical and chemical analysis. — Samara: Izd. SamGTU, 2004. P. 136 – 139 [in Russian].
3. **Trunin A. S., Yulina I. V., Morgunova O. E.** Research methenamine — water system as a component for the development of alternative fuels / 5th Int. Conf. of young scientists “Actual problems of modern science.” Part 12. Physical and chemical analysis. — Samara: Izd. SamGTU, 2004. P. 141 – 142 [in Russian].
4. **Trunin A. S., Yulina I. V.** The study of the phase diagram of the system of ammonium nitrate — methenamine as a component of alternative fuels / 6th Int. Conf. of young scientists “Actual problems of modern science.” Part 19. Alternative energy from renewable resources. — Samara: Izd. SamGTU, 2005. P. 63 – 66 [in Russian].
5. **Afanas'eva O. S., Egorova G. F., Morgunova O. E., Trunin A. S.** The methodology of calculation of ternary eutectic according to data on elements of faceting systems of lower dimensionality / Vestnik SamGTU. 2007. N 1. P. 182 – 183 [in Russian].
6. **Trunin A. S., Morgunova O. E., Meshalkin A. V.** Contemporary differential thermal analysis. — Samara: Izd. SamGTU, 2015. — 52 p. [in Russian].
7. **Trunin A. S.** Visually-polythermal method. — Samara: Izd. SamGTU, 2006. — 70 p. [in Russian].