

*На правах рукописи*

Бабкина Татьяна Сергеевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ  
НА ОСНОВЕ  
НИТРАТА АММОНИЯ И МОЧЕВИНЫ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики на кафедре  
физической химии Химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: **Успенская Ирина Александровна**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Зверева Ирина Алексеевна**  
доктор химических наук, профессор, директор ресурс-  
ного центра «Термогравиметрические и калориметри-  
ческие методы исследования», ФГБОУ ВПО «Санкт-  
Петербургский государственный университет»

**Алиханян Андрей Сосович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий ла-  
бораторией физических методов исследования строе-  
ния и термодинамики неорганических соединений,  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН»

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО НИТУ "Московский институт стали и  
сплавов"

Защита состоится «26» февраля 2015 года в 15 часов 00 минут на заседании  
Диссертационного совета Д. 501.001.50 по химическим и физико-математическим  
наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по  
адресу 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический  
факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ  
имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на  
сайте химического факультета: [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)

Автореферат разослан «20» января 2014 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д.  
501.001.50,  
кандидат химических наук



Матушкина Н.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Нитрат аммония и мочеви́на являются основными компонентами азотных удобрений, в частности, карбамид-аммиачной селитры (КАС). Мировая практика использования КАС доказала эффективность и целесообразность их применения; эти удобрения содержат легко усвояемый растениями азот, удобны для внесения в почву, хорошо растворяются и могут быть использованы как жидкие удобрения. Этим объясняется их широкое распространение. В последние годы мировое производство азотных удобрений стабильно растёт; при этом не прекращается поиск новых композиций на основе нитрата аммония и мочевины с целью создания комплексных удобрений, обладающих более широким спектром функциональных свойств.

Для оптимизации существующих производств, разработки новых типов удобрений, определения условий их получения и хранения необходимо располагать сведениями о фазовых равновесиях в системах разной компонентности на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ . Традиционно эту информацию получают с использованием методов термического, фазового и химического анализа. Такой эмпирический подход вполне оправдан при изучении двух- и трёхкомпонентных систем, однако по мере усложнения состава удобрений объём экспериментальных работ резко возрастает, в результате чего получаемый результат может оказаться неадекватен затраченным усилиям. Поэтому расчёты фазовых диаграмм, их сечений и проекций, могут стать альтернативой существующим способам получения информации о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, интересующих технологов. Для проведения таких расчётов необходимы аналитические зависимости энергий Гиббса фаз от температуры, состава и давления, т.е. термодинамические модели фаз. Основу построения таких моделей в многокомпонентных системах составляют параметры моделей фаз в системах малой размерности. Чем более полными и надёжными будут результаты исследования термодинамических свойств и условий равновесия в бинарных и тройных системах, тем качественнее будут прогнозы термодинамических свойств в системах большей размерности.

**Объектами исследования настоящей работы** были три тройные системы вода – нитрат аммония – сульфат аммония, вода – мочеви́на – биурет, вода – мочеви́на – сульфат аммония и образующие их бинарные подсистемы.

В тройной системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  наибольший практический интерес представляют условия сосуществования раствора с кристаллическими фазами в области относительно низких температур, и фазовые равновесия в подсистеме нитрат аммония – сульфат аммония. В первом случае речь идет о совершенствовании технологии приготовления жидких удобрений, во втором – о получении

гранулированных азотных удобрений, содержащих в качестве добавки серу. В обоих случаях при этом решается проблема, связанная с транспортировкой и хранением нитрата аммония, – исключение или снижение его взрывоопасности.

Тройная система  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  представляет интерес с точки зрения приготовления комплексных серосодержащих жидких удобрений на основе КАС, сведения о термодинамических свойствах таких трёхкомпонентных растворов необходимы для моделирования систем большей размерности.

В тройной системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  наиболее интересной для практики является область составов вблизи мочевины с малым содержанием воды и биурета. Биурет образуется на стадии дистилляции плава синтеза карбамида или грануляции мочевины и является крайне нежелательной примесью в целевом продукте. Биурет – это яд для растений, его содержание в мочеvine строго регламентируется ГОСТами. Мочевину, содержащую биурет, нежелательно использовать в качестве добавок к эпоксидным смолам при получении связующих ДСП. Поэтому определение условий получения мочевины с концентрацией биурета, не превышающей заданного значения, является важной задачей технологии производства карбамида.

**Целью работы** было получение экспериментальных данных о свойствах фаз и фазовых равновесиях, необходимых для оптимизации условий синтеза и хранения азотных удобрений на основе нитрата аммония и мочевины. Эти данные могут быть использованы для построения термодинамических моделей и расчёта фазовых диаграмм многокомпонентных систем, содержащих в числе прочих компонентов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Реализация заявленной цели может быть представлена в виде последовательного решения следующих конкретных **задач**:

- определение и уточнение параметров стабильности индивидуальных компонентов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  на основе результатов термоаналитических измерений;
- экспериментальное определение координат солидуса и ликвидуса в бинарных подсистемах;
- изучение свойств стехиометрических соединений, образованных нитратом и сульфатом аммония; мочевиной, биуретом и водой;
- расчёт параметров термодинамических моделей фаз бинарных подсистем и проверка возможности описания свойств тройных фаз на основе бинарных параметров взаимодействия;
- расчёт фазовых равновесий в бинарных и тройных системах;

- экспериментальная проверка корректности прогноза условий равновесия в системах большей компетентности с помощью определенных наборов параметров моделей и их дополнительная оптимизация при необходимости.

Экспериментальная часть работы выполнена методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и методом давления пара. Для идентификации соединений использованы методы рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и элементного анализа. Расчёты фазовых равновесий проводились с помощью программного комплекса TernAPI, разработанного в лаборатории химической термодинамики МГУ; для определения параметров термодинамических моделей и проведения вспомогательных вычислений использован пакет программ MatLab.

### **Научная новизна:**

В ходе исследований впервые:

- оценена температура и энтальпия плавления биурета;
- определены давления насыщенных паров над растворами систем  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ;
- получены монокристаллы  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , синтезирована стехиометрическая фаза  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  и охарактеризована термическая устойчивость этих соединений;
- определены структуры смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
- проведено термодинамическое моделирование фаз систем  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
- рассчитаны поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ;

Получены новые данные, дополняющие и уточняющие имеющиеся в литературе сведения относительно:

- влияния различных факторов на полиморфные переходы нитрата аммония;
- координат солидуса и ликвидуса в системах  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и границ твёрдых растворов в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Предложены новые методики:

- оценки энтальпии и температуры плавления биурета при сопряжении процессов его плавления и разложения;
- оценки содержания несвязанного нитрата аммония в образцах азотных удобрений методом ДСК.

### **На защиту выносятся:**

- результаты измерений параметров фазовых переходов биурета и нитрата аммония;
- результаты экспериментального определения координат солидуса и ликвидуса в системах  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и границ твёрдых растворов в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
- результаты измерения давления пара в системах  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ;
- методики синтеза и свойства стехиометрических фаз  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$ ;
- о структуры смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
- результаты расчёта фазовых диаграмм систем  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
- результаты расчёта изо- и политермических сечений фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ .

### **Практическая значимость работы:**

Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования плава синтеза карбамида с целью оптимизации существующих и разработки новых технологий его синтеза, а также при выборе условий производства гранулированных и жидких многокомпонентных удобрений, в состав которых входят мочевины, нитрат и сульфат аммония.

Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт сельского хозяйства и природных ресурсов Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого, ФГБОУ ВПО Самарский государственный университет), при термодинамическом моделировании солевых систем (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет) и при разработке новых видов удобрений (ФГБОУ ВПО «Пермский Государственный национальный исследовательский университет», Государственное научное учреждение "Волгоградский научный, проектный и информационный центр разработки и внедрения новых удобрений и технологий в сельском хозяйстве", ОАО «ОХК «УРАЛХИМ»).

Данные РСА для смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяют проводить их количественное определение в смесях и уже применяются для характеристики фазового состава удобрений в компании ОАО «ОХК «УРАЛХИМ». Экспресс-метод оценки содержания несвязанного нитрата аммония мето-

дом ДСК, предложенный в настоящей работе, может быть использован как альтернатива более сложному методу количественного РФА.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 08-03-00506 («Расчёты фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом выпуклых оболочек»), 11-03-00499 («Развитие метода выпуклых оболочек для расчётов химических равновесий и построения фазовых диаграмм тройных и четверных систем») и хоздоговоров с компанией УРАЛХИМ «Физико-химическое исследование систем на основе нитрата аммония и карбамида для оптимизации процессов получения комплексных удобрений», «Оптимизация условий получения, хранения, транспортировки и контроль качества удобрений, производимых на предприятиях компании УРАЛХИМ».

**Личный вклад автора** состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации, выполнении основного объёма экспериментальной работы, связанной с получением термодинамических данных по исследуемым системам, синтезе и физико-химическом анализе стехиометрических фаз, критическом анализе и обработке данных; участии в планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах её выполнения, в обсуждении результатов, подготовке публикаций и докладов. Рентгеноструктурный анализ смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выполнен в лаборатории направленного неорганического синтеза химического факультета МГУ к.х.н. Оленевым А.В. Расчёты фазовых диаграмм, их сечений и проекций проведены совместно с сотрудником лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ к.х.н. Восковым А.Л.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и тезисы к докладам, представленных на международных научных конференциях.

Основные результаты работы докладывались на XX Международной конференции по химической термодинамике (ICST-2008), Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009», «Ломоносов-2010», «Ломоносов-2011», XVII и XVIII Международных конференциях по химической термодинамике в России (RCST-2009, RCST-2011) и XXV международной Чугаевской конференции по координационной химии (2011).

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 145 страницах машинописного текста (включая приложение), иллюстрирована 86 рисунками и 36 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 127 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, методической части, результатов и их обсуждения, перечня основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## I. ВВЕДЕНИЕ

Во «Введении» обоснована актуальность изучения термодинамических свойств и фазовых равновесий в системах, образованных нитратом аммония, мочевиной, сульфатом аммония, биуретом и водой; перечислены объекты исследования, сформулированы цель диссертации, задачи и положения, выносимые на защиту.

## II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава «Обзор литературы» состоит из четырех разделов, первые три из которых посвящены трёхкомпонентным системам  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  и  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а четвертый – методам построения фазовых диаграмм. Сведения о трёхкомпонентных системах представлены в следующей последовательности: рассматриваются физико-химические свойства индивидуальных соединений, затем свойства фаз и фазовые равновесия в бинарных подсистемах, затем – в трёхкомпонентных системах. В конце каждой части формулируются выводы, обосновывающие постановку задач настоящего исследования.

**Первый раздел** содержит информацию о системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Рассмотрены особенности полиморфизма нитрата аммония и факторы, влияющие на последовательность стабильных и метастабильных полиморфных переходов. Приведены методики синтеза из раствора и расплава смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , представлены их кристаллографические характеристики.

Приведены варианты фазовой диаграммы системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , полученные разными авторами, с указанием возможных неточностей, требующих проверки и уточнения. Отмечено, что температура инконгруэнтного плавления фаз  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  варьируется по данным разных источников от  $169^\circ\text{C}$  до  $310^\circ\text{C}$ , поэтому требуется дополнительное изучение условий устойчивости этих соединений. Для систем  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3$  представлен вид экспериментальных и расчётных фазовых диаграмм, рассмотрена модель Питцера-Симонсона-Клегга [1], используемая при их моделировании, приведены параметры модели. Раздел завершается выводами, обосновывающими необходимость дополнительных исследований системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , среди которых наиболее значимыми являются: (а) уточнение условий полиморфных превращений нитрата аммония, (б) определение структурных и термодинамических свойств смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , (в) уточнение вида фазовой диаграммы  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  вблизи нитрата аммония.



**Второй раздел** посвящен системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ . Представлены термодинамические свойства кристаллической мочевины. На основе анализа литературы сделан вывод об устойчивости  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  вплоть до температуры плавления 406.7 К (133.5°C); охарактеризован процесс термодеструкции мочевины выше 413.2-423.2 К с образованием биурета, циановой кислоты, цианата аммония и аммиака. Показано, что по сравнению с мочевиной свойства биурета изучены значительно хуже; нет единой точки зрения относительно процессов его плавления и разложения. Рекомендуются в литературе [2] значения температуры и энтальпии плавления биурета – 466.2 К (193°C) и 28.8 кДж·моль<sup>-1</sup> – вызывают сомнение, так как не учитывают разложение  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  при плавлении.

Координаты солидуса/ликвидуса в бинарных подсистемах  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  представлены только в двух работах, для подтверждения их надёжности требуются дополнительные исследования. Состав стехиометрических фаз, образующихся в системах, не определен, поэтому в рамках настоящей работы поставлена задача синтеза и характеристики этих соединений. На основе анализа литературы сделан вывод о возможности использования опубликованных данных о растворимости мочевины и давлении насыщенного пара над растворами при 298.2-353.3 К для построения термодинамических моделей фаз. Экспериментально полученные изотермические сечения (288.2, 298.2 и 323.2 К) трёхкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  представлены в монографии [3]; моделирование этой системы и составляющих её бинарных систем ранее не проводилось и сформулировано как одна из задач работы.

В **третьем разделе** представлены данные по растворимости в системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в интервале 0 – 30°C. Полученные диаграммы растворимости отнесены авторами к эвтоническому типу; показано, что химические соединения в этой системе не образуются. Сведений о термодинамических свойствах трёхкомпонентных растворов в литературе найти не удалось; получение этих данных заявлено как одна из задач диссертационной работы.

**Четвертый раздел** включает описание общих подходов при экспериментальном и расчётно-теоретическом построении фазовых диаграмм. Для изучаемых тройных систем предложен следующий план исследования фазовых равновесий: (а) на первом этапе работы свойства индивидуальных вещества и фрагменты фазовых диаграмм бинарных подсистем изучаются методом дифференциальной сканирующей калориметрии, (б) на втором этапе полученные данные совместно с литературными используются для построения термодинамических моделей бинарных и тройных фаз с последующим расчётом фазовых диаграмм, (в) на завершающем этапе ставятся выборочные эксперименты для проверки корректности (и уточне-

ния, в случае необходимости) предлагаемых моделей и результатов расчёта равновесий. Обзор методов проецирования свойств бинарных подсистем на тройные представлен в последней части раздела.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одно из основных требований к экспериментам по определению термодинамических свойств – высокая степень чистоты веществ. В разделе «**Очистка и паспортизация образцов**» приведены методики перекристаллизации коммерческих препаратов. Однофазность очищенных образцов подтверждена методом РФА, степень чистоты охарактеризована физико-химическими методами анализа.

В разделе «**Аппаратура и методики измерений**» перечислены используемые в работе методы исследований и их приборное исполнение. Для идентификации и характеристики реактивов и синтезированных фаз применяли, в основном, структурные методы анализа.

Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе CAD4 с каппа-геометрией и сцинтилляционным детектором (Nonius, излучение Mo-K $\alpha$   $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор, съёмка на отражение).

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре в камере Гинье IMAGE FOIL G670 фирмы «Huber» (излучение CuK $\alpha$ 1,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , монохроматор – изогнутый монокристалл германия, съёмка на пропускание) с детектором «Image Plate». Образец перетирали в агатовой ступке и помещали в держатель между двумя слоями рентгеноаморфной лавсановой пленки. Фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных PDF2-ICDD. Для проведения количественного анализа использовали программный пакет GSAS.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 DPX с рабочей частотой 400 и 100 МГц, соответственно.

Элементный анализ проводили на Carbo–Erba Elemental analyser Model 1106, оснащённом автосемплером на 50 образцов. Погрешность метода  $\pm 0.3\%$ .

Основная информация относительно термических свойств индивидуальных веществ и координат солидуса/ликвидуса бинарных подсистем получена методами ДСК и ТГ.

Калориметрические исследования проводили на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 (Германия) в интервале температур 298.2-503.2 К со скоростями сканирования 0.5-20 К·мин $^{-1}$ . Калибровку прибора осуществляли по теплоте и температуре плавления реперных веществ: KNO $_3$ , In, Bi, Sn, Zn, CsCl, Hg, C $_6$ H $_{12}$ . Систематическая ошибка калибровки, определенная по стандарту In, составила 0.2 $^\circ\text{C}$  по температуре и 2% по теплоте.

Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 (Германия) в интервале температур 303.2-503.2 К в потоке осушенного воздуха со скоростью потока 10 мл·мин<sup>-1</sup>. Калибровку термовесов по температуре осуществляли с использованием следующих стандартов: In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag. Систематическая ошибка при измерении температуры на приборе TG 209 F1 не превышала 0.1° (величина определялась по стандартам In, Bi, Ag). Погрешность измерения потери массы составляла не более 0.5% (определено по стандарту CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)

Термодинамическая информация по коэффициентам активностей воды в бинарных и трёхкомпонентных системах получена методом давления пара. Измерения выполнены на оригинальной установке, собранной в лаборатории химической термодинамики. Максимальная погрешность измерения давления пара при температуре 298.2 К составляет 0.5%, при температуре 303.2 К – 1%.

#### IV. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В **первом (экспериментальном) разделе** перечислены методики синтеза стехиометрических фаз, получения монокристаллических образцов смешанных солей, описан процесс подготовки проб и исследования бинарных и тройных систем методами давления пара и ДСК.

Во **втором (расчётном) разделе** представлены аналитические выражения, описывающие энергии Гиббса образования растворов и стехиометрических фаз, и методика оптимизации параметров моделей.

#### V. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### Система H<sub>2</sub>O–NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Нитрат аммония.** ДСК-кривая перекристаллизованного из воды и тщательно осушенного образца нитрата аммония имеет три аномалии при температурах 52.3, 126.7 и 169.2°С. Первые два эффекта соответствуют переходам IV→II, II→I, последний пик отвечает плавлению. Для выявления факторов, влияющих на характеристики фазовых превращений NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и появление стабильного перехода IV→III, были проведены эксперименты при (а) варьировании скорости нагревания образцов, (б) предварительном термостатировании образца NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (в) воздействии давления, (г) различной пробоподготовке образцов, (д) использовании разных газовых сред, (е) термоциклировании образцов в ячейке ДСК.

На основании проделанной работы сделан вывод, что на равновесное протекание фазовых переходов NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> наибольшее воздействие оказывает подготовка проб: их осушка, плавление и съёмка прессованного (а не порошкообразного) образца. Рекомендуемая скорость исследования образцов нитрата аммония методом

ДСК – 2 К·мин<sup>-1</sup>. В Табл. 1 представлены значения температур и энтальпий фазовых переходов NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, полученные по результатам более чем 50-и экспериментов.

**Табл. 1. Характеристики фазовых переходов нитрата аммония**

	Наст. работа			Литературные данные		
	$T_{tr}$		$\Delta_{tr}H$	$T_{tr}$	$\Delta_{tr}H$	Источник
Переход	°С	К	Дж·г <sup>-1</sup>	К	Дж·г <sup>-1</sup>	
IV→III	49.7±0.9	322.9±0.9	17.1±0.9	323.5	15.11	[4]
III→II	87.8±0.4	361.0±0.4	17.68±0.4	359.2	15.13	[4]
II→I	126.7±0.1	399.9±0.1	55.4±0.4	399.0	55.5	[5]
I→расплав	169.3±0.1	442.5±0.1	75.0±0.6	442.85	73.25	[5]
IV→II	52.3±0.1	325.4±0.1	23.5±0.5	324.0	23.25	[6]

### Стехиометрические фазы 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Структурные исследования. Монокристаллы солей 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для структурных исследований выбирали из реакционной смеси под микроскопом. Кристаллические структуры двух смешанных солей определяли по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Параметры моноклинных элементарных ячеек фаз 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> уточняли по 24-м хорошо центрированным рефлексам в диапазоне углов  $\theta$  14.0–16.5° и 16.3–17.6° для 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответственно. Поправку на поглощение вводили по азимутальным сканированиям не менее 5-и рефлексов, имеющих значения угла  $\chi$ , близкие к 90°. Детали кристаллической структуры могут быть получены от Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: +(49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) со ссылкой на депозитные номера CSD-423626 (2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и CSD-423627 (3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

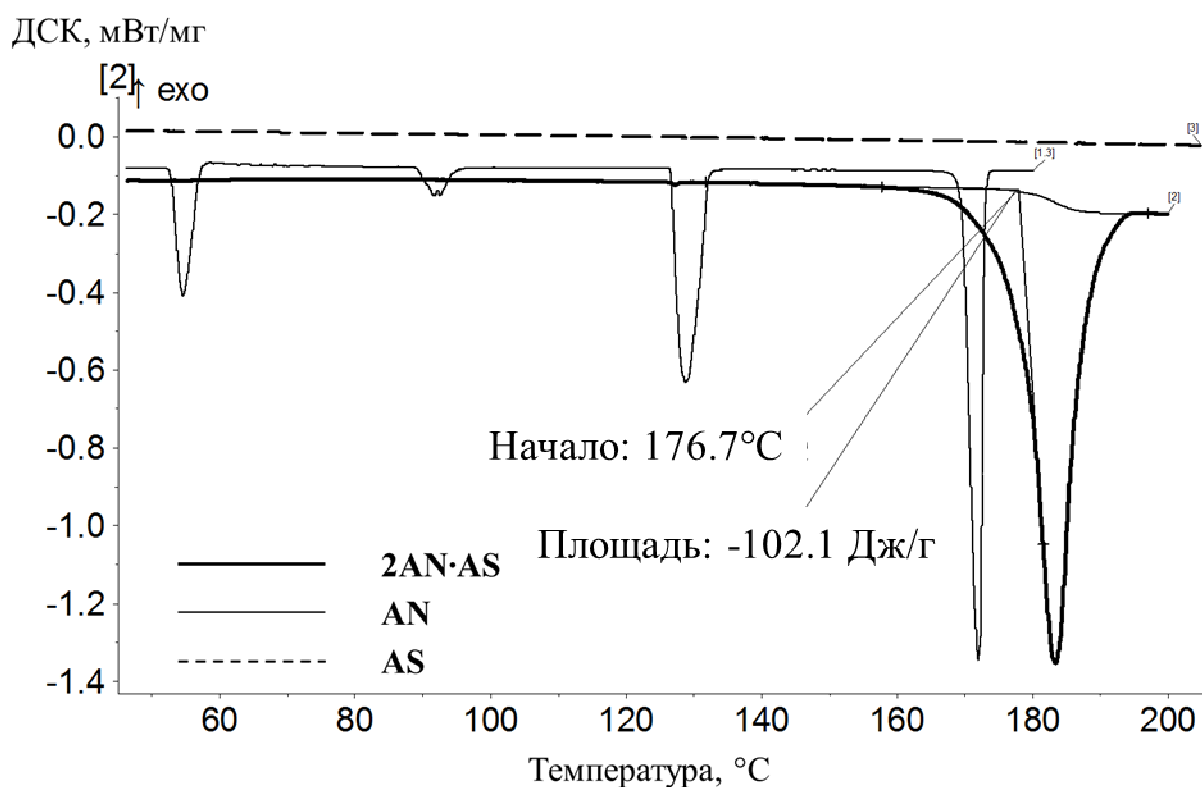
Определённые по результатам PCA параметры кристаллических ячеек соединений 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сопоставлены в Табл. 2 с литературными данными.

**Табл. 2. Параметры кристаллических ячеек смешанных солей нитрата и сульфата аммония**

	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		
	Наст. раб.	PDF2–ICDD 44-801	[7]	Наст. раб.	PDF2–ICDD 44-799	[7]
$a$ , Å	9.969(2)	9.940	9.98	10.315(1)	10.400	10.37
$b$ , Å	5.939(1)	5.950	5.96	11.399(1)	11.400	11.46
$c$ , Å	12.430(2)	12.390	12.48	10.239(1)	10.310	10.31
$\beta$ , °	92°48′	92°42′	93°7′	105°59′	105°48′	104°15′

На основании результатов, полученных методом РСА, построены теоретические рентгенограммы смешанных солей, которые использовались в дальнейшем при идентификации соединений и при проведении количественного фазового анализа реальных удобрений, содержащих нитрат и сульфат аммония.

Термоаналитические исследования образцов смешанных солей проводили в интервале температур 30 – 220°C в атмосфере искусственного воздуха или аргона. Показано, что газовая атмосфера не оказывает заметного влияния на термораспад смешанных солей. Для проверки воспроизводимости получаемых результатов проводили измерения на образцах, синтезированных в разных условиях. Помимо этого, проверяли воспроизводимость положения пиков на ДСК-кривых одного и того же образца в нескольких сериях измерений. В качестве иллюстрации на Рис. 1 приведены кривые ДСК смешанной соли  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Дополнительно на графике нанесены линии, соответствующие индивидуальным солям  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



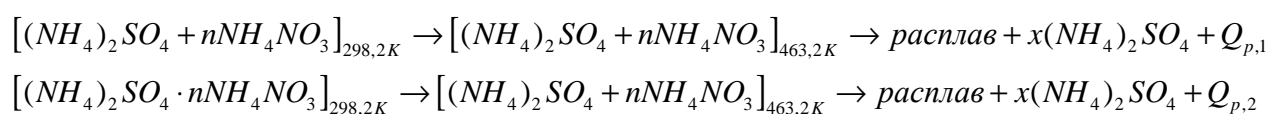
**Рис. 1. Термограммы  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (жирная линия),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (тонкая линия) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (пунктирная линия)**

Согласно результатам проведенных исследований, соединение  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  устойчиво до температуры  $(177.4 \pm 1.1)^\circ\text{C} / (450.6 \pm 1.1) \text{ K}$  (максимум пика при  $\sim 185^\circ\text{C} / 458.2 \text{ K}$ ) и не претерпевает каких-либо фазовых превращений до распада. Потеря массы образца наблюдалась при температуре выше

180°C. Энтальпия реакции перитектического разложения составила  $33.3 \pm 2$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Термический анализ образцов соли  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  показал, что в процессе отбора монокристаллов в количестве, достаточном для ДСК, полностью избавиться от примесей нитрата аммония не удастся, минимальное содержание  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в образце составило 1.5 вес.% (найдено по площади пика при 126°C (399.2 К)). Поэтому в значение теплового эффекта разложения соли  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , рассчитанного по результатам эксперимента, вносили соответствующую поправку. Соединение не претерпевало каких-либо превращений и не теряло массу до температуры перитектического разложения  $(176.4 \pm 0.4)^\circ\text{C}/(449.6 \pm 0.4)$  К. Энтальпия инконгруэнтного плавления  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составила  $43.6 \pm 2.3$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Для оценки энтальпии образования ( $\Delta_f H$ ) образцов смешанных солей были проведены дополнительные эксперименты по разложению индивидуальных соединений и механических смесей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  того же состава. Энтальпии образования смешанных солей при 25°C (298.2 К) представляют собой разности между суммарными изобарными тепловыми эффектами при нагревании смеси ( $Q_{p,1}$  в Табл. 3) и соединения до температуры 190°C (463.2 К) ( $Q_{p,2}$  в Табл. 3), которые рассчитываются из ДСК-кривых:



**Табл. 3. Энтальпии образования  $\Delta_f H$  смешанных солей при 298.2 К**

Соль	$Q_{p,1}$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$Q_{p,2}$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$\Delta_f H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	73.05	114.04	-12.0
$3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	96.92	117.07	-7.5

Это достаточно грубая оценка, однако при отсутствии прецизионных калориметрических данных её можно использовать при расчётах равновесий с участием смешанных солей сульфата и нитрата аммония.

### **Фазовые равновесия в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

При построении фазовой диаграммы в области составов  $x((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) < 0.6$  использованы наиболее надёжные литературные данные и результаты исследования границ существования твёрдых растворов и смешанных солей методом ДСК. Основная проблема, с которой пришлось столкнуться при интерпретации ДСК-кривых – разрешение близко лежащих пиков из-за узких интервалов существования гетерогенных областей. Превращение вблизи 87°C практически не проявлялось на термоаналитических кривых.

## **Возможность практического использования результатов исследований системы нитрат аммония – сульфат аммония**

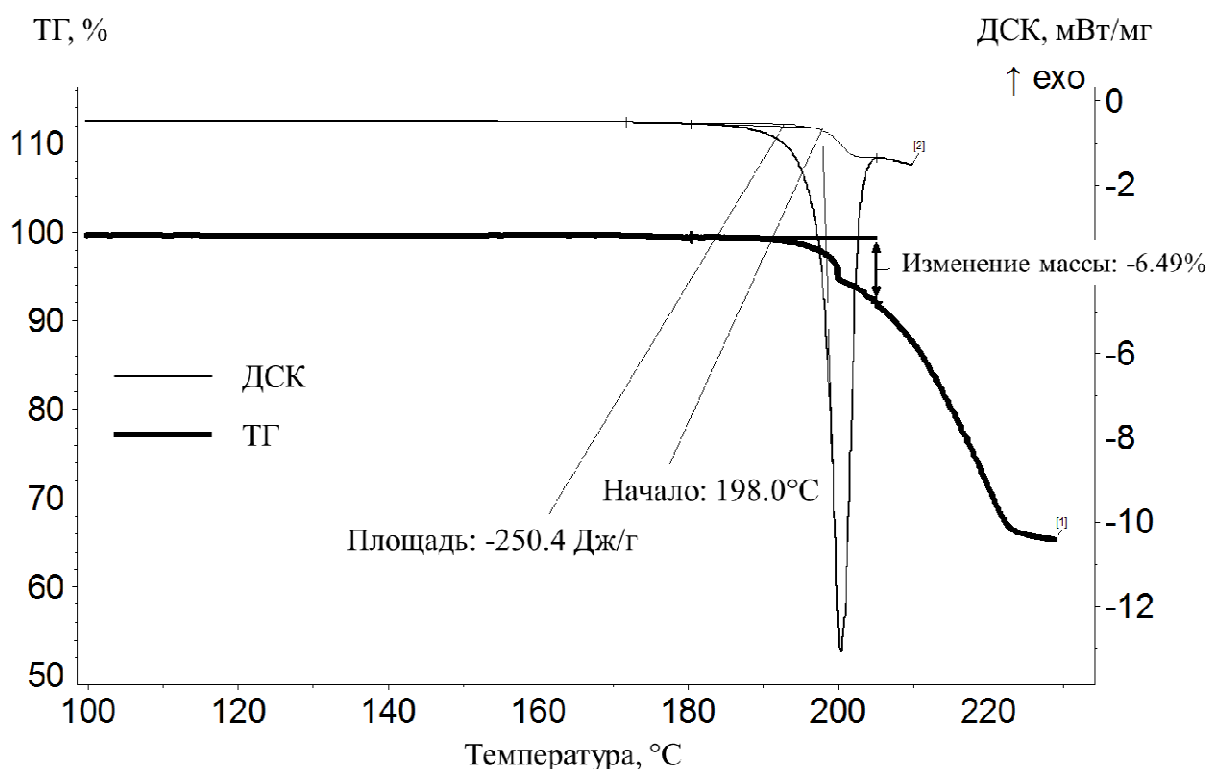
Количественный фазовый анализ состава удобрений, содержащих в качестве компонентов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Основная прикладная задача, для которой требовались структурные исследования смешанных солей – количественный фазовый анализ смесей, содержащих нитрат и сульфат аммония. Было проведено сопоставление результатов определения состава модельных смесей и реальных удобрений, содержащих  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , с помощью количественного РФА и химического анализа. Показано, что отклонение в определении состава образцов по данным количественного РФА (в пересчете на компоненты) и химического анализа находится в пределах погрешностей эксперимента, на основании чего сделан вывод о возможности использования результатов проведенных структурных исследований при фазовом анализе реальных удобрений, в состав которых входят нитрат и сульфат аммония.

Разработка экспресс-метода определения содержания  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в удобрениях методом ДСК. Из-за присутствия несвязанного нитрата аммония происходят такие явления, как растрескивание гранул, слёживаемость и повышенная склонность к детонации, поэтому информация о содержании несвязанного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  очень важна для производителей удобрений. Обычно эту информацию получают по результатам количественного РФА, в настоящей работе предложен альтернативный способ. В основу его положена пропорциональность сигнала ДСК при фазовом переходе 1-го рода количеству фазы: отношение площадей пиков на ДСК-кривой изучаемого образца и чистого нитрата аммония равно массовой доле свободного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в образце. Была проверена возможность использования параметров двух фазовых переходов для количественного анализа содержания  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Анализ данных показал, что лучшее согласие наблюдается при расчётах с энтальпией перехода II→I, полученной при скорости сканирования образцов  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Этот переход хорошо воспроизводится, его параметры существенно менее чувствительны к условиям пробоподготовки и съёмки образцов, чем у других твердофазных превращений нитрата аммония. В серии экспериментов показано, что разница между рассчитанным на основании ДСК-эксперимента и истинным содержанием  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в модельных смесях и образцах удобрений составляет менее 2%. Поэтому использование метода ДСК является приемлемой альтернативой традиционному методу количественного РФА в случае анализа образцов удобрений, содержащих несвязанный нитрат аммония.

## Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$

**Мочевина.** Методами ДСК и ТГ показано, что при скорости сканирования  $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$  мочевина плавится без разложения; полученные значения температуры и энтальпии плавления в пределах погрешностей согласуются с литературными данными:  $T_m = 407.5 \text{ K}$  ( $134.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\Delta_m H = 15.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Биурет.** По результатам данных ДСК и ТГ-анализа образца биурета (Рис. 2) сделан вывод об одновременном протекании процессов плавления и разложения  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ .



**Рис. 2.** Результаты ДСК- и ТГ- исследования процесса термоллиза биурета. Скорость сканирования  $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ , атмосфера-искусственный воздух со скоростью подачи  $40 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

Для исключения теплового эффекта химической реакции из суммарного теплового эффекта, измеряемого методом ДСК, в работе использована специальная методика съёмки на разных скоростях сканирования - от  $0.5$  до  $20 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Показано, что с изменением скорости сканирования изменяется тепловой эффект и температура наблюдаемого эффекта. Понижение температуры плавления обусловлено криоскопическим эффектом: биурет начинает разлагаться до плавления, образовавшиеся конденсированные продукты разложения выступают в качестве примеси, понижающей температуру плавления чистого вещества. С увеличением скорости сканирования доля продуктов разложения уменьшается, температура наблюдаемого эффекта приближается к  $T_m((\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH})$ . При бесконечно большой скорости



разложение не происходит, весь тепловой эффект соответствует теплоте плавления при истинной температуре фазового превращения. Результаты измерений температур и тепловых эффектов превращений при разных скоростях нагрева представлены в координатах  $T = f(v)$ ,  $\Delta H = f(v)$ , где  $v$  – скорость сканирования. При аппроксимация полученных наборов точек функциями вида  $y = A + B \cdot \exp\left(-\frac{v}{C}\right)$  найдены следующие значения параметров:  $A = 253.4$ ,  $B = 61.1$ ,  $C = 2.9$  для теплового эффекта и  $A = 200.8$ ,  $B = -12.0$ ,  $C = 6.3$  для температуры фазового превращения.

Для проверки корректности предложенных зависимостей был проведен контрольный эксперимент со скоростью съёмки  $30 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Полученное значение  $473.7 \text{ К}$  ( $200.5^\circ\text{C}$ ) оказалось в хорошем согласии с результатом аппроксимации данных при меньших скоростях нагрева. С учетом вышеизложенного, значение энтальпии плавления биурета в предельном случае бесконечно большой скорости нагревания (когда реакция разложения полностью «заморожена»), составило  $\Delta_m H = 26.1 \pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а температуры плавления  $T_m = 474.0 \pm 0.4 \text{ К}$  или  $200.8 \pm 0.4^\circ\text{C}$ .

### **Фазовые равновесия в бинарных подсистемах**

Методом ДСК получены данные по координатам солидуса/ликвидуса бинарных систем. Для каждого состава проводили 2-3 независимых эксперимента, температуру перехода находили как среднее арифметическое. Показано, что температура кривых солидуса воспроизводится с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , температура кривой ликвидуса – с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Для более точного определения температур фазовых переходов выполнена коррекция пиков по температуре. В системах  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$  предварительно исследовали «термическую историю образца» (кристаллизация образца в ячейке ДСК с различной скоростью охлаждения при одинаковой скорости нагревания) для подтверждения образования стабильной модификации твёрдой фазы.

Полученный набор данных совместно с представленной в литературе информацией о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз использован для построения термодинамических моделей бинарных систем. Анализ литературы показал, что раствор в системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$  по своим свойствам близок к идеальному. Жидкая фаза в системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  может быть описана моделью регулярного раствора, одним из вариантов которой является модель Маргулеса. В рамках этой модели избыточная энергия Гиббса бинарного раствора  $A_{1-x}B_x$  описывается выражением:

$$\Delta G^{ex} = RTx(1-x) \left[ (1-x)A_{BA} + xA_{AB} \right]. \quad (1)$$

В настоящей работе параметры модели  $A_{AB}$  и  $A_{BA}$  рассчитывали в программном комплексе MatLab, используя экспериментальные данные по взаимной растворимости компонентов, либо координаты эвтектической точки. Значения параметров представлены в Табл. 4.

**Табл. 4. Параметры  $A_{BA}$  и  $A_{AB}$  модели жидкой фазы по уравнению (1)**

Подсистема	$A_{BA}$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$A_{AB}$ , Дж·моль <sup>-1</sup>
$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$	$-(372.3 \pm 170)$	$-(372.3 \pm 170)$
$\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$	$(466.4 \pm 200)$	$(466.4 \pm 200)$
$\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(647.6 \pm 60)$	$-(390.4 \pm 200)$

За уровень отсчета принимали свойства чистых жидких компонентов. Разницу энергий Гиббса жидких и твёрдых компонентов (параметры стабильности, см. Табл. 5) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_m G(T) = (\Delta_m H(T_m) - \Delta_m C_p T_m) + T \left( \Delta_m C_p (1 + \ln T) - \frac{\Delta_m H(T_m)}{T_m} - \Delta_m C_p T \ln T \right) \quad (2)$$

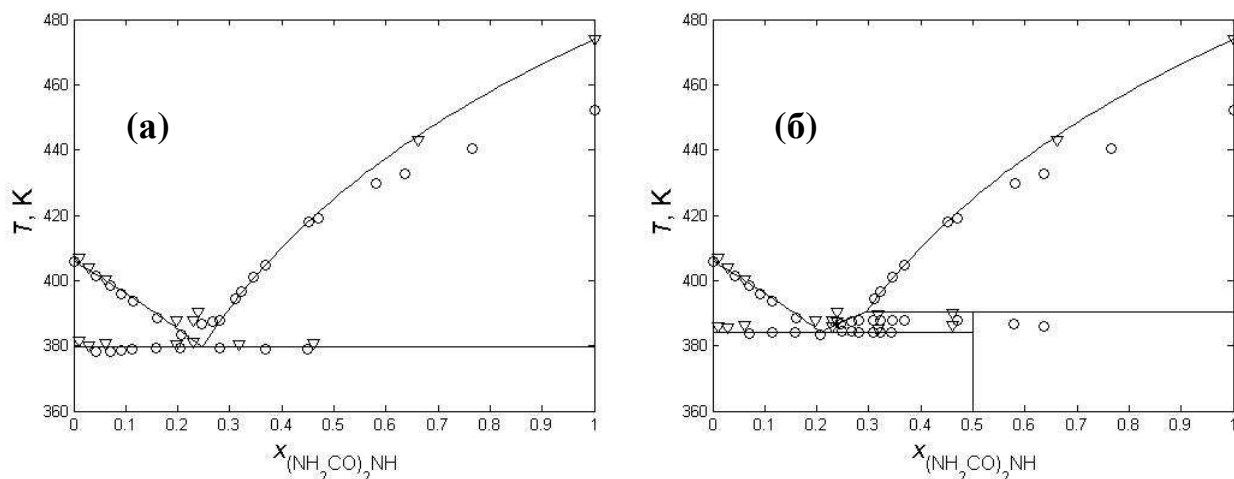
Параметры стабильности воды взяты из справочника [5]. Значения  $T_m$  и  $\Delta_m H(T_m)$  для биурета определены в настоящей работе. Значения  $T_m$  и  $\Delta_m H(T_m)$  для мочевины получены как среднее значение при совместной обработке литературных данных и полученных в настоящей работе.

**Табл. 5. Параметры стабильности жидкости относительно твёрдой фазы воды, мочевины и биурета**

Компонент	$T_m, K$	$\Delta_m H(T_m)$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_m C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$\text{H}_2\text{O}$	$273.16 \pm 0.01$	$6010 \pm 4$	$38.21 \pm 0.05$
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$485.85 \pm 0.5$	$14644 \pm 500$	$33.95 \pm 8$
$(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$	$473.8 \pm 0.4$	$26100 \pm 500$	$55.98 \pm 13$

### Система $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$

Методом ДСК было исследовано 7 составов с содержанием биурета от 2 до 60 масс.%. При варьировании скорости сканирования было показано, что реализуется либо устойчивое равновесие, либо метастабильная эвтектика. По-видимому, при медленном нагревании со скоростью 1 К·мин<sup>-1</sup> биурет и мочевина успевают прореагировать с образованием соединения в двойной системе, при большей скорости сканирования (5 и 10 К·мин<sup>-1</sup>) соединение не образуется. Проведённые расчёты равновесий подтвердили эту гипотезу, на Рис. 3 представлены два варианта фазовой диаграммы  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  с нанесёнными экспериментальными точками. Координаты особых точек представлены в Табл. 6.



**Рис. 3** Фазовая диаграмма системы  $(NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$ : (а) метастабильные равновесия, (б) устойчивые равновесия. Сплошная линия – результат расчёта, символы – эксперимент:  $\circ$  – данные работы [8],  $\nabla$  – данные настоящей работы

В системе образуется одно соединение, которому в работе [8] приписан состав  $2(NH_2)_2CO \cdot (NH_2CO)_2NH$ . Полученные нами результаты анализа ДСК свидетельствуют об образовании соединения эквимольного состава, характеристики которого есть в базе данных порошковых дифрактограмм. К сожалению, выделить его в чистом виде нам не удалось.

**Табл. 6.** Координаты особых точек системы  $(NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$

Название точки	$t, ^\circ C$	$T, K$	$x((H_2NCO)_2NH)$
эвтектика	110.9	384.1	0.2095
перитектика	117.1	390.3	0.2937
метастабильная эвтектика	106.5	379.7	0.2469

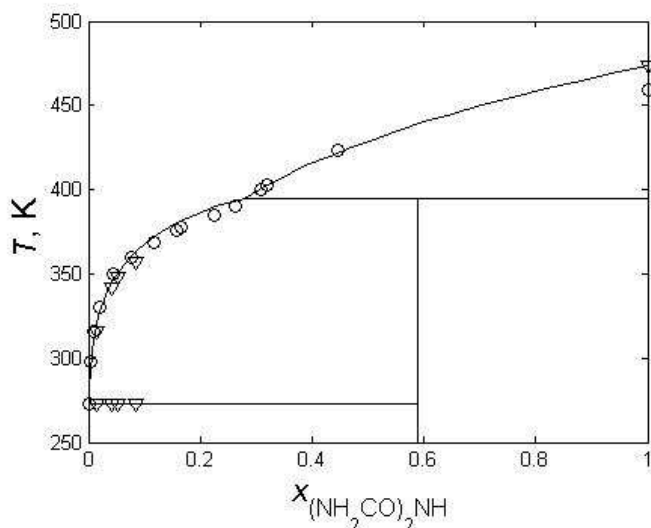
Условия перитектического распада эквимольного соединения  $(NH_2)_2CO \cdot (H_2NCO)_2NH$  воспроизводились в пределах погрешностей эксперимента при следующей температурной зависимости энергии Гиббса его образования из твёрдых и жидких компонентов ( $Дж \cdot моль^{-1}$ ):

$$\Delta_f G^0(0.5[(NH_2CO)_2NH \cdot (NH_2)_2CO]) = -(5.852 \pm 10) \cdot 10^3 + (14.214 \pm 30)T. \quad (3)$$

Значения термодинамических функций получены из условий фазового равновесия, что, как известно, относится к математически некорректной (имеющей не единственное решение) задаче. Учитывая, что энтальпийный и энтропийный члены имеют физически разумные значения, а в литературе вообще отсутствуют данные о термодинамических свойствах  $(NH_2)_2CO \cdot (H_2NCO)_2NH$ , эти оценки вполне могут быть использованы при моделировании систем большей размерности.

### Система $H_2O - (H_2NCO)_2NH$

Для изучения кривых ликвидуса и солидуса системы приготовлено 6 составов с содержанием биурета от 7 до 35 масс.%. Полученные данные совместно с результатами расчёта представлены на Рис. 4, координаты особых точек – в Табл. 7.



*Рис. 4. Фазовая диаграмма системы  $H_2O - (H_2NCO)_2NH$ . Сплошная линия - результат расчёта, символы - эксперимент:  $\circ$  - данные работы [9],  $\nabla$  - данные настоящей работы*

**Табл. 7. Координаты особых точек системы  $H_2O - (NH_2CO)_2NH$**

Точка	$T, K$	$x ((NH_2CO)_2NH)$
эвтектика	273.1	0.0009
перитектика	395.0	0.2300

Единственным соединением, которое образуется в системе  $H_2O - (H_2NCO)_2NH$ , является кристаллогидрат  $(NH_2CO)_2NH \cdot xH_2O$ . Нами был синтезирован образец гидрата биурета, однофазность его доказана методом РФА. По результатам ТГ и элементного анализа определена формула соединения  $(H_2NCO)_2NH \cdot 0.7H_2O$ . Термическими методами анализа доказано инконгруэнтное плавление гидрата при температуре  $121.8^\circ C$ . Температурная зависимость энергии Гиббса образования гидрата биурета из жидкой воды и твёрдого биурета, оцененная в настоящей работе, описывается выражением ( $Дж \cdot моль^{-1}$ ):

$$\Delta_f G^0 \left( \frac{1}{1.7} [(NH_2CO)_2NH \cdot 0.7H_2O] \right) = -(10.895 \pm 2) \cdot 10^3 + (26.794 \pm 3)T. \quad (4)$$

### Система $H_2O - (NH_2)_2CO$

Для изучения кривых ликвидуса и солидуса системы приготовлено 8 составов с содержанием мочевины от 3 до 47 масс.%. Результаты выполненной нами работы подтвердили литературные данные о составе и температуре эвтектики; левая часть кривой ликвидуса получена впервые.

### Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$

Фазовые равновесия в тройной системе рассчитаны на основании моделей точечных бинарных фаз и трёхкомпонентной жидкости, свойства которой получены проецированием свойств бинарных растворов с использованием метода Муггiani. В предположении отсутствия смешанных соединений в системе реализуется три двойные эвтектики и одна тройная. Изотермические сечения, рассчитанные в предположении образования стехиометрических соединений, изображены на Рис. 5.

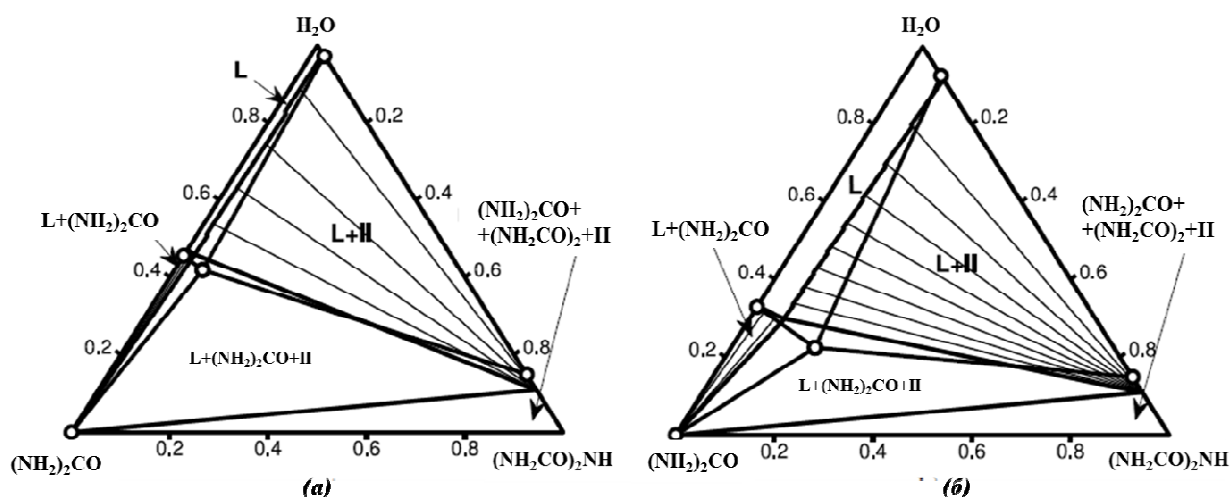


Рис. 5. Изотермические сечения фазовой диаграммы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  при температурах: (а) 298.2 К, (б) 323.2 К. Обозначения: сплошные линии - результат расчёта настоящей работы, сплошные линии с незалитыми символами на концах - результат работы [3]. L- жидкость, II-соединение  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$

Рассчитанные координаты тройной эвтектики системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  представлены в Табл. 8.

Табл. 8. Рассчитанные координаты особых точек трёхкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O}$  (1) -  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (2) -  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  (3)

Особая точка	$T$ , К	$x_3$	$x_1$
эвтектика	260.6	0.0004	0.8760
эвтектика*	259.1	0.0170	0.8616

\* - в предположении отсутствия бинарных соединений

С целью проверки корректности термодинамических моделей фаз и, соответственно, результатов расчёта равновесий в трёхкомпонентной системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  проведено выборочное экспериментальное исследование жидкой фазы методом давления пара. По результатам измерений рассчитаны активности воды при температурах 298.2, 308.2 К и разных составах растворов. Показано, что расчётные данные согласуются с экспериментальными в пределах погрешности эксперимента по давлению пара (для температуры 298.2 К – 0.5%, для температуры 308.2 – 1%), что позволило сделать вывод о хорошей прогнозирующей способности предлагаемой модели тройного раствора.

## Возможность практического использования результатов исследований системы вода – мочевины – биурет.

Для практического использования результатов исследования системы вода – мочевины – биурет непосредственный интерес представляют, например, условия получения мочевины с пониженным содержанием биурета, которые могут быть определены, если известна поверхность кристаллизации расплава. С помощью предложенных в работе термодинамических моделей фаз эта поверхность может быть рассчитана; в качестве иллюстрации результатов расчёта на Рис.6 приведена поверхность ликвидуса системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ .

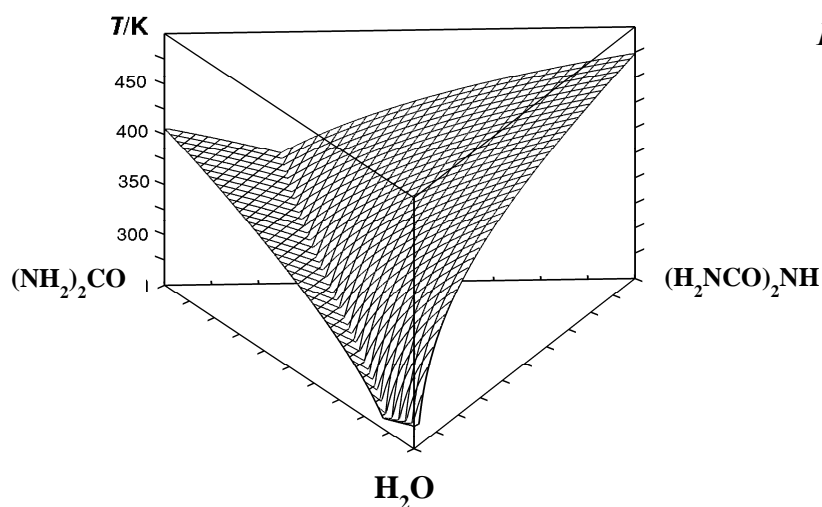


Рис. 6. Поверхность ликвидуса системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ .

### Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

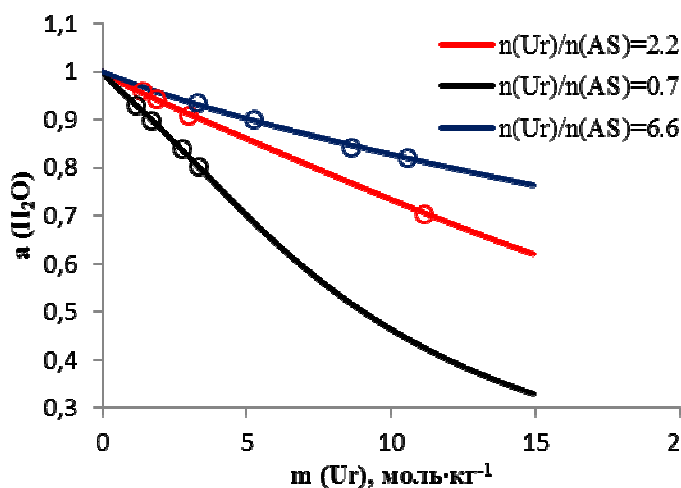
В этой системе, в отличие от рассмотренных ранее, один компонент относится к электролитам. Поэтому для описания избыточной энергии Гиббса жидкой фазы системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выбрана модель Питцера-Симонсона-Клегга [1] с асимметричной нормировкой свойств компонентов. В рамках этой модели коэффициент активности растворителя рассчитывается по формуле:

$$\ln(a_1) = \ln(x_1) + 2A_x I_x^{3/2} / (1 + \rho I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX}^1 \exp(-\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) + x_I^2 (W_{1,MX} + (x_I - x_1) U_{1,MX}) + 4x_1 x_M x_X (2 - 3x_1) V_{1,MX}, \quad (5)$$

где  $B_{MX}$ ,  $B_{MX}^1$ ,  $W_{1,MX}$ ,  $U_{1,MX}$ ,  $V_{1,MX}$  - варьируемые параметры,  $x$  - мольная доля составляющего (молекулы, иона),  $I_x$  - ионная сила в шкале мольных долей,  $A_x$  - параметр Дебая-Хюккеля,  $\rho$  - константа ( $\rho=13$ ). Параметры взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  взяты из работы [10], параметры  $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  пересчитывались из найденных ранее параметров из Табл. 4 с учётом другой системы сравнения. Для определения параметров взаимодействия  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  использовались экспериментальные данные по давлению пара в тройной системе  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Поиск значений параметров проводился с помощью минимизации целевой функции:

$$\sigma = \sum_i (a_i^{exp} - a_i^{calc})^2, \quad (6)$$

где  $a_i^{exp}$  и  $a_i^{calc}$ , соответственно, экспериментальные и рассчитанные значения активности воды в тройном растворе. Для адекватного описания данных оказалось достаточно двух параметров:  $W_{12} = -3.702 \pm 0.7$ ,  $U_{12} = 7.453 \pm 2$  (1 –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , 2 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), что иллюстрирует Рис. 7.



*Рис.7. Зависимость активности воды от молярности мочевины в системе вода-мочевина-сульфат аммония при температуре 298.2 К. Линиями обозначены результаты расчёта, символами – экспериментальные данные. Ur – мочевина, AS – сульфат аммония*

## VI. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- ✓ Экспериментально изучены свойства **пяти индивидуальных** веществ:
  - впервые оценена температура и энтальпия плавления биурета;
  - впервые получены монокристаллы смешанных солей нитрата-сульфата аммония ( $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ); методом РСА уточнены пространственные группы и параметры кристаллических ячеек; методом ДСК определены температуры и энтальпии плавления смешанных солей; оценены энтальпии их образования;
  - определен истинный состав кристаллогидрата биурета и условия его термической устойчивости;
  - показано, что основными факторами, влияющими на экспериментально наблюдаемые характеристики фазовых переходов в нитрате аммония, являются условия подготовки проб (их осушка, плавление, прессование в таблетку); на основе представительного массива экспериментальных данных уточнены параметры фазовых переходов нитрата аммония.
- ✓ Экспериментально изучены фазовые равновесия **в четырех бинарных системах**:

- в системе мочевины – биурет определены условия образования метастабильной эвтектики; уточнены координаты солидуса и ликвидуса; показано, что стехиометрическая фаза имеет эквимольный состав;
  - в системе вода – биурет впервые изучены парожидкостные равновесия, методом давления пара получены данные о термодинамической активности воды; уточнены координаты солидуса и ликвидуса;
  - уточнена фазовая диаграмма системы вода – мочевины в области разбавленных растворов;
  - получены дополнительные данные о границах области твёрдых растворов в системе нитрат аммония – сульфат аммония, построен фрагмент фазовой диаграммы.
- ✓ Построены термодинамические модели фаз систем мочевины – биурет, вода – биурет и вода – мочевины, рассчитаны бинарные фазовые диаграммы.
- ✓ Методом давления пара впервые получены данные о термодинамической активности воды **в двух тройных системах**  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ , проведено термодинамическое моделирование свойств конденсированных фаз. Для системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  рассчитаны изо- и политермические сечения фазовых диаграмм.

## VII. ВЫВОДЫ

- биурет плавится и разлагается при близких температурах; предложенный способ обработки экспериментальных данных ДСК позволяет разделить вклады этих двух процессов и определить параметры плавления  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ;
- термодинамические свойства тройных растворов систем  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  адекватно описываются на основе термодинамических моделей бинарных подсистем, рекомендуемые значения параметров бинарных взаимодействий могут быть использованы для прогноза свойств фаз в системах большей размерности;
- результаты структурного анализа смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  могут быть использованы для количественной оценки фазового состава смесей, содержащих нитрат и сульфат аммония;
- предложенный термоаналитический метод оценки содержания несвязанного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  представляет интерес для количественного определения фазового состава удобрений, содержащих различные соли аммония.



## VIII. СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. 2. Mixtures including unsymmetrical electrolytes // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 9470 – 9479.
2. Stradella L., Argentero M. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 219. P. 315 – 323.
3. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применения карбамида. Л.: Химия. 1970. С. 160 – 164
4. Kestila E., Valkonen J. Effect of the crystallization on the phase transitions IV-III and IV-II of ammonium nitrate // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 214. P. 305 – 314.
5. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (Под ред. В.П. Глушко). М.: Наука. 1978. Т.1. С. 117 – 120.
6. Nagatani M., Seiyama T. Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal: phase transition between stable and metastable phases // *Bull.Chem.Soc. Japan.* 1967. V. 40. P. 1833-1844.
7. Coates R.V., Woodard G.D. X-ray powder diffraction data for solid solutions and double salts occurring in granular compound fertilizers // *J. Sci. Food Agric.* 1963 V. 14. P. 398 – 404.
8. Rollet A.P., Cohen-Adad R., Hackspill M.L. Action de la chaleur sur les mélanges durée et de biuret // *Academie des Science.* 1949. V. 18. P. 199 – 201.
9. Rollet A.P., Cohen-Adad R. Le systeme eau-biuret // *Academie des Sciences.* 1951. V. 232. P.2214 – 2216.
10. Clegg S.L., Ho S.S., Chan C.K., Brimblecombe P. Thermodynamic properties of aqueous  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  to high supersaturation as a function of temperature // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. P. 1079 – 1090.

## IX. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Babkina T.S., Kuznetsov A.V. Phase equilibria in binary subsystems of urea–biuret – water system // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. №1. P. 33 – 40.**
2. **Бабкина Т.С., Головина Н.Б., Богачев А.Г., Успенская И.А., Оленев А.В., Шевельков А.В. Кристаллическая структура и физико-химические свойства смешанных солей нитрата и сульфата аммония // *Изв. РАН, Сер. Хим.* 2012. Т. 1. С. 33 – 38.**

---

3. Voskov A.L., Babkina T.S., Kuznetsov A. V., Uspenskaya I.A. Phase Equilibria in the Urea-Biuret-Water System // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 11. P. 3225-3232.

4. Kuznetsov A.V., Babkina T.S., Kutsev S.V. Thermodynamic properties, phase equilibrium and diagram modeling of urea-biuret-water system // 20-th International Conference on Chemical Thermodynamics «ICCT-2008». Warsaw, 2008. Book of abstracts. P. 274.

5. Бабкина Т.С., Кузнецов А.В. Определение температуры и энтальпии плавления биурета // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009». Секция «Химия», подсекция «Физическая химия». Москва, 2009. Электронный ресурс ISBN 978-5-317-02774-2.

6. Babkina T.S., Kuznetsov A.V. Phase diagram of urea–biuret–water system // XVII International conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2009». Казань, 2009. Book of abstracts. V. II. P. 193.

7. Головина Н.Б., Бабкина Т.С. Фазовые равновесия в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010». Секция «Химия», подсекция «Физическая химия-2». Москва, 2010. Электронный ресурс ISBN 978-5-317-03197-8.

8. Корнеева А.С., Бабкина Т.С. Термическая устойчивость смешанных солей нитрата и сульфата аммония при различной влажности воздуха // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011». Секция «Химия», подсекция «Физическая химия-2». Москва, 2011. Электронный ресурс ISBN 978-5-317-03634-8.

9. Babkina T.S., Kovalenko N.A. Phase transitions of ammonium nitrate at different pressures // XVIII International conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2011». Samara, 2011. Book of abstracts. V. I. P. 33.

10. Бабкина Т.С., Кузнецов А.В., Мирошниченко Е.А., Пашенко Л.Л. Термохимические свойства гидрата биурета // XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии. Суздаль, 2011. Тезисы докладов. С. 198.