

Фазовый состав и кристаллическая структура гранул N_4HNO_3 с наноструктурным пористым поверхностным слоем

А.Е. Артюхов, С.И. Воробьёв

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

(Получено 27.08.2017; в отредактированной форме – 15.11.2017; опубликовано online 24.11.2017)

Статья посвящена изучению фазового состава и кристаллической структуры гранул аммиачной селитры на поверхности, которой различными методами сформирован наноструктурный пористый поверхностный слой. Представлены результаты дифрактометрии и микроскопического анализа пористой поверхности гранулы. Установлены особенности кристаллической структуры и фазового состава гранулы при различных типах увлажняющего раствора. Исследована поверхностная структура гранулы, полученная в вихревом газовом потоке с различным типом увлажняющего раствора. Полученные данные являются основой для создания методики инженерного расчёта вихревых грануляторов в составе установок получения 3D наноструктурного пористого поверхностного слоя на грануле аммиачной селитры.

Ключевые слова: 3D наноструктурированный пористый слой, Вихревой гранулятор, Фазовый состав, Кристаллическая структура.

DOI: 10.21272/jnep.9(6).06018

PACS numbers: 89.20.Bb, 89.20.Kk

1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ серии работ [1] показал, что процесс получения пористого поверхностного слоя на гранулах аммиачной селитры с высокой эффективностью можно осуществлять в грануляторах вихревого типа с переменной по высоте площадью поперечного сечения. Вихревые потоки позволяют значительно интенсифицировать процессы теплообмена [2, 3], хорошо зарекомендовали себя в применении к другим процессам обмена тепла [4, 5] и массы [6, 7]. Грануляторы вихревого типа благодаря своей многофункциональности, высокой удельной производительности и экологической безопасности позволяют получать гранулы пористой структуры с нормативными показателями качества при сравнительно низких энергетических затратах (в сравнении с другими аппаратами с псевдооживленным слоем) и низких концентрациях вредных веществ в отходящем теплоносителе.

Несмотря на детальное изучение структуры гранул (геометрические показатели, структура пор и их глубина и т.п.) [8] открытым остаётся вопрос определения фазового состава и кристаллической структуры гранул ПАС после увлажнения и термообработки. Важным является установление факта наличия либо отсутствия новых соединений после поверхностного напыления влаги и термического воздействия. Наличие новых соединений (особенно оксидов) в структуре гранулы может привести к их дальнейшему нежелательному контакту с дизельным топливом как компонентом взрывчатых веществ.

Цель статьи – оценка влияния технологических параметров получения пористого наноструктурированного поверхностного слоя, в частности, типа увлажняющего раствора, на структуру и фазовый состав гранул пористой аммиачной селитры.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования фазового состава и кристалли-

ческой структуры гранул аммиачной селитры было подготовлено четыре образца:

1 – гранулы аммиачной селитры без увлажнения и термообработки;

2 – гранулы аммиачной селитры, увлажнённые водой и высушенные при температуре 110-120 °С до влагосодержания 0,002 кг влаги/кг материала;

3 – гранулы аммиачной селитры, увлажнённые раствором карбамида и высушенные при температуре 110-120 °С до влагосодержания 0,002 кг влаги/кг материал (состав раствора увлажнителя – 50 % карбамида и 50 % воды);

4 – гранулы аммиачной селитры, увлажнённые раствором аммиачной селитры и высушенные при температуре 110-120 °С до влагосодержания 0,002 кг влаги/кг материала (состав раствора увлажнителя – 40 % аммиачной селитры и 60 % воды).

Для определения структурных особенностей полученных образцов был использован метод рентгеноструктурного анализа. Получение спектров проводилось на рентгенодифрактометре «ДРОН-3» в $K\alpha$ излучении медного анода ($\lambda = 0,154$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 20$ мА). Измерение осуществлялось методом непрерывной регистрации в диапазоне углов 2θ от 10° до 60°, где 2θ – угол Вульфа-Брегга.

Полученные дифрактограммы нормировались на интенсивность пика (020), поскольку для всех образцов независимо от метода обработки он имеет наибольшую интенсивность. Фазовый анализ проводился путем сопоставления относительных интенсивностей от исследуемых образцов и эталоном по данным JCPDS (карточка № 00-047-0867).

Качество текстуры пленок оценивалась по методу Харриса. Полусная плотность при этом рассчитывалась по формуле (см., например, [9]):

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (1)$$

где I_i , I_{0i} – интегральные интенсивности i -го дифракционного пика для образца и эталона; N – количество линий, которые присутствуют на дифрактограмме.

Ось текстуры имеет те индексы, которым соответствует наибольшее значение P_i . В этом случае ориентационный фактор для соответствующего образца может быть найден по выражению (см., например, [9]):

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}. \quad (2)$$

Средний размер областей когерентного рассеивания L определяется по формуле Шерера (см., например, [10, 11]):

$$L = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (3)$$

где β – физическое уширение соответствующих рентгеновских линий.

Исследования морфологии поверхности гранул NH_4NO_3 проводилось методом растровой электронной микроскопии с помощью прибора FEI Nova NanoSEM 650.

Другие приборы и оборудование:

– измерение температуры в калорифере – термopара TC10-C; потенциометр регистрирующий самопишущий КСП-3;

– измерение температуры в рабочем пространстве гранулятора – тепловизор Fluke Ti25, пирометр Victor 305B;

– измерение влажности гранул и воздуха – мультиметр DT-838.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены результаты рентгенографических исследований образцов №№ 1-4. Анализ фазового состава гранул селитры показал, что в исходном состоянии они имеют ромбоэдрическую кристаллическую решетку типа $R\bar{3}m$. Но следует отметить, что значение межплоскостных расстояний несколько отличаются от табличных значений в сторону больших углов, то есть уменьшается параметр кристаллической решетки. Такое отклонение можно связать в первую очередь с особенностями методики и параметров получения гранул NH_4NO_3 .

После обработки исходных гранул на дифрактограммах не фиксируются отражения от кристаллографических плоскостей, которые принадлежали бы другим фазам. Из этого можно сделать вывод, что фазовый состав не изменился. Но на дифрактограммах наблюдается значительное изменение интенсивностей дифракционных линий, причем наиболее существенно это проявляется для образца № 2. Как видно из рисунка 1, на дифрактограммах доминирует линия на углах $32,96^\circ$ - $33,06^\circ$, соответствующая отражению от плоскости (020) ромбоэдрической фазы NH_4NO_3 .

Можно предположить, что за счет увлажнения и последующей термообработки, которое приводит к фазовому переходу «кристалл → жидкость → кристалл», в результате чего происходит переориентация

кристаллографических плоскостей, которые были размещены под малым углом к плоскости (020).

Для всех образцов, прошедших обработку на дифрактограммах наблюдается смещение дифракционных линий в сторону меньших углов относительно линий, полученных отражением от кристаллографических плоскостей исходных гранул. Это свидетельствует об увеличении параметра решетки, что можно связать с адсорбцией молекул воды или «встраиванием» в решетку молекул кислорода. Во втором случае интенсивность детонации заряда повышается.

Расчеты полюсной плотности P_i позволили установить текстуру роста [020], которая оставалась неизменной для всех исследуемых образцов. Причем наиболее выраженная текстура наблюдалась для образца № 2.

Расчет ориентационного фактора $f(T)$ для исследуемых образцов показал, что лучшее качество текстуры наблюдается для гранул в исходном ($f = 17,04$) состоянии. После обработки качество текстуры ухудшается. Для образцов № 2-4 значение ориентационного фактора соответственно составляет 14,0; 11,4 и 12,7.

Результаты расчета размеров ОКР в гранулах аммиачной селитры в направлениях перпендикулярных кристаллографическим плоскостям (011), (111) и (020) приведены в таблице 1. Установлено, что эти размеры принимают следующие значения: $L_{(011)} = 27$ - 42 нм, $L_{(111)} = 27$ - 38 нм, $L_{(020)} = 42$ - 55 нм. Как видно из таблицы, прослеживается тенденция к росту размеров ОКР для всех обработанных образцов в кристаллографическом направлении (020).

Таблица 1.

№ образца	(011)	(111)	(020)
1	42	38	36
2	27	27	55
3	37	35	45
4	41	34	42

На рис. 2 представлены типичные электронно-микроскопические снимки поверхности гранул NH_4NO_3 в исходном состоянии (а) и после модификации (б-в). Анализ результатов электронно-микроскопических исследований поверхности образцов показал наличие разветвленной системы пор. Как видно из рисунка 2, гранулы, которые прошли модификацию, имеют более пористую структуру по сравнению с гранулами в исходном состоянии. Это происходит за счет выхода из ядра гранулы влаги и частично аммиака. Пары воды и газообразный аммиак, исходя из гранулы, «оставляют» за собой каналы различной формы и размера.

Микроскопические исследования скола гранул NH_4NO_3 , как в исходном состоянии так и после модификации, показывают наличие пор нанометрового размера, которые распределены по всему объему (рис. 2 в). Поэтому, поры которые присутствуют в гранулах, можно разделить условно на два типа «микро-» (рис. 2 а-б) и «нанопорь» (рис. 2 в). Нанопоры создают разветвленную систему для успешного «хранения» дистиллята дизельного топлива, повышения поглотительной и удерживающей способности

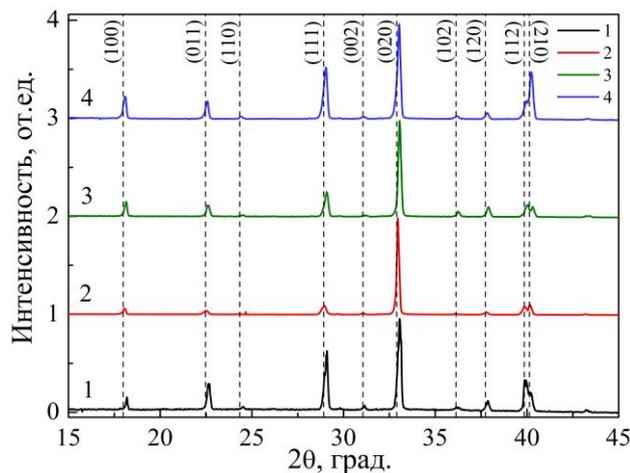


Рис. 1 – Дифрактограммы от гранул аммиачной селитры. Вертикальные линии соответствуют данным JCPDS (карточка № 00-047-0867)

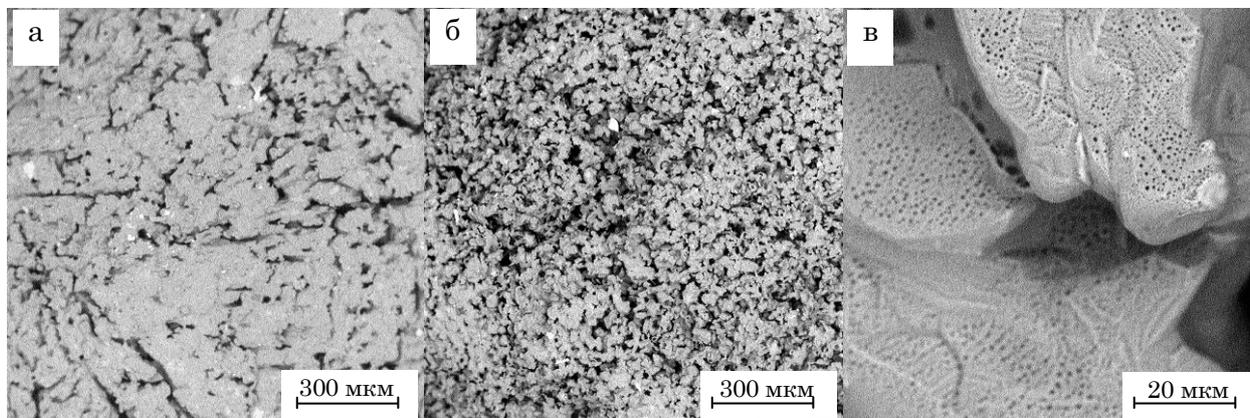


Рис. 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности гранул NH_4NO_3 в исходном состоянии (а) и после модификации (б-в)

гранул ПАС. Эти поры соразмерны с молекулами дистиллята дизельного топлива, что позволяет удерживать этот компонент промышленного взрывчатого вещества за счёт сил поверхностного натяжения. Наличие в структуре гранулы ПАС преимущественно нанопор увеличивает показатели детонации гранул ПАС, в частности, скорость детонации. При этом нанопоры должны располагаться на некоторой глубине от поверхности гранулы, а микропоры – на поверхности гранулы. Такая структура позволяет интенсивно впитывать дистиллят дизельного топлива и эффективно удерживать его в грануле. Это приводит к увеличению эффективного внутреннего объема гранул после модификации по сравнению с исходным состоянием.

4. ВЫВОДЫ

Результаты дифрактометрии исследуемых образцов показали, что на фазовый состав образцов не влияет увлажнение любым видом раствора и термообработка. Кристаллическая структура гранул после увлажнения и термообработки претерпевает некоторые изменения, связанные с увеличением количества пор. Изменение кристаллической структуры, в свою очередь, позволяет открыть доступ к нанопорам, которые расположены в объёме гранулы. Это

позволяет увеличить показатель удерживающей способности гранул. Важным результатом проведённых исследований является установление факта «встраивания» в кристаллическую решётку аммиачной селитры молекул кислорода, что оказывает позитивное влияние на скорость детонации промышленного взрывчатого вещества.

Результаты электронной микроскопии исследуемых образцов показали, что после увлажнения и термообработки на гранулах образуется развитый пористый поверхностный слой, который преимущественно состоит из наноразмерных пор и небольшого количества микропор. Такая структура поверхности является оптимальной с точки зрения впитывания дистиллята дизельного топлива на начальном этапе приготовления промышленного взрывчатого вещества и удерживания дистиллята на стадии транспортировки гранул.

Более развитая пористая поверхность наблюдается после увлажнения гранул раствором аммиачной селитры, менее пористая, но с более глубокими порами – после увлажнения гранул водой. Гранулы, которые увлажнены раствором карбамида, характеризуются наличием большего количества микропор по сравнению с другими образцами.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 0116U006812.

Phase Composition and Crystal Structure of N_4HNO_3 Granules with Nanostructured Surface Porous Layer

A.E. Artyukhov, S.I. Vorobiov

Sumy State University, 2, Rymskogo-Korsakova Str., 40007 Sumy, Ukraine

The article is devoted to study of phase composition and crystal structure of ammonium nitrate granules on the surface of which nanostructured porous surface layer by various methods is formed. The results of diffractometry and microscopic analysis of granules porous surface are presented. The features of crystal structure and phase composition of granules in various types of humidifying solution are specified. Surface structure of granules, obtained in vortex gas flow with various type of humidifying solution, was investigated. The findings are the base for a technique of vortex granulators engineering calculation as a part of installations for 3D nanostructured porous surface layer obtaining on the ammonium nitrate granule.

Keywords: 3D Nanostructured porous layer, Vortex granulator, Phase composition, Crystal structure.

Фазовий склад і кристалічна структура гранул N_4HNO_3 з наноструктурним пористим поверхневим шаром

А.Є. Артюхов, С.І. Воробйов

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

Стаття присвячена вивченню фазового складу і кристалічної структури гранул аміачної селітри, на поверхні якої різними методами сформований наноструктурний пористий поверхневий шар. Представлені результати дифрактометрії та мікроскопічного аналізу пористої поверхні гранули. Встановлено особливості кристалічної структури і фазового складу гранули при різних типах зволожуючого розчину. Досліджено поверхневу структуру гранули, отриману в вихровому газовому потоці з різним типом зволожуючого розчину. Отримані дані є основою для створення методики інженерного розрахунку вихрових грануляторів в складі установок отримання 3D наноструктурного пористого поверхневого шару на гранулі аміачної селітри.

Ключові слова: 3D наноструктурований пористий шар, Вихровий гранулятор, Фазовий склад, Кристалічна структура.

REFERENCES

1. A.E. Artyukhov, V.I. Sklabinskyi, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 4(1), 04051 (2016).
2. R. Kaewklum, V.I. Kuprianov, P.L. Douglas, *Energ. Convers. Manag.* **50**, 2999 (2009).
3. E.P. Volchkov, N.A. Dvornikov, V.V. Lukashov, R.Kh. Abdrakhmanov, *Thermophys. Aeromech.* **20** No 6, 663 (2013).
4. A.A. Khalatov, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **83** No 4, 794 (2010).
5. N. Voynov, N. Nikolaev, F. Kustod, A. Nikolaev, D. Tarovatyu, *Chem. Plant Raw Mater.* **3**, 173 (2008).
6. P. Eliaers, J.R. Pati, S. Dutta, J. De Wilde, *Chem. Eng. Sci.* **123**, 648 (2015).
7. A.E. Artyukhov, *Chem. Petroleum Eng.* **49** No 11-12, 736 (2014).
8. A.E. Artyukhov, *6th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2016)* **5** No 2, 02NEA02 (2016).
9. O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot, *Surf. Interface Anal.* **47** No 5, 601 (2015).
10. C.J. Panchal, A.S. Opanasyuk, V.V. Kosyak, M.S. Desai, I.Y. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **3**, No 1, 274 (2011).
11. S.N. Danilchenko, O.G. Kukharenko, C. Moseke, I.Y. Protsenko, L.F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, *Cryst. Res. Technol.* **37** No 11, 1234 (2002).