

С. Ю. Игнатьева, В. Я. Базотов, В. Ф. Мадякин

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ ПРИ СОДЕРЖАНИИ ВЛАГИ МЕНЕЕ 0,1%

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь α , удельное сопротивление, проводимость.

Выявлено, что диэлектрическая спектроскопия очень хорошо подходит для определения влажности от 0,0001 до 1% нитрата аммония различных марок. Изучено влияние влаги на изменение диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь, удельного сопротивления, проводимости).

Keywords: permittivity, the loss tangent α , specific resistance, conductivity.

It was revealed that the dielectric spectroscopy is very well suited for the determination of moisture content of 0.0001 to 1% ammonium nitrate different brands. It was studied influence of moisture on the dielectric properties (permittivity, the loss tangent α , specific resistance, conductivity).

Аммиачная селитра является хорошим окислителем, она дает большой объем и исключительно благоприятный состав продуктов разложения, которые не отравляют окружающую среду, и поэтому ее можно использовать во взрывчатых составах, порохах и твердых ракетных топливах. Относительно невысокая температура взрывчатого разложения и низкая чувствительность к механическим воздействиям в сочетании с большой сырьевой базой делают аммиачную селитру самым доступным и дешевым окислителем для ПВВ, используемых в различных отраслях народного хозяйства.

Однако взрывчатые составы, твердые топлива и удобрения на основе нитрата аммония обладают недостаточной физико-химической стабильностью, связанной с его полиморфизмом и гигроскопичностью. Литые и прессованные заряды и гранулы на его основе при хранении самопроизвольно разрыхляются и разрушаются, а шнекованные и порошкообразные, наоборот, склонны к слеживанию. По этой причине они имеют небольшие гарантийные сроки хранения. Особо опасным переходом, лежащим в температурном диапазоне эксплуатации изделий ($-60-60^{\circ}\text{C}$), является $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$. Известно несколько способов, позволяющих удалить или снизить отрицательное действие этих явлений: свести до минимума содержание влаги, так как при малом содержании влаги менее 0,1% центры III фазы не образуются и наблюдается метастабильный полиморфный переход $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$ при температуре 51°C , применение добавок, изменяющих характер полиморфных превращений, защита поверхности нитрата аммония от увлажнения, покрывая их гидрофобными веществами, устранить непосредственный контакт за счет опудривания.

В различных странах ведутся научные поиски, направленные на улучшение свойств аммиачной селитры и составов на ее основе. Несмотря на некоторые достижения, проблема ее фазовой стабилизации в широком температурном интервале, воспроизводящем условия практического хранения и эксплуатации боеприпасов, остается пока нерешенной. В нашей стране налажен выпуск

гранулированного продукта с магниевой (MgO) и доломитовой (смесью MgO и CaO) добавками 0,2-0,5%, которые при сплавлении с нитратом аммония образуют нитраты магния и кальция. Эти минеральные добавки вводят против слеживания и они не принимают участия в реакции взрыва. Основной функцией таких добавок является связывание воды. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в безводном состоянии может присоединять до шести молекул воды, образуя кристаллогидрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При кристаллизации плава помимо него образуются двойные аммонийно-магневые соли, благодаря которым нитрат аммония с такой добавкой не имеет постоянной гигроскопической точки. Она изменяется в зависимости от поглощенной влаги. Нитрат магния может связывать и свободную влагу в плаве, образуя безводный продукт с хорошими физико-химическими свойствами, так и поглощать влагу из воздуха при повышенной влажности. При влажности 0,8% температура превращения $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ равна $40-42^{\circ}\text{C}$, а при влажности 0,4% температура данного превращения составляет уже $52-53^{\circ}\text{C}$, метастабильное превращение $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ с 0,4% влажности происходит при температуре $48-51^{\circ}\text{C}$ [1]. Поэтому при хранении на складах гранулы такой селитры не будут претерпевать существенных объемных изменений и разрушаться. Нормированное содержание влаги для выполнения этих условий должно быть не более 0,3% [2]. Такую влажность трудно поддерживать при хранении, потому что, как показала практика, аммиачная селитра с добавками имеет повышенную увлажняемость.

Наиболее простым способом стабилизации технологических и эксплуатационных характеристик АС является ее сушка [3, 4]. Данные о физических характеристиках АС при влажности менее 0,1% в литературных источниках практически отсутствуют, поэтому большой интерес представляет процесс изучения физических свойств аммиачной селитры при влажности от 0,001% до 0,1%.

Из литературных данных известно, что влажность в гигроскопических диэлектриках влияет на его диэлектрические характеристики

(диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, удельное сопротивление, проводимость) [5]. Диэлектрический метод позволяет оценивать влагосодержание материалов, форму связи молекул воды в веществе: гидратную воду, адсорбционную воду, эмульгированную воду и свободную воду [6]. Целью этой работы является определение диэлектрических характеристик аммиачной селитры при фиксированных значениях влажности в диапазоне 0,001% до 0,1%. Для этого аммиачную селитру марки Ч и Б высушивали до постоянной массы в термощкафу, при температуре 103⁰С, потом помещали в емкость и увлажняли в эксикаторе, наполненным водой. Температура воздуха в помещении 23⁰С и относительная влажность 35%. Взвешивание проводили на весах с погрешностью 0,002. Из данных, полученных в ходе проведения эксперимента следует, что средняя скорость увлажнения аммиачной селитры марки Ч составляет 0,0005%/мин, а марки Б 0,0015%/мин, т.е. нитрат аммония марки Б увлажняется быстрее по сравнению с чистой аммиачной селитрой. Известно, что гигроскопичность соли с добавками, имеющими общий ион, увеличивается по сравнению с гигроскопичностью каждого отдельно взятого из них (кроме сплавов или смеси с сульфатом аммония) [7]. Поэтому аммиачная селитра с магниевой (MgO) и доломитовой (смесью MgO и CaO) добавками, как показала практика, имеют повышенную увлажняемость, так как примеси нитратов магния, кальция снижают гигроскопическую точку нитрата аммония.

Диэлектрические характеристики нитрата аммония в зависимости от влажности определяли на диэлектрическом спектрометре «NOVOCONTROL CONCEPT-80» при частоте 10³ Гц. Было установлено, что, во-первых, диэлектрическая спектроскопия хорошо подходит для определения влажности нитрата аммония в диапазоне содержания влаги от 0,001 до 1%. Во-вторых, было подтверждено, что изменение диэлектрических характеристик (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, удельное сопротивление и проводимость) зависит от изменения содержания влажности.

Изменение диэлектрических проницаемостей чистой аммиачной селитры и нитрата аммония марки Б в зависимости от влажности носит сходный характер. Для марки Ч при 0,001% влаги значение диэлектрической проницаемости 4,07, а для марки Б она равна 4,8. У нитрата аммония марки Ч с влажностью 0,002% диэлектрическая проницаемость составляет 4,62. При 0,012% влаги нитрата аммония марки Ч она составляет 6,7, а при влажности 0,023% аммиачной селитры марки Б – 6,55%. Такое увеличение диэлектрической проницаемости с ростом влажности связано с тем, что влага будет способствовать растворению аммиачной селитры и увеличению диссоциации на ионы. Диэлектрическая проницаемость нитрата аммония различных марок, представленная на рисунке 1, плавно возрастает до

0,2% влажности (11-14), затем имеет более крутой характер и при 0,4% влаги достигает значений 54-60.

Тангенс угла потерь α для марок Ч и Б с ростом влажности отличаются незначительно. Так, при 0,001% влажности этот показатель имеет значение 0,009 для марки Ч, и 0,01 для марки Б. При 0,012% влажности - 0,09 (марка Ч), и 0,023% влаги в нитрате аммония марки Б изменяют тангенс угла потерь до 0,05. Эти данные указывают на то, что с ростом влажности тангенс угла потерь увеличивается. Зависимость $\tan \alpha$ от влажности проявляется для гигроскопических диэлектриков. Увеличение влажности приводит у таких материалов к росту активных составляющих абсорбционных токов и токов сквозной проводимости, что приводит к увеличению $\tan \alpha$ и вызывает нагрев.

Влага способствует уменьшению удельного сопротивления. По классификации, составленной Богородицким Н.П. и другими [8], сухой нитрат аммония марки Ч можно отнести к диэлектрикам, так как удельное сопротивление $5 \cdot 10^{10}$ Ом*см входит в диапазон 10^8 - 10^{18} Ом*см. А при влажности 0,216 % удельное сопротивление составляет $3 \cdot 10^5$ Ом*см, благодаря которому нитрат аммония можно отнести к полупроводникам с удельным сопротивлением 10^3 - 10^8 Ом*см. Изменение удельного сопротивления аммиачной селитры марки Б при увлажнении имеет сходную картину.

Проводимость - это обратная величина от удельного сопротивления, соответственно, с увеличением влажности проводимость увеличивается. При 0,001% влажности проводимость аммиачной селитры марки Ч $1,2 \cdot 10^{-9}$ С/см, а марки Б – $1 \cdot 10^{-9}$ С/см. При 0,012% влажности проводимость нитрата аммония марки Ч составляет $4 \cdot 10^{-9}$ С/см, а проводимость аммиачной селитры марки Б с влажностью 0,054% равна $3,5 \cdot 10^{-9}$ С/см. У нитрата аммония марки Б с влажностью от 0,001 до 0,226% проводимость изменяется незначительно, далее от 0,226% до 0,95% влажности она растет быстрее (рис. 2). Основное количество носителей тока дает влага. Важнее, однако, сильно диссоциирующее действие, оказанное водой на многие электролиты. Электропроводность твердого материала определяется электролитами в растворенной воде, эти электролиты содержатся главным образом в самом материале. При этом характер зависимости удельной электропроводности материала от содержания влаги определяется распределением влаги в нем, зависящим в свою очередь от пористой структуры материала, от структуры материала и формы пор, их размеров и характера распределения.

Полученные данные показали, что диэлектрический метод позволяет измерить изменение влажности аммиачной селитры различных марок в диапазоне от 0,001% до 0,1%. и за довольно небольшое время определить значение конечной влажности в процессе ее сушки.

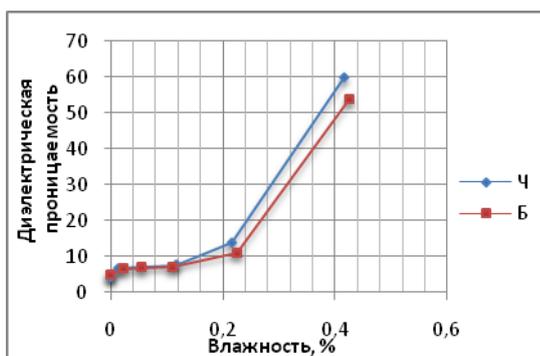


Рис. 1 – Изменение значений диэлектрической проницаемости аммиачной селитры различных марок от влажности

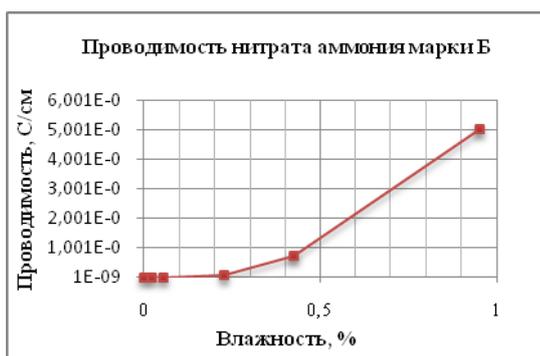


Рис. 2 – Изменение нитрата аммония марки Б в зависимости от влажности

Литература

1. Технология аммиачной селитры/под редакцией В.М. Олевского. Химия. Москва. 1978. 305 с.
2. З.Г. Поздняков, Б.Д. Росси. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрыва. Недра Москва 1976. 252с.
3. В.Я. Базотов, Т.И. Калинин, А.Е.Никифоров, Я.К. Абрамов, В.Ф. Мадякин, Вестник Казанского технологического университета, 7, 339-346, (2010).
4. Р.Р. Сафин, Р.Г. Сафин, А.Р. Шайхутдинова, Вестник Казанского технологического университета, 6, 93-100, (2011).
5. В.С. Каверинский, Ф.М. Смехов. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. Химия. Москва. 1990. 158с.
6. Ш.Б.Надь. Диэлектрометрия. Энергия. Москва. 1976. 200с.
7. Ф.П. Мадякин. Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Т.1. Основные понятия о пиротехнических составах и компонентах. Низкомолекулярные вещества: учеб. Пособие. Казань. 2006. 500 с.
8. Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. Электротехнические материалы. Энергоиздат Ленинград. 1985. 304с.

© С. Ю. Игнатьева – асп. каф. ТТХВ КНИТУ, В. Я. Базотов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ТТХВ КНИТУ; В. Ф. Мадякин – доцент той же кафедры, madyakin_vf@mail.ru.