

С. Ю. Игнатъева, В. Я. Базотов, В. Ф. Мадыкин,  
А. М. Сысоева

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК  
ПРИ СОДЕРЖАНИИ ВЛАГИ МЕНЕЕ 0,1% С ПОМОЩЬЮ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОМЕТРИИ,  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

*Ключевые слова: структура, параметры кристаллической решетки, полиморфные переходы, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, удельное сопротивление, проводимость.*

*Изучение физических характеристик аммиачной селитры помогает во всей полноте представить картину изменения, происходящего в нитрате аммония под действием малого количества влаги и добавок в зависимости от марки.*

*Keywords: structure, crystal lattice parameters, polymorphic transitions, permittivity, loss tangent, resistivity, conductivity.*

*The study of the physical characteristics of ammonium nitrate in its entirety helps provide a picture of the changes occurring in the ammonium nitrate under the influence of a small amount of moisture and additives depending on the brand.*

Целью данной работы являлось исследование физических характеристик аммиачной селитры (АС) марок Ч и Б с помощью дифференциально сканирующей калометрии (ДСК), диэлектрической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, чтобы в полной мере представить изменения, происходящие в нитрате аммония при содержании влаги менее 0,1%. Также представляло интерес изучение возможности определения влажности нитрата аммония данными методами.

Измельченную и просеянную АС фракций менее 0,8 до 0,315 сушили в термощкафу при  $T=103^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Затем ее помещали в эксикатор, наполненный водой, и увлажняли до определенной влажности [1]. Температура воздуха в помещении  $23^{\circ}\text{C}$  и относительная влажность 35%, взвешивание проводили на аналитических весах НТ-220СЕ с погрешностью 0,001. Полученные образцы относили на анализ.

Дифференциально сканирующий анализ проводили на термогравиметрическом анализаторе (дериватографе) TGA/DSC1. Он дает информацию об изменении массы образца (ТГА), о тепловых процессах, идущих в образце, - сигнал дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты дифференциально сканирующей калометрии АС марки Б совпадают с данными, представленными в [2]. Полиморфный переход  $I \leftrightarrow$  плав наблюдается при  $T=167^{\circ}\text{C}$  и содержании влаги от 0,001% до 0,95%. Температура плавления понижается с увеличением содержания воды или некоторых примесей. Известно, что температура плавления чистого безводного нитрата аммония  $169,6^{\circ}\text{C}$ , а температура плавления технической АС с содержанием влаги 1,7% и 2,5% соответственно  $160^{\circ}\text{C}$  и  $140^{\circ}\text{C}$  [3]. Нитрат аммония марки Б отличается от чистой АС наличием добавок против слеживания: нитратов кальция и магния в пересчете на СаО 0,2-0,5% по ГОСТ 2-85. Переход  $II \rightarrow I$  происходит при  $T=128^{\circ}\text{C}$  и содержании влаги от 0,001% до 0,95%. С увеличением влажности АС марки Б температура полиморф-

ного перехода  $III \rightarrow II$  снижается от  $91,39^{\circ}\text{C}$  до  $89,6^{\circ}\text{C}$ . Наиболее важным с точки зрения хранения является переход  $IV \leftrightarrow III$ . Этот переход отличается самым большим изменением удельного объема, и поэтому способствующим снижению прочности кристаллов аммиачной селитры и в дальнейшем их разрушению. Из литературных источников [2] известно, что для снижения этого эффекта в чистую АС вводят магнезиальную добавку, благодаря которой в интервале температур от плюс 50 до минус  $28^{\circ}\text{C}$  не будет происходить резких объемных изменений, связанных с полиморфными переходами. При нагреве до температуры плавления и последующим охлаждении III фаза полностью отсутствует и наблюдается метастабильный переход  $II \rightarrow IV$  при температуре  $50^{\circ}\text{C}$ . Однако чем влажнее АС марки Б, тем при меньшей температуре происходит полиморфный переход  $IV \rightarrow III$ . При влажности 0,001% переход  $IV \rightarrow III$  наблюдается при  $T=54,85^{\circ}\text{C}$ , при содержании влаги 0,111% -  $T=48,26^{\circ}\text{C}$ , а при 0,95% влаги -  $T=45,52^{\circ}\text{C}$ .

Дифференциально сканирующий анализ АС марки Ч показал, что полиморфные переходы  $I \rightarrow$  плав,  $II \rightarrow I$  осуществляются при  $T=169^{\circ}\text{C}$  и  $T=128-129^{\circ}\text{C}$  соответственно в интервале влажности нитрата аммония от 0,001% до 0,416%. Температура модификационного перехода  $III \rightarrow II$  изменяется от  $90^{\circ}\text{C}$  при 0,001% влаги до  $86,74^{\circ}\text{C}$  при влажности 0,416%. Далее данные несколько разнятся от значений, представленных в литературе [2]. С ростом влаги в материале температура полиморфного перехода  $IV \rightarrow III$  понижается, так при минимальном содержании влаги 0,001% температура перехода  $T=53,95^{\circ}\text{C}$ , а при влажности 0,416% температура полиморфного перехода составляет  $52,81^{\circ}\text{C}$ . Расхождение между литературными данными и полученными результатами может быть объяснено использованием разных марок АС. По ГОСТ 22867-77 у применяемой в исследовании АС марки Ч массовая доля азотнокислого аммония составляет не менее 98,5%, а содержание Са, Mg, и As не нормируется, поэтому

температура полиморфного перехода IV → III больше на 4-5<sup>0</sup>С. В этой связи с помощью дифференциально сканирующей калометрии можно только приблизительно определить изменение влажности нитрата аммония в диапазоне содержания влаги от 0,001 до 1%. Для термогравиметрического анализатора TGA/DSC1 относительная погрешность измерения энтальпии ±3%.

Наиболее быстрым и точным косвенным методом определения влажности АС различных марок, на наш взгляд, является диэлектрическая спектроскопия, так как с изменением влажности изменяются и диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, удельное сопротивление и проводимость) этого вещества. Диэлектрические характеристики нитрата аммония изучали на диэлектрическом спектрометре «NOVOCONTROL CONCEPT-80» при частоте 10<sup>3</sup> Гц [4]. Для АС марки Ч с 0,001% влаги значение диэлектрической проницаемости 4,07, а для марки Б с такой же влажностью она равна 4,8. Диэлектрическая проницаемость нитрата аммония различных марок плавно возрастает до 0,2% влажности (11-14), затем резко увеличивается до 54-60 при содержании 0,4% влаги [5]. Такое изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от влажности связано с растворением и диссоциацией на ионы части аммиачной селитры.

Нитрат аммония марки Ч при содержании влаги 0,001% является диэлектриком, так как удельное сопротивление 5\*10<sup>10</sup> Ом\*см входит в диапазон 10<sup>8</sup>-10<sup>18</sup> Ом\*см по классификации, представленной в [6]. При содержании влаги 0,216% оно равно 3\*10<sup>5</sup> Ом\*см. В результате нитрат аммония можно отнести к полупроводникам с удельным сопротивлением от 10<sup>3</sup> до 10<sup>8</sup> Ом\*см. Изменение удельного сопротивления аммиачной селитры марки Б при увлажнении имеет сходную картину. Классификация по уровню подвижности заряженных частиц на проводники, диэлектрики и полупроводники определяется наличием свободных зарядов или, в случае с АС в зависимости от степени увлажнения, ионов. В диэлектрике ионы отсутствуют, поэтому диэлектрик практически не проводит электрический ток, являясь хорошим изолятором. Напротив, в проводнике ионы могут перемещаться по всему объему. Поэтому чем больше нитрат аммония увлажнен, тем больше он растворяется и содержит ионы, и лучше проводит электрический ток. Увеличение содержания влаги в нитрате аммония увеличивает проводимость и при этом уменьшаются диэлектрические свойства. Из рисунков 1 и 2 следует, что по изменению диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости, удельному сопротивлению и т.д.) можно определить влажность нитрата аммония.

Рентгеноструктурный анализ образцов селитры с различной влажностью осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Ultima IV RIGAKU при комнатной температуре. Он показал, что не только температура, но и влага способна изменить структуру кристаллической решетки нитрата аммония. Так АС при T=20-25<sup>0</sup>С имеет ромбический бипирамидальный вид симметрии с объемом кристал-

лической решетки 155<sup>0</sup>А<sup>3</sup>. При малом содержании влаги 0,001% и 0,024% объемы кристаллических решеток были соответственно 148,7<sup>0</sup>А<sup>3</sup> и 149,9<sup>0</sup>А<sup>3</sup>, т.е. меньше средней величины. У образца АС марки Ч с влажностью 0,0124% наблюдается 2 вида кристаллов с объемами кристаллических решеток 151<sup>0</sup>А<sup>3</sup>, который характерен для ромбического бипирамидального вида симметрии соответствующий IV модификации, и 315<sup>0</sup>А<sup>3</sup>, определяющий ромбическую моноклинную симметрию III модификации. Затем с увеличением содержания влаги объем кристаллической решетки составлял 152<sup>0</sup>А<sup>3</sup>. Образец АС марки Б с влажностью 0,001% имел объем кристаллической решетки 154<sup>0</sup>А<sup>3</sup>, а при влажности 0,034% он увеличился до 317,19<sup>0</sup>А<sup>3</sup>, образец с содержанием влаги 0,084% имел объем 317,98<sup>0</sup>А<sup>3</sup>, потом с увеличением содержания влаги до 2,154% объем кристаллической решетки составлял 153<sup>0</sup>А<sup>3</sup>. Таким образом, рентгеноструктурный анализ можно использовать в динамике определения влажности образцов аммиачной селитры, но для экспресс определения содержания влаги применять данный метод не представляется возможным.



Рис. 1 – Изменение диэлектрической проницаемости аммиачной селитры марки Ч от влажности



Рис. 2 – Изменение удельного сопротивления аммиачной селитры марки Ч от влажности

Таким образом, наилучшим способом определения влажности нитрата аммония различных марок при содержании влаги менее 0,1% является метод диэлектрической спектроскопии.

## Литература

1. М.Р. Файзуллина, А.Е. Никифоров, О.А. Седова, С.Н. Киселев, Изучение процесса слеживания промышленных ВВ, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2002, 16с.
2. Технология аммиачной селитры/под редакцией В.М. Олевского. Химия. Москва. 1978. 305 с.
3. З.Г. Поздняков, Б.Д. Росси. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. Недра Москва 1976. 252с.
4. Т.Н. Исхаков, Н.А. Макарова, В.А.Петров, М.Р. Гибадуллин, Н.В. Аверьянова, Вестник Казанского технологического университета, 16, 12-16, (2012).
5. С.Ю. Игнатьева, В.Я. Базотов, В.Ф. Мадякин, Вестник Казанского технологического университета, 13, 70-73, (2013).
6. Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. Электротехнические материалы. Энергоиздат Ленинград. 1985. 304с.

---

© **С. Ю. Игнатьева** – старший научный сотрудник УПК КНИТУ, [ignatyeva\\_svt@mail.ru](mailto:ignatyeva_svt@mail.ru); **В. Я. Базотов** – зав. каф. ТТХВ КНИТУ; **В. Ф. Мадякин** – доц. каф. ТТХВ КНИТУ, [madyakin\\_vf@mail.ru](mailto:madyakin_vf@mail.ru); **А. М. Сысоева** – студент той же кафедры.