

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 термошкафу при $T=1030^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Затем ее помещали в эксикатор, наполненный водой, и увлажняли до определенной влажности [1]. Температура воздуха в помещении 23°C и относительная влажность 35%, взвешивание проводили на аналитических весах HT-220CE 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 $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ плав наблюдается при $T=1670^{\circ}\text{C}$ 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 $169,60^{\circ}\text{C}$, а температура плавления технической АС с содержанием влаги 1,7% и 2,5% соответственно 1600°C и 1400°C [3]. Нитрат аммония марки Б отличается от чистой АС наличием добавок против слеживания: нитратов кальция и магния в пересчете на CaO 0,2-0,5% по ГОСТ 2-85. Переход $\text{II} \rightarrow \text{I}$ происходит при $T=1280^{\circ}\text{C}$ и содержании влаги от 0,001% до 0,95%. С увеличением влажности АС марки Б температура полиморфного перехода $\text{III} \rightarrow \text{II}$ снижается от $91,390^{\circ}\text{C}$ до $89,60^{\circ}\text{C}$. Наиболее важным с точки зрения хранения является переход $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$. 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 магниевую добавку, благодаря которой в интервале температур от плюс 50 до минус 280°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 $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ при температуре 500°C . Однако чем влажнее АС марки Б, тем при меньшей температуре происходит полиморфный переход $\text{IV} \rightarrow \text{III}$. При влажности 0,001% переход $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ наблюдается при $T=54,850^{\circ}\text{C}$, при содержании влаги 0,111% - $T=48,260^{\circ}\text{C}$, а при 0,95% влаги - $T=45,520^{\circ}\text{C}$. Дифференциально сканирующий анализ АС марки Ч показал, что полиморфные переходы $\text{I} \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{I}$ осуществляются при $T=1690^{\circ}\text{C}$ и $T=128-1290^{\circ}\text{C}$ соответственно в интервале

влажности нитрата аммония от 0,001% до 0,416%. Температура модификационного перехода III→II изменяется от 900С при 0,001% влаги до 86,740С при влажности 0,416%. Далее данные несколько разнятся от значений, представленных в литературе [2]. С ростом влаги в материале температура полиморфного перехода IV→III понижается, так при минимальном содержании влаги 0,001% температура перехода $T = 53,950\text{C}$, а при влажности 0,416% температура полиморфного перехода составляет 52,810С. 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 4-50С. 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 $\pm 3\%$. 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 103 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 $5 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ входит в диапазон 108-1018 $\text{Ом} \cdot \text{см}$ по классификации, представленной в [6]. При содержании влаги 0,216% оно равно $3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В результате нитрат аммония можно отнести к полупроводникам с удельным сопротивлением от 103 до 108 $\text{Ом} \cdot \text{см}$. 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 $T=20-250^{\circ}\text{C}$ имеет ромбический бипирамидальный вид симметрии с объемом кристаллической решетки 1550Å^3 . При малом содержании влаги $0,001\%$ и $0,024\%$ объемы кристаллических решеток были соответственно $148,70\text{Å}^3$ и $149,90\text{Å}^3$, т.е. меньше средней величины. У образца АС марки Ч с влажностью $0,0124\%$ наблюдается 2 вида кристаллов с объемами кристаллических решеток 1510Å^3 , который характерен для ромбического бипирамидального вида симметрии соответствующий IV модификации, и 3150Å^3 , определяющий ромбическую моноклинную симметрию III модификации. Затем с увеличением содержания влаги объем кристаллической решетки составлял 1520Å^3 . Образец АС марки Б с влажностью $0,001\%$ имел объем кристаллической решетки 1540Å^3 , а при влажности $0,034\%$ он увеличился до $317,190\text{Å}^3$, образец с содержанием влаги $0,084\%$ имел объем $317,980\text{Å}^3$, потом с увеличением содержания влаги до $2,154\%$ объем кристаллической решетки составлял 1530Å^3 . 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.