

*Application of mercury intrusion porosimetry for porosity evaluation of ammonium nitrate(V) of various provenance***Zastosowanie metody porozymetrii rtęciowej w ocenie porowatości azotanu(V) amonu różnego pochodzenia**

DOI: 10.15199/62.2024.11.9

Porous and agricultural NH_4NO_3 were analyzed for porosity and pore surface area using the mercury porosimetry method (MIP). The detd. surface area values were significantly higher than those obtained using the low-temp. N_2 sorption method and were in the range 4.8–18.2 m^2/g . The smallest surface area was characteristic of agricultural NH_4NO_3 , while larger surfaces were characteristic of porous samples. The anal. of diesel oil adsorption showed that the NH_4NO_3 samples showed adsorption in the range of 3.25–14.5%, the highest for porous NH_4NO_3 , which can be explained by both the developed morphological structure of the samples and the occurrence of open porosity. The obtained results indicate that the MIP method should be recommended for NH_4NO_3 porosity studies, in contrast to the N_2 adsorption technique used so far.

Keywords: ammonium nitrate(V), mercury intrusion porosimetry, porosity

Przedstawiono zastosowanie porozymetrii rtęciowej w ocenie porowatości próbek azotanu(V) amonu różnego pochodzenia. Otrzymane wartości pola powierzchni (4,8–18,2 m^2/g) były bezpośrednio związane z budową morfologiczną próbek opisaną we wcześniejszych pracach. W przypadku wszystkich próbek największy wpływ na proces adsorpcji miały mikropory. Analiza adsorpcji oleju napędowego wykazała, że analizowane próbki wykazywały adsorpcję w zakresie 3,25–14,5%; największą uzyskano dla próbek porowatej salety amonowej, co może być tłumaczone zarówno rozwiniętą budową morfologiczną próbek, jak i występowaniem porowatości otwartej. Uzyskane wyniki wskazują, że metoda porozymetrii rtęciowej powinna być rekomendowana do badań porowatości azotanu(V) amonu, w odróżnieniu od wcześniej stosowanej techniki adsorpcji azotu.

Słowa kluczowe: azotan(V) amonu, porozymetria rtęciowa, porowatość

Azotan(V) amonu jest nieorganicznym związkem chemicznym, znajdującym szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W rolnictwie odgrywa rolę kluczowego składnika nawozów sztucznych, herbicydów oraz insektycydów. W górnictwie oraz pirotechnice wykorzystywany jest jako składnik tlenonośny w materiałach pirotechnicznych i wysokoenergetycznych. Dodatkowo znajduje zastosowanie w produkcji tlenku azotu(I) oraz służy jako adsorbent tlenków azotu, składnik mieszanin zamrażających, utleniacz w paliwach raketowych oraz pożywka dla drożdży i antybiotyków^{1–4}). W zależności od zastosowania

właściwości azotanu(V) amonu mogą ulegać znaczącym zmianom, obejmującym jego morfologię, porowatość oraz współczynnik adsorpcji^{3, 5}).

W przemyśle wyróżnia się dwa podstawowe typy granulowanego azotanu(V) amonu. Granulki o większej gęstości, produkowane z roztworu o wysokiej czystości (99,7–99,8%), są powszechnie wykorzystywane jako nawozy. Z kolei do produkcji materiałów wybuchowych typu ANFO preferowane są granulki o mniejszej gęstości, charakteryzujące się większą porowatością oraz wyższym współczynnikiem adsorpcji, który może osiągać wartość ok.



Dr hab. inż. Andrzej BIESSIKIRSKI, prof AGH (ORCID: 0000-0002-2023-6454), w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Energetyki i Paliw (kierunek technologia chemiczna) AGH w Krakowie. Od 2011 r. pracuje na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami tej samej uczelni, obecnie na stanowisku profesora. Specjalność – badanie właściwości materiałów wybuchowych, technika strzelnicza, kompozycje gazów postrzałowych.



Dr inż. Grzegorz MACHOWSKI (ORCID: 0000-0003-4589-0433) ukończył studia z zakresu geologii naftowej i geotermii na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie. Od 2009 r. jest pracownikiem Katedry Surowców Energetycznych na tym samym wydziale. Kieruje laboratorium badawczym prowadzącym ocenę porowatości materiałów z wykorzystaniem MIP. Specjalność – estymacja parametrów petrofizycznych skał oraz geologiczne modelowanie przestrzenne (3D) wykorzystywane w poszukiwaniach naftowych, geotermii i sekwestracji ditlenku węgla.

***Adres do korespondencji:**

Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, AGH Akademia górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, paw. A4, pok. 208, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-20-50, e-mail: abiess@agh.edu.pl

16%. Granulki te wytwarzane są z roztworów o mniejszym stężeniu (96–97%)^{6, 7)}.

W literaturze znajduje się obszerna liczba prac dotyczących analizy morfologii azotanu(V) amonu^{6–12)}. Większość z nich skupia się na badaniu morfologii próbek porowatego oraz rolniczego azotanu(V) amonu za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)^{3, 6, 7, 10, 11)}. Z kolei niewiele badań dotyczyło analizy przekroju granul azotanu za pomocą SEM^{7, 12)} lub tomografii komputerowej^{6, 12)}, a także wpływu procesów wygrzewania na dalsze porowacenie próbki oraz pojawianie się nowych deformacji powierzchniowych¹⁰⁾. Wszystkie prowadzone badania, zwłaszcza w kontekście materiałów wysokoenergetycznych, wskazują na istotną zależność pomiędzy morfologią azotanu(V) amonu a jego zdolnością do adsorpcji składników palnych⁹⁾, co bezpośrednio wpływa na właściwości detonacyjne^{8, 9, 13–16)}.

W przeciwieństwie do badań morfologicznych, analiza porowatości azotanu(V) amonu jest opisana w mniejszym stopniu. Miyake i współpr.^{8, 9)} badali wpływ wielkości porów na właściwości detonacyjne materiału nieidealnego, a Biessikirski i współpr.¹²⁾ oceniali wartości S_{BET} z zastosowaniem metody adsorpcji azotu. Metoda ta nie zawsze może być stosowana ze względu na ograniczenia wynikające z niepewności pomiarowych, co opisano w literaturze^{17–20)}. Biessikirski i współpr.¹²⁾ wskazali, że uzyskane przez nich wyniki badań mogą być obciążone błędem wynikającym z niedostatecznego osadzania się adsorbentu na powierzchni badanej próbki. Alternatywną metodą oceny porowatości może być porozymetria rtęciowa.

Porozymetria rtęciowa MIP (*mercury intrusion porosimetry*) to powszechnie stosowana technika, umożliwiająca analizę szerokiego zakresu wielkości porów²¹⁾. Metoda ta opiera się na wtryskiwaniu rtęci pod ciśnieniem do próbki. Należy jednak mieć na uwadze, że proces intruzji rtęci może prowadzić do zniekształceń mikrostruktury próbki, co może powodować błędy pomiarowe^{21–23)} i wymusza ostrożne obchodzenie się z próbką podczas badań.

Celem pracy była weryfikacja wcześniej uzyskanych wyników S_{BET} otrzymanych metodą adsorpcji azotu oraz wskazanie optymalnej techniki pomiarowej dla analizy porowatości azotanu(V) amonu.



Mgr inż. Maciej GNIEWOSZ (ORCID: 0000-0003-0468-5791) w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Łądowej i Gospodarki Zasobami AGH w Krakowie. Obecnie jest doktorantem na tym samym wydziale. Jest związany z branżą budowlaną. Specjalność – podziemna eksploatacja złóż.

**** Adres do korespondencji:**

Wydział Inżynierii Łądowej i Gospodarki Zasobami, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: gniewoszmaciej@gmail.com

Część doświadczalna

Materiały

Weryfikację oceny porowatości przeprowadzono dla trzech próbek azotanu(V) amonu szerzej opisanych w pracy¹²⁾. Próbka 1 (AN-F) była pochodzenia rolniczego, a granule zostały wyprodukowane przez firmę Anwil SA. Próbka 2 (AN-PP-1) była porowacym azotanem(V) amonu wykorzystywanym w górnictwie do produkcji materiałów wysokoenergetycznych, a granulki wyprodukowane zostały przez Yara Poland sp. z o.o. Próbka 3 (AN-PP-2), podobnie jak próbka 2, była porowacym azotanem(V) amonu. Próbka została wyprodukowana przez jedną z firm zagranicznych zajmujących się produkcją różnych typów azotanu(V) amonu. Szczegółowa charakterystyka próbek została przedstawiona w pracy¹²⁾.

Metodyka badań

Porowatość próbek określono metodą porozymetrii rtęciowej z wykorzystaniem porozymetru AutoPore IV 9520 wyprodukowanego przez firmę Micrometrics.

Przed wykonaniem pomiarów próbki azotanu(V) amonu suszono w temp. 110°C przez 24 h. Następnie każdą z próbek poddano odgazowaniu w temp. 25–27°C. Przygotowaną próbkę azotanu(V) amonu umieszczono w komorze porozymetru. Następnie w wyniku zwiększania ciśnienia rtęć włączano w pory badanego materiału. Zgodnie z równaniem Washburna (1) dla porów cylindrycznych średnica porów intrudowanych przez rtęć jest odwrotnie proporcjonalna do przyłożonego ciśnienia. Ciśnienie hydrostatyczne rtęci (p) jest określone przez kąt zwilżania (θ_{Hg}) pomiędzy rtęcią a materiałem porowatym, napięcie powierzchniowe rtęci (γ_{Hg}) i średnicę krytyczną porów (D).

$$D = \frac{4\gamma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta_{\text{Hg}}}{p} \quad (1)$$

Zdolność adsorpcji oleju oceniano, dodając stopniowo 0,25 mL oleju napędowego do 100 g próbki azotanu(V) amonu. W momencie zaobserwowania wystąpienia niezwiązanego oleju napędowego pomiar był przerywany.

Wyniki badań

W badaniach opisanych w pracy¹²⁾ wykazano, że analizowane próbki azotanu(V) amonu charakteryzowały się powierzchnią właściwą (S_{BET}) w zakresie 0,011–0,466 m²/g. Autorzy podkreślili, że niskie wartości S_{BET} były prawdopodobnie spowodowane słabym osadzeniem adsorbentu na powierzchni analizowanych próbek. W celu weryfikacji wyników przeprowadzono pomiary za pomocą MIP, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Zmierzone całkowite pole powierzchni porów znajdowało się w zakresie 4,8–18,2 m²/g, a najmniejsze pole powierzchni (ok. 4,83 m²/g) wyznaczono dla próbki azotanu(V) amonu pochodzenia rolniczego. Azotan ten charakteryzował się porowatością wynoszącą ok. 33,3% przy średniej wielkości średnicy porów osiągającej wartość

Table 1. Results of mercury intrusion porosimetry

Tabela 1. Wyniki badań porozymetrii rtęciowej

Próbka	Całkowita objętość wtłoczonej rtęci, mL/g	Porowatość próbki, %	Całkowite pole powierzchni porów, m ² /g	Średnia średnica porów, μm	Średnie pole powierzchni porów, μm ²
AN-F	0,2956	33,34	4,836	27,56	0,0071
AN-PP-1	0,1539	20,74	11,926	59,76	0,0104
AN-PP-2	0,3178	35,43	18,287	82,19	0,0084

ok. 27,56 μm. Porowata saletra amonowa charakteryzowała się mniejszymi średnimi wielkościami porów rzędu 59,76 μm (próbka AN-PP-1) oraz 82,19 μm (AN-PP-2). Występowanie licznych deformacji, czyli pofałdowania struktury oraz pęknięć zarówno na powierzchni krystalicznej próbki porowanego azotanu(V) amonu^{7, 10, 12, 24, 25}, jak i w jej przekrojach^{7, 12}, a także obecność dużej ilości drobnych porów (rys. 1 i 2) spowodowało uzyskanie większej całkowitej powierzchni porowatej wynoszącej ok. 11,92 m²/g (AN-PP-1) i 18,28 m²/g (AN-PP-2) w porównaniu z polem powierzchni dla saletry amonowej pochodzenia rolniczego.

Zauważono, że uzyskana mniejsza porowatość próbki AN-PP-1 (20,74%) w porównaniu z porowatością próbki AN-F nie była bezpośrednio skorelowana z wielkością adsorpcji. W przypadku próbki AN-F jej powierzchnia była stosunkowo gładka i charakteryzowała się niewielką liczbą pęknięć. Ponadto w odróżnieniu od porowanego azotanu(V) amonu analizowanego w pracy¹², na powierzchni próbki AN-F stwierdzono ograniczoną liczbę makroporów oraz znikomą liczbę mikroporów, co istotnie wpływało na obniżenie jej zdolności do adsorpcji, np. paliw organicznych, w przypadku produkcji nieidealnych materiałów wysokoenergetycznych.

Analiza porównawcza wartości S_{BET} (0,011–0,466 m²/g) uzyskanych metodą adsorpcji azotu oraz wartości powierzchni porów wyznaczonych za pomocą porozymetrii rtęciowej (4,8–18,2 m²/g) sugeruje, że technika porozymetrii rtęciowej jest bardziej adekwatna do oceny porowatości azotanu(V) amonu. Niskie wartości S_{BET} uzyskane w pracy¹² wynikają z nieprawidłowego osadzenia adsorbentu na powierzchni badanej próbki.

Na rys. 1 i 2 przedstawiono proces intruzji rtęci oraz rozkład porów w próbkach azotanu(V) amonu. Zauważono, że największa objętość rtęci w przypadku wszystkich próbek była adsorbowana przez mikropory. W przypadku azotanu(V) amonu pochodzenia rolniczego największą ilość intrudowanej rtęci (ok. 0,45 mL/g) adsorbowały pory o średnicy 25 μm. W przypadku porowanego azotanu(V)

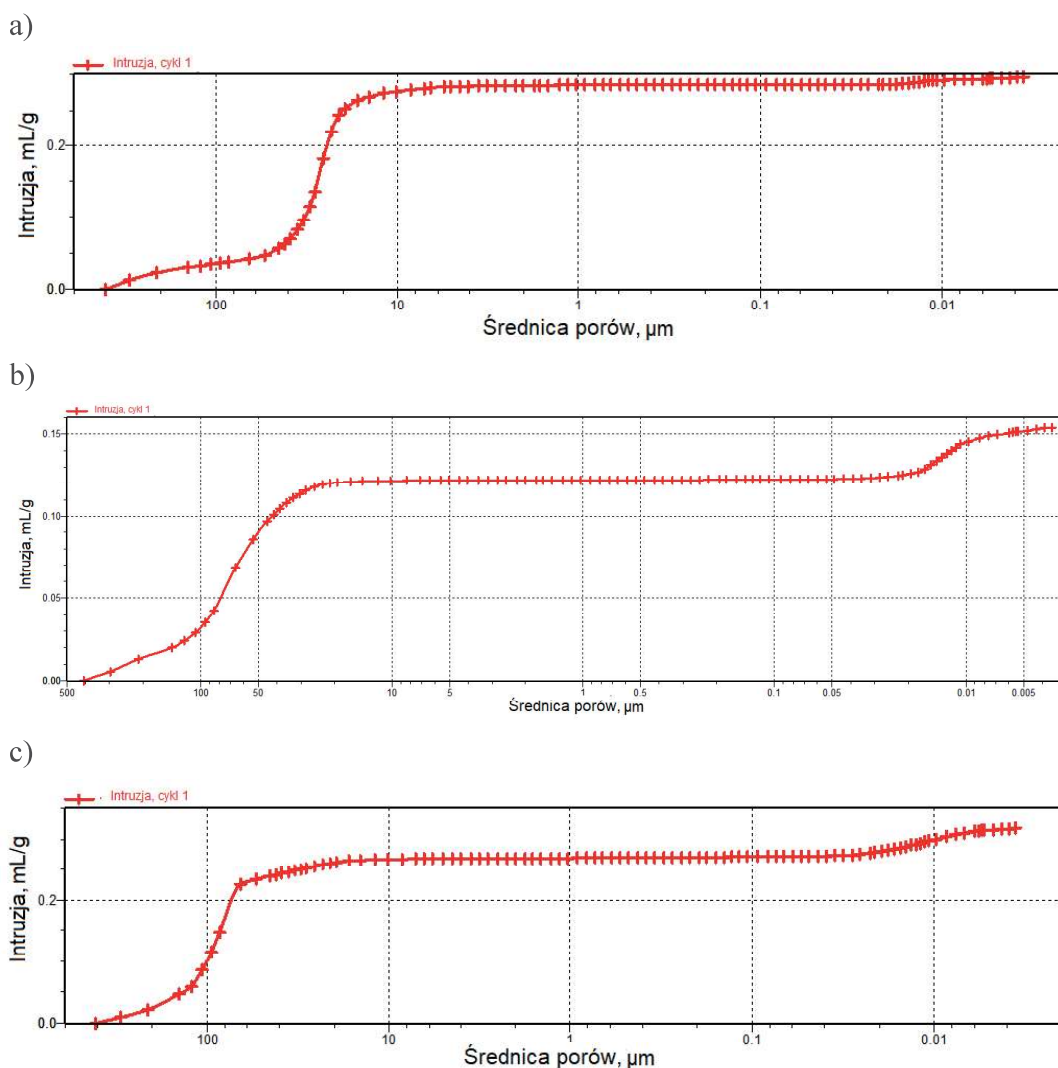


Fig. 1. Dependence of mercury intrusion on pore size of: a) AN-F, b) AN-PP-1, c) AN-PP-2

Rys. 1. Zależność intruzji rtęci od średnicy porów dla: a) AN-F, b) AN-PP-1, c) AN-PP-2

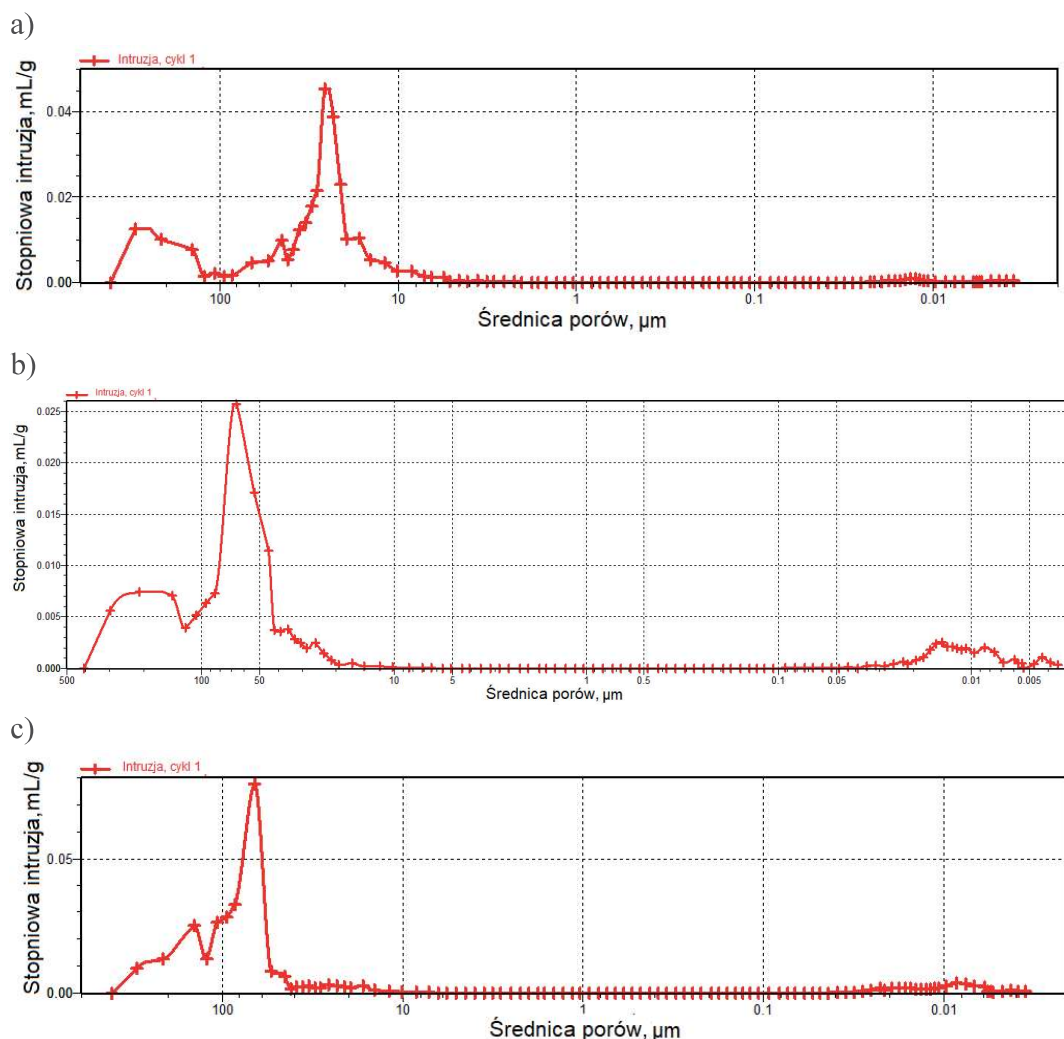


Fig. 2. Dependence of the mercury incremental intrusion on pore size of: a) AN-F, b) AN-PP-1, c) AN-PP-2

Rys. 2. Zależność stopniowej intruzji rtęci od średnicy porów dla: a) AN-F, b) AN-PP-1, c) AN-PP-2

amenu większe objętości rtęci adsorbowane były przez pory o średnicach rzędu 65 μm , przy czym dla próbki AN-PP-1 adsorpcja wyniosła 0,25 mL/g, a dla AN-PP-2 0,076 mL/g. Nieznaczna objętość rtęci była adsorbowana przez mezopory. W przypadku próbki AN-PP-2 objętość adsorbowanej rtęci była największa, co można tłumaczyć otwartą porowatością oraz obecnością centralnej pustki powietrznej^{10, 12}.

Wyniki badania adsorpcji oleju, przedstawione w tabeli 2, wykazały, że azotan(V) amonu pochodzenia rolniczego charakteryzował się najniższą adsorpcją oleju (3,25%). Dla próbek porowatego azotanu(V) amonu adsorpcja oleju napędowego była znacznie wyższa i wyniosła 9,0% dla AN-PP-1 i 13,5% dla AN-PP-2. Większe wartości adsorpcji oleju były zgodne z większymi polami powierzchni porów tych próbek. Różnice w adsorpcji można przypisać różni-

Table 2. Results of adsorption of fuel oil by ammonium nitrate(V)

Tabela 2. Wyniki adsorpcji oleju przez próbki azotanu(V) amonu

Próbka	Adsorpcja, %
AN-F	3,25
AN-PP-1	9,0
AN-PP-2	13,5

pochodzenia próbki. Najmniejsze pole (4,83 m^2/g) zaobserwowano dla azotanu(V) amonu pochodzenia rolniczego, podczas gdy porowate próbki AN-PP-1 i AN-PP-2 charakteryzowały się większymi powierzchniami (11,92 i 18,28 m^2/g), co może być tłumaczone porowatością otwartą próbek oraz ich budową morfologiczną.

Analiza intruzji rtęci wykazała, że największa objętość adsorbowanej rtęci była związana z makroporami. Należy zaznaczyć, że nieznaczna objętość rtęci adsorbowana była przez mezopory, z czego największa ilość intrudowała do nich w przypadku AN-PP-2. Tłumaczyć to można zarówno porowatością otwartą, jak i występowaniem dodatkowej pustki powietrznej.

Badania adsorpcji oleju wykazały, że azotan(V) amonu pochodzenia rolniczego charakteryzował się najniższą adsorpcją, ok. 3,25%, natomiast porowate próbki AN-PP-1 i AN-PP-2 wykazywały znacznie większe zdolności adsorpcyjne, wynoszące odpowiednio 9,0% i 13,5%. Wyniki te korelują z większymi powierzchniami porów tych próbek, co potwierdza wpływ budowy morfologicznej na zdolność adsorpcji.

com w powierzchni krystalicznej azotanu(V) amonu, wynikającym z procesu porowacenia^{3, 5, 24} i ewentualnej obróbki termicznej¹⁰. Uzyskane wyniki są zbliżone z wcześniejszymi badaniami Zawadzkiej-Małoty i Marandy¹¹, którzy uzyskali wartości adsorpcji w zakresie 1,5–14,5%.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że technika MIP jest bardziej odpowiednia do oceny porowatości próbek azotanu(V) amonu. Niskie wartości S_{BET} uzyskane we wcześniejszej pracy wynikały z nieprawidłowego osadzania adsorbentu, co sugeruje ograniczenia metody adsorpcji azotu w takich analizach.

Wyniki uzyskane za pomocą techniki MIP wykazały zróżnicowanie porowatości i pola powierzchni porów (4,8–18,2 m^2/g) w zależności od

Autorzy pragną podziękować A. Liana i E. Utylska (AGH w Krakowie) za pomoc podczas realizacji badań porozy-metrii rtęciowej.

Praca wykonana w ramach działalności statutowej numer 16.16.100.215 realizowanej na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, AGH w Krakowie.

Otrzymano: 01-10-2024

Zrecenzowano: 07-10-2024

Zaakceptowano: 10-10-2024

Opublikowano: 20-11-2024

LITERATURA

- [1] P.S. Rao, [w:] *Encyclopedia of toxicology* (red. P. Wexler), t. 2, Elsevier 2005.
- [2] P.S. Rao, [w:] *Encyclopedia of toxicology* (red. P. Wexler), t. 3, Elsevier 2014.
- [3] A. Biessikirski, *Przem. Chem.* 2020, **99**, nr 10, 1459.
- [4] W. Pittman, Z. Han, B. Harding, C. Rosas, J. Jiang, A. Pineda, M.S. Mannan, *J. Hazard. Mater.* 2014, **280**, 472.
- [5] A. Biessikirski, M. Pytlik, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Twardosz, B.D. Napruszewska, *Energies* 2020, **13**, 3763.
- [6] F. Léonard, Z. Zhang, H. Krebs, G. Bruno, *Materials* 2020, **13**, nr 5, 1230.
- [7] E. Lotspeich, V. Petr, [w:] *Dynamic behavior of materials. Conference proceedings of the Society for Experimental Mechanics series* (red. S. Mates, V. Eliasson, P. Allison), t.1, Springer 2015.
- [8] A. Miyake, T. Ogawa, [w:] *Proceedings of the 24th International Pyrotechnic Seminar*, 27–31 July 1998, Monterey, CA, USA, 383.
- [9] A. Miyake, K. Takahara, T. Ogawa, Y. Ogata, Y. Wada, H. Arai, *J. Loss Prev. Process Ind.* 2001, **14**, 533.
- [10] S.D. Viktorov, A.E. Frantov, I.N. Lapikov, V.V. Andreev, A.V. Starshinov, *Combust. Explos. Shock Waves* 2016, **52**, 727.
- [11] I. Zawadzka-Małota, A. Maranda, *Mater. Wysokoenerg.* 2021, **13**, 157.
- [12] A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Kolano, M. Ruggiero-Mikołajczyk, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 7, 805.
- [13] G. Landucci, G. Reniers, V. Cozzani, E. Salzano. *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 2015, **143**, 53.
- [14] M. Fabin, T. Jarosz, *Materials* 2021, **14**, 5745.
- [15] A. Maranda, A. Papliński, D. Gałęzowski, *J. Energ. Mater.* 2003, **21**, nr 1, 1.
- [16] A. Maranda, J. Paszula, I. Zawadzka-Małota, B. Kuczyńska, W. Witkowski, K. Nikolczuk, Z. Wilk, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2011, **8**, nr 4, 279.
- [17] K.S. Walton, R.Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 8552.
- [18] T.S. Van Erp, J.A. Martens, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011, **145**, 188.
- [19] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, **73**, 373.
- [20] J.C. Groen, L.A. Peffer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, **60**, 1.
- [21] M.K. Mohan, A.V. Rahul, J.F. Van Stappen, V. Cnudde, G. De Schutter, K. Van Tittelboom, *Cem. Concr. Compos.* 2023, **140**, 105104.
- [22] F. Moro, H. Böhni, *J. Colloid Interface Sci.* 2002, **246**, 135.
- [23] S. Diamond, *Cem. Concr. Res.* 2020, **30**, 1517.
- [24] A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, *Research on morphology and topology of ANFO based on various types of oxygen component*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2018.
- [25] A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, J. Pyra, M. Twardosz, *Microchem. J.* 2019, **144**, 39.



Stowarzyszenie Inżynierów
i Techników Przemysłu Chemicznego
Oddział Gliwice zaprasza



XXXI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna
ANTYKOROZJA
SYSTEMY - MATERIAŁY - POWŁOKI

31. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna

ANTYKOROZJA

Systemy - Materiały - Powłoki

19–21 marca 2025 r. Ustroń – hotel JAWOR

- Materiały, powłoki, systemy i technologie,
- Elektrochemiczna ochrona przed korozją,
- Kierunki badań antykorozyjnych,
- Problemy korozyjne w budownictwie,
- Korozja mikrobiologiczna,
- Zabezpieczenie maszyn, urządzeń i środków transportu.

Informacje i kontakt:

tel. 664 421 351, 664 421 349

www.gliwice.sitpchem.org.pl