

УДК 541.127:661.525

larisamaskaeva@yandex.ru

**ВЗРЫВНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ:  
ПРИЧИНЫ И ПУТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ****CAUSES AND METHODS OF PREVENTING EXPLOSIVE THERMAL  
DECOMPOSITION OF AMMONIUM NITRATE**

*Марков В. Ф., доктор химических наук, профессор,  
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург,  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,  
Маскаева Л. Н., доктор химических наук, профессор,  
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург,  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,  
Markov E., étudiante (2070035),  
Collège de Bois-de-Boulogne, Montréal, QC, Canada*

*Markov V. F., Maskaeva L. N., Ural Federal University  
named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg,  
Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Yekaterinburg,  
Markov E., Collège de Bois-de-Boulogne, Montréal, QC, Canada*

Учитывая противоречивость данных о причинах катастрофических взрывов аммиачной селитры и необходимость обеспечения гарантированной безопасности при обращении с ней, в настоящей статье предпринята попытка анализа причин и механизма ее взрывного термического разложения. Рассмотрено влияние на этот процесс протекающих при термическом разложении автокаталитических реакций, обеспечивающих саморазогрев селитры, условий и веществ, катализирующих ее разложение. Отдельно рассмотрены приемы и пути предотвращения взрывного механизма термического разложения аммиачной селитрой, связанные с добавками определенных веществ неорганической и органической природы, а также механизм их действия.

*Ключевые слова:* аммиачная селитра, взрывное термическое разложение, механизм термического разложения, взрывопожаробезопасность, вещества-стабилизаторы.

Considering the inconsistency of data on the causes of catastrophic explosions of ammonium nitrate and the need to ensure guaranteed safety when handling it, this article attempts to analyze the causes and mechanism of its explosive thermal decomposition. The influence of the conditions and substances that catalyze its decomposition on this process, which occur during the thermal decomposition of autocatalytic reactions that provide self-heating of nitrate, is considered. Methods and ways of preventing the explosive mechanism of thermal decomposition by ammonium nitrate associated with the addition of certain substances of inorganic and organic nature, as well as the mechanism of their action, are considered separately.

*Keywords:* ammonium nitrate, explosive thermal decomposition, mechanism of thermal decomposition, explosion and fire safety, stabilizing substances.

### Введение

Нитрат аммония или аммиачная селитра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  была впервые синтезирована Иоганном Глаубером в 1659 г. В обычном состоянии это кристаллическое вещество белого цвета, имеющее молекулярную массу 80.04 а. е. м., плавится при атмосферном давлении и температуре  $169.6\text{ }^\circ\text{C}$  [1, 2]. Учитывая, что содержание азота в аммиачной селитре достигает 35 масс. %, она считается одним из самых эффективных азотных удобрений и широко используется в сельском хозяйстве. Отличается хорошей растворимостью в воде с выраженным эндотермическим эффектом (до  $212\text{ г}/100\text{ мл}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [1]), а также в этиловом и метиловом спиртах, ацетоне, пиридине и жидком аммиаке [3]. Аммиачная селитра относится к сильно гигроскопичным веществам, при этом скорость поглощения влаги из воздуха с повышением температуры резко увеличивается. Особенностью кристаллического строения аммиачной селитры является выраженный полиморфизм: наличие в зависимости от температуры пяти различных полиморфных модификаций при нормальном давлении и еще трех при высоких давлениях ( $86\text{--}270\text{ МПа}$ ) и сверхнизких температурах [4, 5]. Так, при температурах ниже минус  $16.9\text{ }^\circ\text{C}$  она кристаллизуется в гексагональной решетке, далее до  $32.3\text{ }^\circ\text{C}$  в ромбической бипирамидальной, в диапазоне  $32.3\text{--}84.2\text{ }^\circ\text{C}$  в ромбической моноклинной, в диапазоне  $84.2\text{--}125.2\text{ }^\circ\text{C}$  тетрагональной и выше до температуры плавления в кубической [1, 2]. Следствием высокой гигроскопичности и полиморфизма, приводящих к изменению объема частиц аммиачной селитры, в ней активно развиваются процессы самопроизвольного уплотнения и слеживания [6]. С увеличением степени измельчения слеживаемость селитры резко возрастает [2, 7, 8].

Из химических свойств аммиачной селитры следует отметить ее взаимодействие со щелочами, сопровождающееся выделением аммиака, а также высокую

окислительную способность при определенных условиях по отношению к нитридам и органическим соединениям. Она легко взаимодействует также с серой, некоторыми сульфидами и другими сернистыми соединениями, а также с такими металлами, как цинк, медь, кадмий, никель, магний, висмут, особенно в тонкодисперсном состоянии, и с некоторыми их солями [1, 2, 9].

Особо следует остановиться на поведении аммиачной селитры при ее нагревании и детонационном воздействии. По имеющейся статистике, это две основные причины взрывного разложения этого соединения, представляющего большую опасность при его производстве (категории пожаробезопасности Б и В), транспортировке, хранении и использовании. При взрыве  $1\text{ кг}$  аммиачной селитры выделяется более  $300\text{ ккал}$  тепла, а при больших количествах она может детонировать со скоростью  $1.5\text{--}2.5\text{ км}/\text{с}$ . Благодаря этой особенности аммиачная селитра используется в качестве сырья для производства взрывчатых веществ: аммонитов (смесей с древесной мукой и другими органическими материалами), аммоналов (смесей с алюминиевым порошком), а также как компонент экологически безопасных твердофазных ракетных топлив [10]. По этой причине свободная продажа аммиачной селитры в ряде стран даже в качестве удобрения имеет серьезные ограничения или даже полностью запрещена.

Процесс неконтролируемого разложения аммиачной селитры, инициированный, как правило, интенсивным нагревом либо сильным механическим воздействием, приводил нередко к трагическим последствиям и серьезным материальным потерям. За последние 120 лет есть описания десятков взрывов аммиачной селитры в различных странах мира (Германия, США, Франция, Бельгия, Испания, Канада, Румыния, Финляндия), количество которой составляло от нескольких фунтов (Великобритания, Генсингтон, 1896 г.) до  $4500$

тонн (Оппау, Германия, 1921 г.), повлекшие значительные разрушения и гибель сотен людей [1, 10–15]. Последний из подобных случаев произошел в порту г. Бейрута (Ливан) 4 августа 2020 г., где взорвалось около 2750 т этого вещества, хранившегося на складе в течение нескольких лет.

Взрыв в 1916 г. на заводе в г. Фавершем (Великобритания) – первая катастрофа, причиной которой стала аммиачная селитра. Он остаётся самой масштабной трагедией в истории британской промышленности [1, 10]. В результате взрыва погибло 115 человек.

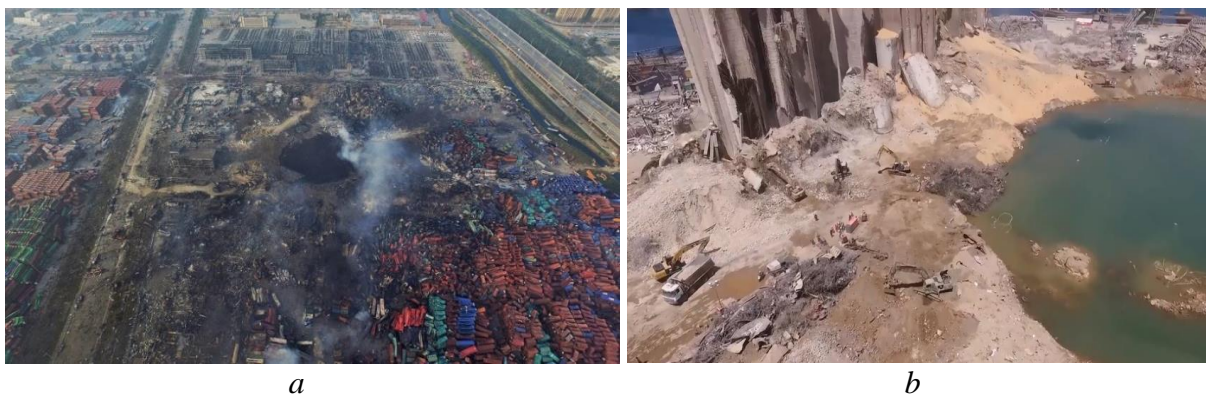
Техногенная катастрофа 21 сентября 1921 г. на химическом предприятии компании BASF, расположенном близ городка Оппау (Германия), стала самым мощным взрывом с участием аммиачной селитры [1, 13]. Взорвалось 12 тыс. тонн смеси аммонийных солей, в которой было около 4500 тонн  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Энергия взрыва оценивается в четыре-пять килотонн. Жертвами катастрофы стал 561 человек, включая четверых в Маннгейме, расположенном в 7 км от места взрыва, а 1500 человек получили ранения. В Оппау было разрушено 75 % зданий. Существуют различные оценки размеров кратера, образовавшегося в результате взрыва. Проведенный анализ [13] даёт следующие его параметры: глубина около 10 м, ширина 75 м и длина 115 м.

Крупнейшим по числу жертв от взрыва аммиачной селитры считается детонация французского судна Grandcamp в порту г. Техас-Сити (США) с грузом около 2300 тонн  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  16 апреля 1947 г. [1, 12,

13]. Пожар возник в грузовом отсеке, в который в бумажных мешках была загружена аммиачная селитра. В результате взрыва произошли серьезные разрушения в порту и возник пожар. Вода у пирса, где стояло судно, испарилась, обнажив дно, взрывная волна сбила два небольших самолёта, облетавших судно. В результате последовавших затем взрывов и пожаров на двух соседних судах с аналогичным грузом погиб в общей сложности 581 человек и более 5000 пострадали.

Несколько мощных взрывов аммиачной селитры прогремело в последние 20 лет. Так, 21 сентября 2001 г. юго-западнее г. Тулуза (Франция) на заводе удобрений Azote Fertilisant (AZF) взорвался склад с 300 т аммиачной селитры [1, 10, 15]. Взрыв вызвал сотрясение почвы, сопоставимое с землетрясением магнитудой 3.4, погиб 31 человек, ранения получили более 10 тысяч человек, из них 2.5 тысячи тяжелые. Размеры кратера, образовавшегося после взрыва, составили 40 м в диаметре и 7 м в глубину.

12 августа 2015 г. в г. Тяньцзинь (Северный Китай) в результате возгорания на складе химикатов логистической компании Ruihai, содержащем аммиачную селитру, произошло два взрыва мощностью в 3 и 21 т в тротиловом эквиваленте (рис. а) [14]. Погибли 165 человек, 8 человек пропали без вести, более 700 человек получили ранения. Взрывная волна ощущалась на расстоянии нескольких десятков километров. Были уничтожены или повреждены более 300 зданий. Ущерб от взрыва был оценен в \$1.5 млрд.



*Рисунок. Эпицентры взрывов аммиачной селитры на складе логистической компании Ruihai в г. Тяньцзинь (Китай) 12 августа 2015 г. (a) и склада аммиачной селитры в порту г. Бейрута (Ливан) 4 августа 2020 г (b)*

Взрыв в порту Бейрута 4 августа 2020 г. склада аммиачной селитры (2750 т) по своей мощности оказался пятым среди крупнейших неядерных взрывов в истории человечества (рис. *b*). Сейсмические станции зарегистрировали его как землетрясение магнитудой 3.3 балла. Толчок от взрыва ощутили жители Сирии, Израиля и Турции. Погибло более 180 человек, еще несколько тысяч получили ранения. Городу и экономике Ливана нанесен колоссальный ущерб: практически разрушен сам порт, повреждены или полностью уничтожены тысячи зданий, более 300 тыс. человек остались без жилья.

Известны также взрывы концентрированных растворов и плава аммиачной селитры в многотоннажных технологических агрегатах при выпарке растворов селитры [10, 16]. Многолетняя практика применения аммиачной селитры показала, что при соблюдении определенных условий хранения, перевозки и обращения возможность взрыва может быть практически исключена. Введение необоснованно жестких ограничений, в частности, на территории Евросоюза в сфере транспортировки и обращения с аммиачной селитрой ведет к существенному сокращению использования ценного удобрения. С другой стороны, нельзя считать это соединение в полной мере безопасным и игнорировать риски возникновения неуправляемых опасных ситуаций на любой стадии производства,

хранения и транспортировки этого соединения.

Существует очевидное противоречие между статистикой разрушительных взрывов и взрывчатыми свойствами этого материала, определяемыми при стандартных испытаниях. Чистая аммиачная селитра при нормальных условиях обладает очень низкой восприимчивостью к обычным механическим и тепловым воздействиям. Возбудить детонацию этой соли иначе как передачей энергии от других взрывчатых веществ пока не удавалось. Известно, что ее взрывоопасность может быть также значительно снижена путем добавления ряда веществ. Так, при повышении влагосодержания до 3 % аммиачная селитра теряет способность взрываться даже при использовании мощного детонатора. В связи с этим причины ее катастрофических взрывов, скорее всего, следует искать в изменении привычного поведения селитры из-за воздействия различных химических или физических факторов, в частности, присутствия катализирующих процесс примесей, степени дисперсности материала, других факторов, ускоряющих развитие начальной фазы разложения [17]. Как отмечается в [18], происшедшие взрывы относительно чистой аммиачной селитры вызывались исключительно процессом ее термического разложения в замкнутом пространстве. Есть также данные, основанные, в частности, на катастрофе в Оппау [1,



13, 15], что причиной взрывного процесса разложения аммиачной селитры может быть интенсивное механическое воздействие на ее слежавшуюся массу. Однако имеющиеся сведения о причинах взрывов в большинстве своем противоречивы, так как до настоящего времени отсутствует ясное понимание механизма взрывного разложения аммиачной селитры и основных факторов, вызывающих развитие этого процесса. Несмотря на сотни статей, появившихся за прошедшие годы на эту тему, как справедливо отметили авторы работы [19], представления о механизме разложения аммиачной селитры, остаются лишь не намного полнее, чем это было описано в трактате ее открывателя И. Берто в 1892 г.

В связи с этим и в первую очередь учитывая вопросы обеспечения гарантированной безопасности при обращении с аммиачной селитрой, в настоящей статье предпринята попытка анализа имеющихся данных по механизму и причинам ее взрывного термического разложения, а также предлагаемых приемов ингибирования и предотвращения этого процесса на практике.

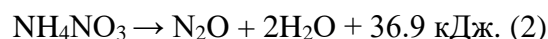
### Результаты и обсуждение

Нагревание аммиачной селитры на воздухе в зависимости от температуры может приводить к образованию различных газообразных по своей природе конечных продуктов, и описывается протеканием серии химических реакций [1, 2, 7, 20–24]. Так, при медленном и продолжительном нагревании при относительно низких температурах она постепенно диссоциирует на аммиак и азотную кислоту [7] в соответствии с уравнением:

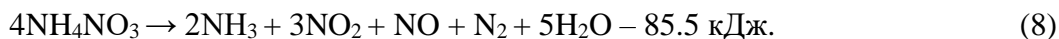
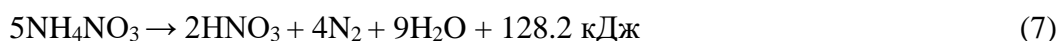
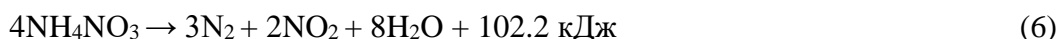
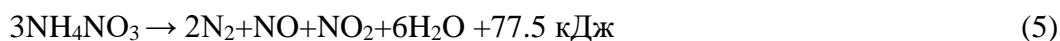


Эта реакция заметно интенсифицируется при 110 °С и имеет выраженный эндотермический характер. При нагревании до 165 °С потеря массы селитры не превышает 6 % в сутки, а скорость ее разложения, кроме температуры, может зависеть также от степени ее дисперсности, содержания определенных примесей как ускоряющих, так и ингибирующих процесс, некоторых других факторов. Отметим, что данная реакция является основным источником накопления в системе азотной кислоты, обладающей выраженным каталитическим действием на процесс дальнейшего разложения аммиачной селитры за счет окисления аммонийной компоненты соединения.

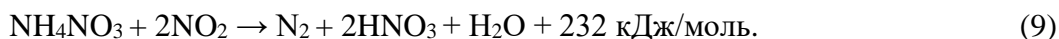
Дальнейшее повышение температуры приводит к радикальному изменению механизма разложения селитры. Во-первых, учитывая его многостадийность, суммарный результат тепловых эффектов всего процесса обеспечивает ряд возможных реакций, протекающих со значительным выделением тепла, а, во-вторых, основными продуктами разложения являются в основном газообразные оксиды азота, азот и вода. Основной реакцией, протекающей до температуры плавления, рассматривается, как правило, следующая:



Нагревание выше температуры плавления (до ~220–240 °С) приводит к резкому ускорению скорости разложения. Процесс приобретает слабоуправляемый характер, сопровождаясь вспышками расплавленной массы. При этом наряду с парами воды, азотом и его оксидами ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) в продуктах обнаруживается также кислород и аммиак. Согласно [9] в системе возможно протекание следующих химических реакций:



Если в интервале температур 200–270 °С в основном реализуется реакция разложения в соответствии с уравнением (2), отличающаяся относительно низким тепловыделением, то нагревание до 300 °С фактически придает процессу взрывной характер. В этом случае суммарное тепловыделение на 1 кг массы селитры достигает по различным оценкам от 1450 до 1600 кДж. В ряде других публикаций [25–27] приводятся возможные реакции, несколько отличающиеся значениями тепловых эффектов для приведенных выше процессов (1–8). Так, в работе [25] отмечается, что тепловой эффект реакции (2),



Тепловой эффект этой реакции из расчета на 1 моль вещества в 6.2 раза превышает тепловыделение по реакции (2). В итоге с увеличением вклада в общий процесс реакции (9) даже при более низких исходных температурах процесс разложения потенциально приобретает взрывной характер. Добавим также, что эндотермический характер некоторых стадий процесса разложения может перейти в экзотермический при повышении давления в системе выше 2.0 МПа [28, 30], в частности, за счет замкнутости объема.

В работах [20, 21, 26, 31] приведены полученные аналитические зависимости скорости разложения и тепловыделения от состава реакционной системы на основе аммиачной селитры, которые могут быть использованы для оценки возможности ее теплового самовоспламенения, способствующего переходу к взрывному процессу. Проведенные многочисленные исследования [20–21, 31, 32] термического

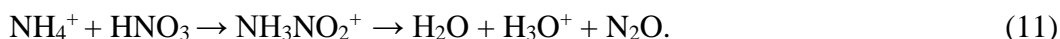
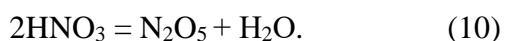
протекающей при 185–200 °С, равен 126.96 кДж/моль, а тепловыделение в реакции (6), являющейся одной из основных, при температуре 400 °С и выше, где разложение приобретает взрывной характер составляет 123.6 кДж/моль. Важно отметить, что некоторые из продуктов, такие как диоксид азота, азотная кислота и вода, сами могут ускорять разложение, придавая ему автокаталитический характер [28]. В частности, наибольший вклад в это вносит образующийся по реакциям (4 и 8) диоксид азота при своем взаимодействии с оставшейся аммиачной селитрой [29]:

превращения аммиачной селитры привели к установлению ряда фундаментальных закономерностей, которые позволили сформировать общие представления о механизме ее разложения и объяснить наблюдаемые процессы термического распада [31]:

- базовой реакцией разложения аммиачной селитры является ее диссоциация с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ ;
- скорость диссоциации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  существенно выше скоростей разложения  $\text{HNO}_3$  и солей аммония на основе стабильных кислот и аммиака, что позволяет сделать вывод о том, что прямое разложение ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  не оказывает заметного влияния на процесс разложения селитры;
- сильно ускоряют разложение присутствие азотной и минеральных кислот, а введение оснований ингибирует реакцию разложения.

Как было отмечено в [24], при диссоциации аммиачной селитры в процессе

ее нагревания на аммиак и азотную кислоту, эти компоненты в начальный период равновесно распределяются между газовой и конденсированной средой. Однако учитывая, что летучесть аммиака намного выше, чем азотной кислоты, он быстро переходит в газовую фазу над исследуемой системой, а конденсированная фаза в результате постепенно обогащается азотной кислотой. Этот эффект тем интенсивнее, чем больше свободный газовый объем. В свою очередь, накапливающаяся азотная кислота активно окисляет образующиеся в процессе разложения ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ . В условиях замкнутой системы реакция идет с самоускорением, величина которого тем больше, чем меньше газовый объем и выше давление. Различия в скорости выделения тепла при этом между двумя предельными случаями (полностью открытого и замкнутого объемов) могут достигать 25–30 раз. Дополнительный вклад в окисление аммонийной компоненты, как отмечается в [31], будет давать также оксид азота  $\text{N}_2\text{O}_5$ , образующийся при высокотемпературном разложении азотной кислоты:



Кроме того, как уже отмечалось выше, в этой системе равновероятно окисление иона  $\text{NH}_4^+$  молекулами  $\text{N}_2\text{O}_5$ , образующимися из  $\text{HNO}_3$  по реакции (10). В совокупности с передачей протона с  $\text{H}_3\text{O}^+$  на  $\text{NO}_3^-$  предложенный механизм приводит к выводу, что с высокой долей вероятности основной реакцией разложения аммиачной селитры является выражение (2). Добавим, что по кинетическим данным, приведенным в [37, 38], в области температур 100–150 °С отмечается уменьшение термической стабильности аммиачной селитры также под действием серной и фосфорной кислот по механизму аналогичному с участием образующейся азотной кислоты.

Аналогично азотной кислоте и диоксиду азота (V) на процесс термического разложения селитры оказывают влияние также пары воды [26, 33–36]. Увлажнение соединения до 1 % заметно снижает его термическую стабильность. При влажности 1.7 % температура плавления уменьшается до 160 °С, при 2.5 % – до 140 °С [16], понижая тем самым температуру разложения и увеличивая пожароопасность процесса. Следует сказать, что это влияние резко снижается с увеличением содержания воды в аммиачной селитре выше 3 %. При такой степени увлажнения техническая селитра не взрывается даже в результате воздействия относительно мощного детонатора [20].

На основании анализа протекающих при разложении аммиачной селитры реакций и определенных для них кинетических параметров, приведенных в [31], был сделан вывод о лимитирующей стадии ее термического разложения. В основе атомно-молекулярного механизма этого процесса лежит образование быстро распадающегося промежуточного соединения в виде протонированного нитрамида  $\text{NH}_3\text{NO}_2^+$ . Реакция его образования с участием азотной кислоты может быть записана следующим образом [31]:

Так, содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в селитре в количестве 0.5 % уменьшает индукционный период процесса ее разложения вдвое.

Необходимо отметить, что перечень веществ, повышающих скорость или способствующих разложению аммиачной селитры достаточно обширен, и до сих пор нет надежных данных по механизму их действия и единообразного подхода к влиянию многих из них. Ориентируясь на многочисленные литературные источники [9, 39–50], такими веществами наряду с минеральными кислотами и водой, могут быть сырье, случайные примеси и добавки, мешкотара, газообразные, жидкие или твердые

побочные продукты. Среди них дерево, солома, торф, лен, бумага, склонные к самовозгоранию вследствие экзотермической реакции нитрования. При температуре около 100 °С за счет теплоты этой реакции многие органические вещества разогреваются до температуры самовоспламенения, стимулируя тем самым автокаталитическое разложение селитры [47]. Примеси древесного угля, опилки не просто понижают температуру разложения аммиачной селитры, но и способны послужить причиной взрыва всей ее массы [48]. Так, бумажные мешки или деревянные бочки, в которых ранее находилась аммиачная селитра, могут загораться даже при воздействии солнечных лучей [20].

Как отмечал Кук в [12], анализируя причины взрыва аммиачной селитры в Техас-Сити, затаривание селитры перед погрузкой на корабль происходило при температуре 90±20 °С в увлажненные бумажные мешки, которые быстро пропитывались горючим компонентом и обугливались. Смесь аммиачной селитры с бумагой и картоном способна к саморазогреву. За сравнительно короткое время уже при 130–140 °С она по температурной устойчивости начинает уступать даже нитроэфирам. Как потом оказалось, такое поведение селитры послужило причиной ряда взрывов при ее железнодорожных перевозках, предшествующих катастрофе в Техас-Сити [12].

К числу органических веществ, понижающих термическую стойкость аммиачной селитры, отнесены углеводы, крахмал, сахараиды, глюкоза и т. п. [21]. Даже парафин и подобные ему вещества, являющиеся для большинства взрывчатых веществ флегматизаторами, по отношению к аммиачной селитре уже в небольших количествах являются сенсбилизаторами, повышая ее восприимчивость к детонации и увеличивая энергию взрыва. Так, при содержании парафина около 5 % энергия взрыва такой смеси более чем в 2 раза превышает взрыв чистой аммиачной селитры [47].

Активируют процесс разложения селитры также непредельные углеводороды, склонные к спонтанной экзотермической полимеризации, пероксидные соединения, накапливающиеся в технологической аппаратуре в значительных количествах, нитросоединения, являющиеся побочными продуктами процессов полимеризации и окисления [49]. Так, при увеличении содержания в селитре масла до 1.8 % горение селитры переходит во взрыв. Аналогичное явление наблюдается в присутствии 0.005–0.3% хлорид-ионов [50]. В работах [9, 46, 51–54], подробно исследовавших это влияние, показано, что скорость разложения в присутствии хлорид-ионов растет пропорционально содержанию в системе азотной кислоты. Как показано в [31], присутствие в селитре ионов хлора изменяет реакционный путь образования основного промежуточного продукта процесса термического разложения нитрамада  $\text{NH}_3\text{NO}_2^+$  и в результате снижает энергию активации процесса разложения. Нагревание аммиачной селитры с добавками хлоридов аммония, калия, натрия до 150–200 °С сопровождается значительным выделением тепла и образованием большого количества газообразных продуктов, в частности азота, оксидов азота (I, II, IV), водяного пара, хлора и хлористого водорода. Присутствие хлорорганических веществ также активно инициирует самопроизвольные взрывы аммиачной селитры [54]. Наиболее эффективным катализатором горения аммиачной селитры, а, значит, наиболее опасной примесью оказался, в частности, хлорид бария [22].

Значительно повышают пожаро- и взрывоопасность аммиачной селитры примеси порошкообразных металлов, которые могут служить сильнейшими катализаторами ее экзотермического разложения [23]. Как отмечено в [9], особенно сильно увеличивает энергию взрыва аммиачной селитры присутствие алюминиевой пудры. Ускоряют процесс разложения также примеси переходных металлов и ионы металлов переменной валентности, причем их



эффективность зависит от растворимости в расплаве селитры [23, 50]. Так, по данным [2, 55], в исследованиях селитры при атмосферном давлении было установлено, что наиболее эффективными катализаторами горения являются соли шестивалентного хрома. Добавление к селитре 2–5 % хроматов или бихроматов ускоряет процесс разложения при 220 °С в сотни раз. Каталитическое действие добавок солей металлов зависит от давления. В области низких давлений наиболее эффективными катализаторами являются бихромат и хромат калия. При давлении 100–500 атмосфер наиболее эффективны оксид хрома, хлориды натрия и бария. При более высоких давлениях каталитическое действие оксида хрома снижается, и на первый план выходят хлориды натрия, бария и меди. [55]. В работах [2, 55, 56] отмечено, что процесс разложения аммиачной селитры ускоряют также соединения, содержащие металлы, склонные к образованию комплексных соединений с нитрат-ионами (кобальт, хром, серебро, таллий). Как показано в [9], по снижению катализирующего действия на процесс разложения аммиачной селитры неорганические соли можно расположить в следующем порядке: бихромат аммония, бихромат и хромат калия, хлориды натрия и бария, нитрат калия. Нитраты калия и натрия, сульфат натрия, оксид алюминия, диоксид кремния практически не оказывают особого влияния.

В работах [57–59] было исследовано каталитическое действие некоторых органических соединений. По мере уменьшения активности аммиачной селитры в присутствии изученных органических добавок их можно расположить в следующей последовательности: салицилат натрия, натриевая соль карбоксилметилцеллюлозы, фуксин. В [58, 59] исследована кинетика и предложен механизм термического разложения смесей аммиачной селитры с бис[2,2,2-тринитроэтил] сукцинатом, тетрабис[2,2,2-тринитроэтил] ортокарбонатом, рядом нитросоединений, показавшими свою высокую активность.

Подытоживая известные литературные данные по расследованию причин аварий и результатов специальных испытаний, можно сделать фундаментальный вывод: основной причиной взрывного термического разложения аммиачной селитры является ее саморазогрев в результате протекающих автокаталитических реакций со значительным экзотермическим эффектом в условиях недостаточного отвода выделяющейся теплоты и продуктов горения, повышающих давление в системе. Саморазогрев интенсифицируется наличием больших масс селитры из-за низкой теплопроводности среды. Активизирует этот процесс, стимулируя возгорание селитры, определенный уровень ее закисленности и увлажненности, а также присутствие большого числа веществ неорганической и органической природы, являющихся основными и побочными продуктами синтеза, случайными примесями и горючими материалами для затаривания.

Исходя из физико-химических свойств и процессов, лежащих в основе взрывного термического разложения аммиачной селитры, рассмотрим основные пути и приемы, снижающие вероятность этого процесса либо полностью его предотвращающие. Как уже говорилось, знать их чрезвычайно важно с точки зрения производства, хранения, транспортировки и использования этого соединения. Учитывая литературные данные и результаты проведенных исследований [1, 2, 9, 12, 18, 15, 23, 24, 39, 50, 56 60–70], можно выделить следующие способы:

– добавка веществ-стабилизаторов, разлагающихся с выделением аммиака, повышение содержания которого в объеме сдвигает равновесие основной реакции разложения аммиачной селитры (1) в сторону исходного продукта;

– добавка веществ-стабилизаторов основной природы, нейтрализующих образующиеся при разложении селитры азотную кислоту и оксиды азота, поведение которых способствует протеканию окислительных автокаталитических реакций;

- добавка веществ-стабилизаторов, вступающих в реакцию с продуктами разложения азотной кислоты;

- уменьшение до 24–26 % и ниже содержания в основном продукте азота за счет разбавления его балластными веществами, минералами и неорганическими солями;

- глубокое обезвоживание либо, наоборот, повышение влагосодержания в селитре выше 3 %;

- капсулирование и гидрофобизация гранул аммиачной селитры путем специальной обработки;

- исключение затаривания селитры с использованием пожароопасных материалов и длительных контактов с такими веществами при хранении и транспортировке.

Как видно из вышеприведенного перечня, наиболее распространенным приемом, снижающим взрывоопасность аммиачной селитры при термическом разложении, является введение различных веществ-стабилизаторов. Роль и механизм их действия весьма различен, но в своем большинстве основан либо на связывании или нейтрализации образующихся при разложении селитры азотной кислоты и диоксида азота; либо образовании в процессе нагрева побочных продуктов, аммиака или других газов, сдвигающих равновесие в реакционной системе или изменяющих кинетику протекания основных реакций разложения. Выделяющийся аммиак эффективно нейтрализует азотную кислоту и восстанавливает оксиды азота до элементарного состояния, а  $\text{CO}_2$  ингибирует процесс горения. В некоторых случаях вводимые добавки обеспечивают достаточно глубокое обезвоживание селитры. В технологии производства азотных удобрений для снижения взрывоопасности селитры во многих случаях проводят разбавление аммиачной селитры солями карбонатов, сульфатов металлов или балластными веществами [15, 18, 64–67]. В качестве веществ-

стабилизаторов, снижающих уровень потенциальной опасности аммиачной селитры, преимущественно используют:

- карбонат-содержащие соединения природного и техногенного происхождения (мел, карбонаты кальция и магния, доломит);

- оксиды и гидроксиды металлов (оксид цинка, гидроксид алюминия, известняковая пыль и др.);

- калийсодержащие вещества (хлорид и сульфат калия);

- аммоний-содержащие вещества: сульфат аммония, орто- и полифосфаты аммония;

- некоторые вещества органической природы (карбамид, уротропин и др.);

- прочие вещества, не несущие полезной нагрузки, а определяющие только механическое разбавление селитры (гипс, фосфогипс, кремний-содержащие бентонит, морденит, фосфорит и пр.).

Эффективным средством обезвоживания аммиачной селитры является добавка нитрата магния, который способен присоединять до шести молекул воды, образуя гексагидрат нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [67], т. е. одна массовая часть безводного нитрата магния может присоединить около 0.7 частей воды и, находясь в гранулах селитры, связывает оставшуюся в плаве свободную влагу. В итоге получается практически безводная аммиачная селитра, обладающая хорошими физико-химическими свойствами.

Эффективно тормозит процесс разложения аммиачной селитры добавление 3 % оксида цинка или гидроксида алюминия, учитывая, что аналогичный эффект дают карбонат кальция или хлорид калия при содержании не менее 15 % [39]. Как сказано в этой работе, присутствие всего 1 % карбамида полностью останавливает разложение аммиачной селитры при температуре 130 °С. Об эффективности добавки карбамида сообщается в публикациях [18, 60]. Так, в [18] отмечается, что всего 0.05-0.1 % карбамида заметно стабили-

лизирует нейтральную аммиачную селитру. В [60] показано, что карбамид, являясь одной из наиболее эффективных добавок, повышает термохимическую стабильность аммиачной селитры практически до температуры плавления (165 °С). Это объясняется тем, что он разлагается с выделением аммиака, за счет чего происходит нейтрализация образующейся азотной кислоты. Проведенные исследования подтвердили перспективность добавки карбамида, которая повышает устойчивость аммиачной селитры и по отношению к сульфидным рудам [60]. Установлено, что для повышения требуемой устойчивости аммиачной селитры оптимальной является концентрация карбамида в зависимости от условий около 2–4 %. Согласно [15, 18] известково-аммиачная селитра при содержании в ней азота меньше 22 % считается полностью безопасной, продукт же, содержащий 26 % азота, сохраняет свою взрывоопасность.

В качестве основного пути снижения выделения тепла при разложении нитрата аммония следует рекомендовать введение доступных добавок, способных связывать  $\text{HNO}_3$ , в первую очередь, это карбонаты и фосфаты. Так, введение в аммиачную селитру карбоната кальция приводит к тому, что при разложении этой смеси в течение достаточно длительного времени наблюдается поглощение тепла, связанное с протеканием в расплаве медленной обменной реакции солей с образованием карбоната аммония [56], который при нагревании разлагается на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Исследования показали, что скорость этого эндотермического процесса в условиях эксперимента выше, чем скорость выделения тепла при разложении аммиачной селитры, что в итоге приводит к суммарному поглощению тепла в системе на этом реакционном этапе. В результате в технологическом интервале температур 170–190 °С и даже при более высоком нагреве существенный разогрев аммиачной селитры и тем более ее тепловое самовоспламенение становится невозможным. Отметим также, что

разложение введенных карбонатов сопровождается выделением инертного  $\text{CO}_2$ , разбавляющего активную газовую фазу. Добавки карбоната кальция менее эффективны, но при производстве удобрений на основе аммиачной селитры, эта соль благодаря другим своим полезным свойствам используется шире, при снижении содержания аммиачной селитры в конечном продукте до безопасного уровня 60–75 % [65]. В проведенных модельных экспериментах и промышленном производстве, как отмечают авторы публикации [61], введение в селитру до 1 % фосфата аммония заметно снижает скорость тепловыделения при ее термическом разложении и замедляет развитие процесса автокатализа за счет уменьшения количества азотной кислоты. Эффективна также в этом плане добавка 1 %  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$ .

Для снижения взрывоопасных свойств аммиачной селитры перспективно введение в ее расплав сульфата аммония. Как показано в [24], это приводит к замедлению скорости термического разложения селитры в начале процесса и не допускает ее увеличения в дальнейшем. Наблюдаемый эффект связан опять же со снижением концентрации молекулярной азотной кислоты за счет ее ионизации. Во-вторых, как отмечают авторы этой публикации, при медленном термическом разложении сульфата аммония образуются последовательно  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , гидросульфат, а затем пиросульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , способствующие связыванию азотной кислоты. В итоге безопасные условия, исключающие тепловое воспламенение аммиачной селитры, будут расширены, учитывая более низкое тепловыделение в системе даже в области относительно высоких температур.

Для сохранения безопасного влагосодержания аммиачной селитры, помня о ее высокой гигроскопичности, иногда используют гидрофобизацию поверхности ее гранул путем создания защитной пленки. Для этой цели рекомендуется использовать

сульфато-фосфорные аммонийные растворы и последующую аммонизацию гранул [69]. В работе [70] формирование влагозащитного слоя на поверхности гранул аммиачной селитры предложено, в частности, создавать под действием тлеющей плазмы атмосферного давления.

### Заключение

Исходя из анализа причин катастрофических взрывов аммиачной селитры и необходимости обеспечения гарантированной безопасности при обращении с этим соединением, в статье с использованием многочисленных литературных данных рассмотрены причины и механизм ее взрывного термического разложения. Показано, что в его основе лежит процесс саморазогрева аммиачной селитры в результате протекающих автокаталитических реакций со значительным суммарным экзотермическим эффектом при недостаточном отводе выделяющейся теплоты и продуктов горения. Саморазогрев интенсифицируется наличием больших масс селитры из-за низкой теплопроводности среды. Активизирует этот процесс определенный уровень закисленности и увлажненности

селитры, а также присутствие большого круга веществ неорганической и органической природы, являющихся, основными и побочными продуктами синтеза, случайными примесями и горючими материалами для затаривания. Наиболее распространенными приемами, снижающим взрывоопасность аммиачной селитры при термическом разложении, является введение веществ-стабилизаторов. Роль и механизм их действия различен, но в своем большинстве основан либо на связывании или нейтрализации образующихся при разложении селитры азотной кислоты и диоксида азота; либо образовании в процессе нагрева побочных продуктов, аммиака или других газов, сдвигающих равновесие в реакционной системе или изменяющих кинетику протекания основных реакций разложения. В некоторых случаях вводимые добавки обеспечивают достаточно глубокое обезвоживание селитры. В технологии производства азотных удобрений для снижения взрывоопасности селитры во многих случаях проводят ее разбавление до безопасных концентраций солями карбонатов, сульфатов металлов или балластными веществами.

### Литература

1. Chernyshev A. K., Levin B. V., Tugolukov A. V. and others. Ammonium nitrate: properties, production, application. M., 2009. 544 p.
2. Technology of ammonium nitrate. Ed. V. M. Olevsky. M., 1978. 311 p.
3. Handbook on the fusibility of systems of anhydrous inorganic salts. In 2 vol. V. 2. Systems are triple, triple reciprocal and more complex. M.-L., 1961. 585 p.
4. Theoret A., Sandorfy C. Infrared spectra and crystalline phase transitions of ammonium nitrate // *Canad. J. of Chem.* 1964. V. 42. P. 57–62.
5. Ingman J. S., Gordon J. K., Kelly Sidney F. A. Optical and thermal studies of transitions between phases II, III and IV of ammonium nitrate // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Part 1.* 1982. № 78. P. 1817–1826.
6. Khamsky E. V. Crystallization in the chemical industry. M., 1979. 344 p.
7. Boorish E. V. Crystalline substances and products. Methods for assessing the improvement of properties. M., 1986. 224 p.
8. Pozin M. E. Technology of mineral salts: 2 hours. Part 2. M., 1974. 768 p.
9. Glazkov A. P. Combustion Catalysis of Explosives. M., 1976. 264 p.
10. Mikhailov Yu. M., Kolganov E. V., Sosnin V. A. Safety of ammonium nitrate and its use in industrial explosives. Dzerzhinsk, 2008. 304 p.
11. Abinder G. A. Flammability and explosion hazard of ammonium nitrate // *Rus. J. Appl. Chem.* 1936. V. 13. No. 22. P. 1351.
12. Cook M. A. The science of industrial explosives. M., 1980. 453 s.
13. Marshall V. C. Major chemical hazards. New York- Chichester- Brisbane-Toronto. 1989. 671 p.
14. Morozova O. A., Baler M. A., Baryshev E. M. Analysis of the situation and possible causes of the emergency on August 12, 2015 in Tianjin, China // *Civil security technologies.* 2016. V. 47. No 1. P. 56–60.
15. Lavrov V. V., Shvedov K. K. On the explosion hazard of ammonium nitrate and fertilizers based on it // *Scientific and technical news: ZAO INFOCHIM. Spec. iss.* 2004. No 4. P. 44–49.







69. Shirokov S. G., Vilesov G. I., Dobrovolskiy E. I. et al. Investigation of the process of applying additives in the form of ammonium sulfates and phosphates on granules of ammonium nitrate in a fluidized bed // Chemical Industry. 1972. No 11. P. 37–40.

70. Tanaka K. Moisture prevention layer formation on ammonium nitrate surface by atmospheric pressure glow plasma // Japan Aerospace Exploration Agency. 2012. V. 11–005. P. 33–38.