

УДК 614.833

В. М. Нуянзін, к.т.н., доцент, нач. каф. (ORCID 0000-0003-4785-0814)
Д. Г. Трегубов, д.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0003-1821-822X)
А. О. Майборода, к.пед.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0001-6108-9772)
Л. М. Трефілова, д.т.н., професор, доц. каф. (ORCID 0000-0001-9061-4206)
В. С. Мазуров, курсант (ORCID 0009-0009-0415-7834)
Національний університет цивільного захисту України, Черкаси, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОНІЙНОЇ СЕЛІТРИ

Систематизовано уявлення стосовно механізмів виникнення вибухових властивостей амонійної селітри агропризначення. Показано, що сучасні уявлення лише частково описують випадковість таких подій без обґрунтування чітких механізмів розвитку. Систематизовано напрямки зміни властивостей селітри за різних добавок та умов зберігання, а також шляхи підвищення стійкості її будови під час зберігання. Порівняно механізми запобігання виникненню вибухової здатності для типових агросумішей селітри з сульфатом амонію або карбонатом кальцію. Наведено схеми хімічних перетворень амонійної селітри під час розкладання за умов температурного впливу або інших шляхів ініціювання. Показано, що питомий тротиловий еквівалент вибуху амонійної селітри коливається у межах 0,45–1,35 залежно від набору супутніх факторів. Оцінено можливі наслідки вибуху для селітри агропризначення масою 3000 т на підставі усередненого тротилового еквіваленту вибуху. Оцінено можливі наслідки вибуху агросумішей селітри порушеного складу масою 10000 т за коефіцієнтом участі у вибуху. Проведено моделювання варіантів надмолекулярної будови амонійної селітри для стабільного стану та для моменту ініціювання вибухових перетворень з визначенням показника схильності до детонації K_D на основі показника «легкості плавлення». Встановлено, що схема «лінійний кластер на основі нітробазису» дає високий показник схильності до детонації $K_D > 1$, що не відповідає дійсності; для тетрагональних ґраток отримано $K_D < 1$, що показує відсутність вибухових властивостей; за умов руйнування кристалічної будови для димерів зі схемою кластеризації нітрогрупами «на зустріч» отримано $K_D > 1$, що визначає значні вибухові властивості. Можливість утворення різних надмолекулярних структур визначає можливість формування різних вибухових властивостей.

Ключові слова: амонійна селітра, вибухонебезпечність, надмолекулярна будова, кластер, схильність до детонації, радіус ураження

1. Вступ

Амонійна селітра є одним з найпоширеніших азотних добрив та, водночас, сировиною або компонентом багатьох вибухових речовин (ВР). У той же час, створити умови для її вибуху досить складно, хоча періодично трапляються вибухи, що ініціюються самостійно. Визначення причин та механізмів розвитку таких процесів є важливою та, як свідчить навіть сучасна історія використання цієї речовини, актуальною задачею.

Науковці та практики відзначають такі супутні фактори схильності амонійної селітри до вибухових перетворень: вплив вибуху потужного заряду, дисперсність, злежування, деградація надмолекулярної структури, розвиток пожежі; відзначають також неповноту вибухового перетворення її повної маси [1]. Але фізико-хімічних механізмів, які визначають причинно-наслідковий ланцюг такого взаємозв'язку на даний момент не розроблено. У той же час, існують методи моделювання з прогнозуванням очікуваних надмолекулярних структур для моменту ініціювання горіння або вибуху як «кооперативне» та миттєве їх переналаштування [2]. Такий підхід можна застосувати й до аналізу амонійної селітри.

Таким чином, сучасна наукова база з цього питання не має підґрунтя для оцінки ймовірності вибуху у разі пожежі або потрапляння боєприпасу у місце

зберігання селітри та її агросумішей. Відповідно, на даний момент невирішеним питанням у напрямку безпечного використання і зберігання селітри є прогнозування структурних перетворень під впливом умов її зберігання та поточних впливів, які ведуть до ініціювання вибуху з високою ймовірністю.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

За умов поводження з амонійною селітрою, її зберігання та перероблення, відомі численні випадки з тяжкими наслідками внаслідок пожеж і вибухів [1, 3, 4]. Більш за 100 років від першої такої аварії, відбулося понад 30 таких інцидентів. Деякі з них починалися саме з вибуху, в інших – спочатку була пожежа, а потім вибух (іноді після автомобільних аварій, як у 2007 р., Монклова, Мексика). Іноді самопідтримувану пожежу розкладання (SSD) вдало гасили за спеціального режиму подавання води, наприклад, пожежа на кораблі, м. Естака де Барес, Іспанія, 2007 р. Існують дані про схильність до самозаймання амонійної селітри при контакті із суперфосфатом, піритом і деякими іншими речовинами [1, 5]. З огляду на небезпечність – не допускається дроблення даного продукту будь-якими інструментами, що можуть дати іскру, та будь-якими зарядами ВР [6, 7].

Першою відомою техногенною НС на виробництві амонійної селітри є аварія у Британії у 1916 р. Спочатку сталося самозаймання купи порожніх мішків з під селітри, що спричинило вибух 200 т тринітротолуолу, який ініціював детонацію 700 т амонійної селітри. Загинуло 115 осіб – усі пожежні.

У 1921 р. в Оппау, Германія, на заводі з виробництва добрив подрібнювали злежану суміш сульфату та нітрату амонію складу 50/50 % малими вибухами. Попередні дослідження визнали цей склад та технологію вибухобезпечними. Цю технологію експлуатували 2 роки без інцидентів. Але з 1921 року суміш стали готувати розпиленням розчинів з меншою вологістю (2 замість 4 %) та зі збільшеною рихлістю. За пізнішими дослідженнями такі зміни збільшили ймовірність вибуху. Але, як виявилось, під час розпилювання селітра утворювала більші кристали, ніж сульфат, які швидше осаджувались та утворили шар суміші з вмістом селітри більше за 55 %, що збільшило ймовірність вибуху. Технологічний вибух, який мав на меті подрібнення матеріалу, виявився сильнішим, ніж планувалося, і його виявилось достатньо для детонації 1 % добрива у силосі висотою 20 м з масою продукту 4500 т. Перший вибух подрібнив та розігрів усю суміш, що через 4 с ініціювало вибух ще 10 % добрива потужністю до 2 кт тротилового еквіваленту. В результаті утворилася вирва довжиною 125 м та глибиною 19 м, було зруйновано 80 % будівель в Оппау, легкі руйнування мали місце на відстані до 30 км, загинула 561 особа [1, 3, 4]. Менш масштабний схожий інцидент мав місце на 2 місяці раніше у Кривальді, Германія (зараз Кнурув, Польща), але висновків та зміни технології не було зроблено.

У 1924 р. в Едісоні, США, на заводі з переробки нітрату амонію боєприпасів на добриво вибухнуло 10 тис. м³ цієї речовини, повні руйнування спостерігалися в радіусі 1,5 км, загинуло 20 осіб.

У 1947 р. у порту Техас-сіті на кораблі зайнялися паперові мішки з 2000 т технічної амонійної селітри, гасіння пожежі водяною парою було невдалим – вибух через годину після початку пожежі мав тротиловий еквівалент 2,7 кт та зруйнував 1000 будівель, викликав пожежі резервуарів з нафтопродуктами та хімічними речовинами, виникла пожежа на другому кораблі з селітрою, яку теж не вдалося загасити, і через 15 годин відбувся наступний вибух, загалом загинуло

567 осіб; Причина пожежі за офіційною версією – необережне поводження з вогнем (недопалок цигарки), але є свідчення, що мішки під час завантаження на корабель були значно нагрітими. Тобто причиною пожежі могло бути й самозаймання під час контакту селітри з паперовою тарою.

У 2015 р. відбулася серія вибухів у порту Тяньцзиня, Китай, де зберігалось багато активних хімічних речовин, у тому числі нітроцелюлоза та амонійна селітра, відбулось самозаймання контейнеру з нітроцелюлозою, гасіння водою невідомих речовин лише посилило пожежу, не дуже потужний вибух, який викликав сильний вибух 800 т амонійної селітри та значні руйнування; загинуло 173 особи, зруйновано 300 будівель, у повітря викинуто 700 т ціаніду.

У 2020 р. у порту Бейрута, Ліван, сталася пожежа затриманого протягом 6 років вантажу 2750 т аграрної амонійної селітри (у 10 разів перевищено строк безпечного зберігання, що викликало деградацію структури речовини), яка призвела до потужного вибуху з тротилівим еквівалентом близько 1 кт. Слабкі руйнування спостерігалися на відстані до 10 км. Загинуло більше 200 осіб.

Відоме використання даного добрива для виготовлення саморобних вибухівок. Так, у 2011 р. в Осло, Норвегія, було скоєно теракт вибухівкою на основі амонійної селітри та дизельного пального, що спричинило загибель 8 осіб. Цю суміш на основі 2 т селітри було використано під час теракту у 1995 р. в Оклахома-Сіті, США, загинуло 168 осіб. У деяких країнах для запобігання створення саморобних вибухівок на основі даної речовини – обмежують її продаж або додають у суміш мелений карбонат кальцію (що є аналогом вапняково-амонійної селітри) або сульфат заліза [8]. Ці добавки додатково знижують детонаційні властивості амонійної селітри, які є невисокими. Крім того, селітра з вмістом вологи більше 3 % не вибухає, тому найбільш надійним способом гасіння її пожежі є zalивання великою кількістю води. При цьому слід зауважити, що селітра має значний позитивний окисген-баланс, відповідно ізолювання піною впливає на її гасіння лише за механізмом змочування [3].

Стосовно походження вибухових властивостей амонійної селітри потрібно відзначити наступне: самостійно у чистому вигляді вона не вибухає, вибухонебезпека збільшується при нагріванні внаслідок зміни кристалічної будови з утворенням більш дрібних кристалів з більшою схильністю до злежування, селітру вибухового призначення виготовляють поруватою, що збільшує реакційну поверхню у 6 разів, повністю зневоложена селітра не переходить з IV у III кристалічну модифікацію, тому має меншу пожежовибухонебезпечність [6]; зменшують вибухонебезпечність селітри різними добавками, грануляцією. Але у даній роботі не пояснено більшу схильність до вибуху III модифікації.

Наразі існують теоретичні підходи, що описують формування вибухових властивостей амонійної селітри, але повною мірою цільного фізико-хімічного механізму цього процесу вони не надають. Деякі роботи [8, 9] рекомендують низку добавок для стабілізації селітри, але не повно пояснюють принцип їх дії. Низка робіт пропонує набір різних рівнянь розкладання селітри залежно від температури або інших чинників перетворень [10, 11], але при цьому не описано «нульовий» момент реакцій у вигляді надмолекулярних перегрупувань. Ініціатором внутрішнього окиснення називають продукт розкладання селітри NO_2 [6], але при цьому не пояснюють – чому цей процес не завжди призводить до вибуху, яку роль, при цьому, відіграє перехід між модифікаціями з точки зору хімізму процесу. Тобто, випадковий характер вибухових інцидентів з амонійною селітрою має

лише тенденційне пояснення та обґрунтування без опису чітких механізмів. Уточнення причин та механізмів посилення вибухових властивостей селітри під час зберігання та використання дозволить свідомо або підтримувати її вибухобезпечний стан, або керувати цими властивостями.

Момент ініціювання вибухових процесів у речовині можна пояснити шляхом моделювання та аналізу надмолекулярної будови [2]. У такому разі, частиною наукової проблеми, яка потребує вирішення, в області технологій амонійної селітри є створення такої моделі надмолекулярної будови, яка б пояснювала випадки раптової нестійкості даної речовини та дозволяла прогнозувати її вибухові властивості.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є аналіз механізмів виникнення вибухових властивостей амонійної селітри та опис надмолекулярних структур, які забезпечують такі зміни.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення наступних завдань:

- розробити принципи оцінки наслідків вибуху амонійної селітри та її сумішей на підставі аналізу відповідних інцидентів;
- провести моделювання можливих надмолекулярних структур, які визначають вибуховий стан амонійної селітри.

4. Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження є вибухові властивості амонійної селітри.

Предметом дослідження є зміна надмолекулярних структур амонійної селітри внаслідок різних видів впливу, які викликають ініціювання вибуху.

Гіпотезою дослідження є можливість свідомого керування вибуховими властивостями амонійної селітри або підвищувати рівень безпеки її зберігання та використання на підставі розробки моделей надмолекулярних структур.

Методом дослідження є визначення розмірів, будови та координаційного числа кластерів на підставі врахування параметрів фізико-хімічних властивостей амонійної селітри та відомих даних щодо розвитку її вибухів.

Дослідженню підлягає амонійна селітра агропризначення з врахуванням відомих даних щодо її кристалічної будови, дисперсності, температури плавлення, поведінки у сумішах. Чистий нітрат амонію – це біла кристалічна гігроскопічна речовина, починаючи з вологості повітря 60 %, та злежується аж до монолітного стану. Фізико-хімічні властивості [8, 10, 12]: молярна маса – 80 г/моль; елементний склад – N – 35, O – 60, H – 5 мас. %; густина за 25 °C – 1725 кг/м³; теплоємність – 1766,8 Дж/(кг·K); температура плавлення – 169,6 °C; кипіння – 235 °C; початку розкладання – 210 °C; теплота плавлення – 67,8 кДж/кг; утворення – «-4428» кДж/кг; ентальпія утворення – «-365,1» кДж/моль (-4567 кДж/кг); вміст води у технічному продукті – 0,2–0,3 мас. %; пористість технічної селітри марок А та Б – 6–9 %, марки П – 18 %. Добре розчиняється у воді зі значним ендотермічним ефектом, кг/л: 0 °C – 1,19, 25 °C – 2,12, 50 °C – 3,46. За температур твердого стану має 5 кристалічних модифікацій ґраток [6]: V (α, тетрагональні) – до «-16,9» °C, IV (β, ромбічні) – до 32,3 °C, III (γ, ромбічні) – до 84,2 °C, II (δ, тетрагональні) – до 125 °C, I (ε, кубічні) – вище за 125,2 °C. Перехід кристалічної будови між модифікаціями супроводжується тепловими ефектами, зміною густини та об'єму.

Найбільшу густину та найменшу схильність до злежування має IV модифікація за 25 °C, найменшу – I (1594 кг/м³).

Параметри амонійної селітри, як ВР [3, 12]: теоретична енергія вибуху – 1480 кДж/кг, фактична – 960 кДж/кг (зменшення – внаслідок ендотермічних реакцій), що менше ніж в поширених ВР, наприклад, 5450 кДж/кг для гексогену; об'єм газоподібних продуктів вибуху становить 976 л/кг (що порівняно близько до інших ВР), температура вибуху – близько 1230 °C; швидкість детонації – 1500–3500 м/с (у більшості ВР – 5000–8000 м/с), окисген-баланс – +19,99, чутливість до удару – немає до 50 Н·м, до тертя – немає до 353 Н. Чистий нітрат амонію детонує важко, лише від детонатора d=80–100 мм (стандартний детонатор – близько 7 мм); швидкість детонації у металевій трубі з d=40 мм становить близько 2 км/с, у пилоподібному стані – 3,4 км/с [5]. Гранульована селітра у мішку не детонує від заряду тринітротолуолу масою 500 г, схильність до детонації зростає за добавок органічних речовин, тому обмежують вміст у селітрі атомів карбону [7].

Розглядається ініціювання вибуху як виникнення нових надмолекулярних структур, які є нестійкими. Таким чином, дана робота використовує методи врахування та моделювання надмолекулярної будови речовини під час прогнозування вибухових станів амонійної селітри.

5. Розробка принципів оцінки наслідків вибуху амонійної селітри та її сумішей

Якщо аналізувати параметри нітрату амонію як вибухопожежонебезпечної речовини, то він має окисні властивості за рахунок наявності оксигенвмісних нітрат-іонів та може підтримувати як горіння інших речовин, так й горіти за рахунок власного кисню [13]. Тому для пожежогасіння селітри є не ефективною ізоляція вогнегасними пінами або порошками спеціального призначення, флегматизація повітряного середовища негорючими газами. Оскільки селітра з вмістом вологи більше 3 % не вибухає, надійним способом гасіння її пожежі та попередження вибуху є zalивання великою кількістю води, а піноутворювач можна додавати у воду у якості змочувача для прискорення просочення та охолодження пористих гранул.

Вибухові властивості амонійної селітри виникають за умов сумішей з органічними речовинами або алюмінієвою пудрою (починаючи з вмісту 0,2 мас. %), присутності мінеральних кислот, сірки ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), суперфосфату, за умов злежування, швидкого нагрівання до температур >400 °C, тривалого зберігання у злежаному стані з переходами між IV та III кристалічними модифікаціями (32,3 °C), наявність вологи інтенсифікує піроліз, але за вологості більше 3 % селітра вже не вибухає. Повністю зволожена селітра не переходить з модифікації IV у III (більш небезпечна). За умов розкладання молекули в замкненому просторі виділяється NO₂, який каталізує наступне вибухове розкладання; підвищення тиску у такій системі допомагає цьому процесу. Наявність у селітрі хлор-іонів підвищує вибухонебезпечність; для вмісту 0,3 мас.% вибух ініціює нагрів до 230 °C [5]. Транспортування гарячих розчинів амонійної селітри заборонено за її вмісту > 93 % та вмісту <7 % води, наявності більше 0,2 % горючих добавок, вмісту хлорид-іонів більше за 0,02 %.

Під час зберігання відмічають високу ймовірність потрапляння у селітру сторонніх домішок, які можуть значно підвищити її вибухонебезпечність. Можливе самозаймання селітри при контакті із суперфосфатом та піритом у ґрунті [5, 13]. Цю властивість нітрату амонію використовують для створення потужних ви-

бухових сумішей для технологічних потреб [14]: динамони – з торфом, різним борошном або сажею, ігданіти – з дизельним паливом, амоніти – з тринітротолуолом та іншими добавками; амонали – з алюмінієвою пудрою тощо.

Ендотермічне розкладання нітрату амонію починається за нагрівання до 100 °С [5, 6, 10, 15]: 1) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$, але помітною ця реакція стає, починаючи зі 150 °С; 2) починаючи з 200 °С реакція стає екзотермічною: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; 3) починаючи з 250 °С – йде швидке розкладання: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$; 4) починаючи з 300 °С – більш повне розкладання з інтенсифікацією виділення тепла: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; 5) у режимі детонації: $8\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{NO}_2 + 4\text{NO} + 5\text{N}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$. Тому під час пожеж і вибухів селітри типовим небезпечним явищем є отруєння оксидами нітрогену [5], причому їх більша кількість утворюється під час пожежі а не під час детонації. Вважають, що базовою є реакція (1), продукти якої вступають у подальшу взаємодію. За температур до 270 °С конверсія нітрату амонію відбувається наступною системою рівнянь та становить 20 %, а нітратна кислота розкладається майже повністю: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Це ініціює ланцюговий автокаталітичний процес через стадію утворення діоксиду нітрогену, який витрачається й на паралельну реакцію: $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Тоді добавками, що запобігають самозайманню або вибуху селітри є такі, що реагують з нітратною кислотою або діоксидом нітрогену.

Швидкість детонації амонійної селітри значно змінюється від її маси (тому для відносно малих зарядів селітри моделювання не адекватно описує вибухи великих осередків зберігання), геометричних параметрів скупчення, розмірів окремих частинок (дисперсності), насипної щільності та вмісту вологи. На відміну від інших ВР більша вибухонебезпечність спостерігається за меншої насипної щільності – 800 кг/м³. Чутливість амонійної селітри до детонації зростає зі збільшенням дисперсності та пористості, що можна пояснити збільшенням реакційної поверхні для хімічної взаємодії та перегруповань міжмолекулярних зв'язків між частинками [1, 3, 4]. Тому для створення ВР більше підходять дрібні пористі гранули, ніж монолітні (чутливість до ініціювання вибуху зростає у 5 разів), тоді для сільського господарства виробляють селітру з розміром гранул 2,5–3 мм. З часом та внаслідок переходів між модифікаціями частинки можуть подрібнюватися, часто з проростанням голчастих кристалів (сприяє злежуванню), що збільшує вибухонебезпечність продукту (що ймовірно мало місце протягом тривалого зберігання перед інцидентом у Бейруті). При цьому селітра може набути борошноподібний стан. Найбільше цьому сприяє перехід кристалічної будови у III модифікацію, тобто за перегріву більше 32,3 °С. Без критичних наслідків селітра витримує до 5 циклів такого переходу. Гарантоване ініціювання вибуху амонійної селітри відбувається, якщо відстань її модельного осередку зберігання від ініціюючого заряду вибухової речовини становить менше за 2 м. Для зразків селітри розміром менше 0,5 м ініціювання вибуху майже не відбувається, навіть за великої маси (циліндричні зразки). У загальному випадку амонійна селітра не відноситься до ВР. Гарантійний термін зберігання селітри агропризначення за нормативних умов зберігання та температур до 32 °С становить 0,5 року.

Оскільки руйнівним процесам допомагає зволоження, тому у селітру додають добавки для зв'язування вологи – нітрати Са та Mg. При цьому міцність гранул підвищують у 20–100 разів фосфатно-сульфатні добавки, такі як суміш діамонійфосфату, сульфату амонію та борної кислоти [3]. Запобігають процесам

розкладання стабілізатори у суміші: (карбамід – 0,1 %), карбонати кальцію та магнію, нітрат магнію), що зв'язують продукти розкладання (нітратну кислоту, NO_2) або сприяють виділенню амоніаку; добавки проти злежування або гігроскопічності: нітрат магнію (1,2–1,8 %), сульфат амонію, бентоніти, а також глина, тальк, діатоміт, вермікуліт (як центри та прискорювачі кристалізації під час гранулювання, а також – для опудрювання гранул). Тим не менш, навіть опудрені гранули злежуються внаслідок ефекту проростання кристалів селітри.

Передбачаємо, що під час ініціювання вибуху відбувається зміна принципу кластеризації надмолекулярної будови: на з перегрупуванням кристалічної структури шляхом виникнення міжмолекулярної взаємодії у вигляді: $-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N}-$, що ви-

конує роль, аналогічну нестійкій пероксидній групі [16], та може бути пов'язано з виділенням NO_2 . Введення у розплав селітри нерозчинних в ньому дрібнодисперсних речовин формує дрібнокристалічну надмолекулярну будову не здатну до оперативного переналаштування, оскільки зменшується кількість міжмолекулярних зв'язків та утворюються гранули з більшою густиною та структурною міцністю [8]). Деякі добавки, такі, як сульфат амонію, зменшують гігроскопічність, підвищують міцність, запобігають переходам між модифікаціями. Сульфат амонію не вибухає, але при перегріві виділяє горючий амоніак, а також може викликати самозаймання за контакту з деякими органічними речовинами. Додавання 1 % доломіту (оксид магнію) зрушує точку модифікаційного переходу між формами IV та III з 32 до 55 °C.

На поверхні розділу фаз кристалічна будова має більшу вірогідність перейти у лінійну; наявність вологи може сприяти утворенню лінійних кластерів. Збільшення температур фазових переходів між кристалічними модифікаціями для деяких сумішей селітри свідчить про утворення більш масивних базисів кластерної будови.

Вибух в Оппау стався 21 вересня. Селітру у ґрунт вносять під час весняної вегетації, або після збору врожаю. Тобто, скоріш за все, добриво значну частину літа провело у силосі і селітра могла зазнавати переходів між модифікаціями. При цьому слід зазначити, що дана суміш з сульфатом амонію була створена не плавленням, на молекулярному рівні, а розпиленням розчинів, тобто – на рівні осадження кристалів індивідуального складу певного розміру. Відмітимо, що починаючи зі 100 °C сульфат амонію розкладається з виділенням амоніаку та інших газів з додаванням енергії для посилення вибуху, що могло мати місце у «гарячих точках» під час розвитку вибухових перетворень у нітраті амонію.

Суміш нітрату амонію та сульфату заліза не придатна для створення на її основі вибухових систем і має кращі параметри як добрива, особливо на кислих ґрунтах. Під час розкладання компонентів – SO_4^{2-} зв'язується з NH_4^+ , а Fe^{2+} – з NO_3^- , що запобігає вибуху. Поширеним вибухобезпечним варіантом цього добрива є застосування в агросекторі вапняково-амонійної селітри (ВАС). За умови внесення селітри без домішок у кислі ґрунти надалі підлужують ґрунт карбонатом кальцію (CaCO_3) у кількості 75 кг на 100 кг селітри. Тому є сенс у комплексному добриві, яке виготовляють шляхом додавання у водний розчин або розплав селітри дрібно молотих вапняку та доломіту (вапняк – гірська порода на основі CaCO_3 або застосовують синтетичний аналог), що знижує масовий вміст амонійного та нітратного нітрогену з 34,4 % до 20–28 % [8, 9]. У результаті суміш містить до 22 мас.% CaO , до 1,5 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, до 6 % MgO , до 40 % CaCO_3 , вологи – до 0,8 %. Нітрат кальцію утворюється внаслідок розкладання частини селітри та подальших

реакцій під час отримання ВАС; на повітрі дана сполука розкладається з виділенням аміаку.

За типовим складом ВАС – це суміш NH_4NO_3 і CaCO_3 складу – 60–80/40–20 мас.% у вигляді гранул 1–5 мм та є більш безпечним азотним добривом порівняно з амонійною селітрою [8, 9]; не злежується, оскільки не гігроскопічна (але добре водорозчинна); гранули мають колір від світло-сірого до бурого з відтінком червоного. Граничний вибухонебезпечний склад такої суміші у літературі наведено, але відомо, що для сумішей амонійної селітри з негорючими вибухобезпечними компонентами – вона теж стає вибухобезпечною за вмісту нітрогену менше 28 %, в деяких випадках – менше 26 %. Також відомо, що добавка вже 1 % CaCO_3 збільшує на 2,5 % температури початку-кінця розкладання селітри, на 3 % зменшує екзотермічні ефекти, натомість – добавка 1 % нітрату кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на 30 % збільшує екзотермічні ефекти [5, 8].

ВАС отримують за температур 90–135 °C шляхом змішування карбонату кальцію з водним розчином селітри і наступними стадіями випарювання та грануляції продукту [7, 17], що безпечніше, ніж використання плаву селітри. За іншими методиками амонійну селітру плавлять за температури 178 °C з додаванням порошкоподібного доломіту з утворенням суспензії. За таких режимів нагріву селітра проходить серію перетворень кристалічної будови від модифікації IV до I та у зворотному напрямку. Іноді аналог ВАС виготовляють як механічну суміш гранульованої селітри та доломітового борошна.

У складі ВАС амонійна селітра теж буде мати кристалічні модифікації залежно від температури, як і в індивідуальному стані, зі зміною характерних температур і густини, що впливає на загальну міцність гранул. Тим не менш, інертна складова заважає кооперативному переналаштуванню надмолекулярної будови з наступним розвитком вибухового розкладання. Міцні та стійкі за зберігання гранули будуть у сумішах з органічними речовинами мати зменшену реакційну поверхню контакту, що перешкоджатиме ініціюванню вибухових процесів. Наразі невідомі випадки вибуху таких систем [8, 9] та дозволено їх перевезення всіма шляхами, крім повітряного.

ТУ визначає ВАС марок А та Б як негорючу та пожежовибухобезпечну суміш [17]. Це можна пояснити тим, що CaCO_3 зв'язує продукт розкладання аміачної селітри – нітратну кислоту: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Тобто 20 % вмісту карбонату кальцію нейтралізує 40 % селітри з розрахунку на загальний склад суміші або 50 % її повної кількості. Тому надалі не утворюється достатньої кількості NO_2 для ініціювання кооперативного перетворення надмолекулярної будови усього масиву селітри з наступним вибухом: $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

З огляду на досвід використання сумішей аміачної селітри з сульфатом амонію можна очікувати деяку ймовірність вибуху і складу ВАС у разі порушення технологічного процесу виготовлення суміші або умов перевезення (відносно вимог ТУ [17]): нерівномірне сумішоутворення з виникненням осередків зі збільшеним вмістом нітрату амонію (зменшений час перемішування, недотримана дисперсність вапняково-доломітових добавок, недотримана температура плаву, використання аміачної селітри після тривалого зберігання); негерметичність тари під час перевезення ВАС за умов підвищеної вологості; недотримання температури під час відвантаження ВАС; потрапляння у суміш ініціюючих домішок навіть у незначних кількостях. Тим не менш, за дотримання нормативних вимог щодо ви-

готовлення та перевезення ВАС її вибух за ініціювання потраплянням боєприпасу або внаслідок пожежі неможливі.

На підставі відомих даних щодо вибухів амонійної селітри можна оцінити її питомий тротиловий еквівалент вибуху (тротиловий еквівалент на одиницю маси речовини, що вибухнула $m_{\text{ВР}}$): для інциденту у Бейруті $1250/2750=0,45$ (селітра агропризначення, ініціювання пожежею), у Техас-сіті $2700/2000=1,35$ (технічна селітра, можливо з домішками, ініціювання пожежею), в Оппау $1800/450=4$ (монолітна селітра, ініціювання вибухом). Останній питомий тротиловий еквівалент виглядає як завищений, оскільки серед поширених ВР цей параметр є найбільшим у гексогену – 1,55, що може говорити про більшу масу селітряної суміші, що прийняла участь у вибуху (ніж 450 кг).

В ударній хвилі виникає надлишковий тиск ΔP відносно атмосферного P_o , що може призвести до руйнування будівель і технологічного обладнання, травм і загибелі людей; ΔP на певній відстані від осередку вибуху зменшується відповідно до емпіричних закономірностей, залежно від тротилового еквіваленту $W_{\text{ТНТ}}$ вибуху:

– для пароповітряної хмари [1]:

$$\Delta P = P_o \left(0,8 \frac{W_{\text{ТНТ}}^{0,33}}{r} + 3 \frac{W_{\text{ТНТ}}^{0,66}}{r^2} + 5 \frac{W_{\text{ТНТ}}}{r^3} \right), \text{ кПа}, \quad (1)$$

– для вибухової речовини [17]:

$$\Delta P = P_o \left(0,93 \frac{W_{\text{ТНТ}}^{0,33}}{r} + 3,82 \frac{W_{\text{ТНТ}}^{0,66}}{r^2} + 12,74 \frac{W_{\text{ТНТ}}}{r^3} \right), \text{ кПа}, \quad (2)$$

де r – відстань від межі вибухової системи, м.

Межі зон ураження визначаються надлишковим тиском та формуються на певній відстані від зони вибухонебезпечної загазованості (для селітри приймаємо – від межі осередку її зберігання); для парогазової хмари – за залежністю [1]:

$$R_{\text{ураж}} = K_1 \cdot R_o = K_1 \frac{\sqrt[3]{W_{\text{ТНТ}}}}{\left[1 + \left(\frac{3180}{W_{\text{ТНТ}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{6}}}, \text{ м}, \quad (3)$$

де K_1 – коефіцієнт впливу надлишкового тиску вибуху у фронті ударної хвилі.

За типовими оцінками у разі вибуху тринітротолуолу масою 0,01 т зона суттєвих руйнувань становить близько 9 м, для 1 т – близько 200 м, для 10 т – близько 500 м, для 100 т – близько 1 км; за формулою 3 для $\Delta P = 14$ кПа виходить – 8,7, 183, 576, 1251 м, відповідно.

Також відмітимо, що під час інцидентів з вибухами селітри часто має місце два вибухи загальної маси речовини, де перший виникає в якомусь осередку і є у 10–20 разів слабшим за наступний – усієї маси скупчення. Наступні розрахунки наведено для другого, більш потужного вибуху. Тротиловий еквівалент вибуху амонійної селітри агропризначення масою 3000 т за проведенням аналізом приблизно становить 1,5 кт, що за формулою (3) для $\Delta P = 14$ кПа ($K_1 = 28$) дає зону суттєвих руйнувань – 3,1 км, для $\Delta P = 2$ кПа ($K_1 = 56$) дає зону руйнування 10 %

скління вікон – 6,1 км, у той час як у Бейруті це спостерігалось у зоні до 10 км (але – це окремі випадки руйнування скління, < 10 %).

З огляду на досвід використання сумішей амонійної селітри з сульфатом амонію можна очікувати деяку ймовірність вибуху і для суміші ВАС у разі нерівномірного сумішоутворення з виникненням осередків зі збільшеним вмістом нітрату амонію. Тротиловий еквівалент вибуху ВАС порушеного складу (вміст селітри у даній суміші, що формує небезпеку вибуху у відкритих джерелах не наведено) масою 10000 т з коефіцієнтом участі 0,1 (за прикладом вибуху суміші нітрату та сульфату амонію в Оппау порушеного складу у бік зменшення вмісту інертного компоненту) за проведенням аналізом становить близько 0,5 кт, що для $\Delta P=14$ кПа за формулою (3) дає зону суттєвих руйнувань 2,13 км, $\Delta P=2$ кПа – зону руйнування 10 % скління 4,25 км.

6. Моделювання надмолекулярних структур вибухового стану амонійної селітри

Являє собою інтерес обґрунтувати зміни вибухопожежонебезпечних властивостей амонійної селітри як в індивідуальному стані, так й у сумішах. Раніше нами було проведено дослідження параметрів, які впливають на схильність речовин до детонації [2], у межах якого прийнято, що властивості вуглеводнів визначає їх здатність групуватися у лінійні кластери з певним базисом та коефіцієнтом класифікації, що формує дискретні відмінності у загальній довжині кластеру [19]. Для алканів спрацювала модель, яка передбачає, що внаслідок перерозподілу у молекулі індукційного та миттєвого мезомерного електронних ефектів дві сусідні молекули групуються у димер як найменшу надмолекулярну структуру – або кінцевими групами, або іншими у карбоновому ланцюзі, що формує пульсаційність зміни параметрів у гомологічному ряду [20]. Для ВР розглянуто набір можливих укорочень кластеру, на підставі чого отримано низку значень розробленого показника схильності до детонації (з використанням розробленого показника легкості плавлення n_M та молярної маси базису кластеру M_6 [2]) $K_D = n_M / M_6$ (табл. 1). Якщо $K_D > 1$, то відповідна речовина має вибухові властивості, причому чим більше значення показника, тим більша швидкість її детонації; якщо $K_D < 1$, то речовина не має вибухових властивостей.

Прийнято, що у момент ініціювання вибуху відбувається миттєве кооперативне перегрупування принципу надмолекулярної будови з кристалічної на димерну з

формуванням міжмолекулярної взаємодії у вигляді містка $\text{—N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{—N—}$ [2] з активацією наступних ланцюгових перетворень за радикальними механізмами.

У табл. 1 наведено порівняння з амонійною селітрою схожих органічних ВР: нітрометану, метилнітриту та метилнітрату. Помітною відмінністю амонійної селітри від інших аналізованих сполук є дуже висока температура плавлення ($t_{пл}$), хоча молярна маса цих сполук одного порядку, що може говорити про наявність кластерів (наприклад, лінійної будови) з більшим координаційним числом. Отримано очікувані коефіцієнти кластеризації від 25 до 79 залежно від довжини запропонованого базису кластеру. Однак показник схильності до детонації виявився значно більшим за 1, що передбачає високі вибухові властивості, що не відповідає дійсності. Тоді було взято до уваги, що у твердому стані нітрат амонію має кристалічну будову, наприклад, тетрагональну; тобто необхідно розглядати у якості найменшого кластеру найменший об'ємний базис кристалу. У випадку ніт-

рату амонію це можна звести до форми паралелепіпеду, який буде містити 8 молекул речовини по кутах.

Табл. 1. Аналіз формування вибухових властивостей речовин

Речовина, агрегатний стан	Хім. формула, базис кластеру	M (M ₀)	t _{пл} , (t _{кип}) °C	n _M	K _p	n _{секв}	K	Характеристика вибухової речовини [3, 12]
Нітрат амонію, - тверда речовина -тетрагональний базис кристалу - димер	NH ₄ NO ₃	80	169,6	449	5,61			нечутлива ВР, шв. дет. до 3500 м/с, ПГ 976 л/кг, КІ +19,99%
	1) NONO	60	(235)		7,48	100	25	
	2) NON	44			10,2	93	31	
	3) NO	30			14,9	88	44	
	4) N	14			32,1	79	79	
	(NH ₄ NO ₃) ₈	640			0,7	68	17	
	(NH ₄ NO ₃) ₂	160			2,81	96	12	
Нітрометан, рідина	CH ₃ NO ₂	61	-28,6	64	1,05			нечутлива ВР, показники, близькі до ТНТ, шв. дет. до 6500 м/с, ПГ 1059 л/кг, КІ – 39,3%
	1) CNO	45	(100)		1,43	18	6	
	2) CN	29			2,21	18	9	
	3) C	15			4,27	16	16	
Метилнітрит, газ	CH ₃ NO ₂	61	-16	74	1,19			термочутлива ВР
	1) CONO	61	(-12)		1,19	24	6	
	2) CON	45			1,61	21	7	
	3) CO	31			2,34	20	10	
	4) C	15			4,84	18	18	
Метилнітрат, рідина	CH ₃ NO ₃	77	-82,5	38	0,49			потужна ВР, дуже чутлива 0,2 Н·м, на тертя 353 Н, шв. дет. до 6300 м/с, ПГ 873 л/кг, КІ –10,4%
	1) CONO	61	(64,6)		0,62	12	3	
	2) CON	45			0,84	12	4	
	3) CO	31			1,22	12	6	
	4) C	15			2,52	10	10	
	5) CONONONOC	45			0,84	11	6	

Аналогічний аналіз з відходом від лінійного габариту кластеру та з опором на молярну масу найменшого кристалоподібного базису речовини раніше нами було проведено під час аналізу властивостей металевих покриттів [21]. Означений базис кристалу нітрату амонію має молярну масу 640 г/моль, що визначає показник $K_D = 0,7$, тобто – відсутність вибухонебезпеки, що за звичайних умов й спостерігається на практиці. При цьому можна розглянути, що шлях електрону у кожній грані проходить 4 молекули, тобто для 6 граней – це становить 32 молекули, що передбачає базис кластеру довжиною 2 для «NO» з загальною довжиною шляху електрону у кристалі (умовна довжина базису кластеру) – 64, що надає достатню збіжність прогнозування.

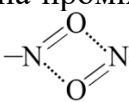
Водночас для амонійної селітри температура кипіння (t_{кип}) є не набагато вищою за температуру плавлення (169,6 та 235 °C відповідно). Якщо порівняти з алканом з аналогічною t_{кип} – тридеканом, в нього t_{пл} = –5,5 °C, t_{кип} = 235,4 °C. Але молярна маса тридекану набагато більша M = 184 г/моль, тоді можна розглянути наявність у селітрі під час кипіння димерів з M = 160 г/моль. За такого аналізу для димеру отримано значний показник схильності до детонації $K_D = 2,8$, що говорить про можливість вибуху під час перегріву (пожежі) у момент руйнування кристалічної будови.

7. Обговорення результатів оцінки вибухонебезпечних властивостей амонійної селітри

Моделювання вибухових властивостей амонійної селітри проведено на підставі аналізу випадків її вибухів та шляхом врахування її надмолекулярної будови

зі змінами під час ініціювання вибуху. Існуючі дослідження випадків її вибуху та особливостей властивостей [1, 3, 5, 15, 16] виявили унікальність цієї сполуки: відсутність вибухонебезпеки для хімічно чистої речовини з цілісною кристалічною будовою. Водночас питомий тротиловий еквівалент вибуху для різних інцидентів для більш достовірних даних коливається в межах 0,45–1,35, що незначно поступається гексогену – 1,55. Широкий діапазон цього показника для амонійної селітри можна пояснити тим, що кожний варіант вмісту домішок, маси скупчення, ступеню деградації будови речовини селітри та механізмів ініціювання вибуху у кожному випадку різнилися, що формувало поточні вибухові властивості. Для усередненого варіанту тритилового еквіваленту вибуху селітри агропризначення масою 3000 т за стандартною методикою оцінено зону руйнування 10 % скління вікон як 6,1 км, що близько до даних для випадку у Бейруті.

Для вибухобезпечних агросумішей селітри залишається можливість вибуху для випадків порушення технології виробництва або зберігання з формуванням осередків зі збільшеним вмістом селітри або посиленням ступенем її деградації. З типових сумішей – з сульфатом амонію або карбонатом кальцію – останній варіант визнано більш безпечним, оскільки ця сполука здатна зв'язувати нітратну кислоту – продукт розкладання селітри, що запобігає подальшим перетворенням. Інертні добавки, такі як сульфат амонію, лише механічно заважають виникненню кооперативного вибухового процесу у вигляді суцільного переналаштування надмолекулярної будови амонійної селітри. Тим не менш, за відсутності інших даних у разі порушення технологічного процесу з виникненням у суміші ВАС осередків зі збільшеним вмістом селітри для маси добрива 10000 т оцінено наслідки вибуху з коефіцієнтом участі у вибуху 0,1 та тритиловим еквівалентом вибуху 0,5 кт: зона суттєвих руйнувань – 2,13 км, зона руйнування 10 % скління – 4,25 км.

Позитивний результат оцінки вибухових властивостей амонійної селітри отримано за рахунок використання розробленої раніше методики визначення показника схильності до детонації на основі показника «легкості плавлення». Даний підхід показав, що якщо б селітра мала лінійний кластер на основі нітробазису, то мала б дуже значні вибухові властивості, що не відповідає дійсності. Тоді було враховано, що кристалічна будова селітри може бути тетрагональною [5]. Якщо «паралелепіпед» вважати базисом будови речовини селітри, тоді показник схильності до детонації становить $K_D = 0,7$, що є меншим за «1», що показує відсутність вибухових властивостей чистої амонійної селітри (у такому випадку будові речовини відповідає коефіцієнт кластеризації тетрагональних базисів «17» з габаритною довжиною 68 атомів). Для випадку руйнування кристалічної будови селітри (за умов кипіння та наявності домішок) з утворенням на проміжному етапі димерів за схемою кластеризації нітрогрупами «на зустріч»  показник K_D зріс

до 2,81, що більше ніж в нітрометану та метилнітрату селітри (у такому випадку будові речовини відповідає коефіцієнт кластеризації «12» для нітроамонійних димерів з габаритною довжиною 96 атомів). Саме ця група може відповідати за виділення NO, що спостерігається під час розкладання селітри, наприклад, за умови контакту з піритом [22], водночас відомо, що ініціювання вибуху нагрітої селітри полегшується [23]. Можливість утворення різних надмолекулярних структур в амонійній селітрі під час ініціювання вибуху визначає й можливість формування різних вибухових властивостей та тритилового еквіваленту вибуху.

Роль домішок у збільшенні вибухових властивостей селітри можна розгля-

дати як утворення з ними в момент певного ініціювання нестійких надмолекулярних структур або як фактор порушення стандартної кристалічної будови амонійної селітри. Також можна згадати, що вибухонебезпечність амонійної селітри збільшується під час зберігання, а також за вмісту вологи до 3 %, коли цілісна кристалічна структура руйнується за умов переходу між модифікаціями під час коливань температури середовища, коли речовина перетворюється на «борошно». При цьому можуть утворюватися лінійні молекулярні уламки кристалів, що збільшує схильність речовини до детонації. Ці уламки можуть знаходитись у речовині як дефекти кристалів.

Стосовно бажаної нанопористої будови амонійної селітри вибухового призначення, то у літературі зазначено [23], що саме нанопори стають місцем «гарячих точок» у речовині, від яких поширюється детонація. З точки зору кластерної теорії – під час впливу ударної хвилі на речовину нанопори можуть стати місцем більших напружень, де в першу чергу буде руйнуватись структура кристалу. Роль нанопор можуть відігравати й деякі домішки (навіть інертні) у суміші з амонійною селітрою, як місце міжфазних напружень (наприклад, як сульфат амонію під час інциденту в Оппау).

Для більш повного аналізу властивостей амонійної селітри не вистачило розширених літературних даних стосовно критичних концентрацій сумішей з негорючими компонентами за схильністю до детонації у комплексі з деградацією будови селітри за час зберігання та у присутності різних концентрацій вологи. Аналіз таких даних дозволить уточнити отримані у роботі результати. Уточнення надмолекулярної будови селітри у момент ініціювання вибуху потребує проведення більш фундаментальних досліджень. Розвитком даного дослідження має стати уточнення надмолекулярної будови селітри у різних сумішах з формулюванням рекомендацій щодо свідомого керування її властивостями лише на підставі теоретичних уявлень з досягненням або стану гарантовано вибухобезпечного продукту, або з підвищенням вибухових властивостей.

Таким чином, розроблені підходи представляють інтерес у напрямках підвищення вибухових або повного усунення вибухонебезпечних властивостей амонійної селітри, а також для прогнозування можливості та наслідків вибуху селітри або її агросумішей.

8. Висновки

1. Показано на підставі аналізу випадків з вибухом амонійної селітри агропризначення, що спостерігається питомий тротиловий еквівалент 0,45–1,35 (для гексогену – 1,55). Пояснено широкий діапазон цього показника тим, що кожний варіант вмісту домішок, ступеню деградації речовини, маси скупчення, механізмів ініціювання формує поточні вибухові властивості. Оцінено можливі наслідки вибуху для селітри агропризначення масою 3000 т за параметром руйнування 10 % скління вікон як зону радіусом 6,1 км. Наголошено, що для агросумішей селітри з негорючими компонентами можливість вибуху існує у разі порушення технології виробництва або зберігання. Зроблено висновок, що з типових селітровмісних агросумішей – з сульфатом амонію або карбонатом кальцію – останній варіант є більш безпечним, оскільки ця сполука зв'язує продукти розкладання, у той час як сульфат амонію лише механічно заважає виникненню кооперативного вибухового процесу переналаштування надмолекулярної будови. Оцінено можливі наслідки вибуху таких сумішей порушеного складу масою 10000 т за коефіцієнту участі у вибуху 0,1 за параметром руйнування 10 % скління як зону радіусом 4,25 км.

2. Проведено моделювання надмолекулярної будови амонійної селітри для стабільного стану і для стану ініціювання вибухових перетворень з визначенням показника схильності до детонації K_D на основі показника «легкості плавлення». Отримано для схеми «лінійний кластер на основі нітробазису» з довжиною «скелету» 79–100 $K_D=7,48 - 32,1$, що >1 та визначає значні вибухові властивості, що не відповідає дійсності; для типових тетрагональних ґраток $K_D=0,7$ (довжина «скелету» – 68), що < 1 та показує відсутність вибухових властивостей; за умов руйнування кристалічної будови до димерів зі схемою кластеризації нітрогрупами «на зустріч» $K_D = 2,81$, що >1 та визначає значні вибухові властивості з довжиною «скелету» 96. Можливість утворення різних надмолекулярних структур в селітрі під час ініціювання вибуху визначає й можливість формування різних вибухових властивостей та тротилового еквіваленту вибуху.

Література

1. Трегубов Д. Г., Мінська Н. В., Гапон Ю. К., Тарахно О. В. Теорія процесів горіння, вибуху та пожежогасіння. Х.: НУЦЗ України, 2024. 416 с. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/20224>
2. Tregubov D., Minska N., Slepuzhnikov E., Hapon Yu., Sokolov D. Substances explosive properties formation. Problems of Emergency Situations. 2022. № 36. P. 41–53. doi: 10.52363/2524-0226-2022-36-4
3. Гончаров О. Аміачна селітра: добре добриво з недоброю вдачею. Ч. 1, 2. AgroONE. 2020. № 59(10). С. 10–15. URL: <https://www.agroone.info/publication/amiachna-selitra-dobre-dobriwo-z-nedobroju-vdacheju-2/>
4. Tsopa V., Cheberyachko S., Deryugin O., Sushko N., Stanislavchuk O. (2023). Analysis of the causes of the ammonium nitrate explosion in the port of Beirut. Bulletin of Lviv State University of Life Safety. 2023. № 27. P. 95–108. doi: 10.32447/20784643.27.2023.11
5. Mariz, J., Soofastaei, A. Advanced Analytics for Rock Blasting and Explosives Engineering in Mining. Advanced Analytics in Mining Engineering. Switzerland: Springer, Cham. 2022. P. 363–477. doi: 10.1007/978-3-030-91589-6_13
6. Kuskovets S., Fylypchuk V., Kuskovets A. Explosion and fire safety of ammonia nitrate in the conditions of its long-term storage. Bulletin National University of Water and Environmental Engineering. Technical sciences. 2022. № 1(97). P. 336–345. URL: <https://ep3.nuwm.edu.ua/24835/>
7. Guidance for sea transport of solid ammonium nitrate based fertilizers. Brussels, Belgium: Fertilizers Europe, 2024. 40 p. URL: <https://www.fertilizerseurope.com/?s=ammonium+nitrate>
8. Reetz H Fertilizers and their Efficient Use. Paris, France: IFA, 2018. 114 p. URL: https://www.fertilizer.org/wp-content/uploads/2023/01/2016_ifa_reetz.pdf
9. Poplawski D., Hoffmann J., Hoffmann K. Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. (2016). № 124(3). P. 1–14. doi: 10.1007/s10973-015-5229-1.
10. Tsadilas C. Nitrate Handbook: Environmental, Agricultural, and Health Effects. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2022. 446 p. doi: 10.1201/9780429326806
11. Negovanovic M., Kricak L., Milanovic S., Dokic N., Simic N. Ammonium nitrate explosion hazards. Podzemni radovi. 2015. № 27. P. 49–63. doi: 10.5937/podrad1527049N
12. Meyer R., Köhler J., Homberg A. Explosives. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 442 p. ISBN: 9783527689613

13. Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Х.: НУЦЗ України, 2020. 408 с. URL; <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>
14. Himanshu V., Mishra A., Roy M., Singh P. *Blasting Technology for Underground Hard Rock Mining*. Singapore: Springer, 2023. 123 p. с doi: 10.1007/978-981-99-2645-9
15. Babrauskas V., Leggett D. Thermal decomposition of ammonium nitrate. *Fire and Materials*. 2020. Vol. 44(2). P. 250–268. doi: 10.1002/fam.2797
16. Tregubov D., Slepuzhnikov E., Chyrkina M., Maiboroda A. Cluster Mechanism of the Explosive Processes Initiation in the Matter. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 952. P. 131–142. doi: 10.4028/p-lZz2Hq
17. ТУ У 24.1-05607 824-041:2024. Вапняково-аміачна селітра (ВАС). Технічні умови. Мінекономіки. Рівно: ДП «Львівстандартметрологія», 2024. 39 с.
18. Skyba O., Briankin S., Rybachok D., Lukianets O., Ozeran H. Improvement of methodological aspects of testing fire structures and protective shelters for resistance to excess pressure of a shock blast wave. *Scientific works of State Scientific Research Institute of Armament and Military Equipment Testing and Certification*. 2025. № 2(24). P. 96–102. doi: 10.37701/dndivsovt.24.2025.11
19. Tregubov D., Tarahno O., Sokolov D., Trehubova F. The identification of hydrocarbons cluster structure by melting point. *Problems of Emergency Situations*. 2021. № 34. P. 94–109. doi: 10.52363/2524-0226-2021-34-7
20. Tregubov D., Trefilova L., Minska N., Hapon Yu., Sokolov D. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties. *Problems of Emergency Situations*. 2024. № 1(39). С. 4–24. doi: 10.52363/2524-0226-2024-39-1
21. Hapon Yu., Tregubov D., Slepuzhnikov E., Lypovyi V. Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 70–76. doi: 10.4028/p-4ws8gz
22. Djerdjev A. M., Priyananda P., Gore J., Beattie J. K., Neto Ch., Hawckett B. S. The mechanism of the spontaneous detonation of ammonium nitrate in reactive grounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6(1). P. 281–288. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.003
23. Wang X., Chenxi P., Xingliang W., Feiyang X., Nian Y., Dabin L., Sen X. Experiment-based cause analysis of secondary explosion of ammonium nitrate in fire conditions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2022. Vol. 77. P. 104780. doi: 10.1016/j.jlp.2022.104780
24. Kaim S. D. High-Energy Ejection of Molecules and Gas-Dust Outbursts in Coal Mines. *Entropy (Basel)*. 2021. № 23(12). P. 1638. doi: 10.3390/e23121638

V. Nuianzin, PhD, Associate Professor, Head of Department

D. Tregubov, DSc, Associate Professor, Associate Professor of the Department

A. Maiboroda, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

L. Trefilova, DSc, Professor, Associate Professor of the Department

V. Mazurov, Cadet

National University of Civil Protection of Ukraine, Cherkasy, Ukraine

MODELING AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVE PROPERTIES

The ideas about occurrence mechanisms of agricultural ammonium nitrate explosive properties are systematized. It is shown that they only partially describe the such events randomness without substantiating development clear mechanisms. The directions of saltpeter properties changes under differ-

ent additives and storage conditions, as well as ways to increase its structure stability during storage, are systematized. Mechanisms for preventing the explosiveness occurrence for agro-mixtures of nitrate with ammonium sulfate or calcium carbonate were compared. Schemes of saltpeter chemical transformations during decomposition at temperature influence or other initiation routes are presented. It is shown that its explosion specific TNT equivalent varies within 0.45–1.35, depending on the accompanying factors set. The possible explosion consequences for 3.000 tons saltpeter assessed based on the average TNT equivalent. The possible consequences of 10.000 tons saltpeter agro-mixtures explosion with a disturbed composition were assessed according to the participation coefficient in the explosion. Modeling of ammonium nitrate supramolecular structure variants for the stable state and for the explosive transformations initiation moment was carried out based on the determining the detonation ability index K_D using the "melting ease" index. It was established that the scheme "linear cluster based on nitrobase" gives a high indicator $K_D > 1$, which does not correspond to reality; for tetragonal lattices $K_D < 1$ was obtained, which shows the explosive properties absence; under crystal structure destruction conditions, for dimers with a clustering scheme with nitro groups "facing each other", $K_D > 1$ was obtained, which determines significant explosive properties. The forming different supramolecular structures possibility determines the forming different explosive properties ability.

Keywords: ammonium nitrate, explosiveness, supramolecular structure, cluster, detonation ability, damage radius

References

1. Trehubov, D. H., Mins'ka, N. V., Hapon, Yu. K., Tarakhno, O. V. (2024). Teoriya protsesiv horinnya, vybukhu ta pozhezhohasinnya. Kharkiv: NUTSZ Ukrayiny. Available at: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/20224>
2. Tregubov, D., Minska, N., Slepuzhnikov, E., Hapon, Yu., Sokolov, D. (2022). Substances explosive properties formation. Problems of Emergency Situations, 36, 41–53. doi: 10.52363/2524-0226-2022-36-4
3. Honcharov, O. (2020). Amiachna selitra: dobre dobryvo z nedobroyu vdacheyu. Ch₂. AgroONE, 59(10), 10–15. Available at: <https://www.agroone.info/publication/amiachna-selitra-dobre-dobryvo-z-nedobroyu-vdacheju-2/>
4. Tsopa, V., Cheberyachko, S., Deryugin, O., Sushko, N., Stanislavchuk, O. (2023). Analysis of the causes of the ammonium nitrate explosion in the port of Beirut. Bulletin of Lviv State University of Life Safety, 27, 95–108. doi: 10.32447/20784643.27.2023.11
5. Mariz, J., Soofastaei, A. (2022). Advanced Analytics for Rock Blasting and Explosives Engineering in Mining. Advanced Analytics in Mining Engineering. Switzerland: Springer, Cham, 363–477. doi: 10.1007/978-3-030-91589-6_13
6. Kuskovets, S., Fylypchuk, V., Kuskovets, A. (2022). Explosion and fire safety of ammonia nitrate in the conditions of its long-term storage. Bulletin National University of Water and Environmental Engineering. Technical sciences, 1(97), 336–345. Available at: <https://ep3.nuwm.edu.ua/24835/>
7. Guidance for sea transport of solid ammonium nitrate based fertilizers. (2024). Brussels, Belgium: Fertilizers Europe. Available at: <https://www.fertilizerseurope.com/?s=ammonium+nitrate>
8. Reetz, H. (2018). Fertilizers and their Efficient Use. Paris, France: IFA. Available at: https://www.fertilizer.org/wp-content/uploads/2023/01/2016_ifa_reetz.pdf
9. Poplawski, D., Hoffmann, J., Hoffmann, K. (2016). Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124(3), 1–14. doi: 10.1007/s10973-015-5229-1
10. Tsadilas, C. (2022). Nitrate Handbook: Environmental, Agricultural, and Health Effects. Boca Raton, Florida: CRC Press. doi: 10.1201/9780429326806
11. Negovanovic, M., Kricak, L., Milanovic, S., Dokic, N., Simic, N. (2015). Civil Security. DOI: 10.52363/2524-0226-2025-42-11

Ammonium nitrate explosion hazards. Podzemni radovi, 27, 49–63. doi:10.5937/podrad1527049N

12. Meyer, R., Köhler, J., Homberg, A. (2016). Explosives. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 9783527689613

13. Tarakhno, O. V., Trehubov, D. H., Zhernokl'ov, K. V., Kovrehin, V. V. (2020). Osnovni polozhennya protsesu horinnya. Vynyknennya protsesu horinnya. Kh.: NUTSZU. Available at: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>

14. Himanshu, V., Mishra, A., Roy, M., Singh, P. (2023). Blasting Technology for Underground Hard Rock Mining. Singapore: Springer. doi: 10.1007/978-981-99-2645-9

15. Babrauskas, V., Leggett, D. (2020). Thermal decomposition of ammonium nitrate. Fire and Materials, 44(2), 250–268. doi: 10.1002/fam.2797

16. Tregubov, D., Slepuzhnikov, E., Chyrkina, M., Maiboroda, A. (2023). Cluster Mechanism of the Explosive Processes Initiation in the Matter. Key Engineering Materials, 952, 131–142. doi: 10.4028/p-lZz2Hq

17. TU U 24.1-05607 824-041:2024. (2024). Vapnyakovo-amiachna selitra (VAS). Tekhnichni umovy. Minekonomiky. Rivno: DP «L'vivstandartmetrolohiya».

18. Skyba, O., Briankin, S., Rybachok, D., Lukianets, O., Ozeran, H. (2025). Improvement of methodological aspects of testing fire structures and protective shelters for resistance to excess pressure of a shock blast wave. Scientific works of State Scientific Research Institute of Armament and Military Equipment Testing and Certification, 2(24), 96–102. doi: 10.37701/dndivsovt.24.2025.11

19. Tregubov, D., Tarakhno, O., Sokolov, D., Trehubova, F. (2021). The identification of hydrocarbons cluster structure by melting point. Problems of Emergency Situations, 34, 94–109. doi: 10.52363/2524-0226-2021-34-7

20. Tregubov, D., Trefilova, L., Minska, N., Hapon, Yu., Sokolov, D. (2024). Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties. Problems of Emergency Situations, 1(39), 4–24. doi: 10.52363/2524-0226-2024-39-1

21. Hapon, Yu., Tregubov, D., Slepuzhnikov, E., Lypovyi, V. (2022). Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties. Solid State Phenomena, 334, 70–76. doi: 10.4028/p-4ws8gz

22. Djerdjev, A. M., Priyananda, P., Gore, J., Beattie, J. K., Neto, Ch., Hawkett, B. S. (2018). The mechanism of the spontaneous detonation of ammonium nitrate in reactive grounds. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(1), 281–288. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.003

23. Wang, X., Chenxi, P., Xingliang, W., Feiyang, X., Nian, Y., Dabin, L., Sen, X. (2022). Experiment-based cause analysis of secondary explosion of ammonium nitrate in fire conditions. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 77, 104780. doi: 10.1016/j.jlp.2022.104780

24. Kaim, S. D. (2021). High-Energy Ejection of Molecules and Gas-Dust Outbursts in Coal Mines. Entropy (Basel), 23(12), 1638. doi: 10.3390/e23121638

Надійшла до редколегії: 11.09.2025

Прийнята до друку: 18.10.2025