

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СУЛЬФИДОСОДЕРЖАЩИХ РУД (обзор)

© И. С. Карabanов, Е. В. Сивцов*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190012, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: rheologyspb@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 апреля 2022 г.

После доработки 14 июня 2022 г.

Принята к публикации 19 июля 2022 г.

Описано современное представление о механизме и особенностях термического разложения NH_4NO_3 . Проведен анализ влияния добавок различной природы на термическую стабильность NH_4NO_3 . Показаны различные механизмы окисления и последующего растворения пирита сульфидосодержащих руд в грунтовых водах и его воздействие на NH_4NO_3 , являющийся основным компонентом эмульсионных взрывчатых веществ, а также механизм автокаталитического разложения NH_4NO_3 в присутствии солей железа(II). Рассмотрены методы ингибирования разложения NH_4NO_3 , призванные увеличить его стабильность при хранении и в условиях применения при разработке сульфидосодержащих руд.

Ключевые слова: нитрат аммония; термическая стабильность; сульфидный грунт; пирит

DOI: 10.31857/S0044461822050036, EDN: DILWBE

Введение

NH_4NO_3 получил широкое применение в конце XIX–начале XX века в качестве сельскохозяйственно-го удобрения с высоким содержанием азота. В это же время NH_4NO_3 стал применяться как перспективная добавка в составах предохранительных взрывчатых веществ с низкой температурой продуктов взрыва [1, 2]. В 1867 г. шведскими химиками N. Ohlson и N. Norrbein [3] были предложены взрывчатые смеси, изготовленные из NH_4NO_3 и различных горючих веществ, получивших в дальнейшем название аммонитов. Однако в связи с массовым применением динамита в горнодобывающей промышленности широкого применения аммониты не нашли.

Внимание исследователей к NH_4NO_3 как мощному взрывчатому веществу обратилось после серии техногенных катастроф (Оппау, Германия, 1921; Техас-

Сити, США, 1947; Брест, Франция, 1947, Тулуза, Франция, 2001; Уэст, США, 2013; Бейрут, Ливан, 2020) [4, 5], произошедших при хранении и транспортировке удобрений на его основе. Последовавшее тщательное исследование химии и термического поведения NH_4NO_3 привело к формированию комплекса новых данных для решения технических задач применения NH_4NO_3 в качестве основного компонента взрывчатых веществ.

Начиная с 50-х годов XX века в мировой горнодобывающей промышленности получили распространение смесевые взрывчатые составы на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива. В 1969 г. Harald F. Bluhm были описаны и запатентованы воспроизводимые способы получения нового типа взрывчатых веществ — эмульсионных взрывчатых веществ [6]. Основой эмульсионных взрывчатых веществ является обратная высококонцентрированная

эмульсия, обладающая уникальными реологическими свойствами, выражающимися прежде всего в структурном стекловании [7], которая представляет собой микроскопические капли пересыщенного водного раствора (75–82%) NH_4NO_3 в среде углеводородного горючего (минеральные масла, дизельное топливо, мазут и т. д.).

Высокая водоустойчивость, большая поверхность контакта горючего с топливом, относительная безопасность применения, механизация зарядки и низкая стоимость обеспечивают высокую потребность современной промышленности в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах. В 2021 г. в России было произведено всего 2 453 281 т промышленных взрывчатых веществ, из них эмульсионных на основе аммиачной селитры (наливных и патронированных) — 1 887 774 т (77% от общего количества).^{*} Анализ тенденции развития мировой горной промышленности также показывает рост потребления промышленных взрывчатых веществ за счет внедрения эмульсионных взрывчатых составов и смесевых взрывчатых составов на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива [8]. Серьезной проблемой при разработке горных пород с применением промышленных взрывчатых веществ на основе NH_4NO_3 является возможность его взаимодействия с сульфидами, содержащимися в разрабатываемой породе. Такие породы в специальной литературе имеют название «реактивная порода», которое употребляется именно для обозначения сульфидосодержащих руд наравне с термином «горячий грунт» или «горячий массив». При контакте с NH_4NO_3 компоненты таких пород взаимодействуют с ним, что сопровождается разогревом и преждевременным взрывом.

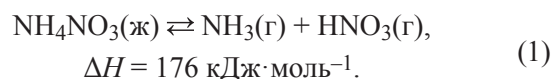
Высокая потребность в промышленных взрывчатых веществах на основе NH_4NO_3 создает необходимость в исследовании подобного рода систем в целях повышения безопасности применения, хранения и транспортировки. Взрыв на складе предприятия Azote de France (Тулуза, Франция, 2001) [4, 5], взрыв в карьере Лебединского горно-обогатительного комбината (Россия, 1994) [9] и ряд других инцидентов говорят о том, что остается ряд нерешенных проблем в оценке термической стабильности NH_4NO_3 и составов на его основе [10].

^{*} Отчет «База производителей промышленных взрывчатых веществ в Российской Федерации, 2021 год», ООО «Центр инвестиционно-промышленного анализа и прогноза», 01.06.2022.

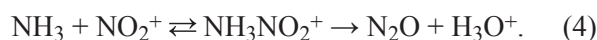
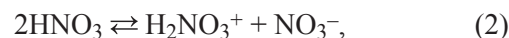
Цель обзора — обобщение современных взглядов на механизм термической деструкции NH_4NO_3 как основного компонента промышленных взрывчатых веществ, влияния на него добавок различной природы, которые могут быть внесены намеренно для придания необходимых качеств продукту, так и попадать в него из внешней среды при случайном смешении, и главным образом сульфидосодержащих пород, таких как пирит.

Термическая стабильность нитрата аммония

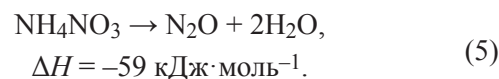
Современный взгляд на реакции, протекающие при термическом распаде NH_4NO_3 , описан в работах [11–14]. NH_4NO_3 плавится при 170°C , при этой же температуре начинается его разложение [11]:



При температурах от 170 до 280°C образование HNO_3 и дальнейшая реакция с переносом протона ведет к серии взаимодействий, описывающих ионный процесс разложения NH_4NO_3 :



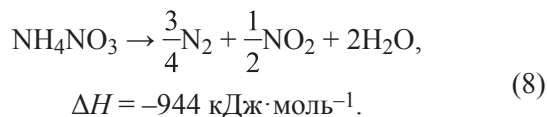
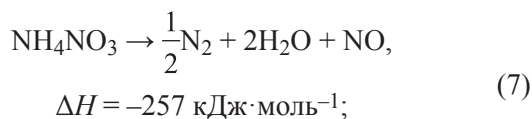
Итоговое уравнение реакции:



Лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса термического разложения, является реакция образования NO_2^+ [уравнения (2), (3)] [12, 15]. Из этого следует, что повышение кислотности среды должно облегчать образование NO_2^+ и катализировать процесс разложения. Установлено [11], что введение NH_3 и H_2O ингибирует реакцию разложения, в то время как HNO_3 и NH_4HSO_4 являются катализаторами разложения NH_4NO_3 .

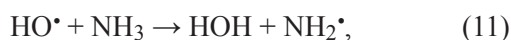
Помимо основной реакции, ведущей к образованию N_2O , имеют место побочные реакции с выделением N_2 [11, 14]:





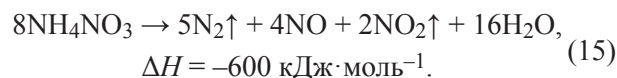
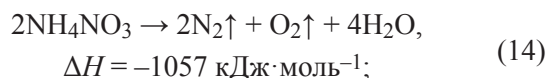
Точное определение энергии активации процесса разложения NH_4NO_3 является сложной задачей, так как необходимо учитывать температурные зависимости констант скоростей реакции и констант равновесия всех реакций, указанных в уравнениях (1)–(6). Поэтому в литературе значения разнятся в широких пределах от 86.2 до 206 кДж·моль⁻¹ в зависимости от условий эксперимента и применяемой техники измерения [13, 14].

При температурах выше 290°C механизм радикального разложения NH_4NO_3 становится доминирующим. Он основан на гомолитическом разложении HNO_3 [11, 16] и протекает по следующей схеме:



Лимитирующей стадией является образование HO^\bullet [уравнение (10)]. Переход от ионного механизма к радикальному не является одномоментным. Параллельно идут реакции по обоим механизмам, но с повышением температуры вклад радикальных реакций возрастает. При температуре выше 320°C энергия активации процесса достигает 181–193 кДж·моль⁻¹, что соответствует гомолитическому разрыву связи N—O в HNO_3 [уравнение (10)]. Примечательно, что на скорость процесса, протекающего по радикальному механизму, введение NH_3 , H_2O и HNO_3 не оказывает значительного эффекта.

При внезапном нагреве NH_4NO_3 происходят быстрые экзотермические реакции горения и взрыва [17] по следующим уравнениям:

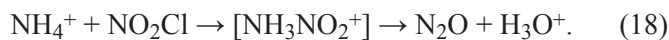
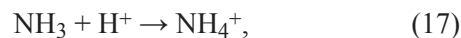


Влияние добавок на термическую стабильность нитрата аммония

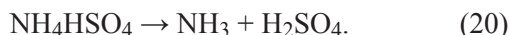
Значительное влияние на термическую стабильность NH_4NO_3 оказывают различные добавки органических и неорганических соединений. Условно их можно разделить на две большие группы: промоторы и ингибиторы. Промоторы оказывают каталитический эффект, снижая температуру начала разложения NH_4NO_3 . Промоторами разложения NH_4NO_3 являются, например, взрывчатые вещества (нитроцеллюлоза, ароматические нитросоединения) и невзрывчатые вещества (сера, уголь, мука, минеральное масло, FeS_2 , Zn , Cd , Cu , BaCl_2 , NH_4Cl , NaCl , KCl , CaCl_2 , NaClO_4 , катионы Cr , Fe , Al , неорганические кислоты, такие как H_2SO_4 и HCl , многие органические соединения) [14, 18–20].

Ингибиторы повышают температуру начала разложения, тем самым повышают термическую стабильность NH_4NO_3 . Это может быть нейтральное вещество, являющееся инертным разбавителем и не принимающее участия в реакциях разложения NH_4NO_3 . Такое действие оказывают применяющиеся в составе эмульсионных взрывчатых веществ сульфаты, фосфаты и карбонаты натрия, калия, аммония и кальция, натриевые соли слабых кислот (уксусной, муравьиной, щавелевой и фтороводородной), а также органические амины, карбамид, оксалаты, соли гуанидина и др.

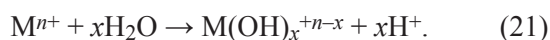
Предложены механизмы действия в качестве промоторов некоторых соединений. Так, действие хлоридов объясняется влиянием на процесс генерации интермедиата — нитрамина $[\text{NH}_3\text{NO}_2^+]$ [21]. Такой процесс характеризуется меньшей энергией активации, чем (4), а значит, термодинамически более выгоден.



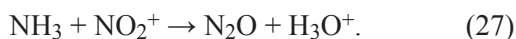
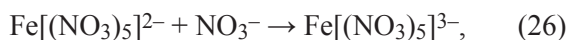
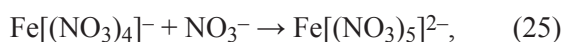
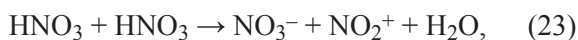
Действие H_2SO_4 основано на том, что, будучи сильной кислотой, она вытесняет HNO_3 из NH_4NO_3 с образованием NH_4HSO_4 , способствуя накоплению свободной HNO_3 и ускорению процесса разложения.



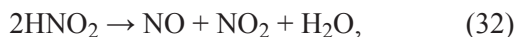
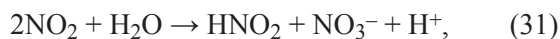
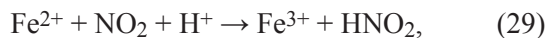
Ускорение разложения NH_4NO_3 в присутствии Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} объясняется ассоциацией молекул воды с такими катионами, сопровождающейся высвобождением H^+ и понижением pH среды, которое тем выше, чем больше плотность поверхностного заряда катиона [19]:



Предложена схема влияния ионов Fe^{3+} на термостабильность NH_4NO_3 на примере каталитического действия $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при термическом распаде NH_4NO_3 , согласно которой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, являясь кислотой Льюиса, достаточно легко образует комплексы с NO_3^- и таким образом способствует накоплению в реакционной массе свободного NO_2^+ , который окисляет NH_3 [уравнения (22)–(27)] [22].



Иной механизм катализа реализуется с участием FeSO_4 [23, 24]. Так как HNO_3 является окислителем, присутствие $\text{Fe}(\text{II})$ приводит к серии окислительно-восстановительных реакций, а сам процесс является автокаталитическим. Протекающие в растворе реакции описываются уравнениями (28)–(34):

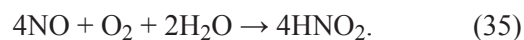


Накопление NO в растворе происходит за счет образования комплекса FeNO^{2+} при взаимодействии Fe^{2+} с NO [25]:



Автокатализ происходит за счет регенерирования HNO_2 по уравнениям (29) и (33). Скорость реакции (33) оказывает значительное влияние на скорость всего процесса. Также отмечается, что HNO_2 , накапливаясь в растворе благодаря автокатализу, вступает в быструю реакцию диспропорционирования (32), минуя реакцию (30) [23]. На этом этапе автокатализ прекращается и наблюдается быстрое потребление NO . Отмечается, что ингибирующее действие на данный процесс оказывает присутствие кислорода (окисление NO до NO_2) и введение 0.0014 М NaN_3 .

Главной причиной автокаталитического характера реакции FeSO_4 с HNO_2 (30) в присутствии кислорода воздуха является регенерация HNO_2 [24]:

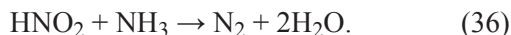


Источниками водных растворов сульфатов железа в геологических структурах обычно выступают сульфиды — пирит, халькопирит, арсенопирит и др., среди которых FeS_2 является наиболее распространенным.

Среди ингибиторов можно отметить слабые кислоты, а также сульфаты, фосфаты и карбонаты с различными противоионами [18, 26]. Механизм ингибирования основан на генерации в растворе анионов слабых кислот, которые, связываясь с H^+ , не позволяют быстро накапливаться HNO_3 . Таким образом, они служат некоторым буфером в системе. И чем больше масса добавки, тем больше повышается температура начала разложения NH_4NO_3 [14]. Подобный механизм ингибирующего действия характерен для аминов, в том числе карбамида, и связан с их способностью связывать H^+ , повышая таким образом pH среды, и тормозить накопление HNO_3 [27].

Влияние углеводов исследовано на примере смесей на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива и эмульсионных взрывчатых веществ. Составы на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива представляют собой механическую смесь порошка/гранул NH_4NO_3 , покрытую пленкой углеводородного топлива (дизельное топливо, мазут, промышленное масло и т. д.). Установлено, что термическая стабильность такой смеси несколько выше чистой аммиачной се-

литры [28]. Это связывают с тем, что выделяемая при разложении HNO_3 расходуется на нитрование органического топлива, которое затем окисляется до альдегидов, кетонов и в конце концов до CO_2 . Таким образом, HNO_3 восстанавливается до HNO_2 и, реагируя с NH_3 , выделяет N_2 вместо N_2O , что несколько изменяет соотношение газов в продуктах разложения. Накапливающийся NH_3 в свою очередь тормозит процесс разложения NH_4NO_3 :



Также обнаружено, что минеральное масло в отличие от чистого додекана, тетрадекана и мезитилена снижает термическую стабильность NH_4NO_3 . Авторы [12, 29] связывают это с тем, что коммерческие масла содержат нелинейные углеводороды.

Эмульсионные взрывчатые вещества проявляют еще большую термическую стабильность благодаря наличию в их составе воды. Первым этапом разложения при нагреве эмульсионных взрывчатых веществ является испарение воды и углеводородов, составляющих дисперсионную среду эмульсий. Термическое разложение NH_4NO_3 начинается позже [5, 30]. Еще одним преимуществом является эмульгированное состояние солевого раствора, препятствующее высыханию раствора и концентрированию NH_4NO_3 , что приводит к задержке начала разложения [12].

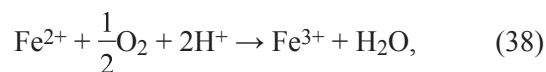
Не менее важную роль играет и природа применяемого эмульгатора. Применение фосфатидов в качестве стабилизаторов эмульсии значительно снижает ее термическую стабильность [29]. Начало реакции зафиксировано при 130°C . Перспективным поэтому является поиск эмульгаторов, повышающих термостабильность эмульсионных взрывчатых веществ.

Механизм окисления и растворения пирита в рудничных водах

При разработке месторождений железа, меди, цинка, свинца, серебра, других руд часто приходится сталкиваться с пиритом в качестве сопутствующей породы. В пласте горной породы, без доступа влаги и кислорода воздуха, этот минерал не представляет опасности ввиду отсутствия экзотермических реакций со средой. Однако при попадании проточной воды и проникновении кислорода воздуха минерал подвергается окислению и растворению в воде, в результате чего при заполнении скважины эмульсионными взрывчатыми составами NH_4NO_3 оказывается в контакте с Fe^{2+} и Fe^{3+} . Такое возможно, в частно-

сти, при разработке рудных месторождений — бурение скважин в горном массиве обеспечивает доступ грунтовых вод и атмосферного воздуха к мелкоизмельченному буровому шламу и всему массиву через трещины. В результате окисления и последующего растворения пирита в рудничные воды попадают FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, тиосульфаты, H_2SO_4 , H_2SO_3 , а pH падает до значений 2–3 [31]. При $\text{pH} < 7$ роль O_2 в окислении пирита не столь значительна, как ионов Fe^{3+} , образующихся на начальной стадии окисления или содержащихся изначально в качестве примесей [32].

Механизм окисления пирита представлен реакциями (37)–(40) [33]. Изначально наблюдается медленное окисление пирита O_2 воздуха в присутствии H_2O , тогда как следующие стадии являются быстрыми.



Хотя Fe^{3+} в нейтральной среде гидролизует, образуя нерастворимый гидроксид, выделяемые в реакциях (34), (37) H^+ переводят Fe^{3+} в раствор, где они окисляют FeS_2 .



Реакция (40) на 2–3 порядка быстрее (37) и продуцирует в 8 раз больше протонов, что является причиной автокатализа процесса окисления пирита.

Окисление пирита ускоряется бактериями *Acidithiobacillus ferrooxidans* [34], в присутствии которых на поверхности пирита скорость окисления на несколько порядков выше [35]. Роль бактерий заключается в связывании внеклеточными белковыми структурами Fe^{3+} . Повышение их концентрации в приповерхностном слое поддерживает высокий электрохимический потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и ускоряет окисление пирита.

Таким образом, при контакте атмосферного воздуха и рудничных вод с сульфидосодержащими породами протекает ряд реакций, результатом которых является образование кислых рудничных вод, содержащих ионы Fe , H_2SO_4 , оксиды серы, тиосульфаты и т. д. Феномен реактивных пород несет в себе большую опасность при добыче, требует особых процедур кон-

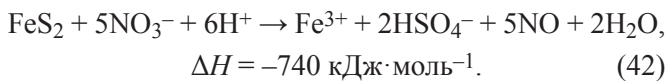
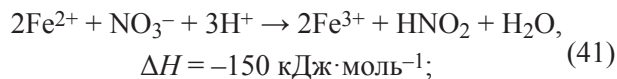
троля выполняемых работ, а также особых составов взрывчатых веществ.*

На скорость окисления оказывает влияние температура, содержание воды и степень измельченности пирита. Очевидно, чем больше поверхность контакта пирита с H_2O и O_2 , тем быстрее будет окисление, сопровождаемое растворением. Мелкоизмельченный пирит образуется, например, при бурении скважин. Последующее заполнение скважин аммиачно-селитренными взрывчатыми веществами ведет к их взаимодействию с продуктами окисления.

Взаимодействие сульфидосодержащих пород с взрывчатыми веществами на основе нитрата аммония

Первые исследования совместимости аммиачной селитры с сульфидными породами были проведены во второй половине XX века [36–39]. Отмечалось, что смешение пирита с NH_4NO_3 резко снижает начальную температуру, энергию активации процесса разложения NH_4NO_3 и ведет к быстрой экзотермической реакции, вплоть до детонации [40, 41]. Стоит отметить, что процесс взаимодействия не является мгновенным. В зависимости от конкретных условий быстрая экзотермическая реакция может произойти через несколько часов или дней после перемешивания.**

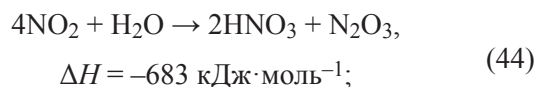
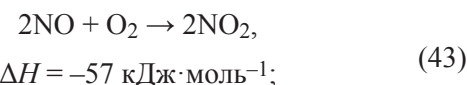
Значительный вклад в понимание этого процесса внес Rumball J. A. [42]. Он предложил трехстадийный процесс взаимодействия NH_4NO_3 с увлажненным пиритом. На первом этапе (иницирование) происходит восстановление NO_3^- до HNO_2 и NO пиритом и Fe^{2+} (41), (42). Протекание начальной стадии сложно зафиксировать, так как эти реакции при температуре хранения NH_4NO_3 (менее $50^\circ C$) характеризуются низкими скоростями [43], и повышение температуры может составлять лишь $2^\circ C$.



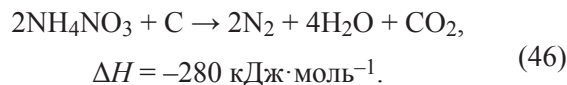
Генерируемые Fe^{3+} окисляют пирит (40), а накапливаемые HNO_2 и NO в виде $FeNO_2^+$ [23, 44] явля-

ются катализаторами дальнейшего быстрого саморазогрева системы.

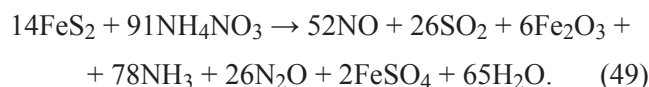
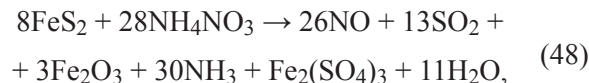
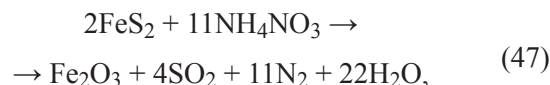
Второй этап, или переходный этап, начинается, когда содержание HNO_2 и NO достигает некоторой концентрации, достаточной для протекания более быстрых реакций с их участием. Температура смеси при этом быстро поднимается до $450^\circ C$, выделяемый NO_2 , вспенивая систему, понижает теплопроводность смеси и способствует локальному перегреву [45]. Реакции, протекающие на данном этапе, представлены уравнениями (43)–(45).



Очень быстро выделяемой теплоты становится достаточно для протекания прямой реакции между NH_4NO_3 и горючими материалами, т. е. воспламенения и взрыва (третья стадия).



В литературе встречается несколько вариантов суммарного уравнения реакции пирита с NH_4NO_3 [30, 46, 47]:



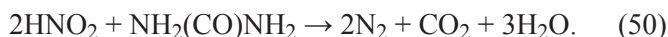
Исследованы электрохимические процессы, протекающие на поверхности пирита в контакте с электролитом, содержащим NH_4NO_3 [48]. Полученные результаты позволяют предположить, что восстановление NO_3^- происходит не только в растворе электролита, но и на поверхности твердой фазы.

* Australian Explosives Industry and Safety Group Inc. Code of practice. Elevated temperature and reactive ground. Ed. 5 // AEISG, April, 2020.

** Там же.

В связи с опасными последствиями преждевременной детонации скважинных зарядов ведется работа по поиску эффективных и доступных ингибиторов, которые можно было бы вводить в состав взрывчатых веществ [9, 30, 43, 49–51]. Основной упор исследований направлен на увеличение времени первой, инициирующей стадии, поэтому необходимо бороться с накоплением таких интермедиатов, как HNO_3 , HNO_2 , NO , FeNO^{2+} , NO_2 . Среди описанных выше соединений этим требованиям соответствуют CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , уротропин, карбамид. На практике высокую эффективность показал карбамид. Применение мела для увеличения pH грунтовых вод, несмотря на его доступность, оказалось малоэффективным, так как в нейтральной и щелочной среде происходит пассивация поверхности CaCO_3 выделяемым при гидролизе солей $\text{Fe}(\text{III}) \text{Fe}(\text{OH})_3$.

Применение уротропина и карбамида изначально связывали с присущей аминам щелочной реакцией в водных средах [27], однако последние исследования доказывают иной механизм действия, основанный на связывании выделяемой HNO_2 [44, 52–58]:



Также обнаружено, что добавление пористых материалов (цеолит А, гидротальцит, каолин), способных поглощать окислы азота при протекании первой и второй стадий, тормозит общий ход реакции [59]. Есть свидетельства эффективности применения уротропина [27], однако его применение ограничено, так как он является прекурсором гексогена. Следует отметить, что действие применяемых ингибиторов является временным. Ингибитор либо расходуется в реакции (мел, мочевины, уротропин), либо достигает насыщения и перестает действовать (пористые материалы). Их применение лишь увеличивает время стадии инициирования. Поэтому исследование более эффективных механизмов ингибирования взаимодействия пирита и NH_4NO_3 является предметом будущих исследований.

Заключение

При разработке сульфидосодержащих руд с использованием промышленных взрывчатых веществ на основе NH_4NO_3 необходимо учитывать ряд факторов, способных промотировать его разложение по механизмам, отличным от общеизвестной схемы термического распада NH_4NO_3 . Процесс растворения сульфидных руд и их взаимодействия с NH_4NO_3

носит многостадийный, автокаталитический характер. Повышенная температура, наличие влаги, ацидофильных бактерий, а также степень измельчения создают идеальные условия для окисления сульфидов и их перехода в растворимое состояние. Присутствие Fe^{2+} и Fe^{3+} представляет серьезную опасность при хранении и использовании NH_4NO_3 .

Главную роль в процессе разложения NH_4NO_3 играют интермедиаты HNO_3 , HNO_2 , NO , NO_2 и в особенности FeNO^{2+} . Способы ингибирования разложения NH_4NO_3 носят временный характер и основаны на поглощении оксидов азота и HNO_2 , выделяемых на этапе инициирования. Поиск эффективного способа поглощения или связывания ключевых интермедиатов-катализаторов является первоочередной задачей при разработке новых ингибирующих добавок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

Информация об авторах

Карabanов Илья Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9287-8782>

Сивцов Евгений Викторович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9423-7011>

Список литературы

- [1] *Mahadevan E. G.* Ammonium nitrate explosives for civil applications: Slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils. John Wiley & Sons, 2013. P. 113–155.
- [2] *Wang X.* Emulsion explosives. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. P. 2.
- [3] *Дубнов Л. В., Бахаревиц Н. С., Романов А. И.* Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988. С. 17.
- [4] *Pittman W., Han Z., Harding B., Rosas C., Jiang J., Pineda A., Sam Mannan M.* Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years // J. Hazard. Mater. 2014. V. 280. P. 472–477. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.037>
- [5] *Fabiano B., Kersten R. J. A., Barbucci A., Boers M. N.* Experimental and theoretical approach to the assessment of stability criteria for safe transport of ammonium nitrate based emulsions // Chem. Biochem. Eng. Q. 2013. V. 27. N 3. P. 307–317.
- [6] *Колганов Е. В.* Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества — 1-я книга (Составы и свойства) / Е. В. Колганов, В. А. Соснин. Дзержинск

- Нижегородской обл.: Изд-во ГосНИИ «Кристалл», 2009. С. 17.
- [7] *Zhao H., Wu J., Xu M., Zhang K.* Advances in the rheology of emulsion explosive // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 336. ID 116854. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116854>
- [8] *Соснин В. А., Межеряцкий С. Э.* Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ в России и за рубежом // *Вестн. технол. ун-та.* 2016. Т. 19. № 19. С. 84–89.
- [9] *Пупков В. В., Маслов И. Ю., Бачурин Л. В., Лебедев С. М., Котьяшов В. С., Перепелицын А. И.* Оценка химической совместимости промышленных ВВ с разрабатываемыми породами // *Безопасность труда в пром-сти.* 2004. № 4. С. 37–40.
- [10] *Due-Hansen M. E., Dullum O.* Review and analysis of the explosion accident in Drevja, Norway: A consequence of fire in a mobile explosives manufacturing unit (MEMU) carrying precursors for the on-site production of bulk explosives // *Safety Sci.* 2017. V. 96. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2017.03.003>
- [11] *Brower K. R., Oxley J. C., Tewari M.* Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 10. P. 4029–4033. <https://doi.org/10.1021/j100347a033>
- [12] *Oxley J. C., Kaushik S. M., Gilson N. S.* Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 153. P. 269–286. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85441-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85441-3)
- [13] *Gunawan R., Zhang D.* Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. N 1–3. P. 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.054>
- [14] *Han Z., Sachdeva S., Papadaki M. I., Sam Mannan M.* Ammonium nitrate thermal decomposition with additives // *J. Loss Prev. Process Ind.* 2015. V. 35. P. 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.10.011>
- [15] *Babrauskas V., Leggett D.* Thermal decomposition of ammonium nitrate // *Fire Mater.* 2020. V. 44. N 2. P. 250–268. <https://doi.org/10.1002/fam.2797>
- [16] *Izato Y., Miyake A.* Kinetic analysis of the thermal decomposition of liquid ammonium nitrate based on thermal analysis and detailed reaction simulations // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 134. N 1. P. 813–823. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7322-8>
- [17] *Chaturvedi S., Dave P. N.* Review on thermal decomposition of ammonium nitrate // *J. Energ. Mater.* 2013. V. 31. N 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.1080/07370652.2011.573523>
- [18] *Oxley J. C., Smith J. L., Rogers E., Yu M.* Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 384. N 1–2. P. 23–45. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00775-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00775-4)
- [19] *Oxley J. C., Kaushik S. M., Gilson N. S.* Thermal stability and compatibility of ammonium nitrate explosives on a small and large scale // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 212. P. 77–85. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80222-I](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80222-I)
- [20] *Kramarczyk B., Pytlik M., Mertuszka P., Jaszcz K., Jarosz T.* Novel sensitizing agent formulation for bulk emulsion explosives with improved energetic parameters // *Materials.* 2022. V. 15. ID 900. <https://doi.org/10.3390/ma15030900>
- [21] *Sun J., Sun Z., Wang Q., Ding H., Wang T., Jiang C.* Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. 127. N 1–3. P. 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.028>
- [22] *Xu Z., Liu D., Hu Y., Ye Z., Wei Y.* Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate and emulsion explosives // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2010. V. 7. N 1. P. 77–93.
- [23] *Epstein I. R., Kustin K., Warshaw L. J.* A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. N 11. P. 3751–3758. <https://doi.org/10.1021/ja00531a015>
- [24] *Gok O.* Catalytic oxidation mechanism of oxy-nitrogen species (NO_x) in FeSO₄ electrolyte // *Nitric Oxide.* 2011. V. 25. N 1. P. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.niox.2011.05.003>
- [25] *Riordan E., Minogue N., Healy D., O'Driscoll P., Sodeau J. R.* Spectroscopic and optimization modeling study of nitrous acid in aqueous solution // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. N 5. P. 779–786. <https://doi.org/10.1021/jp040269v>
- [26] *Menicacci E., Rotureau P., Fayet G., Adamo C.* Toward the mechanistic understanding of the additives' role on ammonium nitrate decomposition: Calcium carbonate and calcium sulfate as case studies // *ACS Omega.* 2020. V. 5. N 10. P. 5034–5040. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03964>
- [27] *Коваленко И. Л., Курприн В. П.* Ингибирование взаимодействия пирита с аммиачноселитренными взрывчатыми веществами // *Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва.* 2013. № 1. С. 84–91.
- [28] *Turcotte R., Lightfoot P. D., Fouchard R., Jones D. E. G.* Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives // *J. Hazard. Mater.* 2003. V. 101. N 1. P. 1–27. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00114-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00114-6)
- [29] *Wang S., Xu Z. X., Wang Q.* Thermal decomposition mechanism of emulsion explosives with phosphatide // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. N 2. P. 1053–1062. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5187-7>

- [30] Xu Z. X., Wang Q., Fu X. Q. Thermal stability and mechanism of decomposition of emulsion explosives in the presence of pyrite // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 300. P. 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.069>
- [31] Johnson D. B., Hallberg K. B. Acid mine drainage remediation options: A review // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 338. N 1–2. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- [32] Чернышева И. В. Механизм окисления пирита в водных растворах. Исследование in situ методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 1. С. 81–90 [Chernyshova I. V. Pyrite oxidation mechanism in aqueous solutions: An in situ FTIR study // *Russ. J. Electrochem.* 2004. V. 40. N 1. P. 69–77. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000012077.98531.fe>].
- [33] Migaszewski Z. M., Galuszka A., Paslawski P., Starnawska E. An influence of pyrite oxidation on generation of unique acidic pit water: A case study, podwiśniówka quarry, Holy Cross Mountains (South-Central Poland) // *Pol. J. Environ. Stud.* 2007. V. 16. N 3. P. 407–421.
- [34] Fowler T. A., Holmes P. R., Crundwell F. K. Mechanism of pyrite dissolution in the presence of thiobacillus ferrooxidans // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. N 7. P. 2987–2993. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.7.2987-2993.1999>
- [35] Fantauzzi M., Licheri C., Atzei D., Loi G., Elsener B., Rossi G., Rossi A. Arsenopyrite and pyrite bioleaching: Evidence from XPS, XRD and ICP techniques // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 401. N 7. P. 2237–2248. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5300-0>
- [36] Forshey D. R., Ruhe T. C., Mason C. M. The reactivity of ammonium nitrate-fuel oil with pyrite-bearing ores // US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1968. TN23.U7, N 7187. 10 p.
- [37] Miron Y., Mason C. M., Watson R. W. Reactivity of aluminized ANFO with pyrite-bearing ores // US Department of the Interior, Bureau of Mines, Investigative Report. 1976. N 8157. 25 p.
- [38] Miron Y., Ruhe T. C., Watson R. W. Reactivity of ANFO with pyrite containing weathering products // US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1979. N 8373. 24 p.
- [39] Miron Y., Ruhe T. C., Hay J. E. Reactivity of ANFO with pyrite containing weathering products: evaluation of additional inhibitors // US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1982. N 8727. 14 p.
- [40] Xie X.-H., Feng Y.-Q., Liu S.-H., Zhu J. Thermal behavior and stability of emulsion explosives in the presence of ferrous ion // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 139. N 6. P. 999–1006. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08494-0>
- [41] Zhixiang X., Liu D., Hu Y., Ye Z., Wei Y. Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate and emulsion explosives // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2010. V. 7. N 1. P. 77–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116854>
- [42] Rumball J. A. The interaction of partially weathered sulphides in the Mt McRae Shale formation with ammonium nitrate: Theses. Murdoch University, 1991.
- [43] Айнбиндер Г. И., Демчишин М. Д., Печурина Д. С., Зевакин М. А., Полетаев Н. Л., Соснин В. А. Исследование химической совместимости Грамотола Т-20 и Граммонита ТММ с вмещающими горными породами и внутрискважинными водами подземного рудника ПАО «Гайский ГОК» // *Безопасность труда в пром-сти.* 2016. № 4. С. 47–52.
- [44] Djerdjev A. M., Priyananda P., Gore J., Beattie J., Neto C., Hawkett B. S. The mechanism of the spontaneous detonation of ammonium nitrate in reactive grounds // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 1. P. 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.003>
- [45] Priyananda P., Djerdjev A. M., Gore J., Neto C., Beattie J., Hawkett B. S. Premature detonation of an NH₄NO₃ emulsion in reactive ground // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 283. P. 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.070>
- [46] Nakamura H., Iwasaki M., Sato S., Hara Y. The reaction of ammonium nitrate with pyrite // *J. Hazard. Mater.* 1994. V. 36. N 3. P. 293–303. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)85021-6](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)85021-6)
- [47] Gunawan R., Freij S., Zhang D., Beach F., Littlefair M. A mechanistic study into the reactions of ammonium nitrate with pyrite // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. N 17. P. 5781–5790. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.044>
- [48] Conroy G., Robinson K., Beach F., Donne S. W. Electrochemical characterization of the interaction between ammonium nitrate and reactive ground // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 328. ID 135080. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135080>
- [49] Петров Е. А., Савин П. И. Влияние мочевины на термическую стабильность аммиачно-селитренных взрывчатых веществ в сульфидных средах // *Вестник научного центра по безопасности работ в угольной пром-сти.* 2014. № 1. С. 158–160.
- [50] Петров Е. А., Тамбиев П. Г., Савин П. И., Бычин Н. В. Исследование термической стабильности аммонита и гранэмита в сульфидных рудах // *Горн. журн. Казахстана.* 2014. № 4. С. 18–20.
- [51] Савин П. И. Стабилизация эмульсионных взрывчатых веществ в сульфидных рудах // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой пром-сти.* 2015. С. 113–116.
- [52] Shaw W. H. R., Bordeaux J. J. The decomposition of urea in aqueous media // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. N 18. P. 4729–4733. <https://doi.org/10.1021/ja01623a011>

- [53] *Fitzpatrick J., Meyer T. A., O'Neill M. E., Williams D. L. H.* Comparison of the reactivity of nine nitrous acid scavengers // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1984. N 5. P. 927–932.
<https://doi.org/10.1039/P29840000927>
- [54] *Lasalle A., Roizard C., Midoux N., Bourret P., Dyens P. J.* Removal of nitrogen oxides (NO_x) from flue gases using the urea acidic process: Kinetics of the chemical reaction of nitrous acid with urea // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. N 3. P. 777–780.
<https://doi.org/10.1021/ie00003a020>
- [55] *Singireddy S., Gordon A. D., Smirnov A., Vance M. A., Schoonen M. A. A., Szilagyi R. K., Strongin D. R.* Reduction of nitrite and nitrate to ammonium on pyrite // *Origins Life Evol. Biospheres*. 2012. V. 42. N 4. P. 275–294. <https://doi.org/10.1007/s11084-012-9271-8>
- [56] *Briggs T. J., Kelso Ian J.* Ammonium nitrate-sulfide reactivity at the Century Zn-Pb-Ag mine, northwest Queensland, Australia // *Explor. Min. Geol.* 2001. V. 10. N 3. P. 177–190.
<https://doi.org/10.2113/0100177>
- [57] *Wang X. H., Li X., Yan H., Qu Y., Sun G. L., Xie X., Zhang Y. J.* Research of thermal decomposition kinetic characteristic of emulsion explosive base containing Fe and Mn elements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 91. N 2. P. 545–550.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8433-9>
- [58] Pat. WO2019136515A1 (publ. 2019). Explosive compositions for use in reactive ground and related methods.
- [59] *Djerdjev A. M., Priyananda P., Gore J., Beattie J. K., Neto C., Hawkett B. S.* Safer emulsion explosives resulting from NO_x inhibition // *Chem. Eng. J.* (Amsterdam, Neth.). 2021. V. 403. ID 125713.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125713>
-