ИНЖЕНЕРНЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ ОБРАЗОВАН В 1935

УНИВЕРСИТЕТ • МЕНДЕЛЕЕВА • 1898

ИХТ ФАКУЛЬТЕТ

УСПЕХИ В СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ, ПОСВЯЩЁННОЙ 90-ЛЕТИЮ ИНЖЕНЕРНОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

90

УДК 544+547+622+614
ББК 35.63
У78

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, декан ИХТ факультета
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
Синдицкий В. П.

Доктор химических наук, руководитель группы 20
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
Шереметев А. Б.

У78 **Успехи в специальной химии и химической технологии:** Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 90-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, 120-летию профессора К. К. Андреева, 130-летию профессора А. С. Бакаева. Материалы конференции. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 360 с.
ISBN 978-5-7237-2188-3

Сборник содержит материалы докладов, представленных на Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Основными проблемно-тематическими направлениями работы конференции стали: Синтез, свойства, технология и химическая физика энергонасыщенных материалов и их компонентов, Физическая химия и технология порохов, ТРТ и пиротехнических композиций, Пожаровзрывобезопасность химико-технологических производств.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

УДК 544+547+622+614

ББК 35.63

Организационный комитет конференции:

Синдицкий В. П. – декан ИХТ факультета,
заведующий кафедрой ХТОСА, д.х.н., профессор
Петров В. А. – заведующий кафедрой ХТВМС, д.т.н., профессор
Акинин Н. И. – заведующий кафедрой ТСБ, д.т.н., профессор
Денисюк А. П. – профессор кафедры ХТВМС, д.т.н., академик РАРАН
Серушкин В. П. – профессор кафедры ХТОСА, к.т.н.
Сизов В. А. – доцент кафедры ХТВМС, к.т.н.
Беляков А. В. – доцент кафедры. ХТВМС, к.т.н.
Шушпанов А. Н. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.
Чернецкая М. Д. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.

ISBN 978-5-7237-2188-3

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2025

Алимов А.Р., Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Мадякин В.Ф.
СТРУКТУРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНОМ НИТРОВАНИИ 253

Певченко Б.В., Петров Е.А., Лайлов С.В., Кузнецов А.В., Шакирзянов К.А.
ПРОИЗВОДСТВО НИТРОЭФИРОВ И ВЫСОКОПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВВ 257

Свиридов А. Ф., Нугманов О. К., Петров В.А.
ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ 259

Черникова И.В., Воронов А.А., Жуков И.О., Пчелинцев К.А., Джеваков П.Б., Кувалдин Я.Н.
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИФЕНИЛАМИНА, N-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА И 1,2-ДИБУТОКСИБЕНЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НИТРОЭФИРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ЭКС НА ЕГО ОСНОВЕ 263

СЕКЦИЯ 4 – ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 266

Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Златкина В.Л., Семёнов М.С., Михайлов А.А.
НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГОРЮЧИХ И ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ 266

Заломленков В.А., Галимова Г.А., Тюгашова В.М., Сафронова А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ НА НАЛИЧИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ 270

Дмитриев Н.В., Акинин Н.И., Журба И.А.
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ 273

Васин А.Я., Миловидов П.Д., Махалова Д.М.
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СУБСТАНЦИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ 277

До Тхань Хынг, Шушпанов А.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ КАЧЕСТВА ГЛИЦЕРИНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ 281

Райкова В.М., Шикотько М.А., Шушпанов А.Н.
АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ 286

Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Солодухин Е.С.
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ РЯДА НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ 290

Панфилов С.Ю., Терентьева А.А., Михеев Д.И., Мельников Н.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ 295

Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Терентьева А.А., Акинин Н.И.
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ 298

Давидова А.А., Колесова В.Ю., Монахов А.А., Мельников Н.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ 301

УДК 661.188.1+621.796

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ КАЧЕСТВА ГЛИЦЕРИНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ

До Тхань Хынг[1], Шушпанов А.Н.[2]

[1] Научно-исследовательский институт высокоэнергетических материалов, Ханой, Вьетнам; [2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация: Ряд предприятий оборонной промышленности Социалистической Республики Вьетнам столкнулся с низкой стабильностью нитроглицерина, получаемого в классическом производственном процессе. В процессе исследования было установлено, что основная причина – снижение качества исходного сырья, глицерина. Отмечено отсутствие регламентов хранения, технических условий и правил приемки сырья, равно как и единых методик контроля качества в Республике Вьетнам. Приведены рекомендации по основным показателям качества глицерина, на которые следует обращать внимание в первую очередь.

Ключевые слова: глицерин, нитроглицерин, акролеин, регламент хранения.

RESEARCH ON THE REASONS FOR THE DECREASE IN QUALITY OF GLYCERIN USED BY THE DEFENCE INDUSTRY OF THE SOCIALIST REPUBLIC OF VIETNAM

Do Thanh Hung, Shushpanov A.N.

Abstract: A number of defense industry enterprises in the Socialist Republic of Vietnam have encountered low stability of nitroglycerin obtained in the classical production process. The study found that the main reason is the decrease in the quality of the original raw material, glycerin. It was noted that there are no storage regulations, technical conditions and rules for the acceptance of raw materials, as well as unified quality control methods in the Republic of Vietnam. Recommendations are given on the main indicators of glycerin quality, which should be paid attention to first of all.

Keywords: glycerin, nitroglycerin, acrolein, storage regulations.

Глицерин – органическое вещество, простой представитель трехатомных спиртов с формулой $C_3H_5(OH)_3$ (рис. 1), широко используемый не только в медицине, сельском хозяйстве, текстильной, кожевенной, бумажной и косметической промышленности, но также и в оборонной промышленности в качестве одного из основных ингредиентов при производстве нитроглицерина (НГЦ), используемого в бездымных порохах или взрывчатых веществах [1]. Для производственных предприятий Юго-Восточной Азии данное сырье в основном импортируется [2], и Республика Вьетнам в этом не является исключением, регулярно получая партии глицерина, который затем хранится на складах, откуда поступает в производственный цикл при появлении заказа на производство.

В 2024 году в процессе производства НГЦ на предприятиях оборонной промышленности Республики Вьетнам был использован глицерин аналитически надлежащей кондиции, но с трудом устанавливаемых и достаточно длительных сроков хранения (6 лет и более). В процессе было обнаружено, что и произведенный НГЦ, и бездымные пороха на его основе обладали низкой кондицией, в частности, были химически нестабильны, что могло привести к разнообразным инцидентам в области безопасности. Предприятиями и контролирующими их правительственными структурами были предприняты многочисленные меры по поиску причин и решений для их устранения и обеспечения должного качества продукции на производствах.

Анализ процесса производства НГЦ

Реакция создания НГЦ осуществляется путем реакции глицерина с азотной кислотой HNO_3 в присутствии дегидратирующего агента (например, серной кислоты H_2SO_4) с образованием НГЦ и воды (уравнение 1). Это один из самых опасных процессов в химической технологии.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3HNO_3 \leftrightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}ONO_2 \\ | \\ CH - ONO_2 \\ | \\ CH_2{-}ONO_2 \end{array} + 3H_2O \qquad (1)$$

В промышленности производство НГЦ осуществляется по инжекторной технологии, по которой в реакционный сосуд непрерывно подаются смесь глицерина и азотной кислоты. Постреакционная смесь последовательно поступает в теплообменники-чиллеры, в которых она охлаждается до 15–18 ºС. После охлаждения постреакционная смесь поступает в центрифугу, где НГЦ отделяется от кислотной отработки. Далее НГЦ транспортируется на стадию промывки в виде водной эмульсии. НГЦ, выходящий из промывных колонн, должен достичь определенной химической стабильности, выдержать т. н. пробу Абеля при 72,75 ºС в течение 30 или более мин., после чего он может быть передан на хранение.

Производства начали сталкиваться с проблемой значительного снижения стабильности НГЦ после промывки, образцы достигали, но практически не переходили норматив на пробе Абеля в 30 мин., а ряд образцов в принципе не достигал его, показывая разложение в пределах 20–29 мин. Была проведена экспертиза соответствия сырья – глицерина, включающая в себя как химический анализ, так и проверку документации. Было установлено, что партия глицерина, запущенная в производство, в принципе имеет высокую степень чистоты (≥ 99,5 %), что отвечает требованиям, предъявляемым к производству НГЦ, однако информация о сроках производства и сроках годности отсутствовала. Единственной доступной информацией стали даты импорта, установленные из соответствующей документации, и по ним глицерин хранился 6 лет и более. Гарантийный срок хранения глицерина по нормативным данным [4] составляет 5 лет, <u>но в Республике Вьетнам нет аналогичного документа</u>.

Возникло предположение, что причина снижения химической стабильности НГЦ может быть связана с исходным глицерином, хотя результаты лабораторного анализа и вводного контроля на линии нитрования убедительно показывали, что глицерин полностью соответствует требованиям. Для проверки на ряде предприятий заменили глицерин новым, импортированным из Малайзии, химическая чистота которого составляла 99,7 % и более, время же от его выпуска до ввода в производство было не более 9 месяцев. Приступили к производству НГЦ в том же технологическом режиме одновременно для двух видов глицерина: нового типа, импортируемого из Малайзии, и старого типа. Результаты пробы Абеля показали, что стабильность НГЦ, полученного из вновь импортированного глицерина, достигала стабильности в 35–37 мин., тогда как НГЦ, полученный из старого глицерина, не выдерживал пробы, начиная разлагаться во временном интервале в 20–22 мин.

Анализ причин падения стабильности НГЦ

На основании вышеизложенного вполне логичной видится задача выяснения причин, приводящих к ухудшению качества глицерина. Был выполнен пробоотбор глицерина на предприятиях, были взяты изначальные образцы глицерина, НГЦ из которых обладал пониженной стабильностью (М1), новые образцы производства Малайзии, НГЦ из которых успешно проходил пробу Абеля без явной деградации (М2), кроме того, в качестве образца сравнения был использован образец химически чистого глицерина производства компании Merck (М3). В результате анализа доступной нормативной документации, а именно регламентов производств во Вьетнаме, северокорейского процесса тестирования глицерина и российской нормативной документации было установлено, что в нормативах описаны как общие, так и уникальные для каждого из нормативов показатели, в том числе имеются значительные различия в методиках. В конечном итоге было решено составить список показателей и анализировать их комплексно. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1**. Результаты анализа показателей глицерина**

№	Показатели	М1	М2	М3
1	Прозрачность	прозрачный, без примесей		
2	Запах	сладковатый, приятный		
3	Плотность, г/мл			
	измерение пикнометром	1,261	1,263	1,263
	измерение ареометром	1,261	1,262	1,262
4	Коэфф. реакции, $см^3$ 0,1 моль/л КОН	**0,62**	0,40	0,33
5	Масс. доля золы, %	**0,071**	0,005	0,003
6	Масс. доля чистого глицерина (в пересчете на плотность), %			
	по данным пикнометра	99,15	99,68	99,83
	по данным ареометра	99,13	99,27	99,38
7	Коэфф. омыления, мг КОН	0,11	0,12	0,15
8	Наличие хлора*	–	–	–
9	Наличие сернистых соединений*	–	–	–
10	Наличие углерода*	–	–	–

11	Наличие акролеина и других восстановителей*	**присутствует**	–	–
12	Наличие железа*	–	–	–

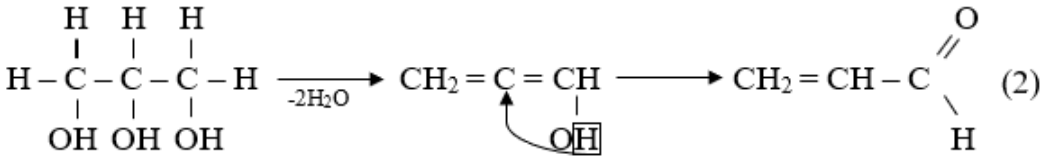
* – качественные реакции

По результатам анализа было определено, что показатели для ряда образцов глицерина находятся в пределах допустимых значений, но образцы группы М1 стали вызывать подозрения уже на стадии определения коэффициента реакции с КОН и зольности. Результаты качественного анализа внесли ясность – в длительно хранящемся глицерине М1 обнаружено присутствие акролеина, а возможно, и других восстановителей, что обуславливает хотя и небольшое, фактически, в 0,5 %, но заметное снижение содержания чистого глицерина в М1 по сравнению с М2 и М3, а также снижает стабильность производимого НГЦ.

Лабораторный синтез НГЦ из М1 и тест на акролеин

При хранении под воздействием ряда факторов окружающей среды, в том числе температуры, дневного света, различных окислителей, глицерин может подвергнуться дегидратации в акролеин [5]. В структурной формуле акролеина (CH_2=CHCHO) присутствует двойная связь и альдегидная функциональная группа, поэтому акролеин в равной мере проявляет свойства непредельного органического соединения и альдегида.

Механизм реакции довольно сложен и включает в себя несколько стадий, но кратко может быть записан, как уравнение 2.



Акролеин явно оказывает воздействие на производство НГЦ. Дело в том, что в нитрующую смесь входят 60–65 % H_2SO_4, 24–27 % HNO_3 и 8–10 % воды. В смеси протекают реакции, в результате которых в нитрующей смеси могут возникнуть ионы NO_2^+ и H_3O^+. Далее возможна реакция образования ацеталя из акролеина. В молекуле ацеталя присутствуют две гидроксогруппы, которые могут участвовать в реакции этерификации с нитрующей смесью. Продуктом реакции этерификации является довольно нестабильный динитрат пропиленгликоля H_2C=CH–CH$(ONO_2)_2$, и во время хранения легко разлагающийся с образованием газообразного NO_2 характерного красно-бурого цвета. Процесс удалось воспроизвести в лаборатории, были задействованы два образца глицерина – М1 и М3. Образец НГЦ из старого глицерина после приготовления изменил цвет и на желтый-коричневый и испускал небольшое количество бурых паров, в то время как НГЦ из образца М3 оставался бесцветным и вполне стабильным.

Заключение

На основе результатов исследований и аргументов, изложенных выше, авторы предлагают ряд показателей качества глицерина, используемого для

производства НГЦ на предприятиях оборонной промышленности Социалистической Республики Вьетнам (таблица 2).

Таблица 2. **Предлагаемые показатели качества глицерина**

№	Показатель	Размерность, способ определения	Значение
1	Прозрачность	платиново-кобальтовая шкала	прозрачный
2	Запах	органолептически	без резких запахов
3	Плотность при 20 ºС	г/мл	≥ 1,261
4	Коэфф. реакции	0,1 моль/л КОН, $см^3$	≤ 1,5
5	Масс. доля золы	%	≤ 0,14
6	Масс. доля чистого глицерина (в пересчете на плотность)	%	≥ 99
7	Коэфф. омыления	КОН, мг	≤ 0,7
8	Наличие акролеина и других восстановителей	качественно, да/нет	нет
9	Срок хранения	год	< 5

Авторы считают, что Республике Вьетнам необходимо разработать собственную нормативную документацию в области технических условий производства и хранения веществ, являющихся полупродуктами в критических производственных процессах.

Список литературы

1. Ngô V.G. Tính chất nhiên liệu tên lửa và thuốc phóng. Hà Nội: Nhà xuất bản Quân đội, 2005. Нго Ван Зяо Свойства топлива и ракетного топлива. Ханой: Издательство Народной армии, 2005.
2. Glycerol, crude; glycerol waters, glycerol lyes | Импорт и Экспорт | 2023 URL: https://trendeconomy.ru/data/commodity_h2/1520 (дата обращения: 23.02.2025)
3. ГОСТ 7482-2023 Глицерин. Правила приемки и методы испытаний. 2023.
4. ГОСТ 6824-96 Глицерин дистиллированный. Технические условия. 1996.
5. Алферов К.Д. Взрывчатые вещества. Часть 2. Инициирующие и бризантные ВВ — Пенза: Пензенское высшее артиллерийское инженерное ордена Красной Звезды училище, 1965. — 187 с.