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 661.8...242+544.454.2

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Райкова В.М., Шикотько М.А., Шушпанов А.Н.
Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева

Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств и показателей пожаровзрывоопасности для органических пероксидов различных классов. Рассчитаны энтальпии образования пероксидов и сопоставлены с литературными данными. Определены зависимости периода индукции адиабатического теплового взрыва (TMR) от начальной температуры.

Ключевые слова: органические пероксиды, термическое разложение, адиабатический тепловой взрыв.

THERMAL HAZARD ANALYSIS OF LIQUID ORGANIC PEROXIDES OF VARIOUS STRUCTURES

Raikova V.M., Shikotko M.A., Shushpanov A.N.
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The physicochemical properties and fire and explosion hazard indicators for various classes of organic peroxides are compared. The formation enthalpies of peroxide are calculated and compared with scientific literature data. The dependences of the induction period of an adiabatic thermal explosion (TMR) on the initial temperature are determined.

Key word: organic peroxides, thermal hazard, adiabatic thermal explosion.

Органические пероксиды производятся в большом количестве, широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Их производство и применение сопряжено со значительной опасностью, так как они относятся к термически нестабильными соединениям, имеют низкую энергию активации распада и невысокую температуру самовоспламенения [1]. Их термическая нестабильность обусловлена наличием в составе молекулы пероксогруппы. При повышенной температуре, в присутствии концентрированных кислот или катализаторов пероксидная связь О—О разрывается, и молекула расщепляется на несколько свободных радикалов или ионов. Разложение обычно протекает с выделением тепла и в большой массе может привести к тепловому взрыву. Органические пероксиды подразделяются на 7 типов (A-G) согласно их степени опасности [2].

Важным параметром, характеризующим термическую нестабильности органических пероксидов, является температура самоускоряющегося разложения (ТСУР). Параметр ТСУР используется в

качестве критерия для отнесения опасных веществ к классу самореагирующих веществ [3]. Самореагирующие вещества, согласно определению, могут быть термически нестабильными веществами или их смесями. Они способны к сильному экзотермическому разложению, даже без наличия кислорода. К этому классу веществ относятся органические пероксиды. Основной опасностью для них, как и для взрывчатых веществ является потенциальная возможность теплового взрыва.

В настоящей статье представлены результаты анализа термической опасности жидких пероксидов различного строения. Физико-химические свойства и температура вспышки в закрытом тигле изученных пероксидов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Брутто-формула, молярная масса (М), плотность (ρ), температура кипения ($t_к$) и температура вспышки ($t_{всп}$) пероксидов [4, 5]

№	Название	Брутто-формула	М, г/моль	ρ, г/см^3	$t_к$, °С	$t_{всп}$, °С
1	Трет-бутил гидропероксид	$C_4H_{10}O_2$	90,12	0,860	46	43
2	Ди-н-пропил пероксидикарбонат	$C_8H_{14}O_6$	206,19	1.143	219,5	85,8
3	Ди-трет-бутил пероксид	$C_8H_{18}O_2$	146,22	0,800	110	4
4	Трет-амил пероксипивалат	$C_{10}H_{20}O_3$	188,26	0.924	204	59,2
5	Ди-трет-амил пероксид	$C_{10}H_{22}O_2$	174,28	0,818	177,7	41,1
6	Бис (3-метоксибутил) пероксидикарбонат	$C_{12}H_{22}O_8$	294,30	1.132	328	139,1
7	Трет-амил перокси-2-этилгексаноат	$C_{13}H_{26}O_3$	230,34	0.900	267,6	76
8	1,1-бис- (трет-бутилперокси) циклогексан	$C_{14}H_{28}O_4$	260,36	1,0	278,8	97,3
9	Трет-амил пероксинеодеканоат	$C_{15}H_{30}O_3$	258,39	0.903	298,8	80,9
10	2,5-диметил-2,5-ди (трет-бутилперокси) гексан	$C_{16}H_{34}O_4$	290,43	0.877	306,5	106,1
11	Бис (3,5,5-триметилгексаноил) пероксид	$C_{18}H_{34}O_4$	314,45	0,942	359,5	149,8
12	Кумил пероксинеодеканоат	$C_{19}H_{30}O_3$	306,43	0.974	375	108,1

По температуре вспышки жидкие пероксиды можно разделить на две группы. К легковоспламеняющимся жидкостям относятся 4 пероксида, а именно: трет-бутил гидропероксид, ди-трет-бутил пероксид, трет-амил пероксипивалат и ди-трет-амил пероксид. Остальные 8 пероксидов относятся к горючим жидкостям. С ростом температуры кипения от 46 °С до 375 °С отмечается тенденция увеличения температуры вспышки в интервале 4–150 °С, но четкой корреляционной зависимости не наблюдается.

Для всех изученных пероксидов был проведен расчет энтальпий образования в газовой и жидкой фазах. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе органических пероксидов рассчитывали с помощью двух методов: по методу аддитивных связей [4] и с применением программного средства MOPAC-2016 [6].

Расчеты по методу аддитивных связей проводились по уравнению:

$$\Delta H^o_{f298(г)} = \sum \Delta(\Delta H^o_f)_i n_i,$$

где n_i – число связей i-го типа в молекуле соединения; $\Delta(\Delta H^o_f)_i$ – аддитивный вклад связи i-го типа.

MOPAC-2016 – это компьютерная программа, которая используется для расчета электронных структур и химических свойств молекул и соединений. С помощью внесения структурной формулы, выбора методики и ввода других данных MOPAC-2016 проводит вычисления различных химических параметров, в том числе энтальпии образования вещества в газовой фазе.

Результаты расчета энтальпии образования органических пероксидов в газовой фазе, выполненные двумя методами были сопоставлены с данными, приведенными в книге [1], (рис. 1).

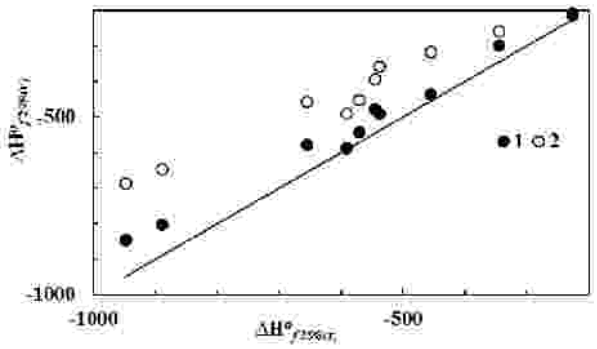

Рис. 1. Сравнение расчетных значений энтальпии образования в газовой фазе (кДж/моль) с данными [1]: 1 – MOPAC-2016; 2 – метод аддитивных связей

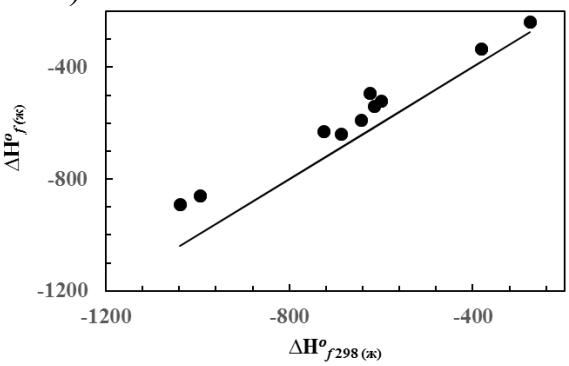

Рис.2. Сравнение расчетных значений энтальпии образования в жидкой фазе (кДж/моль) с данными [1]

Метод аддитивных связей дает более значительные отклонения от данных [1] по сравнению с MOPAC-2016. Среднее отклонение результатов расчета для MOPAC 2016 составляет около 8,6 %, а для метода аддитивных связей – 25 %.

Энтальпию образования в жидкой фазе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H°_{f(ж)} = \Delta H°_{f298(г)} - \Delta H°_{исп},$$

где $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения.

Для вычисления энтальпии испарения при температуре кипения применялось правило Трутона:

$$\Delta H°_{исп} \approx 88 * T_{кип}.$$

В расчете $\Delta H°_{f(ж)}$ использовали значения $\Delta H°_{f298(г)}$ полученные с применением MOPAC 2016. Результаты расчета представлены на рис. 2 в сравнении со значениями $\Delta H°_{f298(ж)}$, приведенными в монографии [1]. Результаты расчета $\Delta H°_{fж}$ выше данных [1] в среднем на 13%.

Как уже отмечалось в начале статьи, термическая опасность органических пероксидов связана с возможностью возникновения теплового взрыва. Потенциальная термическая опасность, присущая химическому веществу, в наибольшей степени характеризуется периодом индукции адиабатического теплового взрыва, который определяется уравнением классической теории горения и взрыва:

$$\tau_{ad} = \frac{C_v * R * T_0^2}{Q_r * E_a * A} * \exp\left(\frac{E_a}{R * T_0}\right),$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T_0 – начальная температура вещества, К; C_v – теплоемкость вещества, кДж/(кг·К); E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель; Q_r – теплота реакции разложения, кДж/кг.

Период индукции адиабатического теплового взрыва был рассчитан для 5 пероксидов в интервале значений T_0 =50–150 ºС. Энергия активации разложения растворов этих пероксидов приведена в монографии [1]. Там же приведены значения температуры периодов полураспада $\tau_{1/2}$, равных 1 часу и 10 часам. На основании этих данных был произведен расчет констант скорости первого порядка:

$$k = \frac{ln\,(2)}{\tau_{1/2}}.$$

Значения предэкспоненциального множителя были найдены из уравнения Аррениуса:

$$A = k * e^{\frac{E_a}{RT}}.$$

В табл. 2 представлены характеристики процесса термического разложения для пяти пероксидов. Номера веществ соответствуют табл. 1.

Таблица 2. Энергия активации (E), предэкспоненциальный множитель (logA), теплота разложения (Q_r) и ТСУР пяти органических пероксидов.

№	E, кДж/моль	logA (c^{-1})	Q_r, кДж/моль	ТСУР, ºС
2	113,0	13,6	1824	–5
3	161,2	16,2	464	78
7	145,2	17,1	1067	35
8	143,9	15,8	989	60
11	125,5	15,0	767	27

Для этих веществ был рассчитан период индукции адиабатического теплового взрыва в интервале значений T_0=50–150 ºС и построена зависимость периода индукции от начальной температуры (рис. 3).

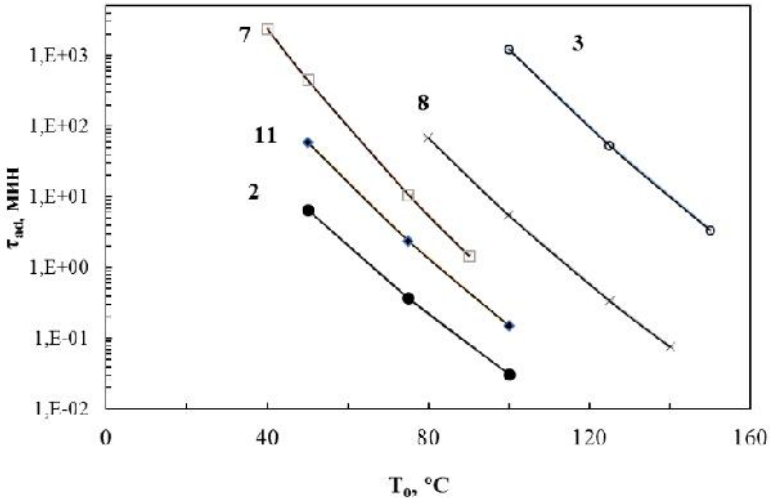

Рис. 3. Зависимость периода индукции адиабатического теплового взрыва органических пероксидов от температуры

Порядок расположения зависимостей $\tau(T_0)$ снизу вверх на рис. 3 соответствует порядку увеличения энергии активации и возрастания ТСУР (табл. 2). Наиболее термически опасным пероксидом является ди-н-пропил пероксидикарбонат: E_a=113,0 кДж/моль, ТСУР=-5 ºС, период индукции при 100 ºС составляет 2 с. Для ди-трет-бутил пероксида (E_a=161,2 кДж/моль, ТСУР= 78 ºС) период индукции при 100 ºС равен 20 час.

Список литературы

1. Антоновский В.Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов //М.: ИКЦ «Академкнига». – 2003. – Т. 391. – 391 с.
2. ГОСТ 32419-2022 Классификация опасности химической продукции. Общие требования: дата введения 01.01.2023. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 47 с.
3. Wang B. et al. Prediction of the self-accelerating decomposition temperature of organic peroxides using QSPR models //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 128. – С. 399–406.
4. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х томах. - 1-й том изд. – М.: Пожнаука, 2004. – 713 с.
5. Chemical Traiding Guide [Электронный ресурс]. URL: https://www.guidechem.com/encyclopedia (дата обращения 15.03.2025)
6. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016 // – 2016.