

УДК 358.32+631.95

## **ИСТОРИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СЕЛИТРЫ С ДРЕВНЕЙШИХ ВРЕМЕН ДО НАШИХ ДНЕЙ**

**Макаров С.В., Макарова А.С., Кузнецов В.А., Кудрявцева Е.И.**

Ухудшение экологической обстановки вызывает обеспокоенность общества и указывает на необходимость поиска инновационных подходов к предотвращению негативного воздействия на окружающую среду. Одним из способов выхода из сложившейся ситуации является практическое внедрение принципов зеленой химии. Ключевые принципы указанной концепции рассмотрены на примере производства и последующего применения аммиачной селитры – взрывчатого вещества, используемого с древности и до наших дней.

**Ключевые слова:** принципы зеленой химии, селитра, зажигательные смеси, окружающая среда, экология.

## **HISTORY OF USE OF SALTPETER SINCE THE MOST ANCIENT TIMES UP TO NOW**

**Makarov S.V., Makarova A.S., Kuznetsov V.A., Kudryavtseva E.I.**

Deterioration in the ecological situation causes concern of society and indicates the need of search of innovative approaches to prevent the negative impact on environment. One of the ways to change the current situation is the practical introduction of the principles of green chemistry. The key principles of the specified concept are considered on the example of production and the subsequent use of ammonium nitrate – the explosive used from antiquity and up to now.

**Keywords:** principles of green chemistry, saltpeter, incendiary mixes, environment, ecology.

*Статья подготовлена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 5.2598.2014/К.*

Первые признаки обеспокоенности человека о судьбе природы появились еще в начале 1960-х гг., когда в Северной Америке и Западной Европе начали формироваться движения за сохранение окружающей среды. Тревогу вызывала ухудшающаяся экологическая обстановка, связанная с бурным развитием промышленности, транспорта, сельского хозяйства и гигантскими темпами роста добычи полезных ископаемых – все это привело к увеличению количества загрязняющих веществ во всех геосферах Земли, включая околоземное пространство. Дальнейшая деградация природных систем в таких масштабах вела бы к неминуемой утрате целостности биосферы и ее способности поддерживать качество окружающей среды, необходимые для жизни [1, с. 88]. Это все происходило на фоне постоянно увеличивающейся численности населения Земли, что привело к росту потребности в природных ресурсах как возобновляемых, так и не возобновляемых, ведь современное общество не представляет свою жизнь без интернета, сотовой связи, автомобилей и других благ цивилизации. Совместно все эти факторы приводят к необходимости открытия новых производств и разработке новых технологий, нахождению так называемого баланса между окружающей средой и бизнесом.

Для достижения такого баланса обществом были предложены различные пути, одним из них являлось ужесточение законодательства, а также усиление контроля за использованием потенциально опасных химических веществ. Эффективным инструментом оказалась работающая система экологического менеджмента, внедряемая в повседневную деятельность предприятий и стратегию бизнеса. Для поддержки развития такого инструмента в 1996 г. Международной организацией по стандартизации был разработан стандарт ISO 14001:1996, а позже он был пересмотрен и заменен новой версией ISO 14001:2015. Потребность поиска новых решений и подходов благоприятствовала началу формирования в 1990-х гг. революционной концепции, нацеленной на предотвращение урона окружающей среды, а также обеспечение необходимого уровня качества жизни нынешнего и будущих

поколений. Эта концепция получила название «зеленая химия» (англ. green chemistry) [3, с. 8].

Развитие концепции зеленой химии сопровождалось следующими международными инициативами: в США в 1995 г. обнародовали Президентский проект по зеленой химии, включающий научно-исследовательские гранты, образовательные курсы, ежегодные премии и финансовую поддержку организациям и ученым, заинтересованным вопросами этой концепции, а в 1996 г. Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) была создана рабочая группа по проблемам зеленой химии, функциями которой являются организация международных конференций по зеленой химии и координация проектов в этой области.

В 1998 г. американскими специалистами Полом Анастасом и Джоном С. Уорнером были сформулированы двенадцать принципов, которые легли в основу этой инновационной концепции [9]. В России и за рубежом используются разные трактовки этих принципов, что свидетельствует об отсутствии четкого понимания самого термина «зеленая химия». Можно предположить, что не только страны, но и отдельные регионы и даже научные организации под зеленой химией будут понимать то, что считают наиболее целесообразным для решения тех или иных проблем. Данный вывод подтверждает опубликованная в 2012 г. статья Мартина Полякоффа, профессора из Университета Ноттингема (Великобритания), в которой подтверждается право на существование многочисленных версий принципов концепции зеленой химии. В статье указывается, что люди, живущие в разных странах, имеют разные потребности и ожидания. Поэтому и двенадцать принципов, отражающие ситуацию в Северной Америке и Европе, не обязательно будут такими же в Африке [6, с. 8-11].

Для того, чтобы выяснить каким образом принципы зеленой химии находят практическое применение, проанализируем формулировку принципа под номером четыре, которая гласит: «Технологии должны обеспечивать создание новых материалов, обладающих наилучшими функциональными

характеристиками и наименьшей токсичностью» [7, с. 491-492]. Следует отметить, что не только совершенствование технологий может способствовать уменьшению токсичности химического продукта, но и его целевое применение должно быть организовано таким образом, чтобы предотвратить вред, как здоровью человека, так и состоянию окружающей среды.

В качестве примера практической реализации данного принципа рассмотрим историю применения аммиачной селитры. Первое упоминание об этом химическом веществе появилось еще до нашей эры. По мнению ученых, начиная с 360 г. до н.э., в военных действиях начали применять зажигательные смеси, в состав которых входили мелко раздробленный уголь, пакля, смола и нефть, широко распространенные в окружающей среде. Существует предположение, что уже в морской битве при Кицикосе в 678 г. н.э. византийцами были применены эффективные зажигательные смеси, в которых одним из компонентов была селитра [8, с. 13].

В Китае с 682 г. селитра в качестве компонента взрывчатых смесей применялась в области пиротехники, а позже она получила и военное назначение. Китайские алхимики кропотливо трудились над очисткой веществ, использовавшихся для зажигательных смесей, чтобы очистить их от содержания различных примесей и улучшить свойства. Чистота считалась священным качеством. Первые прикладные формулы пороха, в котором пропорции селитры были незначительны (т.к. его действие было рассчитано на стремительное горение, а не на взрыв), были разработаны в Китае в начале XI в. [4, с. 7].

За долгое время применения зажигательных смесей они стали известны под разными наименованиями: «греческий огонь», «китайский снег», «морской огонь» и другие [5, с. 3]. Наибольший интерес с военной точки зрения получил «греческий огонь», считающийся исторически первым прообразом современных взрывчатых веществ. Многие исследователи и ученые древности пытались разгадать загадку состава «греческого огня», используя для опыта все известные в то время зажигательные вещества. Таинственный рецепт

тщательно охранялся и считался государственной тайной Византии, что надолго обеспечило ей перевес в морских сражениях.

Первые попытки разгадать состав пороха были сделаны в XI-XII вв., однако в рецепте были учтены не все необходимые компоненты. В середине XIII в. Марк Грег в своих трудах указал состав «греческого огня». «Огонь, который может летать по воздуху, готовится из селитры, серы и древесного угля, из виноградной лозы или ивы», – говорится в рукописи. Но следует указать, что копии этих трудов появились значительно позже [8, с. 14-15]. Поэтому довольно долгое время считалось, что неразгаданный секрет «греческого огня» утерян в архивах прошлых лет. Французский химик и изобретатель Дюпре посвятил разгадке этой тайны всю жизнь и его ждал успех в 1756 г. Разгадав состав, он продал патент королю Франции Людовику XV.

Возможно, столь продолжительный период поиска ответа на вопрос о составе «греческого огня», интересовавший многие поколения, связан не со сложностью испытаний, а с тем, что мировое вооружение стремительно развивалось. В XIV в., когда развитие техники и промышленности позволило использовать энергию пороха в Европе появилось огнестрельное оружие. Началась новая эра в военном деле, огнестрельное оружие начало распространяться в глобальном масштабе, артиллерия вытеснила применяемые ранее военные механизмы. Этот процесс способствовал возникновению нового химического ремесла – приготовления селитры, что обеспечило не только развитие естественнонаучных знаний, но и цивилизации в целом.

Известно, что селитра транспортировалась в Европу из арабских стран и Чили, но установить точную дату ее попадания в Европу так и не удалось [10, р. 1393]. Селитра была одним из основных компонентов в составе пороха для огнестрельного оружия, поэтому главы европейских держав были особенно заинтересованы в ее получении. Так, например, в XVIII в. во Франции, где производство этого ценного химического вещества было наиболее развито, производители селитры со временем превратились в, своего рода, касту, а в Швеции правительство обязало крестьян выплачивать селитрой часть налогов в

казну. Сборщики селитры имели право конфисковать любые органические отходы вне зависимости от желания хозяев. В Англии фермеры конфликтовали со сборщиками селитры, т.к. последние запрещали оборудовать коровники, которые могли препятствовать накоплению этого вещества. Известному французскому химику XVIII в., одному из основоположников современной химии, Антуану Лорану Лавуазье, Людовик XVI поручил контролировать производство селитры в стране. В 1775 г. Лавуазье стал директором Управления порохов и селитр. Ученый предложил ряд технических и административных усовершенствований существовавшей во Франции системы производства селитры, благодаря этому к 1778 г. удалось увеличить ее производство вдвое. Выдающийся химик вел активную деятельность, касающуюся очистки и анализа качества селитры, а также успешно организовал несколько экспедиций для поиска селитряных месторождений.

Важно отметить, что приемы очистки селитры, разработанные французским ученым, дошли и до нашего времени. Многие века знания о производстве ценных веществ для развития цивилизации накапливались и претерпевали изменения, однако коренной перелом в технологии был осуществлен лишь в XIX в. [2, с. 155-157]. Все эти факты указывают на то, что уже в то время были установлены прочные связи между такими областями как наука и производство.

По данным летописей засвидетельствовано, что применение пороха на Руси началось в 1382 г. при правлении Дмитрия Донского. С XIV в. селитра в России добывалась кустарным способом, ее получали из селитряных земель, расположенных во многих русских городах, в том числе и в Москве. Во время правления Ивана Грозного, когда одной из главных внешнеполитических задач была борьба с Казанским ханством, все города и монастыри были обложены селитряной повинностью. Однако из-за крупнейшего пожара в Москве, который уничтожил все запасы, собранные с огромным трудом, осуществить план борьбы с недругом удалось лишь в 1560-х гг. Селитра активно применялась как взрывчатое вещество при производстве пороха. Техника

изготовления пороха была довольно сложна, и только ценой бесчисленного количества жизней удалось выяснить способы предупреждения взрывов. В последующее время порох производился, в основном, на Петербургском и Сестрорецком государственных заводах. Селитра притягивала внимание выдающихся ученых XVIII в., таких как Михаил Васильевич Ломоносов, исследовавший ее взрывную силу и представивший результаты в своем труде «Диссертация о рождении и природе селитры» [5, с. 19].

В первой половине XX в. по всему миру были распространены огромные заводы по производству селитры, деятельность которых характеризовалась образованием немалых количеств загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие, как на человека, так и на окружающую среду. Ухудшающаяся экологическая обстановка привела общественность к необходимости поиска решений по ее улучшению. Так, в наши дни в связи с намерением общества ограничить производство потенциально опасных веществ, ведется процесс развития концепции зеленой химии.

Широкое применение селитра получила в народном хозяйстве в качестве удобрения. По причине присутствия в составе селитры азота, элемента важного для питания растений, ее применение имело огромное значение в сельском хозяйстве. Но следует отметить, что в настоящее время ее также продолжают активно использовать и в производстве взрывчатых веществ. Однако по причине стремления общества следовать принципам зеленой химии аммиачно-селитряные взрывчатые вещества применяются, главным образом, в народном хозяйстве для подрыва грунтов, а меньше – в военном деле.

Однако некоторые страны, такие как Австралия, Афганистан и Ирландия ввели ограничения на свободную продажу нитрата аммония, который даже в виде удобрений запрещен или ограничен к применению. Все эти ограничения связаны с тем, что селитра может быть использована террористами в качестве взрывчатого вещества при создании бомб. Так после террористического акта в 1995 г. в Оклахома-Сити в некоторых штатах США на продажу и хранение нитрата аммония были введены ограничения. Введенные ограничительные

меры соответствуют одиннадцатому принципу концепции зеленой химии, ведь вещества необходимо использовать таким образом, чтобы предотвратить риск химической опасности, примером которого может быть взрыв.

Самую жесткую позицию занял Китай – власти официально признали аммиачную селитру взрывоопасным веществом и запретили ее импорт. В России аммиачную селитру может купить любой желающий, однако идет активное обсуждение вопроса о введении запрета на ее продажу на законодательном уровне.

Ограничение производства и использования аммиачной селитры, на наш взгляд, должны быть приняты и на международном уровне в целом. Это связано не только с террористическими угрозами, но и с антропогенным влиянием на глобальный цикл азота. Как показывают оценки экспертов [11], в связи с ростом процессов связывания азота при производстве удобрений и взрывчатых веществ это влияние примерно в два раза превысило допустимые нормы. Планетарная граница, связанная с кругооборотом азота нарушена, что может привести к гибели всей биосферы.

В качестве мероприятий по контролю применения потенциально опасных химических веществ в рамках концепции зеленой химии можно привести разработку и внедрение международного стандарта NSF/GCI/ANSI 355: Greener Chemicals and Processes Information, введенного в 2011 г. в США [12].

Практическое применение концепции зеленой химии может обеспечить необходимые условия для развития бизнеса и повышения эффективности управления в области природопользования и охраны окружающей среды. У зеленой химии есть много направлений для развития, ведь пока разработаны только принципы, но нет инструментов для их эффективной реализации, которые, например, может предложить система менеджмента. Это может быть оценка аспектов воздействий и рисков, внутренний и внешний аудит, обмен информацией и др.

До сих пор в Российской Федерации не разработан нормативный документ, сертифицирующий деятельность бизнеса, осуществляемую в рамках

концепции зеленой химии. В результате становится актуальной и практически значимой задача создания национального нормативного документа, который будет способствовать развитию управления предприятия, а также повышению его конкурентоспособности на рынке.

### **Список литературы:**

1. Вдовенко З.В., Кукушкин И.Г. Управление промышленным комплексом // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т 28. № 7. С. 88-91.
2. Витер В.Н. Селитра из конюшни // *Химия и химика*, 2009. № 6. С. 155-157.
3. Зеленая химия в России: сборник статей / Под ред. В. Лунина, П. Тундо, Е. Локтевой, Изд-во Моск. ун-та, 2004. 231 с.
4. Келли Д. Порох. От алхимии до артиллерии: История вещества, которое изменило мир. М.: КоЛибри, 2005. 340 с.
5. Красногоров В.С. Подражающие молниям. М.: Знание, 1977. 192 с.
6. Полякофф М. Зелёная химия: очередная промышленная революция // *Химия и жизнь*, 2004. № 6. С. 8-11.
7. Тарасова Н.П., Нефедов О.М., Лунин В.В. Химия и проблемы устойчивого развития и сохранения окружающей среды // *Успехи химии*, 2010. № 79 (6). С. 491-492.
8. Штрубе В. Пути развития химии: в 2-х т. / Д.Н. Трифонов, В.А. Крицман; пер. с нем. В.А. Крицмана, А.Ш. Гладкой. М.: Мир, 1984. Т. 1. 239 с.
9. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press. New York, 1998. 30 p.
10. Dennis W. Barnum. Some History of Nitrates // *J. Chem. Educ.*, 2003. Vol. 80. № 12. P. 1393.
11. Steffen W., Richardson K., Rockstrom J., et. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet [Электронный ресурс] // *Science*. 2015. Vol. 347. URL: <http://goo.gl/VNh1tE> (дата обращения: 10.04.2016).

12. NSF/GCI/ANSI 355: Greener Chemicals and Processes Information [Электронный ресурс] // NSF International [сайт]. 2016. URL: <http://goo.gl/zU60aY> (дата обращения: 10.04.2016).

**Сведения об авторах:**

Макаров Сергей Вадимович – кандидат технических наук, доцент Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (Москва, Россия).

Макарова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (Москва, Россия).

Кузнецов Владимир Алексеевич – доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (Москва, Россия).

Кудрявцева Евгения Игоревна – аспирант Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (Москва, Россия).

**Data about the authors:**

Makarov Sergei Vadimovich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia).

Makarova Anna Sergeevna – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia).

Kuznetsov Vladimir Alekseevich – Doctor of Technical Sciences, Professor of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia).

Kudryavtseva Evgeniya Igorevna – graduate student of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia).

**E-mail:** [sw.makarov@gmail.com](mailto:sw.makarov@gmail.com).

**E-mail:** [Annmakarova@mail.ru](mailto:Annmakarova@mail.ru).

**E-mail:** vakuz@inbox.ru.

**E-mail:** evg73057932@gmail.com.