

Винахід належить до галузі екологічних технологій та являє собою спосіб утилізації компонентів ракетного палива на основі гідразину та його похідних.

Відомі способи утилізації компонентів ракетних палив (КРП), наприклад, несиметричного диметилгідразину (НДМГ) при його каталітичному гідруванні з утворенням аміаку та диметиламіну (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, або гідразину [А. С. СССР №923942 МКИ С01В21/16. Способ розкладення гідразина. И.А. Михайлова, А.А. Карпов, Е.А. Филиппов и др. Заявл. 14.04.80, опубл. 30.04.82] при розкладі його азотнокислих розчинів у присутності цирконієвого каталізатора.

Недоліком вказаного способу є складність технологічного процесу та його низька економічна ефективність, обумовлена розкладом НДМГ до аміаку та диметиламіну.

Відомі способи утилізації НДМГ взаємодією з іншими хімічними реагентами. Так у роботах [NATO SCIENCE PROGRAMME AND COOPERATION PARTNERS. Advanced Research Workshop (ARW) Conversion and Ecology. /Dnepropetrovsk, Ukraine, April 24-27, 1997, p.24-27/; Chemical Transformation and Utilization of a Rocket Fuel (1,1-Dimethylhydrazine). STCU First Annual Report. 1996. p.36] описана взаємодія НДМГ з фурфуролом та іншими карбонільними сполуками з утворенням гідразонів. Їх комплекси з солями 3d-металів запропоновано застосовувати як добавки до гумотехнічних виробів, у фармацевтичній промисловості, як бактерицидні присадні матеріали до фарб, антиокислювачі до мастил, гербіциди у сільському господарстві.

Однак, цей спосіб передбачає «жорстку» хімічну взаємодію НДМГ з іншими реагентами, що вимагає створення особливих технологічних та санітарно-гігієнічних умов для синтезу, виділення сполук та додатковий переробці вторинних відходів. Крім цього, запропоноване технологічне рішення призначене для утилізації лише незначної кількості НДМГ і не може ефективно застосовуватись для значних об'ємів концентрованого НДМГ.

Відомий спосіб утилізації КРП-аерозину, монометилгідразину (ММГ), НДМГ [Патент РФ №93040892/08 МКИ 6С06В47/08. Способ утилізації азотосодержащих жидких ракетных топлив и продукт утилизации. /Юдин В.О., Никитина Т.О., Половцев С.В., опубл. 10.08.93 БИ №5 от 20.02.97] при введенні у КРП розчинів хлоридів металів - ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>. Утворений при утилізації НДМГ продукт «Навозин» має структуру комплексної сполуки 3(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·ZnCl<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O та запропоновано авторами як потенційний компонент добрив з мікроелементами.

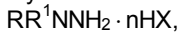
Недоліком вказаного способу є те, що в отриманому «Навозині» НДМГ зв'язаний хімічно неміцно, що може призвести до його виділення в навколишнє середовище. Крім цього, запропонований спосіб передбачає утилізацію лише невеликої кількості НДМГ і не враховує екологічних наслідків застосування «Навозину», оскільки НДМГ та високотоксичні компоненти його метаболізму можуть накопичуватися у продуктах харчування.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до запропонованого винаходу є спосіб утилізації НДМГ [Патент України № 18128А МКИ С01821/16. Способ утилізації НДМГ. /Капкан Л.М., Червинський О.Ю., Вдовиченко О.М., Савоський М.В. та ін. №9504-1594, Заявл. 10.04.95, Опубл. 01.07.97, Бюл. №5 від 31.10.97] обробкою 20-25% розчину НДМГ щавлевою кислотою у середовищі ізопропілового або етилового спирту при мольному співвідношенні кислоти до НДМГ рівному від 1,00 до 1,05 (прототип).

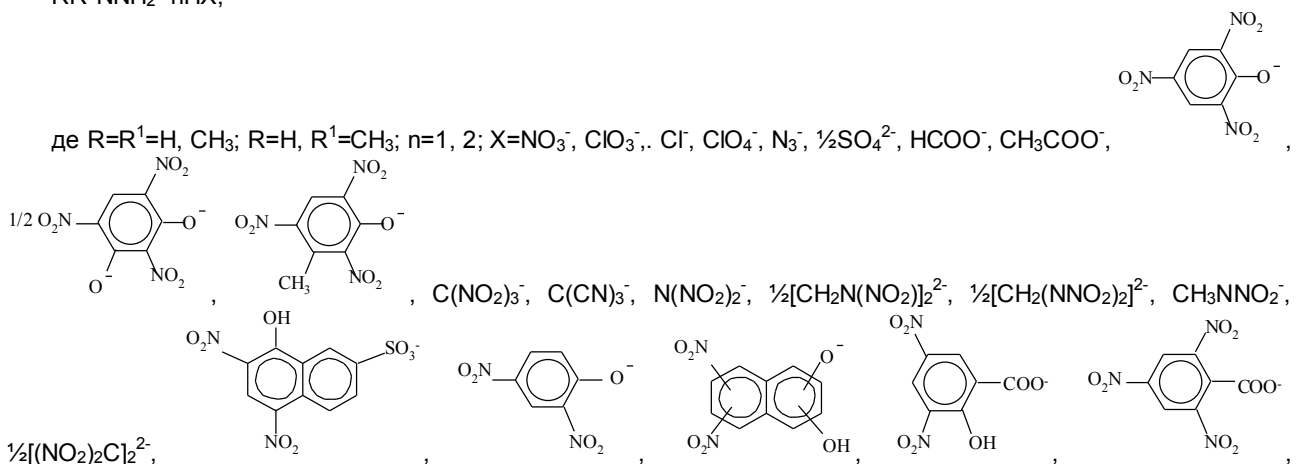
Недоліком цього способу є те, що щавлева кислота є слабкою кислотою, та її сіль - нестійка і при розкладі виділяє НДМГ у навколишнє середовище. Крім цього, авторами обмежено вибір розчинника, а низький діапазон концентрації НДМГ призводить до утворення досить розведених розчинів солі, що пов'язано з їх додатковою переробкою.

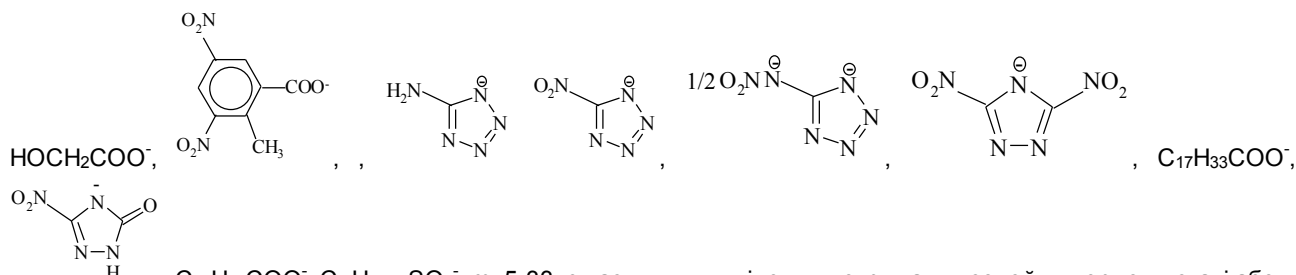
В основі винаходу стоїть завдання утилізації високотоксичних концентрованих гідразинвмістних КРП при їх обробці водними, водно-спиртовими або спиртовими розчинами кислот у «м'яких» умовах, з утворенням модифікованої хімічної форми (МХФ) КРП, значно менш токсичної у порівнянні з вихідними КРП. Ця МХФ може знати широке застосування як компонент водовмісних (ВВР) та емульсійних (ЕВР) вибухових речовин.

Поставлене завдання вирішується тим, що у відомому способі утилізації високотоксичного рідкого ракетного палива-несиметричного диметилгідразину, що включає його хімічну взаємодію з щавлевою кислотою в ізопропіловому або етиловому спирті, відрізняючий тим, що в якості компонентів рідкого ракетного палива можуть бути використані високотоксичні гідразин та його похідні, а сама хімічна взаємодія проходить у водному або водно-спиртовому середовищі з органічними або неорганічними кислотами в інертному середовищі, атмосферному тиску, температурі -20÷55°С на протязі 5-120 хвилин при мольному співвідношенні органічних або неорганічних кислот до гідразину та його похідних, рівному від 1,05 до 2,10, з утворенням солей загальної формули



де R=R<sup>1</sup>=H, CH<sub>3</sub>; R=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; n=1, 2; X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, ½SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,





$\text{RR}^1\text{NNH}_2 \cdot \text{nHX} + \text{mMX}^1 \rightleftharpoons \text{RR}^1\text{NNH}_2 \cdot \text{mHX}^1 + \text{nMX}$ ,  
 де  $\text{X}=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{X}^1=\text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{N}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{N}(\text{NO}_2)_2^-, \text{C}(\text{NO}_2)_3^-, \text{CH}_3\text{NNO}_2^-, (\text{CH}_2\text{NNO}_2)_2^{2-}, [\text{C}(\text{NO}_2)_2]_2^{2-}$ ;  $\text{M}=\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{Li}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ;  $n, m=1, 2$ ; з наступним фільтруванням та отриманням солей  $\text{RR}^1\text{NNH}_2 \cdot \text{mHX}^1$  у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

Суттєвою відмінністю заявляемого винаходу у порівнянні з прототипом є:

- підвищення безпеки процесу утворення солей гідразину та його похідних за рахунок:

- використання в якості розчинника, крім спиртів, спиртово-водних сумішей та води,
  - проведення процесу у температурному інтервалі від  $-20^\circ\text{C}$  до  $+55^\circ\text{C}$ ,
  - застосування надлишку кислоти відносно стехіометричної кількості гідразину та його похідних,
- зменшення кількості вторинних відходів, які належить утилізувати,
- розширення можливостей способу утилізації КРП за рахунок залучення в процес гідразину та його похідних,

а також вказаних у винаході органічних та неорганічних кислот.

Наводимо конкретні приклади.

Приклад 1

Добування перхлорату НДМГ (утилізація НДМГ).

У 3-х горлий реактор із зворотним холодильником, крапельною воронкою та мішалкою з затвором, охолоджений до  $0^\circ\text{C}$ , завантажують 79мл 97% НДМГ, 62мл води і при інтенсивному перемішуванні краплями додають 86мл 70% хлорної кислоти протягом 20-40 хвилин. Одержаний стійкий 60% розчин солі  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$  характеризується низькою леткістю основної речовини, меншою токсичністю та тривалим періодом зберігання (без хімічної деструкції).

Приклад 2

Добування нітрату монометилгідрозонія (ММГ) (утилізація ММГ).

У 3-х горлий реактор із зворотним холодильником, крапельною воронкою та мішалкою з затвором, охолоджений до  $0^\circ\text{C}$ , завантажують 52,5мл ММГ, потім при перемішуванні та охолодженні приливають 92мл 34% соляної кислоти. До одержаного концентрованого розчину швидко додають 170г 50% розчину натрієвої селітри, нагрітого до  $40^\circ\text{C}$ . Реакційну масу частково випарюють, охолоджують до  $0 \div -10^\circ\text{C}$  та витримують при цій температурі протягом 2-4 годин. Утворений осад  $\text{NaCl}$  відфільтровують, промивають на фільтрі невеликою кількістю льодяної води. Об'єднані фільтрати при необхідності випарюють під вакуумом або застосовують  $\text{H}_2\text{NNHCH}_3 \cdot \text{HNO}_3$  у вигляді концентрованого розчину.

Приклад 3

Добування динітрату гідразину (утилізація гідразину).

У 4-х горлий реактор, поміщений у баню з охолоджуючою сумішшю, із зворотним холодильником, крапельною воронкою, термометром та мішалкою з затвором, завантажують 250мл 99%  $\text{CH}_3\text{OH}$  та 33мл 98%  $\text{N}_2\text{H}_4$ . При інтенсивному перемішуванні та охолодженні до температури  $-15^\circ\text{C}$  протягом 30-50 хвилин краплями додають 84мл 98%  $\text{HNO}_3$ , очищеної від оксидів азоту. Реакційну масу витримують при даній температурі протягом 0,5-1 годин. Кристали, що утворилися, швидко відфільтровують і висушують у вакуум-ексикаторі над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вихід  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$  становить 142г (90%).

Приклад 4

Добування тринітрометанату метилгідрозонія (утилізація ММГ).

У 4-х горлий реактор, поміщений у баню з охолоджуючою сумішшю, із зворотним холодильником, крапельною воронкою, термометром та мішалкою з затвором, завантажують 50мл 2-пропанолу, потім розчиняють 52мл ММГ, охолоджують до температури  $-5^\circ \div 5^\circ\text{C}$  та при інтенсивному перемішуванні та охолодженні додають розчин 151г тринітрометану у 100мл 2-пропанолу до закінчення утворення осаду, котрий через 1 годину відфільтровують та висушують. Вихід  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HC}(\text{NO}_2)_3$  - 169г (80%).

Приклад 5

Добування 2,4,6-тринітрорезорцинату НДМГ (утилізація НДМГ).

До розчину 12,25г 2,4,6-тринітрорезорцину у 65мл гарячого 2-пропанолу додавали при перемішуванні розчин 3,5мл 97% НДМГ у 5мл 2-пропанолу. Реакційну масу охолоджували до температури  $0-10^\circ\text{C}$ , витримували на протязі 1-2 годин, а темно-жовтий осад відфільтрували, висушували на повітрі. Вихід - 11,3г (74%).  $T_{\text{пл}}$  -  $140-142^\circ\text{C}$ .

Решта сполук - солі НДМГ, ММГ та  $\text{N}_2\text{H}_4$  синтезована аналогічно. З метою визначення концентрації насичення солей у розчиннику були проведені досліді по упарюванні отриманих розчинів під вакуумом при температурі  $30-50^\circ\text{C}$ . Результати наведені у таблиці №1.

Таблиця №1

Концентрація насичення декотрими солями гідразину та його похідних декотрих розчинників при кімнатній температурі

№ сполуки	Сполука	Концентрація насиченого
-----------	---------	-------------------------

	Речовина	Розчинник	розчину, %
№1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> · HCl	H <sub>2</sub> O	≥ 90
№2	(CH <sub>3</sub> )NNH <sub>2</sub> · HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	≥ 82
№3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> · HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	78
№4	CH <sub>3</sub> NHNH <sub>2</sub> · ClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	≥ 90
№5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	≥ 90
№6	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	≥ 90
№7	CH <sub>3</sub> NHNH <sub>2</sub> · HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	≥ 90
№8	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	≥ 90
№9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> COOH	2-пропанол*	~60

Примітка:\* умовне скорочення у подальшому тексті - ІПС.

Визначення оптимальних умов нейтралізації НДМГ органічними та неорганічними кислотами при різних концентраціях компонентів, температурі та розчинниках приведені у таблицях №2-№5.

Таблиця №2

Нейтралізація НДМГ розбавленими кислотами із застосуванням примусового охолодження

Кислота	Розчинник	Час зміщення реагентів, хв.	Максимальна температура у розчині, °С	Концентрація солі у отриманому розчині, %	Температура бані, °С
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	10	21,0	48,0	1,5-2,5
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	12	15,5	46,0	2,0-3,0
H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	ІПС+H <sub>2</sub> O	18	17,0	46,0	2,5-4,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ІПС+H <sub>2</sub> O	6	37,5	54,0	2,0
HCl	H <sub>2</sub> O	12	27,0	44,0	2,0-5,0
HCl	H <sub>2</sub> O	16	42,0	58,0	1,0-2,0
HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	7	26,0	60,5	5,0-5,5
HClO <sub>4</sub>	ІПС+H <sub>2</sub> O	7	30,0	60,5	3,0-5,0

Таблиця №3

Нейтралізація НДМГ розбавленими кислотами із застосуванням природного охолодження

Кислота	Розчинник	Час зміщення реагентів, хв.	Максимальна температура у розчині, °С	Концентрація солі у отриманому розчині, %
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	13	49,5	47,0
HCl	H <sub>2</sub> O	48	51,0	44,5
HCl	H <sub>2</sub> O	63	55,0	58,0
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	31	55,0	45,5
HNO <sub>3</sub>	ІПС	25	52,0	33,0
HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	35	53,5	40,5

Таблиця №4

Нейтралізація НДМГ концентрованими кислотами із застосуванням примусового охолодження

Кислота	Розчинник	Час зміщення реагентів, хв.	Максимальна температура у розчині, °С	Концентрація солі у отриманому розчині, %	Температура бані, °С
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	12	24,0	67	4,0-7,0
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	6	25,5	80	1,5-4,5
CH <sub>3</sub> COOH	ІПС	8	27,0	71	1,5-2,0
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	22	16,0	70	-15,0-0,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	14	39,0	61	3,0-5,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	7	41,5	69	1,0-1,5
HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	19	20,5	78	2,5-5,1
HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O+ІПС	15	29,0	63	2,0-5,5

Таблиця №5

Нейтралізація НДМГ концентрованими кислотами із застосуванням природного охолодження

Кислота	Розчинник	Час зміщення реагентів, хв.	Максимальна температура у розчині, °С	Концентрація солі у отриманому розчині, %
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	27	47,5	67

CH <sub>3</sub> COOH	ІПС	9	47,5	67
----------------------	-----	---	------	----

Наведені у таблицях №1-№5 дані вказують на те, що нейтралізація гідрозину та його похідних органічними та неорганічними кислотами, наведеними у даному винаході, дозволяє отримати стійкі солі загальної формули  $RR^1NNH_2 \cdot nHX$  або  $RR^1NNH_2 \cdot mHX^1$ , які за рахунок їх малої леткості мають значно меншу токсичність та можуть бути ефективно використані у складі ВВР та ЕВР.