

Винахід відноситься до галузі хімічних технологій та являє собою спосіб сумісної утилізації токсичних компонентів рідинного ракетного палива (РРП) на основі гідразину і його похідних та азотнокислотних окислювачів й може бути задіяний для знешкодження високотоксичних речовин з використанням отриманих продуктів в виробництві промислових вибухових речовин.

Відомо, що гідразинвмісні компоненти РРП відносяться до високотоксичних речовин, тому проблема безпечної їх утилізації становить складну технологічну задачу.

Відомий спосіб утилізації компонентів РРП, наприклад, несиметричного диметилгідразину (НДМГ) $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ шляхом його каталітичного гідрування з утворенням аміаку та диметиламіну $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ або каталітичного розкладення гідразину N_2H_4 у вигляді його нітрату в водному розчині на Zr-вмісному каталізаторі [А.С. СССР №923942 МКИ С01В21/16 Спосіб розложення гидразина / Н.А. Михайлова, А.А. Карпов, Е.А. Филиппов, Ю.П. Шишелов; Заявка №2909316/23-26 от 14.04.80, опубл. 30.04.82].

Недоліком вказаного способу є складність технологічного процесу, його низька економічна ефективність, обумовлена розкладом енергоємних речовин - N_2H_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ до, зокрема, більш дешевих $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ та аміаку NH_3 .

Запропоновано чимало способів 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; Пат. №4237163 США МКИ 424-304; А01N37/34 / Hydrazono-substituted cyclopropanecarboxylate pesticides] запропонована взаємодія НДМГ з фурфуролом, циклопропанкарбоксамідами з утворенням гідразонів, а також взаємодія НДМГ з галогенангідрідами карбонових кислот з утворенням відповідних гідразидів. Отримані гідразони та гідразиди, а також їх комплекси з солями 3d-металів запропоновані як добавки до гумотехнічних виробів, як бактерицидні присадні матеріали до фарб, антиокислювачі до мастил, гербіциди.

Однак, ці способи передбачають "жорстку" хімічну взаємодію НДМГ з іншими реагентами, що вимагає створення спеціальних технологічних й санітарно-гігієнічних умов для синтезу сполук та переробки відходів. Крім цього, запропоновані хіміко-технологічні рішення призначені для утилізації незначних кількостей НДМГ.

Відомий спосіб утилізації компонентів РРП - аерозину, монометилгідразину (ММГ), НДМГ взаємодією останніх з розчинами деяких хлоридів (ZnCl_2 , MgCl_2). Утворений, зокрема, при утилізації НДМГ продукт "Навозин" являє собою комплексну сполуку $3(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ та запропонований як потенційний компонент добрив з мікроелементами [Патент РФ №93040892/08 МКИ 6С06В47/08 Спосіб утилізації азотосодержащих жидких ракетных топлив и продукт утилизации / Юдин В.О., Никитина Т.О., Половцев С.В. Опубл. БИ №5 от 20.02.97].

Відомий спосіб утилізації НДМГ взаємодією останнього з метилакрилатом та утворенням 3(2,2,2-триметилгідразині)пропіонату (кватерин), що запропонований як рострегулююча речовина та стимулятор репродуктивної функції у птахів [А.С. 1423092 СССР МКИ⁴ А023К1/165. Стимулятор репродуктивной функции птиц / Р.И. Кушак, А.Я. Озолс, Н.А. Басова, Т.А. Шешукова, И.Л. Таврид; заявка №4190991/30-15 от 03.02.87, опубл. 15.09.88].

Недоліком вказаних способів є те, що, наприклад, "Навозин" може розкладатися з виділенням НДМГ в навколишнє середовище, а також те, що ці способи передбачають утилізацію невеликих кількостей НДМГ; не враховані також можливі негативні екологічні наслідки застосування подібних речовин, оскільки НДМГ або продукти його метаболізму можуть накопичуватися в сільськогосподарській продукції та в продуктах харчування.

Відомий спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів РРП, який включає взаємодію окислювача з розчинами HNO_3 та видалення струмом повітря розчинених оксидів азоту при температурі 10-25°C в апаратурі зі сталі класу 18-10 з отриманням 55-60% розчину HNO_3 [Патент України 28482А МКВ 5 С06С47/04,21/40 Спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів ракетного палива / Барабаш І.І., Мороховский Б.К., Охрімець С.Д., Скворцов О.Б., Тур Ю.Ю., Жіжниченко Л.П., Шестозуб А.Б. Заявл. 19.04.1997, №97041884; опубл. 16.10.2000, Бюл. №5-ІІ]. Недоліком вказаного способу є те, що в результаті утилізації отримують малоцінну неконцентровану азотну кислоту, забруднену сполуками фтору, фосфору, йоду, що обмежує її використання.

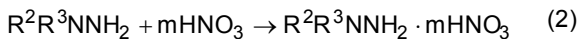
Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до запропонованого винаходу є спосіб утилізації НДМГ [Патент України №18128А МКВ⁶ С01В21/16 Спосіб утилізації НДМГ. / Капкан Л.М., Червинський О.Ю., Вдовиченко О.М., Савоський М.В., та ін.; №95041594, заявл. 10.04.95, опубл. 01.07.97. Бюл. №5 від 31.10.97] обробкою 20-25% розчину НДМГ щавлевою кислотою у середовищі ізопропілового або етилового спиртів при мольному співвідношенні кислоти до НДМГ від 1,00 до 1,05 (прототип).

Однак, даний спосіб не передбачає сумісної утилізації компонентів РРП та їх окислювачів. Крім того, недоліками способу є те, що завдяки слабким кислотним властивостям щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ утворена сіль може розкладатися з виділенням НДМГ у навколишнє середовище, а також, автори обмежили вибір розчинників та отримують розведені розчини $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, що потребує їх додаткової переробки.

В основу винаходу поставлено завдання сумісної утилізації високотоксичних компонентів рідинного ракетного пального (РРП) - несиметричного диметилгідразину, монометилгідразину, гідразину або аерозину ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ - 50%, N_2H_4 - 50%) та азотнокислотних окислювачів РРП - "амілу" (тетроксиду діазоту) та "меланжів" (інгібованої червоної димлячої азотної кислоти різних модифікацій) в водному, спиртово-водному розчині з утворенням нітратів, які значно менш токсичні в порівнянні з вихідними компонентами РРП. Отримані солі можуть знайти широке застосування як компоненти промислових водовмісних та емульсійних вибухових речовин (ВВР та ЕВР).

Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі утилізації високотоксичного рідинного ракетного палива - несиметричного диметилгідразину, що включає його обробку кислотою в середовищі нижчого аліфатичного спирту - ізопропілового та етилового, відрізняється тим, що відповідно винаходу, в якості кислоти використовують продукти обробки азотнокислотних окислювачів РРП водою або водою та повітрям/киснем до повного перетворення оксидів азоту в 40-68 % азотну кислоту з наступною обробкою гідразинвмісних компонентів РРП в водному або водно-спиртовому середовищі, при температурі -20-+20°C, протягом 10-100 хвилин при

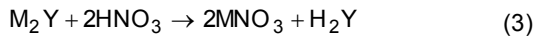
молярному співвідношенні азотної кислоти до гідрозину або його похідних, рівному 1,00-2,10, з утворенням суміші солей загальної формули $RR^1NNH_2 \cdot nHNO_3$ та $R^2R^3NNH_2 \cdot mHNO_3$ за схемами (1), (2):



де $R=R^1=H, CH_3$; $R=H, R^1=CH_3$; $R^2=R^3=CH_3$; $n=m=1, 2$

з наступним виділенням отриманих солей в твердому стані або в вигляді розчинів концентрацією 25-97%.

З метою підвищення безпеки процесу розчини HNO_3 , одержані обробкою окислювачів водою, обробляють оксидами, гідроксидами або карбонатами металів за схемою (3):

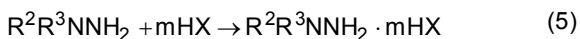


де

$M=1/2Mg^{++}, 1/2Ca^{++}, 1/2Ba^{++}, 1/2Pb^{++}, Ag^+, Na^+, K^+$;

$Y=O^-, (OH)_2^-, CO_3^-,$

компоненти РПП обробляють кислотами HX в водному, спиртово-водному або спиртовому середовищі за схемами (4), (5):



де $HX=HF, HCl, HBr, 1/3 H_3PO_4, 1/2 H_2SO_4, 1/2 H_2C_2O_4$;
 $R=R^1=H, CH_3$; $R=H, R^1=CH_3$; $R^2=R^3=CH_3$; $n=m=1, 2$

з наступною обробкою розчинів солей $RR^1NNH_2 \cdot nHX$ та $R^2R^3NNH_2 \cdot mHX$ солями MNO_3 в водному, спиртово-водному або спиртовому розчині за схемами (6), (7):



та виділенням солей $RR^1NNH_2 \cdot nHNO_3$ та $R^2R^3NNH_2 \cdot mHNO_3$ в твердому стані та/або в вигляді концентрованих розчинів.

Вода, отримана при концентруванні солей $RR^1NNH_2 \cdot nHNO_3$ та $R^2R^3NNH_2 \cdot mHNO_3$, використовується для обробки азотнокислотних окислювачів.

Крім того, окислювачі РПП подають після видалення сполук йоду відомими способами.

Суттєвою відмінністю винаходу в порівнянні з прототипом є:

- можливість проведення сумісної утилізації високотоксичних компонентів РПП на основі гідрозину і його похідних та азотнокислотних окислювачів РПП;

- розширення можливостей способу за рахунок залучення в процес утилізації, крім НДМГ, гідрозину, ММГ та "аерозину";

- розширення можливостей способу та підвищення безпеки процесу утворення азотнокислих солей гідрозину та його похідних за рахунок:

а) використання в якості розчинника, крім спиртів, спиртово-водних сумішей та води;

б) проведення процесу в температурному інтервалі -20 – $+20^\circ C$;

в) застосування більшого надлишку кислоти відносно стехіометричної кількості гідрозину та його похідних;

г) можливості отримання нітратів гідрозину та його похідних реакцією іонного обміну.

Наводимо конкретні приклади виконання даного винаходу.

Приклад 1.

Сумісна утилізація ММГ та меланжу з отриманням азотнокислого монометилгідрозину $CH_3NNH_2 \cdot HNO_3$.

Утилізації підлягає 35,5г меланжу (71% HNO_3 , 26% N_2O_4 та 3% H_2O). Дією на нього надлишку води та повітря з наступною нейтралізацією отриманого розчину 31,8 г соди та впарюванням частки води отримують 83мл 45% розчину $NaNO_3$.

В 3-х горлий реактор із мішалкою, затвором, краплинною лійкою та зворотним холодильником завантажують охолоджений до $0^\circ C$ розчин 31,5мл ММГ, потім доливають, перемішуючи та охолоджуючи, 55мл 34% HCl . До отриманого розчину додають розчин $NaNO_3$, нагрітий до $50^\circ C$. Реакційну масу частково випарюють, охолоджують до -5 – $0^\circ C$, витримують при цій температурі протягом 4 годин. Випавший осад $NaCl$ відфільтровують, промивають невеликою кількістю льодяної води. Об'єднані фільтрати при необхідності випарюють під вакуумом, або

застосовують розчин 65г $CH_3NNH_2 \cdot HNO_3$ у вигляді концентрованого розчину.

Приклад 2.

Сумісна утилізація гептилу та меланжу з отриманням азотнокислого N,N -диметилгідрозину.

Утилізації підлягає 100г меланжу (70% HNO_3 , 27% N_2O_4 та 3% H_2O). Дією кисню та надлишку води (109,3г) його перетворюють на 50% водний розчин HNO_3 в кількості 163мл. Цей розчин додають при перемішуванні краплями до розчину 118мл 97% НДМГ в 40мл води протягом 18хв. Температуру в охолоджувальній суміші підтримували в інтервалі -12 – $0^\circ C$, а найвища температура розчину $14^\circ C$. Отримали 348,5г 57% розчину солі

умовної формули $(CH_3)_2NNH_2 \cdot 1,11HNO_3$.

Приклад 3.

Сумісна утилізація аерозину та меланжу з отриманням азотнокислого N,N-диметилгідразинію та азотнокислого гідразинію.

Утилізації підлягає 85,8г меланжу (70% HNO_3 , 27% N_2O_4 та 3% H_2O), з якого попередньо виділили домішки йоду. Дією на нього кисню та води (44,5г) отримують 96мл 68% HNO_3 . В реактор із мішалкою, краплинною лійкою та термометром, що поміщений в охолоджуючу суміш, завантажують 61г аерозину ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ - 49,2%, N_2H_4 - 47,5%, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 3,3%) та 50мл безводного CH_3OH . Потім з краплинної лійки при перемішуванні доливають отриману 68% HNO_3 протягом 50хв при температурі -5 - $+3^\circ\text{C}$ в розчині. Температура в охолоджуючій суміші становила -13 - -9°C .

Зрештою отримують 235г розчину наступного складу (% мас.): $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ - 26,2; $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - 38,3; CH_3OH - 17,0; H_2O - решта. Цей розчин за необхідності концентрують, для чого метанол впарюють під вакуумом на роторному впарювачі. Після цього отримують, з врахуванням відгонки частини води, наступний розчин (% мас.): $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ - 32,3; $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - 47,2; H_2O - решта.

Приклад 4.

Сумісна утилізація гідразину та меланжу з отриманням динітрату гідразонію.

Утилізують 100г меланжу (72% HNO_3 , 26% N_2O_4 та 2% H_2O). Дією кисню та 134,6мл води його перетворюють в 182,5мл 50% HNO_3 . До отриманого розчину додають надлишок технічного кальциту (94% CaCO_3) та витримують реакційну масу до закінчення виділення CO_2 . Надлишок кальциту разом з домішками відфільтровують, промивають водою. Утилізують також 27,8г РПП (95% N_2H_4 та 5% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). РПП розчиняють у 100мл води, додають при перемішуванні 185 мл 35,8% розчину H_2SO_4 , при чому розчин нагрівають до повного розчинення утвореного $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$. Цей розчин додають до розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, отриманого раніше. Реакційну масу витримують 2год, потім ретельно промивають гарячою водою ($2 \times 50\text{мл}$). Об'єднані фільтрати випарюють під вакуумом на роторному впарювачеві при температурі 30 - 40°C до утворення густого залишку, який містить 134,9г $\text{N}_2\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$ та 7,1г H_2O (95 % розчин, вихід приблизно 91%).

Наведені приклади підтверджують можливість сумісної утилізації гідразинвмісних компонентів РПП та азотнокислотних окислювачів.

Отримані при цьому нітрати гідразину та його похідних можуть бути застосовані як компоненти промислових вибухових речовин, зокрема в складі водовмісних та емульсійних.