

*А.Г. ПАНАСЮК*, ГВУЗ «УГХТУ»,

*А. Б. ШЕСТОЗУБ*, канд. техн. наук, ДГТУ,

*А.П. РАНСКИЙ*, докт. техн. наук, ВНТУ, г. Днепродзержинск, Украина

*В.И. ИЛЬЧЕНКО*, ГППО «ЮМЗ», г. Днепропетровск, Украина

## **УТИЛИЗАЦИЯ ГИДРАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ЖРТ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ**

Наведені дані досліджень з утилізації високотоксичних гідрозинвмісних рідинних ракетних палив (РРП), зокрема, «гептилу» – несиметричного диметилгідрозину (НДМГ) – через отримання енергоємних менш токсичних солей, що дозволяє сповна використати значний енергетичний потенціал НДМГ. Досліджували утилізацію шляхом нейтралізації РРП енергоємними кислотами та кисеньвмісними кислотами в спиртовому, водно-спиртовому та водному середовищах, або шляхом двостадійної утилізації, яка включає нейтралізацію найпоширенішими кислотами з наступним іонним обміном із солями енергоємних кислот. Передбачається, що отримані продукти утилізації будуть використані як компоненти та сенсibiliзатори вибухових речовин, твердих та унітарних ракетних палив, газогенеруючих сумішей і ін.

The authors have investigated the highly toxic hydrazine-containing liquid rocket fuel utilization, including so-called “heptile” – unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH). This technology let us to obtain the energetic and less toxic salts and make it possible to save the initial energy of UDMH molecule. They have proposed the “heptile” neutralization by the action of energetic acids or oxygen-containing acids. Another variant included the neutralization by industrial acids and further ionic exchange with the energetic salts. The obtained neutralization products can be used as components and sensibilizing supplements to industrial explosives, solid and unitary rocket fuels, gas-generator mixtures and so on.

**Постановка проблеми.** После сокращения стратегических вооружений актуальной стала утилизация веществ, использование которых по прямому назначению невозможно, а хранение опасно. Среди них гидразинсодержащие жидкостные ракетные топлива (ЖРТ). К ним относят «гептил» – несимметричный диметилгидразин (НДМГ), монометилгидразин (ММГ), гидразин и их смеси. Наибольшее распространение получил НДМГ [1]. В США НДМГ использовался как топливо для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) ракет «Дельта», «Тор – Аджена», I и II ступеней ракет серии «Титан»; в ЖРД космического корабля «Аполлон» использовалась смесь по 50 % гидразина и НДМГ (Аэрозин – 50») [1]. В СССР НДМГ, получивший кодовое название «гептил», использовался как ЖРТ двигателей межконтинентальных страте-

гических ракет «SS-9», «SS-12», «SS-17», «SS-18», «SS-19» (по классификации НАТО), а также ракет – носителей «Космос», «Интеркосмос», «Циклон – 2; 2А; 3» [1, 2].

В период «холодной войны» данные об объёмах производства НДМГ были засекречены, однако, по приблизительным оценкам, его запасы могут исчисляться сотнями тысяч тонн, что является потенциальной угрозой загрязнения окружающей среды [3].

НДМГ – высокотоксичное ( $\text{ПДК} \leq 0,01 \text{ мг/м}^3$ ) и достаточно летучее вещество ( $T_{\text{кип}} = 63,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [1].

Предложено утилизировать «гептил» путём его каталитического гидрирования с образованием  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и  $\text{NH}_3$  [3] (фирма «Thiokol», США) или сжигания в специальных передвижных или стационарных установках (Россия, Украина, США) [3, 4]. При этом не используются свойства «гептила» как ценного химического вещества, к тому же такие установки малопроизводительны, энергоёмки и их преимущественно применяют для обезвреживания оборудования и трубопроводов, контактирующих с топливом.

Для защиты водоёмов от возможного загрязнения НДМГ при его хранении, уничтожении и утилизации разработан ряд методов очистки сточных вод (СВ) – химических, физико-химических, биологических. В частности, в работах [5, 6] предложено в условиях непрерывного культивирования микроорганизмов-деструкторов НДМГ получать иммобилизованный селекционированный биоценоз активного ила; очищать СВ путём каталитического окисления НДМГ действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7] или комбинацией облучения электронным пучком и действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  [8]. Однако вышперечисленные методы обезвреживания НДМГ по своей сути неприменимы к эффективной переработке больших количеств хранящегося «гептила».

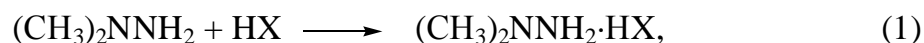
В последнее время предложено получать с «гептила» вещества, которые могут быть использованы в промышленных масштабах при получении полиуретанов [9], ПАВ, ингибиторов коррозии, биологически активных веществ [10 – 14], химфармпрепаратов [15], удобрений с микроэлементами [16].

Привлекательным является введение «гептила» в системы водоподготовки и водооборотные циклы для замедления коррозии оборудования [10], но высокая токсичность НДМГ ограничивает это направление утилизации.

Запатентована [17] утилизация НДМГ его нейтрализацией спиртовым раствором щавелевой кислоты.

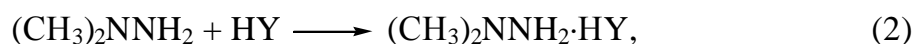
Полученная соль менее токсична, чем НДМГ, и позволяет «консервировать» утилизируемое топливо.

**Способы решения проблемы.** Рассмотренные варианты утилизации «гептила» не используют в полной мере его термодинамические свойства ( $\Delta H_{\text{фндмг}} = 47,4$  кДж/моль). Поэтому нами предложена [18] технология переработки «гептила» путем его нейтрализации энергоемными кислотами или кислородсодержащими кислотами по схеме (1):

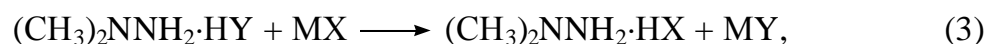


где  $\text{X}^- = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{N}_3, 5\text{-нитроаминотетразолят}, 2,4,6\text{-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ , стифнат,  $\frac{1}{2} (\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2, (\text{CH}_3\text{NNO}_2)$ , метилпикрат,  $\frac{1}{2} [(\text{O}_2\text{NN})_2\text{CH}_2]$ ,  $2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ , 5-нитротетразолят, 3,5-динитро-*s*-триазолят, 3-оксо-5-нитро-1,2,4-триазолят,  $\text{N}(\text{NO}_2)_2, \text{C}(\text{NO}_2)_3, [\text{N}(\text{CN})_2], \frac{1}{2}[\text{C}(\text{NO}_2)_2]_2$ .

Предложена также утилизация «гептила» в две стадии. На первой стадии осуществляют нейтрализацию наиболее распространенными кислотами:



где  $\text{HY} = \text{HCl}, \text{HBr}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CH}_3\text{COOH}$ , а на второй стадии обменным взаимодействием полученных солей  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HY}$  с солями  $\text{MX}$  (кислот  $\text{HX}$ ) получают конечные энергоемные соли  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HX}$ :



где  $\text{M}^+ = \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \frac{1}{2}\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{Mg}, \frac{1}{2}\text{Ba}$ .

Указывалось [1], что еще в конце 60-х – начале 70-х годов XX ст. при запусках ракет имели место значительные пульсации горения, а иногда и взрывы ЖРД, работающих на гидразиновых ЖРТ, в том числе и в паре с азотнокислотными окислителями («меланж» и «амил»). В связи с этим в СССР и США детально изучался состав не только химических соединений, образующихся на стенках камер ЖРД, работавших на упомянутых топливных парах, но и состав образующихся при длительном хранении НДМГ и

ММГ в различных условиях, побочных веществ (примесей). В частности, в составе этих КРТ содержатся в небольших количествах технологические примеси – вода, алкиламины, прежде всего  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{NH}_3$ , алкилгидразины.

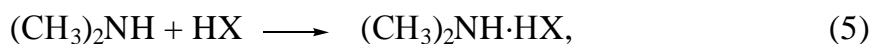
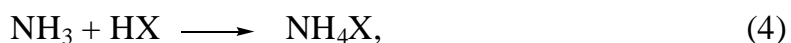
При получении НДМГ в нем остается метилендиметилгидразин, N,N-диметилнитрозамин. Эти же соединения накапливаются в НДМГ при окислении воздухом.

Кроме того, при действии  $\text{O}_2$  образуются 1,1,4,4-тетраметилтетраэтен, аммиак, диазометан, полиметилены, смолистые вещества основного характера [1].

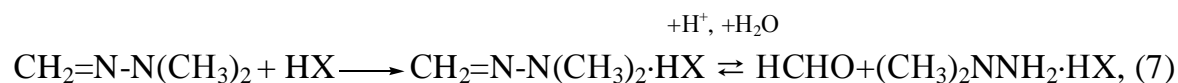
Среди перечисленных веществ особо опасен  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$  – сильный канцероген и мутаген (ПДК  $\leq 0,001$  мг/м<sup>3</sup>) [19], а также сходный по токсическому действию  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Таким образом, «некондиционный» технический «гептил» более токсичен, чем чистый НДМГ. Кроме того, в ряде случаев в «гептиле» после его хранения были обнаружены соли диметилгидразинкарбоновой кислоты эмпирических формул  $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2\cdot\text{CO}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\cdot\text{CO}_2$ , а также углекислый НДМГ  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$  (образуются при действии  $\text{CO}_2$  воздуха) [1]. Очевидно, что при хранении безводного гидразина, ММГ, «азрозина-50» могут образовываться подобные соединения –  $2\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)_2\cdot\text{CO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\cdot\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2$  и т.д.

Данные соли выпадают в осадок и при перекачке КРТ могут забивать отверстия и каналы и, вероятно, могут быть причиной аварий ЖРД. Для предотвращения образования таких соединений необходимо хранение и транспортирование гидразиновых ЖРТ в инертной среде (под азотом и др.).

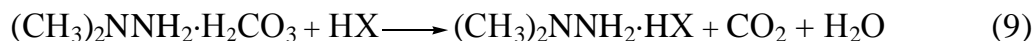
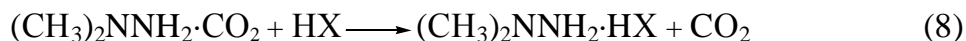
При действии сильной кислоты НХ на технический «гептил», кроме вышеописанных солей, будут образовываться аналогичные соли с примесными соединениями основного характера:



Первоначально образовавшаяся соль метилендиметилгидразина при действии избытка кислоты частично гидролизует с образованием соли НДМГ и формальдегида:



Продукты действия  $\text{CO}_2$  на гидразинсодержащие ЖРТ также разлагаются в кислой среде:



Полученные соли  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HX}$  с упомянутыми примесями могут быть использованы как в твердом виде, так и в виде концентрированных растворов в качестве компонентов и сенсibilizаторов в промышленных взрывчатых веществах (ВВ), в том числе водосодержащих ВВ, а также компонентов смесевых твердых и унитарных РТ, газогенерирующих смесей и т.д.

**Методика исследований.** Технология нейтрализации «гептила» отработана нами в лабораторных условиях с использованием наиболее доступных кислот –  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – в водном, водно-спиртовом или спиртовом растворах, с внешним охлаждением и без такового.

Далее приведены типичные примеры нейтрализации с получением солей НДМГ, ММГ и гидразина.

1) Нейтрализация «гептила» разбавленными кислотами с применением внешнего охлаждения.

*1.1) Утилизация «гептила» с получением гидрохлорида N,N-диметилгидразония*

В реактор объемом 100 мл с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенный в баню (вода со льдом,  $t = 1 \div 2$  °С), заливали 25 мл технического (97 %) «гептила» перемешивали 10 мин, после чего при перемешивании прикапывали в течение 16 мин 30 мл 33 %  $\text{HCl}$ .

Максимальная температура раствора – 42 °С наблюдалась на 10-й минуте.

Получили 52,5 г  $\approx 58$  % раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$ .

*1.2) Утилизация «гептила» с получением сульфата бис(*N,N*-диметилгидразония)*

В реактор (см. выше) с температурой бани  $3 \div 5$  °С, заливали 24 мл 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивали 15 мин, после чего при перемешивании прикапывали в течение 8 мин 12,9 мл технического (97 %) «гептила».

Максимальная температура раствора – 39 °С – наблюдалась на 4-й минуте. Затем смесь охладили до 5 °С и прикапывали в течение 6 мин 66 % водный раствор «гептила».

Максимальная температура раствора – 25,5 °С – наблюдалась на 4-й минуте. Получили 60,0 г  $\approx 61$  % раствора  $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

*1.3) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина*

В реактор (см. выше), помещенный в баню (вода со льдом,  $t = 2 \div 3$  °С), заливали 17,5 мл 67 % водного раствора НДМГ, затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 12 мин 24 мл 36 %  $\text{HNO}_3$ .

По истечении 4 мин температура в растворе достигла максимума и составила 15,5 °С, а местного выделения нитрозных газов практически не наблюдалось.

Получили 44,5 г 46 % раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$  в воде.

*1.4) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина*

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенный в баню, заливали 10,4 мл технического «гептила», затем прибавили 15,6 мл 99 % ИПС, перемешивали 5 мин при внешнем охлаждении (температура бани =  $2,5 \div 4$  °С).

После чего при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 18 мин 11,6 мл 54 %  $\text{HNO}_3$ .

Наблюдались лишь небольшие местные вскипания с выделением нитрозных газов за счет локального перегрева и флуктуации концентрации  $\text{HNO}_3$ , что влечет за собой окисление микроколичеств ИПС.

В целом реакционная масса не перегревалась, и максимальная температура раствора – 17 °С наблюдалась на 7-й минуте процесса.

Получили 35,5 г водно-изопропанольного раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$  состава:  $\text{H}_2\text{O}$  – 20,4 %, ИПС – 34,0 %, соль –  $\leq 45,0$  %.

Конкретные значения параметров и условий проведения всех опытов этой серии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные по нейтрализации НДМГ разбавленными кислотами с применением внешнего охлаждения

Раствор НДМГ		Раствор НХ			Время смешения реагентов, мин	Макс. температура в растворе, °С	Температура хладагента, °С	Содержание НДМГ·НХ, %	Скорость прибавления, ммоль/мин
Содержание, масс. %	Растворитель	Кислота НХ	Содержание, масс. %	Растворитель					
50	ИПС	HClO <sub>4</sub>	69	H <sub>2</sub> O	7	30	3 – 5	60,5	18,9
67	H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub>	57	H <sub>2</sub> O	7	26	5 – 5,5	60,5	23,8
67	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	36	H <sub>2</sub> O	12	15,5	2 – 3	46	13,9
40	ИПС	HNO <sub>3</sub>	54	H <sub>2</sub> O	18	17	2,5 – 4	46	7,3
45	ИПС	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73	H <sub>2</sub> O	6	37,5	2	54	27,8
56	H <sub>2</sub> O	HCl	33	H <sub>2</sub> O	12	27	2 – 5	44	11,1
97		HCl	33	H <sub>2</sub> O	16	42	1 – 2	58	20,6
45	H <sub>2</sub> O	HOAc	50	H <sub>2</sub> O	10	21	1,5 – 2,5	48	20,0

2) Нейтрализация «гептила» концентрированными кислотами с применением внешнего охлаждения.

2.1) Утилизация «гептила» с получением смеси хлорнокислого *N,N*-диметил-гидразина

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенный в баню (вода со льдом,  $t = 2,5 \div 5,1$  °С), заливали 12,8 мл технического (97 %) «гептила».

Выдерживали 5 – 10 мин, затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 19 мин 14,5 мл 69 % HClO<sub>4</sub>.

Максимальная температура раствора – 20,5 °С – наблюдалась на 11-й минуте.

Получили 33,5 г  $\approx$  78 % раствора (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·HClO<sub>4</sub>.

2.2) Утилизация «гептила» с получением технического ацетата *N,N*-диметилгидразония

В реактор (см. выше) с температурой бани  $1,5 \div 2$  °С, заливали последовательно технический «гептил» и 99 % ИПС, перемешивали 5 мин, получили 22 мл 56 % раствора НДМГ в ИПС.

°При перемешивании прикапывали в течение 8 мин 10 мл ледяной ( $\approx$  99,5 %) уксусной кислоты HOAc.

Максимальная температура раствора – 27 °С – наблюдалась на 5-й минуте, причем к концу процесса часть соли выпала в осадок.

Получили смесь твердой соли с  $\approx 60\%$  раствором  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HOAc}$  в ИПС.

Общее содержание соли в полученной смеси  $\leq 71\%$ .

2.3) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина

В реактор (см. выше), помещенный в баню ( $t = \text{минус } 15\text{ }^\circ\text{C}$ ), заливали 12,8 мл 97 % НДМГ, затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 22 мин 14,5 мл 54 %  $\text{HNO}_3$ . При этом на 7 мин температура в растворе возросла до  $16\text{ }^\circ\text{C}$ , а температура хладагента к концу смешения поднялась до  $\text{минус } 2\text{ }^\circ\text{C}$ . Получили 29,5 г 70 % раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ .

Конкретные значения параметров и условий проведения всех опытов этой серии представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные по нейтрализации НДМГ концентрированными кислотами с применением внешнего охлаждения

Раствор НДМГ		Раствор НХ			Время смешения реагентов, мин	Макс. температура в растворе, $^\circ\text{C}$	Температура хладагента, $^\circ\text{C}$	Содержание НДМГ·НХ, %	Скорость прибавления, ммоль/мин
Содержание, масс. %	Растворитель	Кислота НХ	Содержание, масс. %	Растворитель					
54	ИПС	$\text{HClO}_4$	69	$\text{H}_2\text{O}$	15	29	2 – 5,5	63	13,3
97		$\text{HClO}_4$	69	$\text{H}_2\text{O}$	19	20,5	2,5 – 5,1	78	8,8
97		$\text{HNO}_3$	54	$\text{H}_2\text{O}$	22	16	-15 – 0	70	7,6
97		$\text{H}_2\text{SO}_4$	50	$\text{H}_2\text{O}$	7	41,5	1 – 1,5	69	12,1
а) 97 б) 66	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	50	$\text{H}_2\text{O}$	а) 8 б) 6	а) 39 б) 25,5	3 – 5	61	20,8/ 27,8
97		$\text{HOAc}$	50	$\text{H}_2\text{O}$	12	24	4 – 7	67	27,8
67	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HOAc}$	99,5		6	25,5	1,5 – 4,5	80	33,3
56	ИПС	$\text{HOAc}$	99,5		8	27	1,5 – 2	60	13,9

3) Нейтрализация «гептила» кислотами без применения внешнего охлаждения.

3.1) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой заливали 35 мл 39 % водного раствора «гептила», затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 31 мин 17,5 мл 54 %  $\text{HNO}_3$ . Раствор нагрелся до  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Получили 54,0 г 45,5 % раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$  в воде.

3.2) Утилизация «гептила» с получением гидрохлорида *N,N*-диметилгидразония

В реактор (см. выше) заливали 25 мл технического (96 %) «гептила», затем при перемешивании прикапывали в течение 63 мин 30 мл 33 % HCl. Максимальная температура раствора -62 °С – наблюдалась на 52-й минуте. Наблюдалось слабое вскипание НДМГ и его конденсация в обратном холодильнике. Получили 50,0 г ≈ 58 % раствора (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·HCl.

### 3.3) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого N,N-диметилгидразина

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливали 15 мл 97 % технического «гептила», затем прибавили 63 мл 99 % ИПС, получили 78 мл 19 % раствора НДМГ. К данному раствору прикапывали в течение 25 мин 8 мл 97 % HNO<sub>3</sub>. Наблюдалась максимальная температура раствора -52 °С. Имели место локальные вскипания с выделением NO<sub>x</sub>, однако перегрева и выброса реакционной массы удалось избежать. Получили 72,0 г 33 % изопропанольного раствора (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>.

Конкретные значения параметров и условий проведения всех опытов этой серии представлены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по нейтрализации НДМГ кислотами без применения внешнего охлаждения

Компонент I (НДМГ)		Компонент II (раствор НХ)			Время смеше- ния реа- гентов, мин	Макс. темпера- тура в растворе, °С	Содер- жание НДМГ·Н Х, %	Скорость прибав- ления, ммоль/ мин
Содер- жание, масс. %	Раство- ритель	Кислота НХ	Содер- жание, масс. %	Раст- вори- тель				
97		HClO <sub>4</sub>	30	H <sub>2</sub> O	35	53,5	40,5	4,8
19	ИПС	HNO <sub>3</sub>	96	H <sub>2</sub> O	25	52	33	8
40	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	54	H <sub>2</sub> O	31	55	44,5	6,5
97		HCl	33	H <sub>2</sub> O	63	62	58	5,2
55	H <sub>2</sub> O	HCl	33	H <sub>2</sub> O	48	51	44,5	4,1
45	H <sub>2</sub> O	HOAc	50	H <sub>2</sub> O	13	49,5	47	12,7
50	ИПС	HOAc	99,5		9	47,5	60	29,4
97		HOAc	50	H <sub>2</sub> O	27	47,5	60	12,3

### 4) Двухстадийная нейтрализация гидразинсодержащих ЖРТ.

#### 4.1) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого N,N-диметилгидразина

В реактор (см. выше), заливали 15,5 мл 97 % технического «гептила», затем прибавили 50 мл воды при перемешивании. Далее при внешнем охлаждении прикапывали при перемешивании 19,6 г 50 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Получили рас-

твор  $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , который при перемешивании прибавили к раствору 16,4 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 50 мл воды. Через 20 мин осадок  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отфильтровали, промыли на фильтре несколько раз водой. Объединенные фильтраты упаривали под вакуумом при 40 – 50 °С. Остаток охлаждали до комнатной температуры. Он представляет собой  $\approx 80$  % раствор технического  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$  (29 г, выход 95 %).

#### *4.2) Утилизация «гептила» с получением перхлората N,N-диметилгидразония*

В реактор загружали раствор 7,8 мл технического 97 % «гептила» в 30 мл воды, затем при внешнем охлаждении холодной водой прибавили 9,6 мл 33 %  $\text{HCl}$ . К полученному раствору  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$  прибавили при охлаждении до 0 ÷ 10 °С раствор 20,7 г  $\text{AgClO}_4$  в 50 мл воды в течение 20 – 30 мин. Обильный творожистый осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровали, промыли водой (2 x 5мл). Объединенные фильтраты упаривали под вакуумом до массы остатка 20,0 г, что соответствует  $\approx 80$  % раствору  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ .

#### *4.3) Утилизация «гептила» с получением 3,5-динитро-1,2,4-триазолята N,N-диметилгидразония*

Раствор 3,5-динитро-1,2,4-триазолята калия, содержащий 6,0 г соли, в ацетоне упаривали на роторном вакуумном испарителе досуха. Остаток растворяли в 25 мл 98 % метанола, затем прибавили 2,9 мл 33 %  $\text{HCl}$ , перемешивали 5 мин и прикапали раствор 2, 3 мл технического «гептила» в 5 мл 98 % метанола. Реакционную массу перемешивали 10 мин, затем охладили до 0 ÷ 5 °С и выдержали 1 – 2 час. Осадок  $\text{KCl}$ , который образовался, отфильтровывали, промывали метанолом (2 x 5мл). Объединенные фильтраты упаривали на  $\frac{3}{4}$  объема на роторном испарителе под вакуумом, к остатку прибавили 5 мл воды, затем упарили растворитель до остаточной массы раствора 7,4 г, что соответствует  $\approx 90$  % раствора технического продукта в воде.

#### *4.4) Утилизация НДМГ с получением азотистоводородного N,N-диметилгидразина.*

В реактор с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, помещённый в баню с хладоагентом ( $t < 0$  °С), загрузили 7,8 мл 97 % «гептила», прикапали 15 мл 99 % ИПС, перемешивали 5 мин, после чего при интенсивном перемешивании прибавляли в течение 30 – 40 мин 4,3 мл 97 %  $\text{HNO}_3$  (температура реакционной смеси не превышала 20 °С). К полученному изопропанольному раствору  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$  прибавили при перемешивании раствор 8,1г  $\text{KN}_3$  в минимальном количестве 98,5 – 99 % метанола. Осадок

$\text{KNO}_3$  отфильтровали, промыли спиртом, объединенные фильтраты упарили под вакуумом досуха, получили 9,9 г технического  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2\cdot\text{HN}_3$  (выход 96 %, соль гигроскопична).

*4.5) Утилизация НДМГ с получением 5-нитротетразолята N,N-диметилгидразония.*

В реактор поместили 7,8 мл «гептила» и 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Перемешивали 5 мин, затем перемешивая прибавляли раствор 6,3 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в минимальном количестве воды при  $t = 30 - 40$  °С. К полученному раствору оксалата N,N-диметил-гидразония прибавили раствор 13,7 г 5-нитротетразолята натрия в 40 мл тёплой воды, полученный отдельно предварительным упариванием раствора 5-нитротетразолята натрия в ацетоне, прибавлением к остатку воды и окончательным удалением остатков ацетона повторным упариванием. Реакционную массу охладили до  $0 \div 5$  °С, выдерживали в течение 2 час. Осадок  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  отфильтровали, промывали на фильтре холодной водой. Объединённые фильтраты упаривали на роторном испарителе при  $t = 30 - 50$  °С, остаток охладили, получили 19,7 г ~ 90 % раствора продукта реакции в воде.

*4.6) Утилизация ММГ с получением нитрата монометилгидразония*

В реактор (см. выше), помещенный в ледяную баню, заливали 52,5 мл технического ММГ, затем прибавили мл воды при перемешивании. Затем при внешнем охлаждении прикапывали при перемешивании 92 мл 34 %  $\text{HCl}$ . К полученному концентрированному раствору гидрохлорида метилгидразония при перемешивании быстро прибавили 170 г 50 % раствора  $\text{NaNO}_3$ , нагретого до 40 °С. Реакционную массу упаривали под вакуумом на роторном испарителе. Остаток охлаждали до температуры 0 – минус 10 °С и выдерживали при этой температуре 2 – 4 час. Образовавшийся осадок  $\text{NaCl}$ , отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством ледяной воды. Объединенные фильтраты упаривали под вакуумом до массы раствора 123,0 г, что соответствует  $\approx 90$  % раствору соли.

5) Нейтрализация гидразинсодержащих ЖРТ энергоемкими органическими кислотами.

*5.1) Утилизация НДМГ с получением 5-нитроаминотетразолята N,N-диметилгидразония.*

В реактор (см. выше) поместили 6,3 г технического 5-нитроаминотетразолята, прибавили 20 мл воды, нагревали до полного растворения. При перемешивании с обратным холодильником прибавили 3,6 мл технического «гептила», выдержали в течение 5 мин. Полученный раствор упарили досуха

под вакуумом. Получили 9,1 г ~ 96 % 5–нитроаминотетразолята N,N-диметилгидразония. (соль слабо гигроскопична).

*5.2) Утилизация «гептила» с получением 2,4,6-тринитрорезорцината N,N-диметилгидразония*

К раствору 12,3 г 2,4,6-тринитрорезорцина (стифниновой кислоты) в 65 мл горячего ИПС прибавили при перемешивании раствор 3,5 мл технического «гептила» в 5 мл ИПС. Реакционную массу охладили до  $0 \div 10$  °С, выдержали 1 – 2 час. Образовался темно-желтый осадок, который отфильтровывали, высушили на воздухе. Выход 11,3 г (74 %).

*5.3) Утилизация НДМГ с получением пикрата N,N-диметилгидразония «каскадным способом».*

Опыт № 1. В реакторе с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником приготовили раствор 8,0 г 2,4,6-тринитрофенола в 100 мл горячей воды, затем прибавили при перемешивании раствор 2,7 мл 97 % «гептила» 5,0 мл воды. По истечении 10 мин раствор охладили до  $t = 0 \div 10$  °С, выдержали до завершения образования осадка, который отфильтровали и высушили на воздухе. Выход 7,3 г (72 %).

Опыт № 2. Фильтрат опыта №1 поместили в реактор, прибавили 8,0 г пикриновой кислоты, нагрели до  $t = 60 - 70$  °С и выдержали при перемешивании до полного растворения осадка. Затем при перемешивании с обратным холодильником прибавили 2,7 мл 97 % «гептила», выдержали 10 мин, затем охладили до  $0 \div 10$  °С, выдерживали 1 час. Осадок продукта реакции отфильтровали, высушили. Выход 8,8 г (87 %).

*б) Утилизация смесевых гиразинсодержащих ЖРТ.*

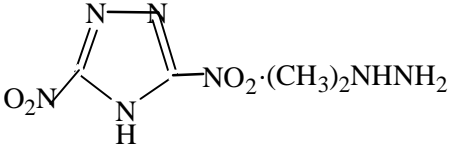
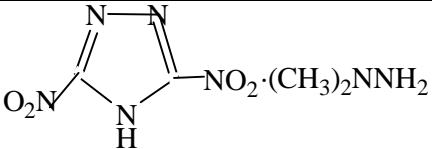
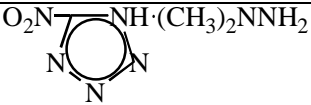
*б.1) Утилизация «аэрозина-50» с получением смеси хлорнокислого N,N-диметилгидразина и диперхлората гидразиния*

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливали 6,6 г технического «аэрозина-50», прибавляли 10 мл воды при охлаждении. Затем при охлаждении (водяная баня) и перемешивании прикапывали в течение 30 мин 22,2 мл раствор 69 %  $\text{HClO}_4$ . Полученный раствор упаривали на роторном вакуумном испарителе при  $30 \div 40$  °С, получили 44,0 г раствора, содержащего 36,6 %  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$  и 53 %  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$ .

Полученные в опытах растворы солей концентрировали упариванием до насыщения. Данные о составе полученных растворов солей представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные о концентрациях насыщения некоторых солей – продуктов переработки гидразинсодержащих ЖРТ

Раствор		Концентрация насыщения
Соль	Растворитель	
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	82
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	78 – 80
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ + примеси	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	ИПС	60
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HN}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\geq 70$
 $\cdot (\text{CH}_3)_2\text{NHNH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 85$
 $\cdot (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
 $\cdot (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 90$
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot (\text{O}_2\text{N})_2\text{NH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\geq 80$

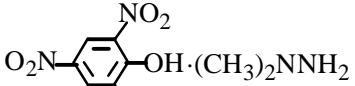
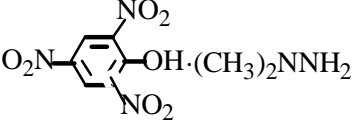
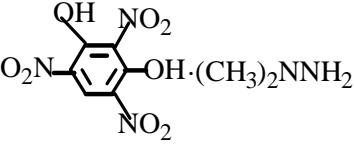
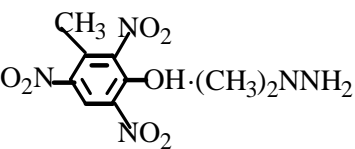
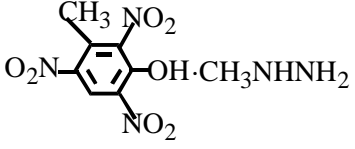
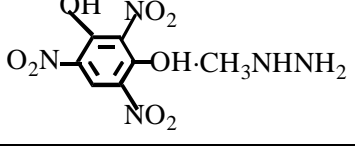
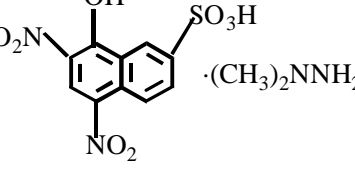
Остальные опыты с получением твердых солей проводили аналогично приведенным выше методикам, а некоторые физико-химические свойства этих солей представлены в табл. 5.

**Результаты опытов и их обсуждение.** Проведение нейтрализации НДМГ действием  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HClO}_4$  в спиртово-водной среде представляло интерес не только с точки зрения замены воды на органический растворитель. При необходимости последующего выделения твердой соли или концентрирования растворов отгонка спиртов требует меньших энергозатрат, чем отгонка воды. Кроме того, в случае возможного применения полученных растворов энергоемких солей как компонентов эмульсионных ВВ или некоторых смесевых полимолекулярных РТ имеет смысл уменьшение содержания в подобных растворах воды и замена ее на горючий компонент – спирт. Поэтому экономически выгодным является получение концентрированных рас-

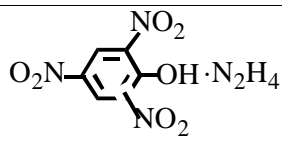
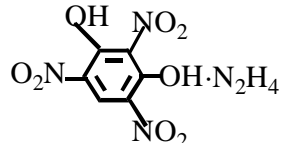
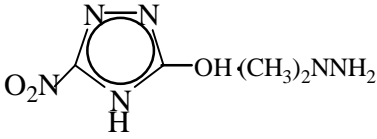
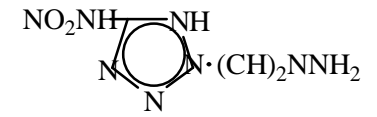
творов солей. Из исследованных кислот наибольший интерес с точки зрения энергоемкости продуктов нейтрализации представляет хлорная кислота.

Таблица 5

Некоторые данные по условиям синтеза и физико-химическим свойствам солей – продуктов утилизации гидразиновых КРТ

Соль			Растворитель (реакционная среда)	Температура плавления, °С	Выход, %
Название	Формула	Брутто-формула			
1	2	3	4	5	6
2,4-динитрофенолят N,N-диметилгидразония	 · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	2-пропанол (ИПС)	134 – 136	71
2,4,6-тринитрофенолят (пикрат) N,N-диметилгидразония	 · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	вода		72; 87
2,4,6-тринитрорезорцинат (стифнат) N,N-диметилгидразония	 · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	метанол		76
2,4,6-тринитро-3-метилфенолят (крезилат) N,N-диметилгидразония	 · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	вода		80
2,4,6-тринитро-3-метилфенолят метилгидразония	 · CH <sub>3</sub> NHNH <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	EtOH	147	81
2,4,6-тринитрорезорцинат метилгидразония	 · CH <sub>3</sub> NHNH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	ИПС	306 – 307 взр.	75
2,4-динитронафтол-7-сульфонат N,N-диметилгидразония	 · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S	ИПС	167	90

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
Пикрат гидразония		$C_6H_7N_5O_7$	$CH_3OH$	200 – 201	82
Стифнат гидразония		$C_6H_7N_5O_8$	ИПС		84
Азид N,N-диметил-гидразония	$(CH_3)_2NNH_2 \cdot HN_3$	$C_2H_9N_5$	ИПС + $CH_3OH$		96
5-нитро-3-оксо-1,2,4-триазолят N,N-диметил-гидразония		$C_4H_{10}N_6O_3$	метанол		96,5
5-нитроамино-тетразолят N,N-диметил-гидразония		$C_3H_{10}N_8O_2$	вода		98 – 99
2-нитроаминоэтан-1-нитроаминат N,N-диметил-гидразония	$O_2NNH \cdot CH_2CH_2NHNO_2 \cdot (CH_3)_2NNH_2$	$C_4H_{14}N_6O_4$	метанол		98 – 99

При проведении опытов по нейтрализации 50 – 55 % спиртовых растворов НДМГ 69 %  $HClO_4$  (табл. 1) с внешним охлаждением реактора ледяной водой процесс протекал достаточно быстро (7 – 15 мин), максимальная температура реакционной смеси достигала 29 – 30 °С, содержание продукта реакции  $(CH_3)_2NNH_2 \cdot HClO_4$  составляло 60,5 – 63,0 %.

В отсутствие внешнего охлаждения повышение температуры реакционной смеси приводило к частичному испарению летучего НДМГ ( $t_{кип} = 63,1$  °С), и даже нейтрализация «гептила» разбавленной 30 %  $HClO_4$  в течение 35 мин повышала температуру смеси до 53,5 °С.

Отдельным опытом (табл. 2) показана принципиальная возможность проведения нейтрализации 97 % «гептила» действием 69 %  $HClO_4$  – кислотой наивысшей концентрации из выпускаемых промышленностью [20]. При эффективном перемешивании и охлаждении ледяной водой удалось провести процесс за 19 мин, причем максимальная температура в растворе не превы-

шала 20,5 °С. При этом получили концентрированный ( $\approx 78\%$ ) раствор  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ , очевидно, возможно снижение температуры нейтрализации при использовании соответствующих хладагентов.

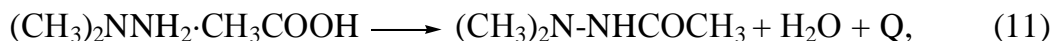
При проведении опыта с разбавленной 36 %  $\text{HNO}_3$  и 67 % водным НДМГ при наличии внешнего охлаждения (табл. 1) время проведения нейтрализации составило 12 мин, а максимальная наблюдаемая температура смеси – 15,5 °С. Концентрация продукта реакции – 46 %. Получение продукта близкой концентрации (45,5 %) взаимодействием 54 %  $\text{HNO}_3$  и 39 % водного НДМГ, но уже без внешнего охлаждения протекало 31 мин с вдвое меньшей скоростью прибавления кислоты. В этих условиях максимальная температура раствора составляла 55 °С. Следует отметить, что повышенные температуры может вызвать протекание побочных процессов окисления НДМГ и, как следствие, бурное «вскипание» реакционной массы, а также снижение выхода целевого продукта реакции. Также показана возможность нейтрализации технического «гептила» (без разбавления) действием неконцентрированной 54 %  $\text{HNO}_3$  при интенсивном перемешивании и эффективном охлаждении (температура бани минус 15 °С). Время процесса 22 мин, а максимальная температура достигала всего лишь 16 °С (табл. 2). С учетом доступности промышленных хладагентов, реализация такого варианта утилизации представляется возможной. Показана также возможность нейтрализации спиртового раствора НДМГ (40 %) действием 54 %  $\text{HNO}_3$  в условиях внешнего охлаждения ледяной водой. Известно [21], что контактирование растворов  $\text{HNO}_3$  или нитрующих смесей с алифатическими спиртами (кроме метанола) ведет к бурному окислению с выделением  $\text{NO}_x$ . В условиях опыта бурного газовыделения не наблюдалось, хотя отдельные очаги образования  $\text{NO}_x$  имели место. Это происходит из-за быстрого протекания нейтрализации вводимой  $\text{HNO}_3$  и поддержания постоянного избытка НДМГ. Температура реакционной смеси не превышала 17 °С и к концу реакции весь полученный продукт (%) находился в водно-изопропанольном растворе, образования осадка не наблюдалось. В ходе отдельного опыта проведения нейтрализации «гептила», предварительно разбавленного ИПС до 19 % 97 %-ной  $\text{HNO}_3$  без применения внешнего охлаждения максимальная температура реакционной смеси достигала 52 °С (табл. 3), а бурного газовыделения также не наблюдалось. Таким образом представляется возможным проведение утилизации «гептила» с применением промышленных азотных кислот. Привлекательной

является нейтрализация с использованием азотной кислоты, полученной от утилизации азотнокислотных окислителей ЖРТ [22, 23].

В ходе нейтрализации «гептила» соляной кислотой (33 %) наблюдалось наибольшее возрастание температуры реакционной смеси даже при внешнем охлаждении ледяной водой – максимальная температура 42 °С. При продолжительности обработки 16 мин в этом опыте получен раствор 58 %  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Получение, в аналогичных условиях охлаждения, близкого по концентрации (60,5 %) раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$  протекало 7 мин при возрастании температуры до 26 °С. При получении солянокислой соли такой же концентрации без охлаждения также наблюдалось наибольшее возрастание температуры – до 62 °С (наблюдалось слабое вскипание смеси) даже при максимальной длительности опыта – 63 мин (табл. 3). Отмеченное тепловыделение требует дополнительного изучения тепловых эффектов взаимодействий в исследуемых системах.

Нейтрализация НДМГ соляной кислотой может быть реализована как первая стадия двухстадийной утилизации «гептила».

Повышенное тепловыделение также наблюдалось при нейтрализации НДМГ уксусной кислотой как в водной, так и в спиртовой средах. Несколько необычным является то, что тепловыделение при нейтрализации слабой кислотой больше, чем при нейтрализации сильными неорганическими –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (табл. 1 – 3). Учитывая высокую химическую активность НДМГ, а также повышенные температуры взаимодействий нельзя исключить протекание побочных реакций, в частности, (11):



По нашему предположению, протекание отмеченного побочного процесса, в некоторой мере, может быть причиной повышенного тепловыделения. Таким образом, не исключена возможность в случае повышения температуры нейтрализации НДМГ уксусной кислотой, получения  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  с некоторым количеством 2,2-диметил-1-ацетилгидразина, что также требует дополнительного изучения.

При проведении нейтрализации спиртового раствора НДМГ «ледяной» уксусной кислотой было установлено, что к концу процесса часть соли выпадает в осадок, а жидкая фаза представляет собой  $\approx 60$  % насыщенный раствор соли (без определения побочных веществ). В отличие от перхлората, сульфата

та, хлорида и нитрата, являющихся сильно гигроскопичными веществами, ацетат НДМГ может быть легко выделен в твердом виде.

Продукт утилизации – соль  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  может быть использован на второй стадии двухстадийной утилизации «гептила» [18], а также как горючий компонент в смесевых ВВ.

Известно, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является сильной кислотой по 1-й ступени диссоциации ( $\text{pK}_1 = -3$ ), однако кислотой средней силы по 2-й ступени ( $\text{pK}_2 = 1,9$ ) [20]. Учитывая, что  $\text{N}_2\text{H}_4$  способен давать соли с 2 моль кислоты, т.е. выступать в роли 2-х кислотного основания, можно ожидать подобного свойства у НДМГ – образования дикатиона  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+ \cdot \text{NH}_3^+$ . Т.о. строение возможных солей НДМГ с сильными кислотами, в частности, с серной, требует дополнительного уточнения.

Согласно опытам (табл. 3), ходе которых была обеспечена стехиометрия  $\frac{n(\text{НДМГ})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2$ , имели место 2 максимальных подъема температур –  $39^\circ\text{C}$  в ходе 8 мин прибавления первого эквивалента НДМГ и  $25,5^\circ\text{C}$  в ходе 6 мин прибавления второго эквивалента, обусловленные тепловыми эффектами нейтрализации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как двухосновной кислоты. Т.о, показано, что устойчивой средней солью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с НДМГ является именно соль состава  $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой НДМГ проявляет себя как однокислотное основание (вероятно, протонируется  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группа):



Очевидно, что может существовать и кислая соль  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Данный вывод подтверждается отдельным опытом по нейтрализации НДМГ 2 эквивалентами 69 %  $\text{HClO}_4$ . Прибавление 1-го эквивалента  $\text{HClO}_4$  привело к скачку температуры в растворе, что подтверждается данными табл. 1 – 3, однако прибавление 2-го эквивалента  $\text{HClO}_4$  не привело к аналогичному температурному максимуму. Т.е. в водных растворах соль  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$  существовать не может вследствие гидролиза, а существует моноперхлорат НДМГ.

Все вышеуказанные методы нейтрализации применимы к смесевым гидразиновым ЖРТ. Прежде всего, это относится к смесевому ЖРТ «аэрозин-50».

Однако, поскольку гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  способен образовывать соли как с 1, так и с 2 эквивалентами кислот, то данный факт необходимо учитывать при

нейтрализации «аэрозина-50». В зависимости от выбранного стехиометрического соотношения  $\text{HX}$  к смеси гидразиновых оснований, получается смесь солей  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HX}$  и  $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$  либо  $\text{N}_2\text{H}_6\text{X}_2$ , количественный и качественный состав которых необходимо учитывать при их использовании на второй стадии 2-хстадийного способа утилизации или как компонента смесевых энергетических материалов.

Что касается необходимости применения вышеупомянутого двухстадийного способа утилизации гидразинсодержащих ЖРТ, то применение данного способа нейтрализации в промышленных условиях может быть обусловлено доступностью (дешевизной) тех или иных солей. Так, хлорнокислый натрий  $\text{NaClO}_4$  получается электролизом раствора  $\text{NaClO}_3$  с Pt-анодом и сам по себе является сырьём для получения  $\text{HClO}_4$  действием  $\text{HCl}$  [24], в связи с чем предпочтительным может быть синтез  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$  с последующим обменным взаимодействием солянокислой соли с  $\text{NaClO}_4$ .

Синтез 3,5-динитро-s-триазола из гуаназола осуществляется через его калиевую соль, а получение свободной NH-кислоты из данной соли представляет собой трудоёмкую стадию [25], в связи с чем экономически эффективнее перевод утилизируемых гидразиновых КРТ в 3,5-динитро-s-триазоляты осуществлять в 2 стадии с участием K-соли.

Аналогичным образом, при получении 5-нитротетразола из 5-аминотетразола на предпоследней стадии получают Na – соль [26], и возможные 5-нитротетразоляты гидразинов удобнее всего синтезировать из полученных ранее соответствующих гидрохлоридов или сульфатов, синтез которых сам по себе может быть предпочтителен.

По этим же причинам утилизация гидразиновых ЖРТ с получением соответствующих азидов также проводилась в 2 стадии. Однако в данном случае дополнительным аргументом является летучесть, взрывчатость, слабые кислотные и заметные окислительные свойства азотистоводородной кислоты [26], в связи с чем вторую стадию предпочтительнее проводить в безводной спиртовой среде во избежание гидролиза и разложения конечного продукта нейтрализации. 5-нитро-1,2,4-триазол-3 – он (известный как НТО по классификации НАТО), а также известные алифатические нитрамин – метилендинитрамин  $\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2$ , N, N-этилендинитрамин (ЭДНА), некоторые алифатические полинитросоединения производятся в промышленных масштабах в основном в индивидуальном виде как [21] мощные бризантные ВВ и компоненты РТ, порохов.

Данные вещества представляют собой NH(CH)–кислоты, поэтому при необходимости могут быть использованы для связывания гидразиновых КРТ в соответствующие соли непосредственно в чистом виде, а не только в виде солей.

Касательно перспективного энергоёмкого производного тетразола – 5-нитроаминотетразола, то данное вещество получается как в свободном виде из 5-аминотетразола, так и в виде солей в 3 стадии из нитрогуанидина [27 – 29]. Поэтому, при необходимости, соли данного гетероциклического нитрамина с гидразинами могут быть получены как одно-, так и двухстадийными методами.

Отдельный класс органических энергоёмких кислот представлен полинитрофенолами. Это 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), 2,4,6-тринитро-*m*-крезол («крезил»), 2,4,6-тринитрорезорцин (стифниновая кислота) и т.д., производимые в промышленности как полупродукты в производстве ВВ, компонентов порохов [21, 26]. Данные вещества – сравнительно сильные кислоты, образующие с многими органическими соединениями малорастворимые интенсивно окрашенные продукты взаимодействия (наиболее известны в этом отношении пикраты).

Нейтрализацию гидразинов можно проводить как в спиртовом, так и в водном растворе, причём конечная соль, в большинстве случаев, выпадает в осадок. Однако следует учесть, что при этом в маточнике всегда остаётся определённое количество более грязной соли, а также возможные побочные продукты. Выделение таких соединений из разбавленных растворов связано с дополнительными энергозатратами.

Кроме того, как указывалось выше, в виде незначительных примесей в техническом «гептиле» присутствуют высокотоксичные примеси, не обладающие основными свойствами и поэтому остающиеся в растворе. Поэтому и с экологической точки зрения отдельная переработка очередных маточников нежелательна.

Представляется целесообразным применить «каскадный» метод нейтрализации НДМГ, при котором фильтрат (маточный раствор) после предыдущей операции используется как растворитель при проведении следующей операции. Уже после проведения 1-ой стадии «каскада» маточный раствор насыщен по отношению к полученной соли, поэтому после проведения 2-ой стадии «каскада» за счёт минимизации потерь на растворение выход соли – продукта нейтрализации – возрастает.

Очевидно, что применение «каскадного» метода резко уменьшает удельный расход растворителя при получении полинитрофенолятов НДМГ.

В связи с накоплением в циркулирующем маточнике загрязнённых солей, смолистых примесей и токсичных соединений периодически необходимо выводить его из цикла с дальнейшей переработкой или утилизацией (сжиганием), соблюдая при этом токсикоэкологические нормы.

В случае реализации исследованных вариантов нейтрализации НДМГ (утилизации гидразинсодержащих ЖРТ) с получением ценных солей в промышленных условиях необходимо разработать комплекс мер, направленных на утилизацию отходов производства, очистку сточных вод, обезвреживание газовых выбросов, содержащих НДМГ и другие производные гидразина.

При этом можно использовать опубликованные результаты разработок в этой области [3, 5 – 8, 10, 30].

### **Выводы.**

Установлено, что известные способы обезвреживания и утилизации высокотоксичных гидразинсодержащих ЖРТ имеют ряд ограничений и не могут применяться для массовой утилизации запасов таких топлив.

Предложено утилизировать гидразинсодержащие ЖРТ путем их нейтрализации кислотами с получением энергоемких солей, менее токсичных, чем утилизируемые топлива.

При этом возможна одностадийная нейтрализация кислородсодержащими и энергоемкими кислотами, а также нейтрализация наиболее распространенными кислотами на первой стадии с последующим ионным обменом с доступными солями энергоемких кислот – на второй стадии.

Исследованы в лабораторных условиях в водной, водно-спиртовой и спиртовой средах варианты нейтрализации ЖРТ, состоящих из НДМГ, ММГ, гидразина и их смесей.

Экспериментально показана возможность нейтрализации НДМГ концентрированными кислотами, что минимизирует содержание воды в продуктах нейтрализации.

Определены концентрации насыщенных растворов ряда полученных солей.

Сделано предположение, что концентрированные растворы солей НДМГ, ММГ, гидразина, прежде всего нитраты и перхлораты с концентрацией 80 – 90 %, а также твердые соли, могут быть использованы как компо-

ненты ВВ, в том числе водосодержащих, а также компоненты смесевых твердых и унитарных РТ, газогенерирующих смесей.

**Список литературы:** 1. Зрелов В.Н. Жидкие ракетные топлива / В.Н. Зрелов, Е.П. Серегин. – М.: Химия, 1975. – 320 с. 2. Паппо–Корыстин В. Днепропетровский ракетно-космический центр. Краткий очерк становления и развития. ДАЗ – ЮМЗ – КБЮ. Хроника дат и событий / В. Паппо–Корыстин, В. Платонов, В. Пащенко. – Днепропетровск КБЮ, 1994. – 180 с. 3. Лопырев В.А. Прикладная химия 1,1–диметилгидразина и его производных / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, М.Г. Воронков // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71, № 8. – С. 1233 – 1248. 4. Шевченко Г.В. Станция нейтрализации и демонтажа ракет СС-19 / Г.В. Шевченко: материалы конференции [«NATO SCIENCE PROGRAMME AND COOPERATION PARTNERS. Advanced Research Workshop (ARW) Conversion and Ecology»], (Ukraine, Dnipropetrovs'k, 24 – 27 April 1997). – Dnipropetrovs'k, 1997. – Р. 35. 5. Демьяненко Л.И. Получение накопительных культур микроорганизмов – деструкторов несимметричного диметилгидразина / Л.И. Демьяненко, Б.М. Ласкин, Л.Н. Повеликина // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2047 – 2053. 6. Демьяненко Л.И. Получение иммобилизованного селекционированного биоценоза активного ила для биотехнологического процесса очистки воды от несимметричного диметилгидразина / [Л.И. Демьяненко, Б.М. Ласкин, Л.Н. Повеликина, Л.М. Зуева] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2053 – 2059. 7. Пестунова О.П. Очистка водных растворов от 1,1–диметилгидразина путём его каталитического окисления пероксидом водорода / О.П. Пестунова, Г.Л. Елизарова, В.Н. Пармон // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 7. – С. 1147 – 1151. 8. Кундо Н.Н. Использование облучения электронным пучком для разложения азотосодержащих веществ в сточных водах / [Н.Н. Кундо, В.А. Иванченко, Н.К. Куксанов, и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 7. – С. 1151 – 1154. 9. Пат. 54533 Україна, МПК<sup>7</sup> C08G18/10, C08G18/28. Спосіб одержання еластичних поліуретанів / Ю.В. Савельєв, В.Я. Веселов, А.П. Греков; заявитель и патентообладатель ИХВМС НАНУ. – № 2000020601; заявл. 03.02.00; опубл. 17.03.03, Бюл. № 3. 10. Лопырев В.А. Новые пути утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива – 1,1–диметилгидразина / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, Б.М. Ласкин // Рос. хим. журнал. – 2001. – Т. XLV, № 5 – 6. – С. 149 – 156. 11. Щербань М.Г. Поверхностно-активные свойства в ряду 1,1–диметил–1–алкилгидразиний хлоридов / [М.Г. Щербань, Т.Ю. Насртдинова, Н.А. Кладов и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 3. – С. 430 – 434. 12. Кочкина Е.Н. 1,1–диметилгидразин в реакциях алкилирования функциональными галоидсодержащими соединениями / [Е.Н. Кочкина, М.К. Белображецкая, Н.В. Локтева и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 1964 – 1970. 13. Лекомцев А.И. Синтез производных 1,1–диметилгидразина и исследование возможности их практического использования / [А.И. Лекомцев, Г.Л. Сахина, Г.Е. Мальшева и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 1970 – 1983. 14. Дроздецкий А.Г. Синтез четвертичных гидразиниевых солей на основе высших линейных хлоралканов / [А.Г. Дроздецкий, С.В. Дроздова, И.Н. Ковальчук и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 1983 – 1985. 15. А. с. 1423092 СССР, МКИ<sup>4</sup> А 023К1/165. Стимулятор репродуктивной функции птиц / [Р.И. Кушак, А.Я. Озол, Н.А. Басова и др.] (СССР). – № 4190991/30-15; заявл. 03.02.87; опубл. 15.09.88, Бюл. № 34. 16. Заявка на изобретение 93040892 Российская федерация, МКИ<sup>6</sup> С06В 47/08. Способ утилизации азотосодержащих жидких ракетных топлив и продукт утилизации / В.О. Юдин, Т.О. Никитина, С.В. Половцев. – № 93040892/08; заявл. 10.08.93; опубл. 20.02.97, БИ № 5. 17. Пат. 18128А Україна, МКИ 6 С 01В 21/16. Спосіб утилізації НДМГ / [Л.М. Капкан, О.Ю. Червинський, О.М. Вдовиченко та ін.]; заявник та патентовласник Інститут фізико-

органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України. – № 95041594; заявл. 10.04.95; опубл. 01.07.97, Бюл. № 5. **18.** Пат. 69515А Україна, МКВ<sup>7</sup> С01В21/16, С01В21/20. Спосіб утилізації компонентів ракетного палива на основі гідразину та його похідних / [О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, В.І. Ільченко та ін.]; заявник та патентовласник О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, В.І. Ільченко та ін. – № 2000116818; заявл. 29.11.00; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9. **19.** Костюковський Я.Л. Канцерогенные N-нитрозамины. Образование, свойства, анализ / Я.Л. Костюковский, Д.Б. Меламед // Успехи химии. – 1988. – Т. LVII, № 4. – С. 625 – 655. **20.** Рабинович В.Я. Краткий химический справочник / В.Я. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с. **21.** Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1981. – 342 с. **22.** Пат. 68737А Україна, МКВ<sup>7</sup> С01В21/16, С01В21/20. Спосіб сумісної утилізації гідразинвмісних компонентів та азотнокислотних окиснювачів рідинного ракетного палива / А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб, О.П. Алексанов, В.Г. Созонтов, В.І. Ільченко, О.С. Коротков, А.М. Власов, Л.Н. Шиман; заявник та патентовласник А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб, О.П. Алексанов, В.Г. Созонтов, В.І. Ільченко, О.С. Коротков, А.М. Власов, Л.Н. Шиман. – № 2003109348; заявл. 17.10.03; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8. **23.** Шестозуб А.Б. Утилізація токсичних компонентів рідинних ракетних палив / А.Б. Шестозуб, О.Г. Панасюк // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету, тематичний випуск "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин". – 2008. – Вип. 2 (10). – С. 124 – 130. **24.** Куббасов В.Л. Электрохимическая технология неорганических веществ / В.Л. Куббасов, В.В. Банников. – М.: Химия, 1980. – 288 с. **25.** Певзнер М.С. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения / М.С. Певзнер // Российский химический журнал. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 73 – 83. **26.** Хмельницький Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Часть II / Л.И. Хмельницкий. – М.: Химия, 1961. – 150 с. **27.** Илюшин М.А. Влияние изомерного строения (N-нитроамино)тетразолов на свойства их солей / М.А. Илюшин, А.Н. Терпигорев, И.В. Целинский // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69, № 10. – С. 1723 – 1730. **28.** Lieber E. The reaction of nitrous acid with nitroaminoguanidine / [E. Lieber, E. Sherman, R.A. Henry, J. Cohen] // J.A.C.S. – 1951. – № 5. – P. 2327 – 2329. **29.** Пат. 16960 Україна, МКВ<sup>7</sup> С 09D 213/61. Спосіб отримання нітрогуанілазиду та його похідних / О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб; заявник та патентовласник О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб. – № u200511565; заявл. 05.12.05; опубл. 15.09.06, Бюл. № 9. **30.** Ласкин Б.М. Адсорбционно-каталитический метод обезвреживания паров несимметрического диметилгидразина / Б.М. Ласкин, И.П. Елагина // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2044 – 2049.

Поступила в редколлегию 22.03.10