



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 6983

(13) U

(51) 7 C01B21/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ СУМІСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ АЗОТНОКИСЛОТНИХ ОКИСЛЮВАЧІВ ТА ПІДРАЗИНОВІСНИХ КОМПОНЕНТІВ РРП З ОТРИМАННЯМ ДЕЯКИХ ПОЛІНІТРОСПОЛУК

1

(21) 2004010046

(22) 08.01.2004

(24) 15.06.2005

(46) 15.06.2005, Бюл. № 6, 2005 р.

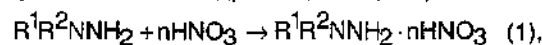
(72) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб  
Анатолій Борисович(73) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб  
Анатолій Борисович

(57) 1. Спосіб сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів та гідразиновмісних компонентів рідинного ракетного палива (РРП) з отриманням деяких полінітросполук, який включає ректифікацію окислювачів (без видалення або з попереднім видаленням з них  $H_3PO_4$  та  $HF$ ) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної кислоти та дистилату - нітроолеуму або 90-95 %  $HNO_3$ , який відрізняється тим, що утилізують також йодовмісні меланжі та аміл, отриманий нітроолеум розділяють ректифікацією на зріджені оксиди азоту (IV) та 95-99,5 %  $HNO_3$ , яка використовується для отримання полінітросполук класу А, отримання яких ведуть при  $t = -5 \dots +100^\circ C$  протягом 0,1-300 годин при масовому співвідношенні  $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат)} = 1,5 - 10$ , де субстрат -

вихідна речовина (субстрат) при нітруванні; та/або полінітросполук класу Б з відповідних вихідних реагентів, отримання яких ведуть при  $t = -5 \dots +100^\circ C$  протягом 0,1-5 годин при коефіцієнті надлишку  $HNO_3$  відносно теоретично необхідної кількості речовини, який дорівнює  $k = 1,1 - 7,0$ , а відпрацьовану  $HNO_3$  використовують для нейтралізації гідразиновмісних компонентів РРП при  $t = -20 \dots +25^\circ C$  протягом 10-100 хв. у водному або спиртово-водному середовищі, як компоненти РРП використовують гідразин (можливо суміш з гідра-

2

зин-гідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметричний диметилгідразин (НДМГ), аерозин-50:

де  $R^1, R^2 = H, CH_3$ ;  $n = 1,0 - 2,0$ ,

а отримані солі або їх суміші використовують у вигляді концентрованих розчинів та/або у твердому стані після упарювання.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що оксиди азоту, які отримані при ректифікації меланжів, використовують для отримання 80-85 %  $HNO_3$  методом прямого синтезу, які, можливо, ректифікують з отриманням 90-99 %  $HNO_3$  та 68-72 %  $HNO_3$  та використовують для отримання полінітросполук класу А або Б та/або нейтралізації гідразиновмісних РРП.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для отримання полінітросполук класу Б та/або для нейтралізації гідразиновмісних РРП;

4. Спосіб за пп. 1, 2, 3, 4, який відрізняється тим, що відпрацьовану  $HNO_3$  після отримання полінітросполук класу А використовують при отриманні полінітросполук класу Б.

5. Спосіб за пп. 1, 2, 4, який відрізняється тим, що отримані полінітросполуки класу А відносяться до ряду: гексанітродифеніламід;  $N,2,4,6$ -тетранітро- $N$ -метиланілін;  $N^1, N^2$ -динітро- $N^1, N^2$ -етиленоксамід;  $N^1, N^2$ -динітроетиленсечовина;  $N^1, N^2$ -динітро- $N^1, N^2$ -біс(карбетоксі)-етилендіамін.

6. Спосіб за пп. 1, 2, 3, 5, який відрізняється тим, що отримані полінітросполуки класу Б відносяться до ряду:  $2,4,2',4'$ -тетранітродифеніламін;  $2,4,6$ -тринітромонометиланілін;  $2,4$ -динітро- $N, N$ -диметиланілін;  $2,4,6$ -тринітро- $N, N$ -диметиланілін.

Корисна модель відноситься до галузі, хімічних технологій та являє собою спосіб комплексної утилізації некондиційних азотнокислотних окислювачів рідинного ракетного палива (РРП) та РРП на основі гідразину та його похідних з одночасним

отриманням деяких полінітропохідних ариламінів, алкіламінів та алкіламідів й може бути задіяний для знешкодження некондиційних високотоксичних речовин з використанням отриманих продуктів у виробництві промислових вибухових речовин (ВР),

(13) U

(11) 6983

(19) UA

у тому числі водовмісних (ВВР) та т.зв. вторинних засобів ініціювання.

Відомий спосіб отримання гексанітродифеніламіну ("гексилу") дією надлишку 98%  $\text{HNO}_3$  на технічний 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін (ТНДФА) при  $t=40-90^\circ\text{C}$  [Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. - 1960. - 396с.], а також самого ТНДФА дією надлишку 52%  $\text{HNO}_3$  на 2,4-динітродифеніламін при  $t=40-100^\circ\text{C}$  [Англ. пат. №694490 (1949). С-1954. - 125. №14. - Р.3145; Датский патент №76326 (1953)]. Недоліками способу є великі питомі витрати  $\text{HNO}_3$  на одиницю маси отриманих полінітропродуктів (~ 7ваг.ч.  $\text{HNO}_3$  на 1ваг.ч. гексилу та ~ 3,5ваг.ч.  $\text{HNO}_3$  на 1ваг.ч. ТНДФА (у перерахунку на діючу речовину)), необхідність утилізації великої кількості відпрацьованої  $\text{HNO}_3$ , що призводить до значного подорожчання цільового продукту - "гексилу", значна кількість відходів, що містять азотну кислоту та інші токсичні речовини.

Відомий спосіб отримання 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну дією 50%  $\text{HNO}_3$  на монометиланілін [Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. 1960. - 396с.]. Недоліками способу є також великі питомі витрати  $\text{HNO}_3$ , (10ваг.ч. 50%  $\text{HNO}_3$  на 1ваг.ч. вихідного монометиланіліну) при отриманні енергоємного напівпродукта, відсутність використання азотнокислотних окислювачів РРП для нітрування.

Відомий спосіб утилізації гідразинемісних компонентів РРП, зокрема, несиметричного диметилгідразину (НДМГ) взаємодією з галогенангідрідами карбонових кислот з утворенням відповідних гідразидів. [Chemical Transformation and utilization of a Rocket Fuel (1,1-Dimethylhydrazine). STCU First Annual Report. 1996. - p. 36]. Отримані гідразиди, а також їх комплекси з солями 3d-металів запропоновані як бактерицидні присадні матеріали до фарб, гербіцидів.

Однак, цей спосіб передбачає "жорстку" хімічну взаємодію НДМГ з іншими реагентами, що вимагає створення спеціальних технологічних й санітарно-гігієнічних умов для синтезу сполук та переробки відходів. Крім нього, запропоноване рішення передбачає утилізацію обмежених кількостей НДМГ.

Утилізації підлягає 208мл 97% НДМГ. Речовину заливають у реактор, поміщений у баню з охолоджуючою сумішшю, додають протягом 15хв 50мл води, а потім - розчин  $\text{HNO}_3$  з краплинної лійки так, щоб температура у реакційній масі не перевищувала  $10^\circ\text{C}$ . Отримують 566г ~59% розчину солі умовної формули  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 1,05\text{HNO}_3$ , який також містить ~0,4%  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Приклад 3. Утилізація меланжу та метилгідразину з отриманням нітрату метилгідразинію та N,2,4,6-тетранітро-N-метиланіліну ("тетрилу").

Утилізації підлягає 200,0г меланжу наступного складу, мас.-%:  $\text{HNO}_3$ -71,0;  $\text{N}_2\text{O}_4$ -25,0;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -0,5;  $\text{HF}$ -0,3;  $\text{HIO}_3$ -0,3;  $\text{H}_2\text{O}$ -2,9, меланж обробляють 10,5г 50% водного розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  при перемішуванні протягом 8 годин, потім суспензію відстоюють протягом 8-16 годин. Осад, який містить - 1,5г  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ , ~1,0г  $\text{CaF}_2$  та ~0,6г  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ , відфільтровують, відсмоктують на фільтрі. Фільтрат відокремлюють та піддають ректифікації, в ході

якої отримують дистилат - 33,5мл  $\text{N}_2\text{O}_4$  - та кубовий залишок - 104,4мл 92,6%  $\text{HNO}_3$ .

Димпачу кислоту заливають у 3-хторний реактор з мішалкою та термометром, поміщений у баню з холодоагентом. Потім при інтенсивному перемішуванні додають 16г N,N-диметиланіліну

$$\left( \frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{PhNMe}_2)} \approx 9 \right) \text{ протягом } 60-100\text{хв таким чином, щоб температура у реакційній масі не перевищувала } 20^\circ\text{C}.$$

Після цього реакційну масу витримують при цій же температурі ще 30хв, потім при перемішуванні додають 50г суміші води та льоду. Осад тетрилу, що утворився, ретельно промивають водою (3х20мл) та висушують. Вихід 26,6г (70%). За необхідності продукт перефисталізують із бензолу.

Об'єднані фільтрати, які містять відпрацьовану  $\text{HNO}_3$ , сполучають із 85%  $\text{HNO}_3$ , яка отримана з  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 22мл води та кисню повітря під тиском 8атм. Отримують 213мл ~50%  $\text{HNO}_3$ , яку заливають у краплинну лійку, що поєднана з реактором (див. вище).

Утилізації підлягає 119мл 96% ММГ, який заливають у реактор, потім при перемішуванні додають 100мл води, потім при зовнішньому охолодженні при інтенсивному перемішуванні протягом 60÷70хв. додають краплями вищевказану 50%  $\text{HNO}_3$  так, щоб температура у реакційній масі не перевищувала  $5-7^\circ\text{C}$ . Розчин (~50%) впарюють під вакуумом при  $t<60^\circ\text{C}$ , відганяють ~160мл води та отримують 323г 75% розчину солі умовної формули  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot 1,05\text{HNO}_3$ .

Приклад 4. Утилізація "амілу" та НДМГ з отриманням азотнокислого N,N-диметилгідразинію та N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-динітроN<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-біс(карбетокси)етилпендіаміну та 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну.

Утилізації підлягає 92,5мл "амілу".

Відомий спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів РРП, який включає взаємодію окислювача з розчинами  $\text{HNO}_3$  та видалення струмом повітря розчинених оксидів азоту при температурі  $10-25^\circ\text{C}$  в апаратурі зі сталі класу 18-10 з отриманням 55-60% розчину  $\text{HNO}_3$  [Патент України 28482А МКВ5 С06С47/04, 21/40 Спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів ракетного палива / Барабаш І.І., Мореховський Б.К., Охрімеч С.Д., Скворцов О.Б., Тур Ю.Ю., Хіжиченко 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.

Найближчим за технічною суттю та результатом, що досягається, до заявленої корисної моделі є спосіб переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту й який полягає в їх регенерації методом ректифікації (без видалення або з попереднім видаленням  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{HF}$ ) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95%  $\text{HNO}_3$  з подальшим використанням одержаних продуктів в виробництвах мінеральних добрив та концентрованої азотної

кислоти (прототип) [Созонтов В.Г. Технологічні схеми переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфору кислоту. - Хімічна промисловість України. - 1999. - №3. - С.10-13].

Недоліком способу є те, що отримані в процесі ректифікації нітроолеум або 90-95%  $\text{HNO}_3$  використовують для одержання малоцінних продуктів - мінеральних добрив, а також значна тривалість (до 8 годин) процесу видалення  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{HF}$  через гетерогенність взаємодії меланжів з твердими  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  або  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Завданням корисної моделі є сумісна утилізація азотнокислотних окислювачів та гідразиновмісних компонентів РРП таким чином, щоб уникнути багатостадійності та/або складності або жорсткості хімічної взаємодії та дати змогу зберегти хімічну енергію вихідних утилізуємих речовин, отримати при цьому енергосмі сполуки та мінімізувати кількість шкідливих відходів запропонованою технологією.

Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів та гідразиновмісних компонентів РРП з отриманням деяких полінітросполук, який включає ректифікацію окислювачів (без видалення або з попереднім видаленням з них  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{HF}$ ) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної кислоти та дистилату - "нітроолеуму" або 90-95%  $\text{HNO}_3$ , відрізняється тим, що утилізують також йодвмісні "меланжі" та "амілі", отриманий нітроолеум розділяють ректифікацією на зріджені оксиди азоту (IV) та 95-99,5%  $\text{HNO}_3$ , яка використовується для отримання полінітросполук класу А, отримання яких ведуть при  $t=5-100^\circ\text{C}$  протягом 0,1-300 годин при масовому співвідношенні  $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{субстрат})} = 1,5 - 10$ , де "суб-

страт" - вихідна речовина (субстрат) при нітруванні;

та/або полінітросполук класу Б з відповідних вихідних реагентів, отримання яких ведуть при  $t=5-100^\circ\text{C}$  протягом 0,1-5 годин при коефіцієнті надлишку  $\text{HNO}_3$  відносно теоретично необхідної кількості речовини, який дорівнює  $k=1,1-7,0$

а відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  використовують для нейтралізації гідразиновмісних компонентів РРП при  $t=20-25^\circ\text{C}$  протягом 10-100 хв. у водному або спиртово - водному середовищі, в якості компонентів РРП використовують гідразин (можливо суміш з пдразин - гідратом), монометилгідразин (ММГ), НДМГ, аерозин-50:



де  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $n=1,0-2,0$ ,

а отримані солі або їх суміші використовують у вигляді концентрованих розчинів та/або у твердому стані після упарювання.

Оксиди азоту, які отримані при ректифікації меланжів, використовують для отримання 80-85%  $\text{HNO}_3$  методом "прямого синтезу", яку: можливо, ректифікують з отриманням 90-99%  $\text{HNO}_3$ , та 68-72%  $\text{HNO}_3$  та використовують для отримання полінітросполук класу А або Б та/або нейтралізації гідразиновмісних КРП.

А кубовий залишок після ректифікації мелан-

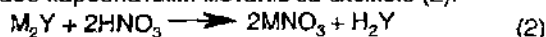
жів використовують для отримання полінітросполук класу Б та/або для нейтралізації гідразиновмісних КРП.

Крім того, відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  після отримання полінітросполук класу А використовують при отриманні полінітросполук класу Б.

А отримані полінітросполуки класу А відносяться до ряду: "гексанітродифеніламіні; N,2,4,6-тетранітро-N-метиланіліні; N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-динітро-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-етилепоксамід; N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-динітроетилепоксечовина; N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-динітро-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-біс(карбетокси)-етилпендіамін".

До того ж отримані полінітросполуки класу Б відносяться до ряду: "2,4,2',4'-тетранітродифеніламіні; 2,4,6-тринітромонометиланіліні; 2,4-динітро-N,N-диметиланіліні; 2,4,6-тринітро-N,N-диметиланіліні".

З метою розширення можливостей способу сумісної утилізації кубовий залишок після ректифікації меланжів та/або 68-85%  $\text{HNO}_3$ , та/або відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  обробляють оксидами, гідроксидами або карбонатами металів за схемою (2):



де  $\text{M} = \frac{1}{2}\text{Mg}^{++}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{++}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{++}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{++}, \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;

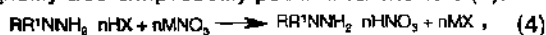
$\text{Y} = \text{O}^-, (\text{OH})_2^-, \text{CO}_3^-$ ,

компоненти РРП обробляють кислотами  $\text{HX}$  в водному, спиртово- водному або спиртовому середовищі за схемою (3):



де  $\text{HX} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

з наступною обробкою розчинів солей  $\text{RR}^1\text{NNH}_2 \cdot n\text{HX}$  солями  $\text{MNO}_3$  в водному, спиртово- водному або спиртовому розчині за схемою (4):



та виділенням солей  $\text{RR}^1\text{NNH}_2 \cdot n\text{HNO}_3$  в твердому стані та/або в вигляді концентрованих розчинів.

Оксиди азоту, що виділяються при нітруванні, лідяться доокисленню та об'єднанню з оксидами азоту, які отримані при дистилляції меланжу.

Причому воду, яку відганяють при випарюванні розчинів солей  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NNH}_2 \cdot n\text{HNO}_3$ , використовують для промивання осаду полінітросполук та/або для розведення реакційної маси після нітрування та/або для приготування розчинів солей складу  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NNH}_2 \cdot n\text{HX}$ .

Суттєвою відмінністю корисної моделі, що заявляється, у порівнянні з прототипом є:

- Можливість проведення сумісної утилізації високотоксичних компонентів РРП на основі гідразину та його похідних та азотнокислотних окислювачів;

- Можливість отримання завдяки утилізації полінітросполук - похідних деяких амінів ароматичної, жирноароматичної та аліфатичної будови;

- Проведення процесу нітрування вихідних сполук в дві стадії, що дає змогу значно знизити питомі витрати азотної кислоти в порівнянні з деякими промисловими процесами;

- Можливість використання відпрацьованих водних розчинів  $\text{HNO}_3$ , які утворюються в результаті нітрування, для нейтралізації гідразиновмісних компонентів РРП як безпосередньо, так і шляхом

проведення реакції іонного обміну;

- Можливість проведення сумісної утилізації з використанням меланжів, які містять  $\text{HNO}_3$ , а також  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{HF}$  одночасно.

Наводимо конкретні приклади виконання корисної моделі.

**Приклад 1.** Утилізація меланжу та "аерозину-50" з отриманням азотнокислого  $\text{N,N}$ -диметилгідразинію, азотнокислого гідразинію, тетрилу та 2,4,6-тринітро- $\text{N}$ -метиланіліну.

Утилізації підлягає 196,9г меланжу, який містить 70%  $\text{HNO}_3$ , 25,6%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 1,0%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,5%  $\text{HF}$  та 2,9% води. Ректифікацією цього меланжу отримують 176,4г дистилату, який складається із 69,4%  $\text{HNO}_3$ , 28,6%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 0,6%  $\text{HF}$ , решта - вода та кубовий залишок (20,5г), який містить 74,7%  $\text{HNO}_3$ , 9,6%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , вода - решта. Дистилат підлягає повторній ректифікації, при цьому отримують, видаляючи  $\text{HF}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  та 82,5мл 98%  $\text{HNO}_3$ .

У реактор, устаткований механічною мішалкою, термометром, який розташований у бані з теплоносієм, заливають отриману 98%  $\text{HNO}_3$ , потім при перемішуванні протягом 100хв додають 13г  $\text{N,N}$ -диметиланіліну так, щоб температура протягом нітрування не перевищувала  $30^\circ\text{C}$

$$\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)} = 9,39$$
. Після чого реакційну масу витримують ще 20хв., потім додають 45г суміші води та льоду, перемішують. Осад тетрилу, що утворився, відфільтровують, віджимають. Відпрацьовану кислоту відділяють. Потім тетрил ретельно промивають водою, висушують. Вихід складає 25,9г (84%).

Відпрацьовану кислоту - 97мл ~52%  $\text{HNO}_3$  - заливають у реактор (див. вище), потім при перемішуванні протягом 60-70хв додають 12,5г  $\text{N}$ -метиланіліну при  $t=10-20^\circ\text{C}$ ,  $k=3$ . Потім перемішують реакційну масу ще 30хв при  $t=20-25^\circ\text{C}$ , осад 2,4,6-тринітро- $\text{N}$ -метиланіліну відфільтровують, віджимають. Відпрацьовану кислоту відділяють. Потім продукт висушують. Вихід - 20,9г (74%).

Оксиди азоту, які утворилися при отриманні тетрилу, доокисляють та об'єднують з 50,4г  $\text{N}_2\text{O}_4$ , які виділяються при ректифікації. Дією надлишку повітря та 32мл води отримують 78мл ~84%  $\text{HNO}_3$ , яку піддають ректифікації. При цьому отримують дистилат - 37,7мл 98%  $\text{HNO}_3$  та кубовий залишок - 70%  $\text{HNO}_3$ .

Дистилат заливають у реактор (див. вище), потім при перемішуванні при  $t=45-55^\circ\text{C}$  протягом 30хв додають отриманий раніше 2,4,6-тринітро- $\text{N}$ -метиланілін

$$\left( \frac{m(\text{HNO}_3)}{m((\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3)} = 2,67 \right)$$
, витри-

мують ще 30-40хв, додають 50г суміші води та льоду. Осад тетрилу, що утворився, фільтрують, віджимають, відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  відокремлюють. Потім тетрил ретельно промивають водою, висушують. Вихід - 22,3г (90%).

Усю відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  об'єднують з кубовими залишками ректифікації меланжу та ректифікації 84%  $\text{HNO}_3$ , при цьому отримують 212мл ~53%  $\text{HNO}_3$ .

Цю кислоту знову використовують для нітрування  $\text{N}$ -метиланіліну, для чого кислоту заливають

у реактор (див. вище), потім при перемішуванні протягом 60хв додають 21,4г  $\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$  ( $k=3,94$ ) при  $t=10-20^\circ\text{C}$ , потім реакційну масу витримують ще 20-30хв. Осад 2,4,6-тринітро- $\text{N}$ -метиланіліну, що утворився, відфільтровують, промивають водою, висушують. Вихід - 22,2г (78%).

Відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  нейтралізують надлишком (~96г) технічного кальциту (~96%  $\text{CaCO}_3$ ), перемішують до закінчення утворення  $\text{CO}_2$ . Твердий залишок, який містить ~3,1г  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , відфільтровують, промивають водою. Фільтрат містить ~145,5г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Утилізації підлягає 74,5г аерозину наступного складу, мас. %:  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ -49,5;  $\text{N}_2\text{H}_4$ -49,0;  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -1,5. В реактор (див. вище) заливають 100мл води, потім при перемішуванні та зовнішньому охолодженні додають з краплинної лійки 50мл ~96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , після чого протягом 30хв при перемішуванні та охолодженні ( $t: 30^\circ\text{C}$  у реакційній масі) доливають аерозин. Далі приливають отриманий розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , перемішують. Осад  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  відфільтровують, промивають водою (3х50мл). Об'єднанні фільтрати випаровують під вакуумом при  $t: 50^\circ\text{C}$  до маси кубового залишку ~220г, що являє собою розчин 45,2%  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  та 30,5%  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , решта - вода.

**Приклад 2.** Утилізація меланжу та "гептилу" з отриманням  $\text{N,N}$ -диметилгідразинію азотнокислого, гексанітродифеніламіну ("гексилу") та 2,4,2',4'-тетранітродифеніламіну.

Утилізації підлягає 196,9г меланжу наступного складу, мас. %:  $\text{HNO}_3$ -70,0;  $\text{N}_2\text{O}_4$ -25,6;  $\text{HF}$ -0,5;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -0,7;  $\text{H}_2\text{O}$ -3,2. Ректифікацією цього меланжу отримують 176,4г дистилату наступного складу, мас. %:  $\text{HNO}_3$ -69,4;  $\text{N}_2\text{O}_4$ -28,6;  $\text{HF}$ -0,6;  $\text{H}_2\text{O}$ -1,4, та 20,5г кубового залишку, який складається із 74,7%  $\text{HNO}_3$ , 6,7%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , решта - вода. Повторною ректифікацією дистилату отримують 82,5мл 98%  $\text{HNO}_3$ , а також  $\text{HF}$  та рідкий  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Останній методом "прямого синтезу" переводять у 56мл 84%  $\text{HNO}_3$ .

У реактор, устаткований механічною мішалкою та краплинною лійкою, поміщений у баню з теплоносієм, завантажують 82,5мл 98%  $\text{HNO}_3$ . Потім при  $t=40-45^\circ\text{C}$  починають додавати 17,7г технічного 2,4,2',4'-тетранітродифеніламіну 
$$\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{ТНДФА})} = 6,9$$

протягом 60-70хв при перемішуванні таким чином, щоб температура у реакційній масі досягала  $75-80^\circ\text{C}$  наприкінці процесу, після чого витримують ще 15-20хв. Осад гексилу, що утворився, відфільтровують, віджимають та промивають 3х15мл крижаної води. Об'єднанні фільтрати відокремлюють. Потім осад продукту ще раз промивають ретельно водою, висушують на повітрі. Вихід - 17,6г (80%).

Об'єднанні фільтрати сполучають із кубовим залишком та 84%  $\text{HNO}_3$  (див. вище). Отримують 186мл ~75%  $\text{HNO}_3$ , яку заливають у реактор (див. вище). При перемішуванні та  $t=40^\circ\text{C}$  протягом 50-60хв додають 52,0г 2,4-динітродифеніламіну так, щоб температура наприкінці дорівнювала  $\sim 80^\circ\text{C}$  ( $k=7,9$ ). Реакційну масу охолоджують, осад - технічний 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін (ТНДФА) - відфільтровують, віджимають, промивають водою (3х40мл). Фільтрати об'єднують, відокремлюють.

Потім осад ТНДФА ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід - 60,0г (86%). Продукт використовують на першій стадії нітрування (див. вище).

Об'єднанні фільтрати - 263мл 50%  $\text{HNO}_3$  - витримують 1-10 годин, ще раз фільтрують. Отриманий розчин заливають у краплинну лійку реактора (див. вище).

Методом "прямого синтезу" дією 60мл води та повітря під тиском 7атм. отримують 151мл (222,4 г) 85%  $\text{HNO}_3$ , яку піддають ректифікації, отримуючи при цьому дистиллят - 81 мл 98,9%  $\text{HNO}_3$  та кубовий залишок - 71 мл (100г) 68%  $\text{HNO}_3$ .

У реактор, устаткований механічною мішалкою, термометром, поміщений у баню з холодоагентом, заливають отриману 98,9%  $\text{HNO}_3$ . Потім при інтенсивному перемішуванні додають 26,5г N,N'-біс(карбетокси)етилендіаміну протягом 50хв таким чином, щоб температура у реакційній масі не перевищувала  $5^\circ\text{C}$   $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m((\text{CH}_2\text{NHCOOEt})_2)} = 4,56$ .

Після чого реакційну масу витримують ще 30хв., додають 60мл льодяної води, перемішують. Осад продукту N,N'-динітро-N,N'-біс(карбетокси)етилендіаміну - відфільтровують, віджимають. Об'єднані кислі фільтрати відділяють. Потім осад ретельно промивають водою, розчином  $\text{NaHCO}_3$ , знову водою. Вихід 30,9г (81%). За необхідністю отриманий продукт гідролізують з отриманням N,N'-динітроетилендіаміну.

Відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  заливають у реактор

(див. вище), охолоджують до  $0+10^\circ\text{C}$ , потім при інтенсивному перемішуванні з краплинної лійки додають 14,5г монометиланіліну  $\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$  протягом 60хв так, щоб температура у реакційній масі наприкінці процесу не перевищувала  $40^\circ\text{C}$  ( $k=4$ ). Осад 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну, що утворився, відфільтровують, віджимають, кислі фільтрати відділяють. Осад продукту промивають багаторазово водою, розчином соди, знову водою. Вихід 26,2г (80%).

Утилізації підлягає 84мл 97% НДМГ. Об'єднані кислі фільтрати заливають у краплинну лійку. НДМГ заливають у реактор (див. вище), розводять його при перемішуванні та зовнішньому охолодженні 20мл води. Потім при охолодженні та інтенсивному перемішуванні доливають протягом 20-30хв відпрацьовану  $\text{HNO}_3$  так, щоб температура у реакційній масі не перевищувала  $5^\circ\text{C}$ . Отримують 233г 60% розчину солі умовної формули  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 1,1\text{HN}_3$ .

Наведені приклади 1-4 свідчать про можливість комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів та гідразиновмісних компонентів РРП з отриманням при цьому деяких полінітросполук та азотнокислих солей гідразину та його похідних. Полінітросполуки, які виготовляються у промислових об'ємах, можуть застосовуватися як бризантні ВР та компоненти вторинних ініціаторів, а вищезгадані азотнокислі солі - у складі водовмісних та емульсійних ВР.

