

Изобретение относится к технологии утилизации топлива жидкостных ракет, в том числе межконтинентальных баллистических, конкретно к утилизации 1,1-диметилгидразина (ДМГ), называемого также гептилом, и может быть использовано для утилизации ракетного топлива на основе других производных гидразина.

Гептил является низкокипящей, легковопламеняющейся ( $T_{\text{кип}} = 63,9^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{всп}} = -15^\circ\text{C}$ ), высокотоксичной ( $\text{ПДК} = 0,0001 \text{ г/м}^3$ ) жидкостью, по токсичности близкой к боевым отравляющим веществам.

Гептил является сильным восстановителем и уже при  $20^\circ\text{C}$  легко окисляется в автокаталитической реакции кислородом воздуха с образованием большого количества газообразных и смолистых продуктов.

Перечисленный выше комплекс физико-химических свойств гептила обуславливает необходимость его хранения под давлением инертного газа в специальных условиях, предусматривающих отсутствие контакта с воздухом и другими окислителями, строгое соблюдение температурного режима, наличие поддонов и специального технологического оборудования для сбора и обезвреживания возможных утечек и проливов.

Кроме того, гептил является высококоррозионноактивным веществом, что предъявляет повышенные требования к конструкционным материалам, используемым для изготовления хранилищ и технологического оборудования.

Ввиду высокой химической активности и токсичности гептила его хранение должно сопровождаться непрерывным контролем как газовой среды внутри хранилищ, так и окружающей среды для предотвращения возможных экологических катастроф.

В связи с ликвидацией ракетно-ядерного оружия Украины возникла необходимость в короткий срок утилизировать несколько тысяч тонн гептила - топлива снимаемых с боевого дежурства стратегических ядерных ракет.

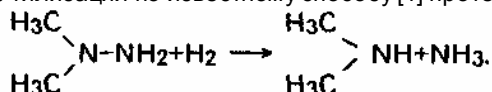
Известны способы конверсии гептила в менее опасные химические вещества, основанные на его высокой реакционной способности как восстановителя [1, 2]. Например, гептил легко окисляется в автокаталитическом режиме при температуре около  $20^\circ\text{C}$  кислородом воздуха. Аналогичная реакция протекает и в водных растворах. Основными продуктами являются диметилгидразон формальдегида, вода и азот. Однако, наряду с этими основными продуктами образуется широкий спектр побочных продуктов, таких как диметилнитрозамин, диметиламин, аммиак, диазометан, закись азота, формальдегид и смолистые вещества, которые делают практически невозможной разработку промышленного способа утилизации гептила на основе этой реакции [2].

Известны также реакции окисления гептила (в том числе и в водных растворах) диоксидом азота, азотистой кислотой, перекисью водорода, озоном, иодатами и броматами щелочных металлов, а также солями переходных металлов-окислителей: меди, серебра и других [1-3]. Недостатком использования этих реакций для утилизации гептила является, как и в случае окисления кислородом, образование трудноразделяемой сложной смеси продуктов, промышленное использование которой не представляет интереса.

Известны также способы сжигания гептила воздухом, кислородом (в том числе жидким), дымящей азотной кислотой и тет-раоксидом диазота [1,2], которые могли бы быть использованы для утилизации гептила в промышленных масштабах. Однако при этом безвозвратно теряется ценное химическое сырье - высокочистый 1,1-диметилгидразин (гептил), поскольку основными продуктами реакции являются простые вещества - азот, диоксид углерода и вода. Кроме того, при использовании этих способов велика вероятность загрязнения окружающей среды непрореагировавшим гептилом и продуктами его неполного сгорания,

Наиболее близким к заявляемому способу утилизации гептила по технологической сущности и достигаемому результату (прототипом) является каталитическое гидрирование гептила по технологии фирмы Allied Signal [4].

Утилизация по известному способу [4] протекает согласно следующему уравнению



В основу известного способа [4] положена обработка гептила химическим реагентом гидрирования (водородом), которая вызывает разрыв связи N-N с расщеплением молекулы 1,1-диметилгидразина на два фрагмента с образованием диметиламина и аммиака в качестве конечных продуктов.

По сравнению с другими известными способами [1-3] известный способ-прото-тип [4] позволяет получать относительно легко разделяемую смесь только двух продуктов, токсичность которых во много раз меньше токсичности исходного гептила. Их хранение и переработка не требуют соблюдения жестких мер безопасности и контроля, как в случае исходного гептила.

Эти продукты (диметиламин и аммиак) представляют определенный интерес для химической промышленности, например, их предложено использовать в качестве сырья для производства моющих средств и азотных удобрений.

Однако, известный способ-прото-тип [4] наряду с очевидными преимуществами обладает рядом существенных недостатков.

Реализация известного способа-прото-типа [4] требует сложного и дорогостоящего оборудования, работающего под высоким давлением. Технология утилизации гептила по данному способу предполагает использование больших количеств высокочистого водорода - взрывоопасного газа, работа с которым требует особых мер предосторожности.

Помимо этого велика вероятность содержания примеси исходного гептила в получаемых продуктах, что резко ограничивает область применений конечной продукции.

Кроме того реализация известного способа-прото-типа [4] является экономически нецелесообразной с точки зрения стоимости конечной продукции - из дорогого высокочистого гептила получают дешевые аммиак и диметиламин.

Утилизация гептила по способу-прото-типу протекает с разрушением связи N-N, что вызывает потерю

конечными продуктами уникального комплекса химических свойств, характерных для 1,1-диметилгидразина. Таким образом, по нашему мнению реализация известного способа-прототипа [4] является экономически нецелесообразной вследствие нерационального использования ценного химического сырья -высокочистого гептила.

Задачей заявляемого технического решения является квалифицированная с химической, экономической и экологической точек зрения утилизация 1,1-диметилгидразина(гептила), предусматривающая его обработку химическим реагентом в одну химическую стадию без расщепления связи N-N, то есть с сохранением его уникального комплекса химических свойств.

Другой задачей заявляемого изобретения является разработка высокотехнологического способа утилизации гептила с получением только одного конечного продукта, легко извлекаемого из реакционной массы.

Следующей задачей заявляемого изобретения является разработка способа утилизации гептила, предусматривающего получение стабильного, высокочистого твердого вещества, не содержащего примеси исходного гептила, с выходом, близким к количественному.

Еще одной задачей заявляемого изобретения является разработка способа утилизации гептила, предусматривающего получение продукта, сохраняющего комплекс химических свойств исходного гептила, но не требующего соблюдения жестких мер безопасности и специальных условий при хранении, транспортировке и использовании.

Технический эффект заявляемого изобретения достигается за счет того, что, в отличие от известного способа [4], включающего обработку ракетного топлива -1,1-диметилгидразина (гептила) - химическим реагентом, обработку 1,1-диметилгидразина (ДМГ) ведут порошкообразной щавелевой кислотой в среде органического растворителя - изопропилового спирта (ИПС) или этилового спирта (ЭС). Используют 2(3-25 мас.% раствор 1,1-диметилгидразина в органическом растворителе (ИПС или ЭС), к которому при перемешивании добавляют порошкообразную щавелевую кислоту (ЩК) при мольном соотношении ЩК:ДМГ= 1,00-1,05. Процесс ведут при температуре, контролируемой протекающей химической реакцией солеобразования. Выпавший кристаллический осадок соли -оксалата 1,1-диметилгидразина - отфильтровывают, промывают изопропиловым или этиловым спиртом и сушат.

Реализация заявляемого способа утилизации гептила позволяет получать с выходом, близким к количественному, единственный продукт - оксалат 1,1-диметилгидразина, представляющий собой бесцветный, твердый, кристаллический, негигроскопичный порошок. Продукт не имеет запаха, пожаро- и взрывобезопасен, не слеживается при хранении. Продукт является стабильным соединением и не выделяет в газовую фазу токсичных соединений, в том числе свободного 1,1-диметилгидразина.

Отличием заявляемого изобретения от известного способа-прототипа [4] является то, что утилизацию 1,1-диметилгидразина осуществляют путем его связывания щавелевой кислотой в соль без разрыва связи N-N.

Высокая технологичность заявляемого способа и его простота достигаются тем, что предлагаемый технологический процесс утилизации проводят при атмосферном давлении без использования внешних источников тепла с применением набора простых технологических операций (растворение, перемешивание, кристаллизация, фильтрование и сушка) и элементарного аппаратного оформления процесса.

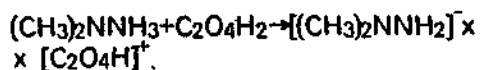
Высокая стабильность и чистота получаемого продукта обусловлены выбором в качестве реагента-солеобразователя щавелевой кислоты, используемой в количестве, близком к стехиометрическому, а также промывкой конечного продукта перед стадией сушки.

Рециклизация маточных растворов, образующихся на стадиях фильтрования и промывки продукта, полностью исключает появление в технологической схеме жидких отходов и стоков, что обеспечивает экологическую безопасность процесса.

Реализация заявляемого изобретения позволяет получать конечный продукт утилизации - оксалат 1,1-диметилгидразина -с выходом, близким к количественному.

Оксалат 1,1-диметилгидразина (конечный продукт утилизации гептила) может быть использован в качестве ценного химического реагента для различных технологических процессов, например, в гидрометаллургических процессах, в том числе для выделения благородных металлов, в качестве ингибитора коррозии, а также как сырье для получения ценных лекарственных препаратов, регуляторов роста растений, ускорителей полимеризации, флюсов для пайки и т.д. Получаемые продукты в десятки и сотни раз превосходят по стоимости исходный 1,1-диметилгидразин, что обеспечивает высокую экономическую эффективность заявляемого способа утилизации гептила.

Достижимый эффект обусловлен тем, что 1,1-диметилгидразин способен как органическое основание вступать в реакции солеобразования с кислотами. В отличие от таких кислот, как серная, азотная, соляная, которые образуют с 1,1-диметилгидразином соли различного стехиометрического состава, характеризующиеся высокой гигроскопичностью и низкой стабильностью, взаимодействие щавелевой кислоты с 1,1-диметилгидразином ведет к образованию единственного продукта - негигроскопичной и стабильной соли состава 1:1. Реакция протекает согласно уравнению



Визуально процесс выглядит следующим образом. При добавлении порошкообразной щавелевой кислоты к перемешиваемому раствору 1,1-диметилгидразина в изопропиловом или этиловом спирте наблюдается разогрев реакционной массы, сопровождающийся полным растворением щавелевой кислоты и последующей быстрой кристаллизацией образующегося оксалата 1,1-диметилгидразина. Процесс кристаллизации полностью заканчивается к моменту охлаждения реакционной массы.

Опытным путем установлены диапазоны концентрации раствора утилизируемого 1,1-диметилгидразина в изопропиловом и этиловом спирте, а также мольного соотношения ЩК:ДМГ.

Заявляемый диапазон концентрации раствора утилизируемого 1,1-диметилгидразина в спирте составляет

20-25 мас.%. Использование растворов 1,1-диметилгидразина с концентрацией менее 20 мас.% (нижний заявляемый предел) нецелесообразно. Технический эффект заявляемого изобретения достигается, однако использование таких растворов сопровождается нерациональным расходом спирта и необходимостью работы с повышенными объемами жидкой фазы.

Увеличение концентрации раствора 1,1-диметилгидразина выше 25 мас.% (верхний заявляемый предел) недопустимо, так как не ведет к достижению технического эффекта заявляемого изобретения из-за неполного протекания реакции солеобразования и загрязнения продукта не-прореагировавшей щавелевой кислотой вследствие ее низкой растворимости в реакционной массе.

Заявляемый диапазон мольного соотношения между щавелевой кислотой и 1,1-диметилгидразином составляет от 1,00 до 1,05. В этом диапазоне достигается гарантированная полнота протекания реакции солеобразования и близкий к количественному выход конечного продукта.

При мольном соотношении  $\text{ЩК:ДМГ} < 1,00$  (нижний заявляемый предел) технический эффект изобретения не достигается по параметру выхода конечного продукта вследствие недостатка щавелевой кислоты в реакционной массе.

Увеличение мольного соотношения  $\text{ЩК:ДМГ} > 1,05$  (верхний заявляемый предел) нецелесообразно вследствие нерационального использования щавелевой кислоты.

При реализации способа использовали гептил - 1,1-диметилгидразин квалификации "осч", слитый из хранилища ракетного топлива, 1,1-диметилгидразин квалификации "хч" (ТУ 13368-65), изопропиловый спирт квалификации "хч" (ТУ 6-09-402-87), этиловый спирт квалификации "для хроматографии" (ТУ 6-09-1710-77) и щавелевую кислоту квалификации "хч" (ГОСТ 22180-76). Перед использованием щавелевую кислоту сушили при 80°C до постоянного веса и измельчали до размера частиц <0,1 мм.

Реализацию заявляемого способа осуществляли по следующей методике. В трех-горлую стеклянную круглодонную колбу

вместимостью 1 дм, снабженную высокоскоростной механической мешалкой, обратным холодильником и воронкой для подачи сухих порошков, загружают 400 г органического растворителя (изопропилового или этилового спирта) и при перемешивании вводят требуемое количество 1,1-диметилгидразина. Через 2 мин вводят расчетное количество щавелевой кислоты и перемешивают реакционную массу 15 мин. После охлаждения реакционной массы содержимое колбы количественно переносят на фильтр (воронка Бюхнера, колба Бунзена), отделяют продукт от жидкой фазы под вакуумом водоструйного насоса, промывают на фильтре 40 г чистого растворителя, сушат при 80°C до постоянного веса и взвешивают.

Выход продукта (Р, %) рассчитывают по формуле

$$P = 40 \cdot \frac{m_n}{m_{\text{ДМГ}}},$$

где  $m_n$  - масса продукта (г);

$m_{\text{ДМГ}}$  - масса 1,1-диметилгидразина, введенного в реакцию.

Чистоту конечного продукта оценивают по данным элементного анализа и по температуре плавления (нагревательный столик "Боэтиус"), которая для чистого оксалата 1,1-диметилгидразина составляет 142-143°C [5,6].

Полноту протекания реакции связывания 1,1-диметилгидразина щавелевой кислотой оценивали по наличию в маточном растворе свободного 1,1-диметилгидразина путем потенциометрического титрования аликвоты маточного раствора Стандартным раствором щавелевой кислоты с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов и иономера марки ЭВ-74.

Стабильность полученного продукта - оксалата 1,1-диметилгидразина - оценивали следующим образом. Исследуемый образец оксалата 1,1-диметилгидразина хранили в стеклянной емкости в условиях контакта с окружающей средой. В течение 1 года периодически (1 раз в месяц) отбирали пробы газовой фазы непосредственно над образцом с последующим анализом на наличие газообразных продуктов (в первую очередь 1,1-диметилгидразина) разложения соли. Анализ проводили с использованием масс-спектрометра марки МХ-1330.

Гигроскопичность оксалата 1,1-диметилгидразина оценивали по изменению массы (аналитические весы ВЛ Р-200) образца продукта при хранении его в условиях контакта с атмосферной влагой.

Специальными экспериментами показано, что при использовании гептила-1,1-диметилгидразина квалификации "осч", слитого из хранилища ракетного топлива, и 1,1-диметилгидразина квалификации "хч" (химического реактива) различий в ходе процесса утилизации и качестве конечной продукции не обнаружено.

Конкретные варианты осуществления заявляемого изобретения иллюстрируют примеры.

Пример 1. В стеклянную трехгорлую круглодонную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, снабженную высокоскоростной механической мешалкой, обратным холодильником и воронкой для подачи сухих порошков, загружают 400 г изопропилового спирта, включают перемешивание, добавляют 70,6 г 1,1-диметилгидразина и получают раствор 1,1-диметилгидразина в изопропиловом спирте с концентрацией 15 мас.%. Через 2 мин после введения 1,1-диметилгидразина через воронку для сыпучих порошков в реакционную массу загружают 108,9 г щавелевой кислоты и продолжают перемешивание в течение 15 мин. После окончания перемешивания содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Твердый продукт реакции отделяют от маточного раствора под вакуумом водоструйного насоса, промывают на фильтре 40 г чистого изопропилового спирта, сушат при 80°C до постоянного веса и взвешивают. Получают 179 г (выход 99,7%) оксалата 1,1-диметилгидразина с температурой плавления 142,5°C. Данные элементного анализа находятся в хорошем соответствии с расчетными для соединения  $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]^+[\text{C}_2\text{O}_4]^-$ : найдено - С 32,23; Н 6,80; N 18,47; рассчитано - С 32,00; Н 6,73; N 18,66.

Примеры 2-10. Процесс ведут как в примере 1, но варьируют количества вводимых в реакцию 1,1-диметилгидразина (изменяя тем самым концентрацию раствора 1,1-диметилгидразина в изопропиловом

спирте) и щавелевой кислоты. Данные приведены в таблице.

Пример 11. В стеклянную трехгорлую круглодонную колбу вместимостью 1 дм, снабженную высокоскоростной механической мешалкой, обратным холодильником и воронкой для подачи сухих порошков, загружают 400 г этилового спирта, включают перемешивание, добавляют 119,5 г 1,1-диметилгидразина и получают раствор 1,1-диметилгидразина в этиловом спирте с концентрацией 23 мас.%. Через 2 мин после введения 1,1-диметилгидразина через воронку для сыпучих порошков в реакционную массу загружают 184,4 г щавелевой кислоты и продолжают перемешивание в течение 15 мин. После окончания перемешивания содержимое колбы охлаждают до -18°C и количественно переносят в воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Твердый продукт реакции отделяют от маточного раствора под вакуумом водоструйного насоса, промывают на фильтре 40 г охлажденного чистого этилового спирта, сушат при 80°C до постоянного веса и взвешивают. Получают 292,3 г (выход 96,2%) оксалата 1,1-диметилгидразина с температурой плавления 142,3°C.

Продукты, полученные в примерах 1-11, при хранении в условиях контакта с атмосферным воздухом стабильны - в течение 1 года наличия свободного 1,1-диметилгидразина в газовой фазе над продуктами не обнаружено.

Продукты негигроскопичны. При хранении в условиях контакта с атмосферой воздуха в течение 1 года прирост массы за счет поглощения воды из воздуха не превысил 2 %.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что для достижения технического эффекта изобретения обработке щавелевой кислотой необходимо подвергать 20-25 мас.% раствор 1,1-диметилгидразина в изопропиловом или этиловом спирте при мольном соотношении ЩК:ДМГ в диапазоне 1,00-1,05. Выход за пределы указанных диапазонов ведет к нерациональному использованию щавелевой кислоты и органического растворителя, загрязнению продукта, неполному протеканию реакции и, как следствие, к понижению выхода оксалата 1,1-диметилгидразина.

Положительный эффект от использования заявляемого изобретения состоит в возможности осуществления простого, технологичного, экономичного и экологически безопасного способа утилизации ракетного топлива - гептила - и получении из него высокоценного химического продукта, не требующего соблюдения жестких мер безопасности при его хранении, транспортировке и использовании. Метод может быть легко реализован в промышленных масштабах.

**Зависимость выхода (Р) и температуры плавления (t<sub>пл</sub>) оксалата 1,1-диметилгидразина от концентрации раствора 1,1-диметилгидразина ([ДМГ]) в изопропиловом спирте (примеры 1-10) и в этиловом спирте (пример 11), а также от мольного соотношения ЩК:ДМГ. Данные, обосновывающие заявляемые диапазоны параметров осуществления процесса утилизации гептила <sup>а</sup>.**

№ примера	Масса ДМГ, г	Масса ЩК, г	[ДМГ], мас. %	ЩК:ДМГ	Характеристики продукта		
					Масса, г	Выход, %	t <sub>пл</sub> , °C
1 <sup>б</sup>	70,7	108,9	15	1,03	179,0	99,7	142,5
2 <sup>б</sup>	81,9	126,4	17	1,03	207,5	99,6	142,3
3	100,0	154,3	20	1,03	254,0	99,9	142,7
4	119,5	184,4	23	1,03	303,5	99,9	142,5
5	133,3	205,7	25	1,03	338,4	99,8	142,3
6 <sup>в,г</sup>	171,4	264,5	30	1,03	411,1	94,3	120,0
7 <sup>г</sup>	119,5	170,0	23	0,95	273,6	94,5	142,0
8	119,5	179,0	23	1,00	297,9	99,8	143,0
9	119,5	187,9	23	1,05	307,1	99,9	142,7
10 <sup>д</sup>	119,5	196,9	23	1,10	316,1	99,9	141,0
11	119,5	184,4	23	1,03	292,3	96,2	142,3

<sup>а</sup> Во всех примерах загрузка спирта постоянна и составляет 400 г.

<sup>б</sup> Повышенный расход ИПС.

<sup>в</sup> Продукт загрязнен щавелевой кислотой.

<sup>г</sup> В маточном растворе фиксируется наличие свободного 1,1-диметилгидразина.

<sup>д</sup> Удвоенный расход ИПС на стадии промывки продукта.