

УДК 542.61

*М.М. Челтонов^а, С.А. Опарин^б, А.Л. Кириченко^а, Е.Б. Устименко^а***ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ТВЁРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**^а Государственное предприятие «Научно-производственное объединение
«Павлоградский химический завод»^б ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

В настоящее время актуальным является повышение эффективности утилизации твёрдых ракетных топлив с истёкшим сроком хранения из снаряжённых корпусов двигателей и возврат материальных ресурсов для повторного использования. Целью данной работы является установление параметров процесса деструкции полимерного связующего твёрдого ракетного топлива с использованием азотной кислоты разных концентраций для извлечения циклотетраметилентетранитрамина (нитрамина) при различных температурах в лабораторных условиях. Экспериментально исследована деструкция полимерного связующего твёрдого ракетного топлива азотной кислотой с последующим извлечением нитрамина. Установлены зависимости времени, необходимого для разложения полимерного связующего твёрдого ракетного топлива, от концентрации азотной кислоты в диапазоне температур 20–70°C. Выбраны параметры извлечения нитрамина из твёрдого ракетного топлива с применением HNO₃. Установлено, что повышение температуры в процессе разрушения полимерной крошки твёрдого ракетного топлива до 70°C значительно ускоряет процесс разложения полимерного связующего в азотной кислоте всех выбранных концентраций. Полученные результаты экспериментальных исследований могут быть использованы при разработке метода конверсионной переработки твёрдых ракетных топлив на основе цис-бутадиенового каучука в опытно-промышленных условиях. При этом полученный нитрамин после модифицирования можно применять повторно в составах термостойких взрывчатых веществ, твёрдого ракетного топлива, неэлектрических систем инициирования.

Ключевые слова: твёрдое ракетное топливо; извлечение; циклотетраметилентетранитрамин; полимерное связующее; азотная кислота.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-176-180

Введение

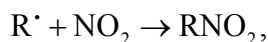
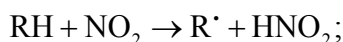
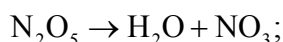
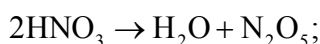
В настоящее время в Украине накоплено значительное количество двигателей твердого топлива от МБР РС–22 с истекшим сроком хранения, что представляет собой потенциальную опасность техногенного характера. На данном этапе утилизации эффективно используется метод гидромеханического извлечения и измельчения твёрдого ракетного топлива из снаряжённых корпусов двигателей. Твёрдое ракетное топливо (ТРТ) представляет собой полимерное связующее, наполненное окислителем и энергетическими добавками. Продукты, полученные в результате гидроэкстрактивной обработки ТРТ,

стабилизируются эмульсией и используются в качестве энергетической добавки в эмульсионных взрывчатых веществах марки «ЕРА». Однако следует отметить, что компоненты, входящие в состав ТРТ (аммоний перхлорат и нитрамин), широко применяются в производстве взрывчатых веществ и изделий на их основе, но при этом не производятся в Украине и являются веществами ограниченного экспорта. Поэтому необходимо разработать технологию извлечения и переработки вышеописанных компонентов для повторного их применения.

Некоторые известные технологии по конверсионной переработке позволяют извлекать из

ТРТ нитрамина (циклотриметилентринатримин, циклотетраметилентетранитрамин) с использованием минеральных кислот в полупромышленных масштабах. Преимуществом этого метода заключается в том, что минеральная кислота (например, азотная кислота) разрушает полимерную основу – связующее, что позволяет извлечь нитрамина с высоким выходом 95–98% [1,2].

Для большинства твёрдых ракетных топлив основным связующим компонентом является цис-бутадиеновый каучук. При реакции с азотной кислотой, как с сильным окислителем, он претерпевает ряд структурных и химических изменений. Установлено [3], что первым актом такого взаимодействия является нитрование по радикальному механизму:



где RH – молекула каучука, R[·] – свободный радикал.

Наряду с образованием нитропродуктов также образуется набор продуктов окисления и изомеризации исходного каучука. Предполагается, что изомеризация обусловлена последовательно протекающими реакциями присоединения свободных радикалов по двойным связям цис-бутадиенового каучука и распадом образующихся продуктов.

Однако особенностью твёрдого ракетного топлива снаряжённых корпусов двигателей МБР РС–22 является наличие в его составе металлического порошка алюминия (до 20%), способного реагировать с азотной кислотой. Поэтому для разрушения такого топлива потребуется большее количество азотной кислоты.

Целью работы является оптимизация процесса деструкции полимерного связующего твёр-

дого ракетного топлива с использованием азотной кислоты разных концентраций для извлечения нитрамина в диапазоне температур 20–70°C в лабораторных условиях.

Выбор концентраций кислот продиктован тем, что 56%-ная и 70%-ная азотная кислота являются доступными товарными продуктами. Выбор повышенной температуры 70°C продиктован тем фактом, что согласно литературным данным [2] она является оптимальной для процесса деструкции связующего минеральными кислотами.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы образцы измельченной полимерной крошки ТРТ со средним размером фрагментов от 7×4×2 мм до 15×4×2 мм. Перед проведением исследований полимерную крошку промывали водой для экстрагирования аммония перхлората при температуре 75±5°C в течение 2 ч. Аммоний перхлорат на данном этапе переработки ТРТ является побочным продуктом, так как растворим в водных растворах, и его извлечение несёт за собой дополнительные затраты. Полученную полимерную матрицу (ПМ) после промывки водой отфильтровывали, сушили, взвешивали.

Для определения химического состава полученную ПМ исследовали по показателям содержание аммония перхлората, нитрамина, алюминия, влаги. Результаты испытаний химического состава ПМ до и после промывки водой приведены в таблице. Также приведен химический состав испытуемых образцов до экстрагирования аммония перхлората.

Из представленных в таблице данных следует, что в результате промывки водой ПМ было экстрагировано около 48% аммония перхлората.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1. Принцип её работы заключается в следующем. В коническую реакционную колбу 1 помещали образец ПМ массой 20 г и приливали 250 г азотной кислоты. Образованные в ходе реакции окислы азота NO_x

Химический состав ПМ до и после промывки водой

Наименование компонента	Содержание компонента до промывки водой, %	Содержание компонента после промывки водой, %
Полимерное связующее	8,4	21,3
Аммоний перхлорат	27,4	14,3
Нитрамин	30,4	32,1
Алюминий	26,9	22,8
Влага	6,9	9,5

отводили через предохранительную колбу 3 и далее поглотительные колбы 4, где нейтрализовались 40%-ным водным раствором NaOH. Колбу 1 с реакционной смесью периодически встряхивали для повышения интенсификации процесса деструкции полимерного связующего и алюминия. Окончание реакции определяли визуально по разрушению полимерного связующего и снижению температуры реакционной массы до комнатной ($20 \pm 3^\circ\text{C}$). По окончании реакции нитрамин отфильтровывали через бумажный фильтр, промывали водой питьевого качества, а затем этилацетатом. Маточный раствор отработанной азотной кислоты нейтрализовали 10%-ным водным раствором NH_3 до $\text{pH} \approx 7$. Выпавший побочный продукт $\text{Al}(\text{OH})_3$ отфильтровывали. Полученный в реакции нейтрализации аммоний нитрат вместе с аммонием перхлоратом, перешедшим из ПМ, оставались в водном растворе.

При проведении экспериментальных исследований изменяли концентрацию азотной кислоты от 25% до 56% и 70%, а также температуру от $20 \pm 3^\circ\text{C}$ до $70 \pm 3^\circ\text{C}$.

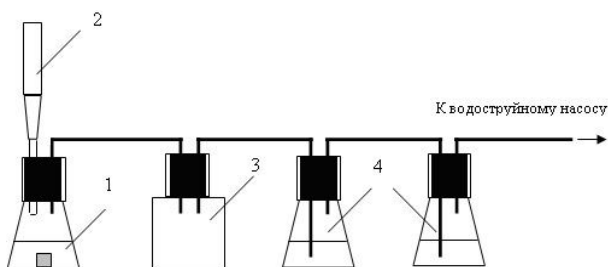


Рис. 1. Лабораторная установка: 1 – реакционная колба; 2 – капельная воронка; 3 – предохранительная колба; 4 – поглотительные колбы

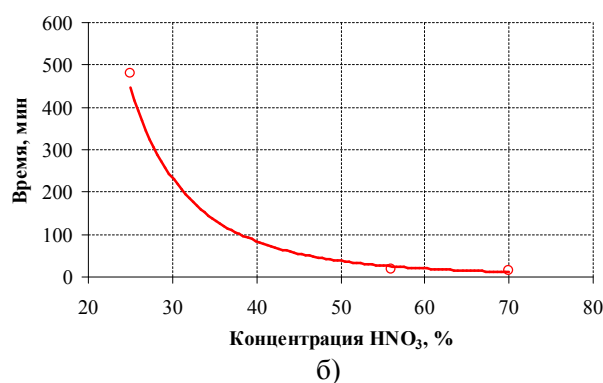
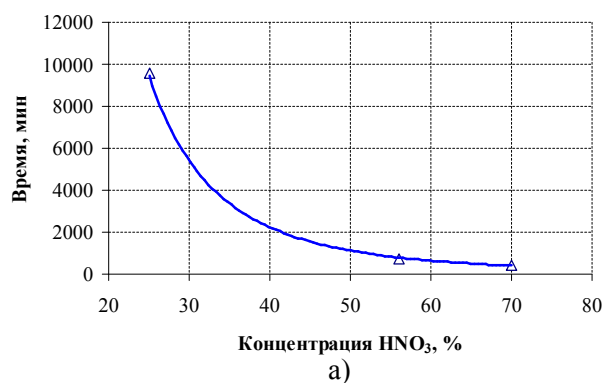


Рис. 2. Зависимость времени разложения ПМ от концентрации азотной кислоты а) при температуре 20°C ; б) при температуре 70°C

Результаты и их обсуждение

По результатам проведенных исследований получены зависимости времени разложения ПМ от концентрации азотной кислоты и температуры (рис. 2).

Из полученных зависимостей следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты от 25% до 70% при температуре 20°C и 70°C время разложения полимерной матрицы снижается в 32 раза и в 100 раз, соответственно. При этом полученные зависимости описываются аппроксимирующим уравнением ($R^2 \geq 0,97$):

$$\tau = k \cdot \alpha^{-n},$$

где τ – время разложения ПМ, мин; k – эмпирический коэффициент (при температуре 20°C и 70°C равен $2 \cdot 10^8$ и $4 \cdot 10^7$, соответственно); α – концентрация азотной кислоты, %; n – показатель степени (при температуре 20°C и 70°C равен 3,0718 и 3,5545, соответственно).

Результаты эксперимента с применением 25% азотной кислоты показали, что полимерная матрица не разрушилась в азотной кислоте за 48 ч при температуре 20°C .

В экспериментах, проведенных при комнатной температуре, на начальной стадии происходит разложение полимерного связующего ($\approx 35\%$ от общего времени реакции), частицы полимерной матрицы разрушаются (температура реакционной массы достигает $65\text{--}80^\circ\text{C}$). На следующей стадии ($\approx 65\%$ от общего времени реакции) проходит реакция с энергичным выделением бурых паров NO_x , температура реакционной массы поднимается до $105\text{--}130^\circ\text{C}$. Повидимому, на первой стадии протекают деструктивные процессы в связующем, и полимерная матрица разрушается; на второй стадии происходит реакция взаимодействия алюминия с азот-

ной кислотой. До тех пор, пока связующее не разрушено, доступ азотной кислоты к частицам алюминия, вероятно, затруднён.

Повышение концентрации азотной кислоты от 56% до 70% способствует ускорению и более энергичному процессу разложения полимерной матрицы.

Нагревание реакционной массы до 70°C значительно ускоряет процесс разложения полимерной матрицы в азотной кислоте по сравнению с аналогичными опытами при температуре 20°C.

Время реакции практически не отличается, но взаимодействие с 70% азотной кислотой идёт более энергично, чем при меньших концентрациях (25% и 56%). Высокая скорость реакции с 70% азотной кислотой практически не позволяет определить момент, когда разрушается связующее и начинается реакция алюминия с азотной кислотой. Наибольший выход по целевому продукту достигнут в опыте с применением 56% азотной кислоты, он составил 74,1%.

Внешний вид кристаллов нитрамина под микроскопом Leica DMILM, полученных извлечением из полимерной крошки, приведен на рис. 3.

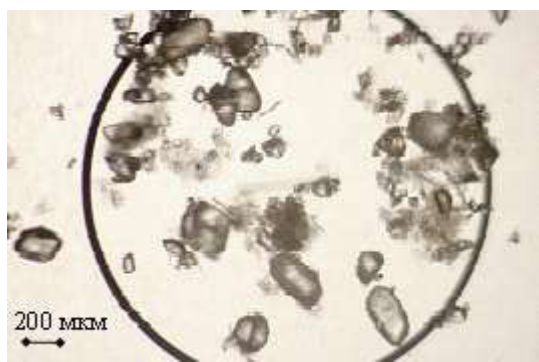


Рис. 3. Внешний вид кристаллов нитрамина

Как показано на рис. 3, кристаллы имеют не до конца сформированные грани, дефекты; они могут служить сырьём для модифицирования и получения продукта, применяемого повторно в составах термостойких взрывчатых веществ, твёрдого ракетного топлива, систем иницирования неэлектрических.

С использованием метода дифференциально-термического анализа на приборе L81 Lenseis получены термограммы разложения нитрамина, извлечённого из ПМ и нитрамина товарного качества. Из полученных данных следует, что нитрамин, извлечённый из ПМ (диапазон раз-

ложения 278,0–289,6°C) и нитрамин товарного качества (диапазон разложения 275,9–290,3°C) имеют сходные теплофизические параметры.

После детального технико-экономического анализа метод с применением 56% азотной кислоты может быть рассмотрен как основной промышленный способ извлечения нитрамина.

Полученный нитрамин после его модифицирования возможно повторно применять в составах термостойких взрывчатых веществ, твёрдого ракетного топлива, неэлектрических систем иницирования.

Полученные побочные продукты (разложившееся полимерное связующее, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NH_4NO_3 , NH_4ClO_4) могут быть утилизированы следующим образом:

- разложившееся полимерное связующее (выделенное из отработанного этилацетата) представляет собой желтую смолоподобную массу. Данная субстанция нечувствительна к механическим воздействиям (к удару >50 Дж, к трению >360 Н) и может быть применена в дальнейшем как наполнитель в составах эмульсионных взрывчатых веществ;

- побочный продукт $\text{Al}(\text{OH})_3$ после очистки и высушивания можно применять как адсорбент (в виде Al_2O_3);

- побочные продукты NH_4NO_3 , NH_4ClO_4 после выделения из водных растворов и очистки могут быть использованы как удобрение или окислитель в составе эмульсионных взрывчатых веществ.

Выводы

Установлены параметры процесса деструкции полимерной основы твёрдого ракетного топлива с использованием азотной кислоты разных концентраций при изменении температуры с извлечением нитрамина.

Метод извлечения нитрамина из ТРТ данного состава с применением 56% азотной кислоты в лабораторных условиях позволяет достигать выхода по целевому продукту 74,1%. Нагревание реакционной массы до 70°C значительно ускоряет процесс разложения полимерной матрицы в азотной кислоте всех выбранных концентраций (25%, 56% и 70%). Применение азотной кислоты с концентрацией 25% для извлечения нитрамина из ТРТ данного состава нецелесообразно в связи со значительной продолжительностью процесса.

Время разложения ТРТ при применении азотной кислоты с концентрацией 56% и 70% при нагревании отличается незначительно, но в 56% HNO_3 реакция протекает более спокойно.

Таким образом, применение азотной кислоты с концентрацией 56% более предпочтительно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Recovery and reuse of HMX/RDX from propellants and explosives* / Poehlein S., Wilharm C., Sims K., Burch D., Schilling T., Keys F. – Naval Surface Warfare Center, 2002. – 160 p.
2. Патент 6653506 США, МКИ С 07 С 24/00. Recovering nitramines and reformulation of by-products / Phillips R.S., et al. (США); TPL, Inc. – №10/246608; Заявл. 16.09.2002; Оpubл. 25.11.2003; НКИ 564/112. – 5 с.
3. Кузьминский А.С., Шемастина Е.В. Действие азотной кислоты на полимеры // Журнал прикл. химии. – 1957. – № 3. – С.433-438.

Поступила в редакцию 07.02.2019

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІМЕРНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО ТВЕРДИХ РАКЕТНИХ ПАЛИВ З ВИКОРИСТАННЯМ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

М.М. Челтонов, С.А. Опарін, А.Л. Кириченко, Е.Б. Устименко

На даний час актуальним є підвищення ефективності утилізації твердих ракетних палив із завершенням строком зберігання зі споряджених корпусів двигунів і повернення матеріальних ресурсів для повторного використання. Метою даної роботи є встановлення параметрів процесу деструкції полімерного зв'язуючого твердого ракетного палива з використанням нітратної кислоти різних концентрацій для вилучення циклотетраметилентетранітраміну (нітраміну) при різних температурах в лабораторних умовах. Експериментально досліджена деструкція полімерного зв'язуючого твердих ракетних палив нітратною кислотою з подальшим вилученням нітраміну. Встановлені залежності часу, необхідного для розкладання полімерного зв'язуючого твердого ракетного палива, від концентрації нітратної кислоти в діапазоні температур 20–70°C. Обрані параметри вилучення нітраміну з твердого ракетного палива із застосуванням HNO₃. Встановлено, що підвищення температури в процесі руйнування полімерної крихти твердого ракетного палива до 70°C значно прискорює процес розкладання полімерного сполучного в нітратній кислоті всіх обраних концентрацій. Отримані результати експериментальних досліджень можуть бути використані при розробці методу конверсійного перероблення твердих ракетних палив на основі цис-бутадієнового каучуку в дослідно-промислових умовах. При цьому одержаний нітрамін після модифікування можливо застосовувати повторно в складах термостійких вибухових речовин, твердого ракетного палива, неелектричних систем ініціювання.

Ключові слова: тверде ракетне паливо; вилучення; циклотетраметилентетранітрамін; полімерне зв'язуюче; нітратна кислота.

PROCESS OPTIMIZATION OF THE DESTRUCTION OF POLYMER BINDING IN SOLID PROPELLANTS WITH THE USE OF NITRIC ACID

M.M. Cheltonov^{a,}, S.A. Oparin^b, A.L. Kirichenko^a, E.B. Ustimenko^a*

^a Pavlograd Chemical Plant, Pavlograd, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: dizel2008@meta.ua

There is currently a topical problem concerning an increase in efficiency of utilizing the solid propellants with expired period of storage from the rocket motor cases. The purpose of this work is to establish the parameters of the process of the destruction of polymer binding in solid rocket fuel with the use of nitric acid of different concentration for the extraction of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane (nitramin) at various temperatures under laboratory conditions. The destruction of polymer binding in solid propellant by using nitric acid with a subsequent extraction of nitramin is experimentally investigated. The dependences of time required for decomposition of polymer binding of solid propellant on concentration of nitric acid are established for the temperature range of 20 to 70°C. The parameters of the extraction of nitramin from solid propellant by using HNO₃ are selected. It is established that an increase in temperature in the course of the destruction of a polymer crumb of solid propellant up to 70°C appreciably accelerates the process of decomposition of the polymer binding in nitric acid of all studied concentration (25%, 56%, and 70%). The obtained results can be used when developing methods of the conversion treatment of solid propellants based on cis-butadiene rubber under industrial conditions. Prepared nitramin, after its modification, can be repeatedly utilized in heat-resistant explosives, solid rocket fuels, and non-electrical initiation systems.

Keywords: solid propellant; extraction; 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane; polymer binding; nitric acid.

REFERENCES

1. Poehlein S., Wilharm C., Sims K., Burch D., Schilling T., Keys F., *Recovery and reuse of HMX/RDX from propellants and explosives*. Naval Surface Warfare Center, 2002. 160 p.
2. Randall S.P. *Recovering nitramines and reformulation of by-products*. Patent US, no. 6653506, 2003.
3. Kuzminskiy A.S., Shemastina E.V. *Deistvie azotnoi kisloty na polimery* [The effect of nitric acid on polymers]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1957, vol. 3, pp. 433-438. (in Russian).