

УДК 542.61 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.68.22

М.М. Челтонов, А.Л.Кириченко

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

В современных условиях для Украины актуальным экологическим вопросом является утилизация снаряжённых корпусов двигателей (СКД) с истёкшим сроком хранения. В ходе утилизации образуется полимерная матрица (ПМ) со средним размером фрагментов от 2 - 15 мм, в состав которой входит до 30% циклотетраметилентетранитрамина (нитрамина), производство которого отсутствует в Украине, нитрамин возможно регенерировать с применением диметилсульфоксида (ДМСО). Целью данной работы является установление закономерностей извлечения нитрамина из ПМ с помощью ДМСО в лабораторных условиях с изменением такого параметра как массовый модуль (отношение ДМСО : ПМ) в зависимости от влажности ПМ. На основе экспериментальных данных установлены зависимости массового модуля (отношения ДМСО : ПМ) на степень извлечения нитрамина с помощью ДМСО из ПМ. Наиболее предпочтительным массовым модулем (отношением ДМСО : ПМ) можно считать диапазон 2 – 3, что позволяет достигнуть степени извлечения нитрамина 71,9% (при влажности ПМ 3%). Идентификация извлечённого из ПМ нитрамина подтверждена ИК-спектром и ДТА.

**Ключевые слова:** твёрдое ракетное топливо, полимерная матрица, циклотетраметилентетранитрамин, диметилсульфоксид.

М.М. Челтонов, О.Л. Кириченко

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРОБКИ ПРОДУКТІВ УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА

У сучасних умовах для України актуальним екологічним питанням є утилізація споряджених корпусів двигунів (СКД) із закінченим терміном зберігання. В ході утилізації утворюється полімерна матриця (ПМ) з середнім розміром фрагментів 2 - 15 мм, до складу якої входить до 30% циклотетраметилентетранітраміна (нітраміна), виробництво якого відсутнє в Україні, його можливо регенерувати із застосуванням диметилсульфоксиду (ДМСО). Метою даної роботи є встановлення закономірностей вилучення нітраміну з ПМ за допомогою ДМСО в лабораторних умовах зі зміною такого параметра як масовий модуль (відношення ДМСО: ПМ) в залежності від вологості ПМ. На основі експериментальних даних встановлено залежності масового модуля (відношення ДМСО: ПМ) на ступінь вилучення нітраміна за допомогою ДМСО з ПМ. Найкращим масовим модулем (ставленням ДМСО: ПМ) можна вважати діапазон 2 - 3, що дозволяє досягти ступеня вилучення нітраміну 71,9% (при вологості ПМ 3%). Ідентифікації вилученого з ПМ нітраміна підтверджена ІЧ-спектром і ДТА.

**Ключові слова:** тверде ракетне паливо, полімерна матриця, циклометилентетранітрамін, диметилсульфоксид.

М.М. Cheltonov, A.L. Kyrychenko

## RESEARCH PROCESSING OF SOLID PROPELLANT DISPOSAL PRODUCTS

The disposal of expired ammunition, warheads, solid propellant rocket motors (SPRM) is a pressing ecological issue for today's Ukraine. The process of disposal of solid propellant from loaded motor cases results in formation of polymer matrix with fragment sizes of of 2 mm to 15 mm that has found use as an energetic additive to make part of emulsion explosives (EE). The polymer matrix contains: a binder, an oxidizer (ammonium perchlorate), energetic additives (cyclic nitramine, i.e. cyclotetramethylenetetranitramine, and aluminium) and process additives. The first method consists in the use of concentrated mineral acids and destruction of the binder. The major disadvantages of this method include large quantity of by-products and and process exothermicity with evolving toxic nitrogen oxides. The other method lies in selective extraction of cyclic nitramines from polymer matrix using organic solvents. To extract cyclic nitramine from solid propellant matrix from which ammonium perchlorate has been previously removed, a selective organic solvent - dimethyl sulphoxide can be used. At the preliminary stage of works, a water-soluble component, ammonium perchlorate, was extracted from polymer matrix, which is soluble both in dimethyl sulphoxide and in water, and therefore its presence as a strong oxidizing agent in the spent dimethyl sulphoxide solution in the case of dimethyl sulfoxide recovery is undesirable. Then, cyclic nitramine is extracted from the obtained polymer matrix with dimethyl sulphoxide, the solution is filtered off from refined polymer crumb, and cyclic nitramine is precipitated by adding a diluent, water, to the solution. The purpose of this work is to establish regularities of the extraction of cyclic nitramine from polymer matrix with the use of dimethyl sulphoxide in a laboratory environment with changing such parameter as mass module (dimethyl sulphoxide : polymer matrix ratio) dependence on polymer matrix moisture content. The most preferable mass module (dimethyl sulphoxide : polymer matrix ratio) can be considered a range of 2–3, which makes it possible to achieve a degree of cyclic nitramine recovery of 71.9% (with a moisture of polymer matrix - 3%). The identification of nitramine extracted from polymer matrix is confirmed by the IR spectrum the method of differential thermal analysis (DTA).

**Keywords:** solid propellant, polymer matrix, cyclotetramethylenetetranitramine, dimethyl sulphoxide

**Введение.** В современных условиях для Украины является актуальным экологическим вопросом утилизация снаряжённых корпусов двигателей (СКД) с истёкшим сроком хранения. Данные работы выполняются на Павлоградском химическом заводе гидромеханическим методом с последующим его измельчением. Одним из наиболее ценных компонентов, который возможно

регенерировать в ходе утилизации, является циклотетраметилентетранитрамин (далее — циклический нитрамин). В Украине отсутствуют технологии, а также методики экстрагирования циклических нитраминов из твёрдых ракетных топлив (ТРТ), в связи с этим необходимо провести в лабораторных условиях экспериментальные исследования по влиянию различных факторов (массового модуля – отношения селективного растворителя и исходной полимерной матрицы твёрдого ракетного топлива) на извлечение нитрамина из полимерной крошки ТРТ (полимерной матрицы).

**Литературный обзор.** Согласно проведённому литературному обзору [1-13] при утилизации твердотопливных ракетных двигателей наиболее изученной технологией является метод гидромеханического извлечения [1-5] с последующим измельчением полимерной крошки твёрдого ракетного топлива. На рис. 1 представлена принципиальная схема утилизации снаряжённых корпусов двигателей методом гидромеханического вымывания.



**Рис. 1. Принципиальная схема утилизации снаряжённых корпусов двигателей твёрдого ракетного топлива**

**Основная часть.** При проведении работ по утилизации снаряжённых корпусов твёрдого ракетного топлива в настоящее время на ГП «НПО «ПХЗ» (г.Павлоград) успешно применяется метод гидромеханической обработки СКД. Такая обработка, заключающаяся в извлечении фрагментов твёрдого ракетного топлива струёй воды высокого давления (300 – 600 атм), позволяет безопасным методом разрушить эти материалы и извлечь их в виде относительно небольших фрагментов и кусков твёрдого ракетного топлива для последующей переработки. На следующем этапе происходит измельчение фрагментов твёрдого ракетного топлива до полимерной матрицы. Средний состав полимерной матрицы твёрдого ракетного топлива представлен в таблице 1.

*Таблица 1*

**Средний состав полимерной матрицы твёрдого ракетного топлива после измельчения**

№ п/п	Размер частиц	Содержание фракции, %
1	До 7 мм (7x4x2 мм и менее)	31,7
2	От 8 до 10 мм (от 8x4x2 мм до 10x4x2 мм)	37,8
3	От 11 до 15 мм (от 11x4x2 мм до 15x4x2 мм)	28,9
4	Более 15 мм (15x4x2 мм и менее)	1,1

В состав твёрдого ракетного топлива входит водорастворимый компонент – перхлорат аммония, который в ходе гидромеханической обработки растворяется в воде, однако некоторое его количество (25 – 35%) ещё присутствует в образовавшихся фрагментах полимерной матрицы твёрдого ракетного топлива. Дополнительным выщелачиванием водой возможно повысить степень извлечения - перхлората аммония. После модификации извлечённого перхлората аммония возможно повторно его применять в составах композиционных материалов. Также в полимерную матрицу входит до 30% водонерастворимого компонента — циклического нитрамина, извлечение которого возможно осуществить с применением диметилсульфоксида. После извлечения и

модификации (рис. 1) циклический нитрамин возможно применять в составе волноводов неэлектрических систем инициирования, капсулей детонаторов, в качестве высокоэнергетического вещества в составах композиционных материалов [2, 7].

Информация по параметрам извлечения циклического нитрамина из полимерной матрицы твёрдого ракетного топлива с применением диметилсульфоксида (а именно массового модуля ДМСО : ПМ) отсутствует в литературе. Целью настоящей работы является установление закономерностей извлечения циклического нитрамина из полимерной матрицы (ПМ) с помощью ДМСО в лабораторных условиях с изменением такого параметра как массовый модуль (отношение ДМСО : ПМ) в зависимости от влажности полимерной матрицы и идентификация извлечённого продукта методом ИК-спектроскопии и дифференциально термического анализа.

**Материалы и методы исследований.** Для проведения исследований были использованы образцы измельченной полимерной матрицы со средним размером фрагментов, указанным в таблице 1.

В состав измельченной полимерной матрицы входит значительное количество перхлората аммония (28,1%). В связи с тем, что перхлорат аммония растворим как в ДМСО, так и в воде — он остаётся в отработанном водном растворе диметилсульфоксида. Что нежелательно, так как нагрев ДМСО в ходе последующей его регенерации с сильным окислителем ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) разлагает ДМСО до диметилсульфона. С целью понижения его концентрации выполняли промывку водой при температуре 75-80 °С в течение 2 часов. В таблице 2 представлен химический состав полимерной матрицы до и после промывки водой, из которой следует, что практически 69%  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  переходит в водный раствор.

Таблица 2

**Химический состав полимерной матрицы до и после промывки водой**

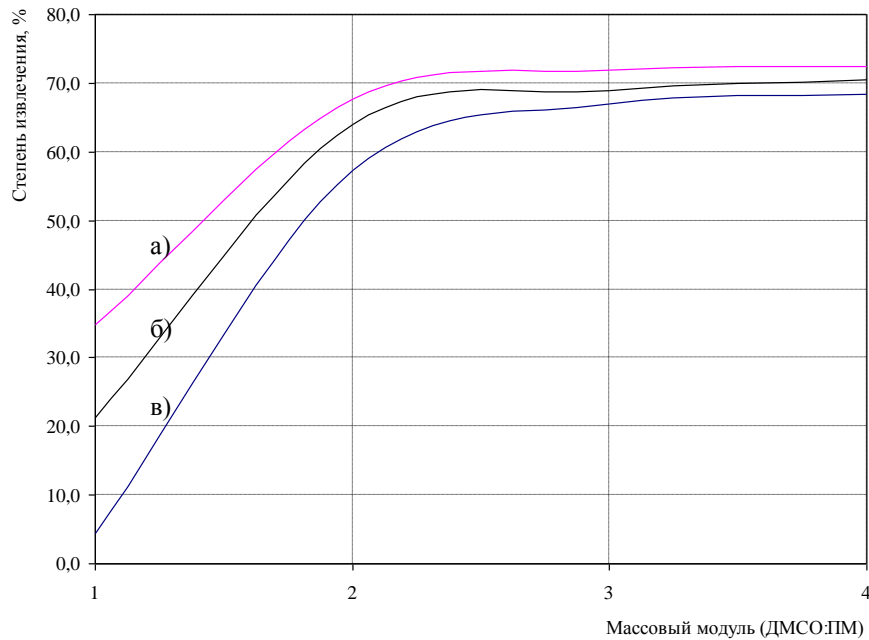
Наименование компонента	Содержание компонента до промывки водой, %	Содержание компонента после промывки водой, %
Полимерное связующее	9,6	5,9
Перхлорат аммония	28,1	8,8
Циклический нитрамин	29,5	24,4
Алюминий	25,9	19,5
Влага	6,9	41,45

Полученную полимерную матрицу сушили в сушильном шкафу Binder Fed 115 при температуре 100 °С до постоянного веса, периодически взвешивая высушенные образцы.

Процесс экстракции нитрамина диметилсульфоксидом из полимерной матрицы различной влажности (3-41,45%), снабжённого мешалкой при изменении массового модуля (отношение ДМСО : ПМ - 1:1, 2:1, 3:1, 4:1) при температуре 20 °С, частоте вращения механической мешалки  $6,7 \text{ c}^{-1}$ , время процесса экстракции 2 ч. После экстракции нитрамина рафинированную суспензию полимерной матрицы отфильтровывали, высушивали и взвешивали.

В маточный раствор при перемешивании добавляли воду (разбавитель) в соотношении ДМСО : вода — 1:1. Затем отфильтровали полученный циклический нитрамин, высушили и взвесили. Определяли степень извлечения по отношению фактической массы и теоретически извлекаемой массы циклического нитрамина, у извлечённого циклического нитрамина и для сравнения циклического нитрамина товарного качества был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) дифференциально-термическом анализаторе L81 Lenseis и сняты ИК-спектры на спектрометре Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System (таблетки с KBr)

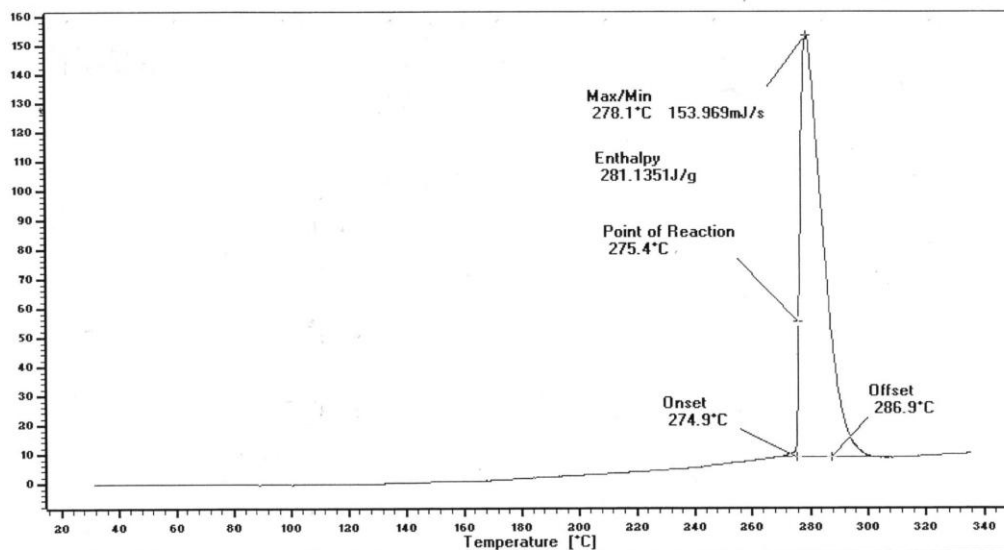
**Результаты и их обсуждение.** На основании результатов проведённых исследований получены зависимости степени извлечения циклического нитрамина от массового модуля (отношения ДМСО : ПМ) которые представлены на рис. 2.



**Рис. 2. Зависимость степени извлечения нитрамина от модуля (отношения ДМСО : ПМ) при различной влажности полимерной матрицы: а) 3%, б) 23,5%, в) 41,45% (частота вращения механической мешалки  $6,7 \text{ с}^{-1}$ , время процесса экстракции 2 ч, температура  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

В соответствии с рис. 2 наиболее предпочтительным модулем (отношением ДМСО : ПМ) является диапазон 2 – 4, как при влажности полимерной матрицы 3%, так и при влажностях 23,5%, 41,45% соответственно. Хотя степень извлечения циклического нитрамина при модуле 4 максимальна во всех случаях, но высокий расход диметилсульфоксида нивелирует это преимущество, следовательно, наиболее рациональным модулем при извлечении циклического нитрамина из полимерной матрицы с влажностью 3 – 41,45% является диапазон 2 – 3.

На рис. 3 - 4 представлены для сравнения ДТА извлечённого циклический нитрамина и циклического нитрамина товарного вида. Из данных приведенных на рис. 3 - 4 следует, что циклический нитрамин, извлеченный из ПМ (диапазон разложения  $274,9\text{-}286,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) имеет сходные теплофизические параметры с товарным продуктом (диапазон разложения  $275,9 - 290,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 3. Термограмма ДТА извлечённого циклического нитрамина (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ )**

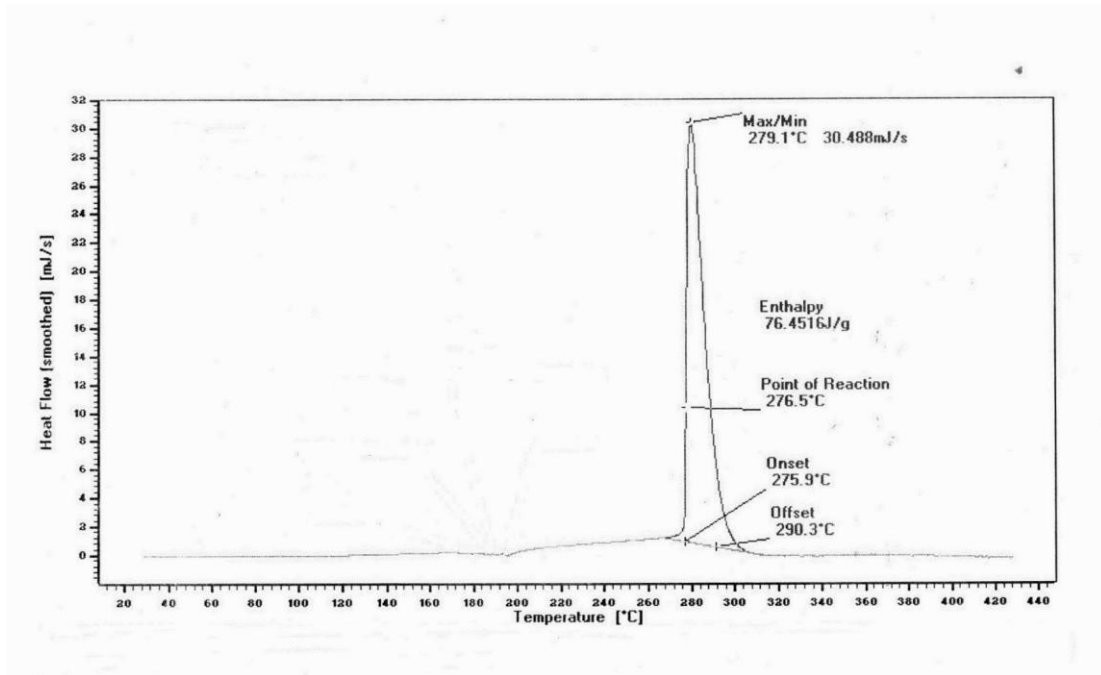


Рис. 4. Термограма ДТА товарного циклического нітраміна (скорість нагріву 10°C/мін)

На рис. 5 - 6 представлені ІК-спектри извлеченого циклического нітраміна і циклического нітраміна товарного якості відповідно.

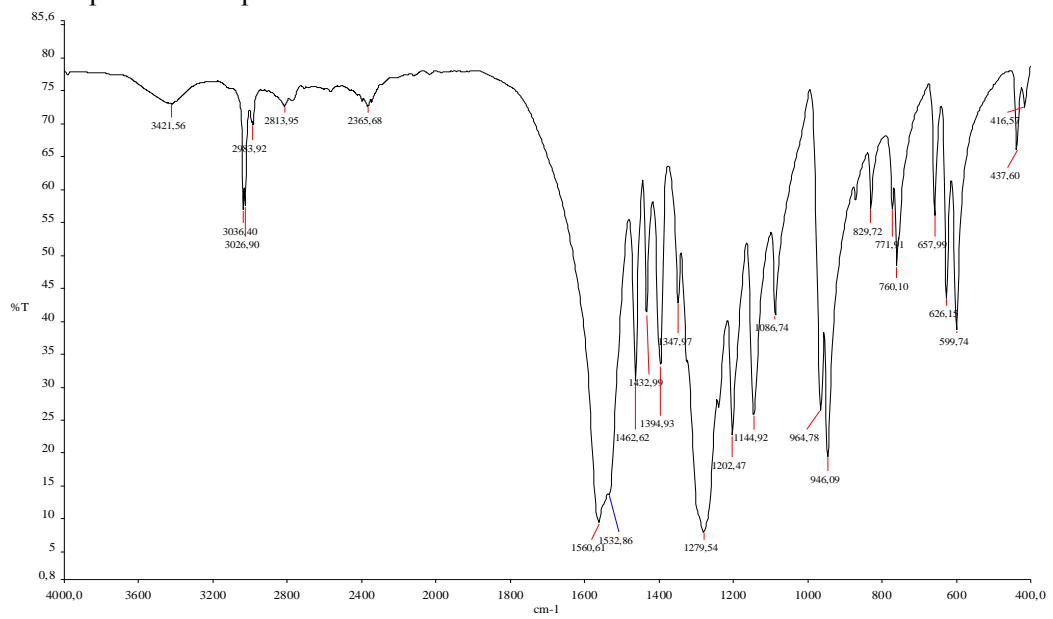


Рис. 5. ІК-спектр циклического нітраміна, извлеченого з ПМ з допомогою ДМСО

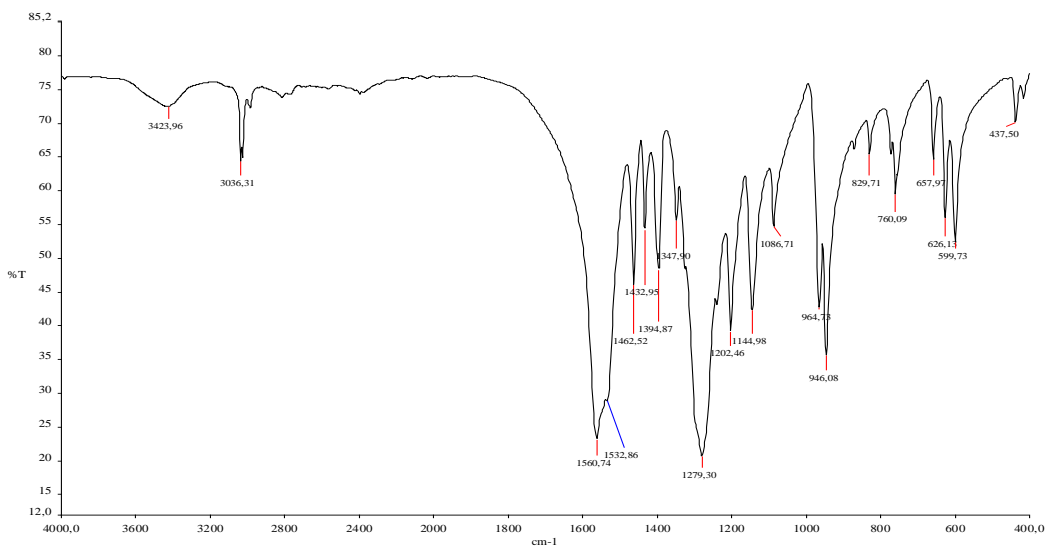


Рис. 6. ИК-спектр циклического нитрамина товарного качества

Таким образом, ИК-спектр циклического нитрамина, извлечённого из ПМ с помощью ДМСО и нитрамина товарного качества имеют аналогичные полосы поглощения  $1560$ ,  $1280$ ,  $946$ ,  $760$   $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные наличием группы  $\text{N-NO}_2$ .

Извлечённый циклический нитрамин после его модификации возможно повторно в составе волноводов неэлектрических систем иницирования, капсулей детонаторов, в качестве высокоэнергетического вещества в составах композиционных материалов.

Рафинированная полимерная матрица может быть использована в дальнейшем как наполнитель в составах эмульсионных взрывчатых веществ.

**Апробация результатов исследований.** Полученные экспериментальные результаты по оптимизации процесса экстракции нитрамина позволяют уточнить режимы, откорректировать материальный баланс и послужат основой для проектирования опытно-промышленного объекта извлечения циклического нитрамина из продуктов утилизации твёрдого ракетного топлива.

**Выводы.** На основании проведённых экспериментов получены зависимости степени извлечения нитрамина из полимерной матрицы различной влажности от массового модуля (отношения ДМСО : ПМ). Согласно полученным результатам исследования оптимальными условиями извлечения нитрамина из полимерной матрицы являются массовый модуль 2 – 3 (отношение ДМСО : ПМ).

Максимальная степень извлечения нитрамина получена при экстракции его из полимерной матрицы с относительной влажностью 3%, частоте вращения механической мешалки  $6,7$   $\text{s}^{-1}$ , времени процесса экстракции 2 ч, температуре  $20$   $^{\circ}\text{C}$  и составила — 71,9%.

Извлечённый продукт был идентифицирован как нитрамин методом ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа.

### Список литературы

1. Забелин Л.В. Основы промышленной технологии утилизации крупногабаритных твёрдотопливных зарядов [Текст] / Л.В. Забелин, Р.В. Гафиятулин, А.Н. Поник, В.Ю. Мелешко — Москва: Недра-Бизнесцентр, 2004. - 226 с.
2. Шиман Л.Н. Безопасность процессов производства и применения эмульсионных взрывчатых веществ с компонентами утилизируемых вооружений. Монография [Текст] / Л.Н. Шиман, Е.Б. Устименко, В.И. Голинько, В.В. Соболев - Днепропетровск: ЛИРА, 2013. - 526 с.
3. Фундаментальные основы баллистического проектирования – 2014: сб. материалов 4 Всероссийской научн.-технич. конф., Санкт-Петербург 23–28 июня 2014 г. / БГТУ «Военмех». Санкт-Петербург: БГТУ «Военмех», 2014.
4. Мелешко В.Ю. Утилизация твёрдотопливных ракетных двигателей. Монография [Текст] / В.Ю. Мелешко, С.И. Бурдюгов, М.А. Корепанов – Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. -512 с.
5. Одинцов В.В. Совершенствование промышленных эмульсионных ВВ за счёт конверсионных компонентов [Текст] / В.В. Одинцов, В.И. Пепекин, Б.Л. Корсунский // Физическая химия, 1997. – Т. 16. - №4. С. 94 – 105.

6. Орлова Е.Ю. Октоген — термостойкое взрывчатое вещество [Текст] / Е.Ю. Орлова, Н.А. Орлова, В.Ф. Жилин – Москва: Недра, 1975. - 107 с.
7. Poulin I. Literature Review on Demilitarization of Munitions [Text] / I. Poulin Defense R&D Canada-Valcartier, Quebec, Canada. 2010.
8. Gillon J.B. Alternate use of large rocket and conventional ammunition propellants in commercial explosive applications [Text] / J.B. Gillon, G. Eck, O. Machacek // Energetic Materials Technology Proceedings, 1995. - № 680. – P. 20-25.
9. Shaw G.C. Process for the leaching of AP from propellant [Text]: Патент 4198209 США, МКИ C01D 1/30. / G.C. Shaw, R.A. Frosch (США). - №946,990; Заявл. 29.09.78; Опубл. 15.04.80; НКИ 23/302 R. – 7 с.
10. Tompa A.S. Breakdown of solid propellants and explosives, recovery of nitramines [Text]: Патент 4389265 США МКИ C06B 45/10. / A.S. Tompa, D.M. French, B.R. White (США). - № 283,709; Заявл. 16.07.81; Опубл. 21.06.83; НКИ 149/109.6. – 5 с.
11. Poehlein, S. Recovery and Reuse of HMX/RDX from Propellants and Explosives [Text] / S. Poehlein, C. Wilharm, K. Sims, D. Burch, T. Schilling. Naval Surface Warfare Center, 2002. – 160 p.
12. Melvin W.S. Method to extract and recover nitramine oxidizers from solid propellants using liquid ammonia [Text]: Патент 5284995 США МКИ C06B 21/00. / W.S. Melvin (США).- № 28,014; Заявл. 08.03.93; Опубл. 08.02.94; НКИ 588/203. – 19 с.
13. Челтонов М.М. Оптимизация процесса деструкции полимерного связующего твёрдых ракетных топлив с использованием азотной кислоты [Текст] / Челтонов М.М., Опарин С.А., Кириченко А.Л., Устименко Е.Б. // Вопросы химии и химической технологии, 2019. - №3. – С.176-180.
14. Kim K.J. Solubilities of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in  $\gamma$ -Butyrolactone + Water, Dimethylsulfoxide + Water, and N-Methyl pyrrolidone + Water [Text] / K.J. Kim, H.S. Kim, J.S. Sim // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013, Vol. 58 (9), P. 2410-2413.
15. Ломовцева Г.А. О некоторых особенностях растворимости циклических нитрамино в органических растворителя [Текст] / Г.А. Ломовцева, Е.В. Веселова, В.Л. Збарский, Н.В. Юдин // Успехи в химии и химической технологии: сб. научных трудов, Т. XXVI , № 3 (132). – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – С. 21-25.

Стаття надійшла до редакції 06.12.2019