

АНОТАЦІЯ

Челтонов М. М. Одержання амоній і калій перхлоратів та октогену переробкою енергоконденсованих систем із закінченим терміном зберігання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів одержання амоній та калій перхлоратів і октогену з енергоконденсованих систем для вторинного використання.

Амоній і калій перхлорати, октоген широко застосовують у промислових вибухових речовинах (ВР), композиційних складах твердого ракетного палива (ТРП) та інших енергоконденсованих системах. Багатьом країнам доводиться імпортувати ці компоненти, наприклад Україні, де їх виробництво відсутнє. Вирішення проблеми дефіциту цих компонентів можливе за рахунок створення надійних технологій переробки вторинних ресурсів (боєприпасів, бойових частин, ракетних двигунів твердого палива) із закінченим терміном зберігання. Ресурсозворотні технології є економічно й екологічно більш доцільними порівняно з технологіями ліквідації, оскільки дозволяють отримувати сировину для повторного цільового застосування вилученням з матеріалів, непридатних до використання.

Серед вторинних ресурсів для отримання цих енергетичних речовин на особливу увагу заслуговують споряджені корпуси двигунів твердого ракетного палива (СКД ТРП) із закінченим терміном зберігання, кількість яких в Україні сягає 1800 т. Аналіз наукової літератури свідчить, що найбільш вивченою і відпрацьованою технологією переробки СКД ТРП зі збереженням сировинної бази є метод гідромеханічного вимивання, під час якого утворюються фрагменти палива, які можуть бути утилізовані у складі промислових вибухових речовин (ВР) або використані як сировина для

вилучення цінних компонентів. Визначити найкращі умови для отримання цих компонентів на основі літературних джерел неможливо, оскільки дослідження проводили в різних умовах і з різними сировинними ресурсами. Повністю відсутні дані про вилучення компонентів з того типу ТРП, які наявні в Україні. Таким чином, переробка ТРП з отриманням амоній та калій перхлоратів і октогену є актуальною науково-технічною задачею, вирішення якої потребує виконання експериментальних досліджень.

Об'єктом досліджень є технологічні процеси одержання амоній та калій перхлоратів і октогену з енергоконденсованих систем із закінченим терміном зберігання.

До складу полімерної матриці ТРП входить NH_4ClO_4 у кількості до 48%, який під час гідромеханічного вимивання зі споряджених корпусів двигунів розчиняється у воді, проте до 35 % NH_4ClO_4 залишається у фрагментах полімерної матриці ТРП. Додатковим вилуговуванням водою можна підвищити ступінь вилучення – амонію перхлорату з полімерної матриці ТРП (ПМ ТРП). Також із водних розчинів, утворених у процесі переробки ТРП, можна отримати калій перхлорат, що є цінним окиснювачем для застосування в піротехнічних сумішах, елементах сповільнювачів капсулів-детонаторів неелектричних систем ініціювання (НСІ), нових композиційних складах твердого ракетного палива, промислових вибухових речовинах.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано загальну характеристику роботи, охарактеризовано особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної та патентної літератури, що стосується питань одержання амоній і калій перхлоратів та октогену з енергоконденсованих систем для вторинного використання. За даними аналізу науково-технічної та патентної літератури встановлено, що в літературі практично відсутні дані про вилучення окремих компонентів з

твердого ракетного палива, які зберігаються в Україні понаднормативний термін і підлягають утилізації. На підставі аналізу даних науково-технічної та патентної літератури обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

У **другому розділі** описані об'єкти і методи досліджень. Наведена характеристика вихідних реактивів, використаних при здійсненні досліджень, методики приготування розчинів, методи аналізу вихідних і отриманих сполук. Описано експериментальні установки і методики виконання експериментів із дослідження процесів одержання амоній і калій перхлоратів та октогену з енергоконденсованих систем для вторинного використання.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень умов одержання амоній і калій перхлоратів та октогену переробкою енергоконденсованих систем із закінченим терміном зберігання.

На основі проведених експериментів встановлені закономірності вилуговування NH_4ClO_4 з полімерної матриці твердого ракетного палива. Отримано константи і емпіричне рівняння, що відображує процес вилучення амонію перхлорату з ПМ ТРП за температур 20°C і 80°C . Показано, що підвищення температури до 80°C покращує вилуговування амонію перхлорату і підвищує ступінь вилучення у 4–6 раз. Методом спрямованої кристалізації зі вторинного ПХА одержано продукт, з якого було виготовлено дослідні зразки нового композиційного складу ТРП. Виготовлені зразки за своїми реологічними, фізико-механічними та балістичними характеристиками не поступаються аналогічним показникам композиційних складів ТРП, виготовлених на основі амонію перхлорату з нормативними показниками.

У дослідно-промислових умовах була напрацьована технологія вилучення NH_4ClO_4 методом ізогідричної кристалізації (при охолодженні розчину) з робочої рідини гідромеханічного вимивання ТРП. Вдосконалення кристалізації амонію перхлорату із застосуванням ступеневого охолодження в діапазоні температур з 25°C до 7°C і періодичним фільтруванням твердої фази на нутч-фільтрі дозволило підвищити загальний ступінь вилучення NH_4ClO_4

до 49%, при цьому вміст основної речовини в отриманих зразках NH_4ClO_4 складає 96,2–99,3% (мас).

Методом конверсії водного розчину амонію перхлорату було отримано калій перхлорат. Виявлено, що 10% надлишок калію гідроксиду від стехіометричного підвищує вихід цільового продукту до 81,59–90,43%, при цьому вміст основної речовини в отриманих зразках калію перхлорату складає 88,5–95,5% (мас).

За результатами експериментальних робіт із вилучення октогену з ТРП показано, що найбільш доцільним способом вилучення є процес із використанням диметилсульфоксиду (ДМСО). Показана придатність цього способу для вилучення октогену з «великої» (середній розмір часток від 2 мм до 15 мм) і «дрібною» фракції (середній розмір часток до 2 мм).

Визначено температурний діапазон сушки полімерної матриці ТРП після вилучення NH_4ClO_4 . Встановлено, що найбільш доцільним діапазоном температур є 90–100°C. Дегідратація полімерної матриці до вмісту вологи 3% (мас) дозволяє забезпечити ступінь вилучення октогену на рівні 71%.

Встановлено, що оптимальними параметрами вилучення диметилсульфоксидом октогену з ПМ ТРП є: масовий модуль 2–3 (відношення ДМСО:ПМ), температура вилучення 60–80°C, час екстракції 2–4 години, вологість вихідної ПМ повинна становити 3–23,5% (мас), при швидкості перемішування 800–1000 об⁻¹. Вилучений із полімерної матриці продукт ідентифіковано як октоген за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Методом перекристалізації у диметилсульфоксиді із вилученого октогену отримано вторинний продукт, який може бути рекомендований для застосування в технології промислових вибухових речовин.

Проведено оцінку способів отримання сферичного октогену із застосуванням ультразвуку і способом гідромеханічного обкачування на прикладі первинного октогену, який використовується у промисловості. Визначено, що спосіб гідромеханічного обкачування у вихровому пристрої більш ефективний, ніж спосіб із застосуванням ультразвуку.

Визначено параметри сфероїдизування вторинного октогену з отриманням продукту із заданими характеристиками (густина – 1,89 г/см³, форма частинок близька до сферичної), придатного до використання у складі промислових вибухових речовин і композиційних складів твердого ракетного палива підвищеної якості.

Проведено термохімічні розрахунки й оптимізовано рецептури емульсійних вибухових речовин (ЕВР) із добавками металополімерного залишку після вилучення NH₄ClO₄ й октогену. Показано, що присутність до 10% металополімерного залишку збільшує енергетичні характеристики ЕВР на 11%. При цьому, не відбувається збільшення викидів токсичних газів. Таким чином ЕВР, до складу якого входить металополімерний залишок після вилучення NH₄ClO₄ та октогену, можуть бути застосовані для буровибухових робіт у кар'єрах.

У **четвертому розділі** представлено основні стадії і технологічну схему отримання амоній і калій перхлоратів, октогену в дослідно-промислових умовах. Розраховано матеріальний баланс отримання 1000 кг вторинних амоній і калій перхлоратів, октогену.

Проведені дослідження дозволяють отримати цінні енергетичні речовини (амоній і калій перхлорати, октоген) для повторного їх використання у промислових вибухових речовинах, композиційних складах ТРП.

Ключові слова: *амоній перхлорат, калій перхлорат, тверде ракетне паливо, октоген, конверсія, вилучення, кристалізація, технологія, утилізація, композиційний склад.*

ABSTRACT

M.M.Cheltonov. Obtaining ammonium and potassium perchlorates and octogen (HMX) by processing expired energy-condensed systems. – Qualifying scientific work as manuscript.

The dissertation for the degree of Ph.D. in Chemical Technologies and Engineering (speciality 161), (16 – Chemical and Bioengineering). – State Higher Education Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2021.

This thesis paper considers establishing the regularities of physicochemical processes of obtaining ammonium and potassium perchlorates and octogen (HMX) from re-used energy-condensed systems.

Ammonium and potassium perchlorates, and HMX are widely used in industrial explosives, solid rocket propellant (SRP) compositions and other energy-condensed systems. Many countries where their production is unavailable, such as Ukraine, have to import these components. The problem of their shortage can be solved using technologies of secondary resources processing (ammunition, warheads, solid propellant rocket engines) with expired storage life and unsuitable for further use. Resource-recovery technologies are economically and environmentally feasible in comparison with destruction technologies as they allow raw materials to be obtained for targeted reuse by removing ones from materials unsuitable for use.

Among the secondary resources for obtaining these energy substances, special attention should be paid to the equipped casings of expired solid rocket propellant engines (EC SRPs), the quantity of which is about 1800 thousand in Ukraine. The analysis of patents and scientific literature shows that the most studied and well proven resource-recovery technology for EC SRPs processing with the preservation of the raw material base is a hydromechanical washing-out method during which

fuel fragments are formed. These fragments can be disposed of in the composition of industrial explosives, or used as raw materials for the extraction of valuable components. It is impossible to determine the best conditions for obtaining these components on the basis of published sources, since the studies were carried out at different conditions and with different raw materials. There is no data on the extraction of components from the type of SRPs that are available in Ukraine. Therefore, the processing of SRPs with obtaining ammonium and potassium perchlorates and HMX is a topical scientific and technical issue, the solution of which requires experimental research.

The object of research is the technological processes of obtaining ammonium and potassium perchlorates and octogen from from expired solid rocket fuel.

The composition of SRP polymer matrix includes NH_4ClO_4 in an amount of up to 48%, which dissolves in water during hydromechanical washout from the equipped engine casings, but up to 35% of NH_4ClO_4 quantity remains in the fragments of the SRP polymer matrix. Additional leaching with water can increase the degree of ammonium perchlorate extraction from the SRP polymer matrix (SRP PM). Also, potassium perchlorate can be obtained from aqueous solutions that are formed during the processing of SRP. PP is a valuable oxidizing agent to be used in pyrotechnic mixtures, detonator delay elements of non-electric initiation systems (NEIS), SRP compositions, and industrial explosives.

The **Introduction** substantiates the relevance of dissertation work, the purpose is formulated and task of dissertation work, objectives, object, subject and methods of research, determines the scientific novelty and practical value of the results, the general characteristic of work is submitted, and characterizes the personal contribution of the applicant.

The **first section** is devoted to the analysis of scientific and technical and patent literature concerning issues of the receipt of ammonium and potassium perchlorates and octogen from re-used energy-condensed systems. The conducted analytical review shows that in the literature, there are practically no data on the removal of

individual components from solid rocket fuel stored in Ukraine overtime and subject to utilization.

On the basis of the analytical data of the scientific-technical and patent literature, the main directions and objectives of research are substantiated.

The **second section** gives the information about objects and research methods. The characteristics of the initial reagents used in the implementation of studies, methods of preparation of solutions, methods of analysis of output and obtained compounds are presented. Experimental installations and methods of obtaining ammonium and potassium perchlorates and octogen (HMX) from re-used energy-condensed systems.

The **third section** includes the results of studying obtaining ammonium and potassium perchlorates and octogen (HMX) by processing expired energy-condensed systems.

Based on the works performed in laboratory conditions, regularities of AP leaching from SRP PM are established. Constants and an empirical equation illustrating the process of ammonium perchlorate extraction from SRP PM at a temperature of 20°C are obtained. It is shown that raising the temperature to 80°C improves ammonium perchlorate leaching and increases the degree of extraction by 4–6 times. A modified product is obtained by method of directional recrystallization from secondary AP. This product is used to make the samples of SRP. In terms of their rheological, physicochemical and ballistic characteristics, the produced samples are not inferior to those of the SRP composition made on the basis of commercial ammonium perchlorate.

In experimental production conditions, the technology of NH_4ClO_4 extraction by the method of isohydric crystallization (when cooling the solution) from the SRP hydromechanical washout working fluid is tested. Improved AP crystallization with staged cooling in the temperature range from 25 °C to 7 °C and frequent Nutsche filtration of solid phase allows obtaining ammonium perchlorate with the total degree of 49 % extraction, while the content of the main substance in the obtained AP samples reaches 96.2–99.3 %.

In laboratory conditions, potassium perchlorate is obtained by conversion of an ammonium perchlorate aqueous solution. It is found that a 10 % excess of potassium hydroxide against stoichiometric quantity increases the yield of a target product to 81.59–90.43 %, while the content of the main substance in the obtained samples of potassium perchlorate reaches 88.5–95.5 %.

According to the results of the experimental work on HMX extraction from SRP, it is shown that the most expedient extraction method is the process of using dimethyl sulfoxide (DMSO). The suitability of this method for extracting HMX from the "large" (the average particle size is from 2 mm to 15 mm) and "small" fraction (the average particle size is up to 2 mm) is shown.

The temperature range of drying the SRP polymer matrix after NH_4ClO_4 extraction is determined. It is established that the most appropriate temperature range is 90–100 °C. Dehydration of the polymer matrix against a moisture content of 3% (by weight) ensures the degree of HMX extraction at the level of 71 %.

It is established that the optimal parameters for DMSO HMX extraction from EC SRP are: mass modulus 2–3 (DMSO:PM ratio), extraction temperature 60–80 °C, extraction time 2–4 h, the moisture content of the original PM should be 3–23.5 % (mass), at a mechanical agitator rotation velocity of 800–1000 rpm. The product extracted from the polymer matrix is identified as HMX by IR spectroscopy.

By recrystallizing into dimethyl sulfoxide from extracted HMX, a secondary product is obtained, which can be recommended to be used in the technology of industrial explosives.

Ultrasonic methods of obtaining spherical HMX and a method of hydromechanical running by the example of virgin HMX used in industry are evaluated. It is found that the method of hydromechanical running in a vortex device is more efficient than the ultrasonic method.

The parameters are determined for spheroidization of secondary HMX to obtain a product with specified characteristics (density of 1.89 g/cm³, the shape of particles is close to spherical) which can be used for manufacture of explosives and SRP compositions of higher quality.

Thermochemical calculations of emulsion explosive formulations containing the additive metal-polymer residue from SRP disposal are performed to demonstrate that the addition of up to 10 % of this component to emulsion explosive composition results in an 11 % increase in energy characteristics of emulsion explosives without generating complementary volume of toxic gases the amount of which remains virtually unchanged. Thus, emulsion explosives containing metal-polymer residue from SRP disposal can be recommended to be used in blasting works at quarries.

The **fourth section** presents the main stages and technological scheme for obtaining ammonium and potassium perchlorates and octogen in the experimental industrial conditions. Material balances of obtaining 1000 kg of secondary ammonium and potassium perchlorates, HMX are calculated.

The conducted research makes it possible to receive valued energy substances (ammonium perchlorate, potassium perchlorate, HMX) for reuse within industrial explosives and SRP compositions.

Keywords: *ammonium perchlorate, potassium perchlorate, solid rocket propellant, HMX, conversion, extraction, crystallization, solid rocket propellant composition.*