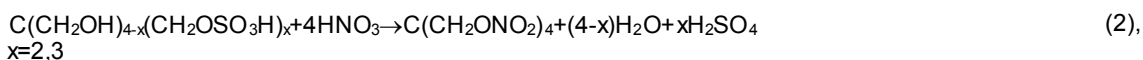
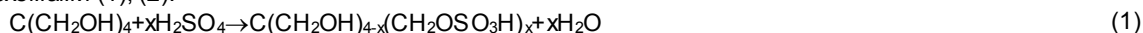


Корисна модель відноситься до галузі хімічних технологій та являє собою спосіб комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів рідинного ракетного палива (РРП) з одночасним отриманням нітратів одно- і багатоатомних спиртів та деяких азотнокислих солей і може бути задіяний для знешкодження високотоксичних речовин: з використанням отриманих продуктів в виробництві промислових вибухових речовин (ВР), включаючи водовмісні (ВВР), та компонентів вторинних засобів ініціювання, а також баліститних порохів.

Відомий спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів РРП, який включає взаємодію окислювача з розчинами HNO_3 та видалення струменем повітря розчинених оксидів азоту при температурі $10-25^\circ\text{C}$ з отриманням 55-60% розчину HNO_3 [Патент України 28482А МПК 5 С06С 47/04, 21/40 Спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів ракетного палива / Барабані І.І., Мороховський Б.К., Охрімець С.Д., Скворцов О.Б., Тур Ю.Ю., Хижниченко Л.П., Шестозуб А.Б. Заявл. 19.04.1997, №97041884; опубл. 16.10.2000, Бюл. №5-11]. Недоліком вказаного способу є те, що в результаті утилізації отримують малоцінну неконцентровану азотну кислоту, забруднену сполуками фтору, фосфору, йоду, що обмежує її використання.

Відомий спосіб [P.R. Wilde/Chimie et Industrie. - 1933 - V.30, №5. - Р. 1034] використання азотної кислоти для отримання пентаеритриттетранітрату (ТЕН) в дві стадії дією сірчаної кислоти на пентаеритрит (ПЕ) з утворенням суміші сірчано-азотних ефірів ПЕ з наступною переетерифікацією останніх дією HNO_3 ($\rho=1,51 \text{ г/см}^3$) при $t=55-60^\circ\text{C}$ за схемами (1), (2):



Отриманий ТЕН потребує спеціальної стабілізації - кип'ятіння з содовим розчином та перекристалізації з ацетону.

Недоліками цього способу є, по-перше, необхідність застосування підвищених температур ($\leq 60^\circ\text{C}$), що погіршує безпечність процесу нітрування, по-друге, присутність змішаних сірчано-азотнокислих ефірів пентаеритриту в товарному продукті є причиною його хімічної нестабільності та потребує стабілізації (содової варки та перекристалізації) - додаткових витрат, по-третє, необхідність використання, крім азотної, сірчаної кислоти, що ускладнює технологію синтезу ТЕНу та виключає можливість використання відпрацьованої нітруючої суміші для безпосередньої утилізації гідрозинвмісних РРП.

Відомий спосіб отримання пентаеритриттетранітрату, який полягає в дії 93-98% HNO_3 на пентаеритрит за схемою (3):



при $10-20^\circ\text{C}$ в масовому співвідношенні $m(\text{HNO}_3)/m(\text{ПЕ})=5-6$, наступної витримки реакційної маси протягом 30 хв, фільтруванні осаду ТЕНу, промиванні його водою, стабілізації нітратоефіру кип'ятінням з 1% розчином Na_2CO_3 та можливої остаточної стабілізації переосадженням з ацетонового розчину. ТЕН при цьому отримується з виходом $\geq 90\%$, а відпрацьована HNO_3 за необхідністю подається на стабілізацію для усунення залишків розчиненого нітропродукту [R.A. Cooley/ Chimie et Industrie. - 1946. - V. 59. - Р. 645-649, 759; T.Urbansky. Chimie et technologie des explosifs. Warszawa, IL. - 1954. - Р. 108-116].

Недоліками способу є великі питомі витрати HNO_3 (2,15-2,60 ваг. част. на 1 ваг. част. ТЕНу), зв'язана з цим наявність великої кількості відпрацьованої 80-83% HNO_3 , додаткові енерговитрати на її стабілізацію.

Найближчим за технічною суттю та результатом, що досягається, до корисної моделі є спосіб переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, що містять фтороводень та ортофосфорну кислоту й який полягає в їх регенерації методом ректифікації (без видалення або з попереднім видаленням H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95% HNO_3 з подальшим використанням одержаних продуктів у 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 ортофосфорну кислоту. - Хімічна промисловість України. - 1999. - №3. - С. 10-13].

Недоліком способу є те, що отримані в процесі ректифікації нітроолеум або 90-95% HNO_3 використовують для одержання малоцінних продуктів - мінеральних добрив, а також значна тривалість (до 8 годин) процесу видалення H_3PO_4 та HF через гетерогенність взаємодії меланжів з твердими $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Завданням корисної моделі є комплексна утилізація азотнокислотних окислювачів РРП - ("амілу" та "меланжів" усіх модифікацій), яка дає можливість отримати нітрати багатоатомних, та одноатомних спиртів - компонентів промислових вибухових речовин, а також нітрати деяких органічних основ таким чином, щоб мінімізувати кількість відходів виробництва, що містять азотну кислоту та оксиди азоту.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі переробки 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 H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95% HNO_3 , згідно корисної моделі, переробці підлягають також йодвмісні меланжі та аміл, при ректифікації одержують 90-99,5% HNO_3 , яку використовують для нітрування багатоатомних спиртів $\text{R}(\text{OH})_x$ при температурі від мінус 10 до 20°C протягом 15-100 хвилин в масовому співвідношенні $m(\text{HNO}_3)/m(\text{R}(\text{OH})_x)=3,8-8,0$, продукти нітрування - ефіри азотної кислоти - фільтрують, віджимають та/або промивають водою й далі стабілізують відомими способами, а фільтрати, які містять відпрацьовану 84-90% азотну кислоту, змішують з концентрованою сірчаною кислотою так, щоб вміст H_2SO_4 в нітруючій суміші (НС) становив 45-85% та фактор нітруючої активності (ФНА)=65-95, НС використовують для нітрації спиртів $\text{R}^1(\text{OH})_y$ при температурі від мінус 10 до 20°C протягом 15-100 хвилин та коефіцієнту надлишку $k\text{HNO}_3=1,05-8,0$, отримані нітратоефіри промивають водою, розчином соди, стабілізують відомими способами.

Оксиди азоту, отримані при ректифікації, та/або аміл, що підлягає утилізації, використовують для синтезу 80-

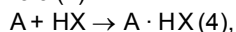
99,5% HNO_3 , яку застосовують для нітрації багатоатомних спиртів $\text{R}(\text{OH})_x$ або для виготовлення додаткової кількості нітруючої суміші.

Частину отриманої в процесі ректифікації меланжу 95-99,5% HNO_3 за необхідності використовують для виготовлення нітруючої суміші.

До того ж в якості багатоатомних спиртів $\text{R}(\text{OH})_x$ ($x=1-6$) використовують один із спиртів, узятих із ряду "пентаеритрит - дипентаеритрит-2,2-біс(гідроксиметил)пропанол-1-2,2-біс(гідроксиметил)бутанол-1", а в якості спиртів $\text{R}^1(\text{OH})_y$ ($y=1-5$) використовують один із спиртів, узятих із ряду "метанол - етиленгліколь - диетиленгліколь - целюлоза - крохмаль - трис(метилпол)нітрометан - пропіленгліколь - триметиленгліколь-2-нітроетанол".

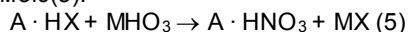
Крім того, кубовий залишок після ректифікації меланжу використовують для отримання нітратів органічних основ загальної формули $\text{A} \cdot \text{HNO}_3$, та/або селітр HNO_3 , причому органічні основи входять до ряду: карбамід - метиламін - диметиламін - моноетаноламін - триметиламін - етилендіамін - діетилентриамін - триетилендіамін - поліетиленполіамін - піперазин - N^1, N^2 -діалкілпіперазин ($\text{Alk}=\text{CH}_3-\text{C}_4\text{H}_9$) - етиламін - пропілендіамін; а $\text{M} = \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; можливі малорозчинні фосфати M_3PO_4 та йодати MIO_3 відфільтровують, а отримані водні розчини нітратів $\text{A} \cdot \text{HNO}_3$ впарюють до залишкового вмісту води 0,3-30,0%.

Водні розчини селітр використовують для отримання нітратів органічних основ A реакцією подвійного обміну. При цьому основи A обробляють кислотами HX у водному, спиртово-водному або спиртовому розчинах за схемою (4):



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

отримані солі складу $\text{A} \cdot \text{HX}$ обробляють водними, спиртово-водними або спиртовими розчинами селітр за схемою(5):



з виділенням солей $\text{A} \cdot \text{HNO}_3$ в твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

З метою зменшення витрат HNO_3 відпрацьовану HC після отримання нітратів крохмалю та/або целюлози для повторного використання корегують 90-99,5% HNO_3 , отриманою під час ректифікації меланжів.

А воду, отриману при концентруванні селітр або нітратів $\text{A} \cdot \text{HNO}_3$, використовують для обробки залишків меланжів та/або амілу, а також для промивання нітратоефірів, отриманих при нітрації спиртів $\text{R}(\text{OH})_x$ або $\text{R}^1(\text{OH})_y$.

Суттєвою відмінністю корисної моделі в порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки йодвмісних меланжів та амілу;
- можливість проведення комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів РРП, що дозволяє отримати нітрати спиртів - промислові індивідуальні ВР та компоненти вторинних засобів ініціювання;
- можливість використання відпрацьованої азотної кислоти після першої стадії утилізації для проведення нітрування на другій стадії, що зменшує питомі витрати HNO_3 при отриманні нітратоефірів;
- можливість використання частини ректифікованих меланжів або відпрацьованої HNO_3 для отримання нітратів деяких органічних основ, які також можуть бути використані, як компоненти промислових ВР, в тому числі ВВР;
- можливість отримання нітратів органічних основ реакцією обміну;
- можливість видалення із меланжів сполук йоду.

Наводимо конкретні приклади виконання даної корисної моделі.

Приклад 1.

Утилізація некондиційного меланжу з отриманням тринітрату 2,2-біс(оксиметил)пропанолу та піроксиліну - №1.

Утилізації підлягає 200,0 г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO_3 - 68,4; N_2O_4 - 26,5; H_3PO_4 - 0,6; HF - 0,5; H_2O - решта. Ректифікацією цього меланжу виділяють 166,0 г конденсату складу, мас. %: HNO_3 - 66,9; N_2O_4 - 31,9; HF - 0,6; H_2O - 0,6, а також 34,0 г кубового залишку, який містить, мас. %: HNO_3 - 75,9; H_3PO_4 - 3,5; H_2O - 20,6. Конденсат знову піддають ректифікації з отриманням в кубовому залишку 74,0 мл 99,1 % HNO_3 .

Отриману димлячу азотну кислоту вливають в реактор з мішалкою та термометром, вміщений в ємність з холодоагентом. За інтенсивного перемішування та зовнішнього охолодження додають протягом 30-40 хв ($m(\text{HNO}_3)/m[\text{R}(\text{OH})_x]$ - 4,67) 24 г 2,2-біс(оксиметил)пропанолу-1 так, щоб температура в реакційній масі не перевищувала 15°C . Після цього реакційну суміш, витримують ще 30 хв при $t=0-10^\circ\text{C}$. Осад тринітрату 2,2-біс(оксиметил)пропанолу-1, що утворився, відфільтровують, віджимають, фільтрат - 52,0 мл 85% HNO_3 - відокремлюють. Осад нітратоефіру ретельно промивають водою, розчином Na_2CO_3 , стабілізують відомими способами. Вихід 45,0 г (88%).

N_2O_4 , який отримали раніше, дією кисню та 40,0 мл води перетворюють в 72,5 мл 71% HNO_3 . Цей розчин об'єднують з кубовим залишком, а також з відпрацьованою HNO_3 після нітрування. Отримують 147,0 мл 76,7% HNO_3 , яку при охолодженні, та перемішуванні з'єднують з 203 мл 96% H_2SO_4 (вміст H_2SO_4 в HC 61,2%, fH_2A = 76,4). До одержаної нітруючої суміші додають протягом 30-35 хв 1,8 г целюлози при температурі 20°C (в реакційній масі), $K_{\text{надлишку}} \text{HNO}_3 = 7,7$, витримують ще 10 хв. Віджимають відпрацьовану кислотну суміш.

Отриманий піроксилін промивають водою, стабілізують відомими способами. Вихід 30 г (91%).

Приклад 2.

Утилізація некондиційного меланжу з отриманням пентаеритриттетранітрату, еталенглікольдинітрату та азотнокислого метиламонію.

Утилізації підлягає 300,0 г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO_3 - 70,0; N_2O_4 - 25,0; H_3PO_4 - 0,5; HF - 0,5; H_2O - решта. Ректифікацією цього меланжу виділяють 254,0 г дистиляту складу, мас. %: HNO_3 - 69,2; N_2O_4 - 29,5; HF - 0,6; H_2O - решта, а також 46,0 г кубового залишку, який містить, мас. %: HNO_3 - 74,5; H_3PO_4 - 3,3; H_2O - 22,2. Дистилят знову піддають ректифікації з виділенням HF і N_2O_4 та отриманням в кубовому залишку 177,6 г (117,6 мл) 99% HNO_3 .

В реактор з механічною мішалкою та термометром, що вміщений в баню з водою та льодом, вливають 80 мл 99% HNO_3 , охолоджують до $t=5-10^\circ\text{C}$. За інтенсивного перемішування, додають протягом 35 хв 20,0 г пентаеритриту ($m(\text{HNO}_3)/m(\text{ПЕ}) = 6,0$), так, щоб температура в реакційній масі не перевищувала 15°C . Після цього реакційну суміш витримують ще 25 хв при $t \leq 10^\circ\text{C}$. Осад TEHu , що утворився, відфільтровують, віджимають, отримуючи 50,0 мл $\approx 88\%$ HNO_3 , які відділяють. Продукт далі промивають водою, розчином Na_2CO_3 , стабілізують відомими способами. Вихід 41 г (88,2%).

N_2O_4 , який отримали раніше, дією 33,0 мл води та надлишку кисню під тиском 1 МПа перетворюють в 82,0 мл 8,5% HNO_3 . Цю кислоту, а також фільтрат відпрацьованої HNO_3 об'єднують з 37,6 мл 99% HNO_3 , які залишились після повторної ректифікації. Отримують 167,0 мл 89,0% HNO_3 , яку заливають в реактор (див вище). При інтенсивному перемішуванні та зовнішньому охолодженні доливають 250 мл 98% H_2SO_4 (вміст H_2SO_4 в HC 63,7%), $\text{ФНА} = 81,9$). Потім з краплинної лійки додають протягом 40 хв 75 мл 90% етиленгліколю так, щоб $t \leq 17^\circ\text{C}$ (в реакційній масі), $K_{\text{надлишк}} \text{HNO}_3 = 1,43$. Реакційну масу витримують ще 15-20 хв, потім відокремлюють верхній шар етиленглікольдинітрату, промивають водою, розчином Na_2CO_3 , знову водою. Вихід 110,5 мл (88%).

Кубовий залишок, отриманий після першої ректифікації (див. вище), нейтралізують надлишком (≥ 31 г) 95% кальциту, попередньо розвівши його 40 мл води. Після закінчення реакції, розчин відфільтровують від нерозчинних домішок, які містять $\approx 2,4$ г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, осад промивають водою.

Отримують розчин $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ взаємодією водного розчину, що містить 16,8 г CH_3NH_2 , зі стехіометричною кількістю водного розчину H_2SO_4 , який містить 26,6 г H_2SO_4 . Обидва розчини зливають, перемішують, фільтрують осад $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, віджимають, ретельно промивають водою. Об'єднаний водний фільтрат впарюють під вакуумом на роторному вакуумному впарювачеві до отримання 74 г 60% розчину $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ (вихід 87%).

Приклад 3.

Утилізація некондиційного меланжу з отриманням пентаеритриттетранітрату, нітроізобутилгліцеринтринітрату, метилнітрату та кальцієвої селітри.

Утилізації підлягає 147,4 г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO_3 - 70,0; N_2O_4 - 26,0; H_3PO_4 - 0,5; HF - 0,5; H_2O - решта. Ректифікацією цього меланжу виділяють 124,6 г конденсату складу, мас. %: HNO_3 - 67,8; N_2O_4 - 30,9; HF - 0,6, H_2O - решта, а також 23,3 г кубового залишку, який містить, мас. %: HNO_3 - 81,5; H_3PO_4 - 3,2; H_2O - решта. Повторною ректифікацією дистиляту отримують N_2O_4 , HF та кубовий залишок - 56,3 мл 99,0% HNO_3 .

Отриману димлячу азотну кислоту (56,3 мл 99,0% HNO_3) вливають в реактор з мішалкою та термометром, вміщений в ємність з холодоагентом. За інтенсивного перемішування та зовнішнього охолодження додають протягом 35-40 хв ($m(\text{HNO}_3)/m(\text{ПЕ}) = 7,08$) 12 г пентаеритриту, так, щоб температура в реакційній масі становила $8-15^\circ\text{C}$. Реакційну масу витримують ще 20-30 хв при охолодженні, потім відфільтровують осад, що утворився, віджимають його. Отримують 40,0 мл відпрацьованої 90% HNO_3 , яку відокремлюють. Потім осад пентаеритриттетранітрату промивають водою, стабілізують варінням із розведеним розчином Na_2CO_3 , знову відфільтровують, ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 24 г (86%).

Фільтрат - відпрацьовану HNO_3 - заливають у реактор (див. вище), потім туди при зовнішньому охолодженні та перемішуванні додають 56 мл 95% H_2SO_4 (вміст H_2SO_4 в HC 60,2 %, $\text{ФНА} = 78,7$). Нітруючи суміш охолоджують до $t = 0-5^\circ\text{C}$ (в реакційній масі), при інтенсивному перемішуванні додають протягом 40 хв 34 г трис(метилол)нітрометану ($K_{\text{надлишк}} \text{HNO}_3 = 1,25$). Реакційну масу витримують при перемішуванні чи без нього ще 15-20 хв, після чого верхній шар тринітрату трис(метилол)нітрометану декантують та заливають $\approx 5\%$ розчином NaHCO_3 , промивають до повного вилучення розчинених кислот (проба на pH), потім водою. Вихід 46 г (71,4%).

N_2O_4 , який отримали раніше, дією 17 мл води та кисню під тиском 5 МПа перетворюють в 42 мл 85% HNO_3 , котру додають при перемішуванні до 55 мл 98% H_2SO_4 (вміст H_2SO_4 в HC 60,9%, $\text{ФНА} = 79,1$). Цю нітруючи суміш заливають у реактор (див. вище), цю вміщений у баню з охолоджуючою сумішшю, та при перемішуванні додають із краплинної лійки 29 мл 99% CH_3OH ($K_{\text{надлишк}} \text{HNO}_3 = 1,15$) протягом 40 хв так, щоб температура в реакційній масі не перевищувала 10°C . Потім реакційну масу витримують при перемішуванні та охолодженні ще 20 хв. Верхній шар кислого метилнітрату відокремлюють, промивають розчином Na_2CO_3 , водою. Вихід 34 мл (69,0%).

Кубовий залишок (після ректифікації меланжу) обробляють ≥ 33 г 95% кальциту. Реакційну масу перемішують - до припинення газоутворення, фільтрують (отримуючи твердий залишок, який містить 1,2 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), фільтрат впарюють, отримуючи 53 г 93% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Приклад 4.

Утилізація некондиційного меланжу з отриманням пентаеритриттетранітрату, метилнітрату та нітрату карбаміду.

Утилізації підлягає 210,0 г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO_3 - 70,0; N_2O_4 - 24,5; H_3PO_4 - 0,3; HF - 0,3; HIO_3 - 0,3; H_2O - решта. Ректифікацією цього меланжу отримують 172,9 г дистиляту складу, мас. %: HNO_3 - 69,4; N_2O_4 - 29,75; HF - 0,36; H_2O - 0,49, а також 37,1 г кубового залишку, який містить, мас. %: HNO_3 - 72,83; H_3PO_4 - 1,7; HIO_3 - 1,7; H_2O - решта. Повторною ректифікацією дистиляту отримують N_2O_4 , HF та кубовий залишок - 80,0 мл 99,3% HNO_3 .

В реактор з механічною мішалкою та термометром, що вміщений в баню з водою та льодом, вливають 99,3% HNO_3 , охолоджують до $t=5-10^\circ\text{C}$. За інтенсивного перемішування додають протягом 35-40 хв 20,0 г пентаеритриту ($m(\text{HNO}_3)/m(\text{ПЕ}) = 6,00$), так, щоб температура в реакційній масі становила $10-17^\circ\text{C}$. Після цього реакційну суміш витримують при зовнішньому охолодженні ще 25 хв, осад, що утворився, фільтрують, ретельно віджимають на фільтрі. Отримують 49-0 мл фільтрату - $\approx 88\%$ HNO_3 , який відділяють. Потім продукт реакції промивають водою, далі кип'ятять із 3% розчином Na_2CO_3 для стабілізації, фільтрують, ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 41 г (88,0%).

Відпрацьовану кислоту вливають в реактор (див. вище), потім при зовнішньому охолодженні додають 67 мл 95% H_2SO_4 (вміст H_2SO_4 в HC 59,8%, $\text{ФНА} = 78,0$). До отриманої нітруючої суміші при зовнішньому охолодженні

($t=10-20^{\circ}\text{C}$ в реакційній масі) та при перемішуванні додають із краплинної лійки протягом 35-40 хв 37,0 мл 99% метанолу ($K_{\text{надлишку}} \text{HNO}_3 = 1,1$), витримують ще 20-25 хв. Потім верхній шар, що містить забруднений кислотами метилнітрат, декантують, промивають розведеним розчином Na_2CO_3 до $\text{pH} \geq 7$ у водному розчині, потім промивають водою методом декантації, за необхідності сушать. Вихід 43 мл (68%).

N_2O_4 , який отримали раніше, дією води та кисню перетворюють у розчин, що містить стехіометричну кількість HNO_3 . Цей розчин об'єднують із кубовим залишком після першої ректифікації та нейтралізують надлишком (≈ 90 г) 92% CaCO_3 . Процес ведуть до припинення виділення CO_2 , відфільтровують осад, який містить ≈ 1 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\approx 0,7$ г $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, промивають водою. Об'єднані фільтрати концентрують частковим впарюванням до $\text{C}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 40-50\%$. Потім готують розчин $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ розчиненням 92,8 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в 141 мл 34,2% HCl при охолодженні, після чого цей розчин додають до розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, реакційну масу охолоджують до $5-10^{\circ}\text{C}$ та витримують 1-2 години. Осад $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, що випав, фільтрують, віджимають, промивають невеликою кількістю льодяної води, сушать. Вихід 152 г (80%).

Приклад 5.

Утилізація некондиційного меланжу з отриманням дипентаеритритгексанітрату та метилнітрату.

Утилізації підлягає 137,6 г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO_3 - 69,5; N_2O_4 - 27,0; H_3PO_4 - 0,5; H_2O - 3,0. Ректифікацією цього меланжу отримують 114,2 г дистиляту складу, мас. %: HNO_3 - 66,9, N_2O_4 - 32,5; H_2O - 0,6, а також 23,4 г кубового залишку, який містить, мас. %: HNO_3 - 82,4; H_3PO_4 - 2,9. Дією кисню під тиском 5 МПа та певної кількості води на дистилат отримують 86,0 мл 98,0% HNO_3 .

В реактор з механічною мішалкою та термометром, що вміщений в баню з охолоджуючою сумішшю, вливають 98,0% HNO_3 , охолоджують до $t=5-10^{\circ}\text{C}$. За інтенсивного перемішування додають порціями протягом 35-40 хв 25,4 г дипентаеритриту ($m(\text{HNO}_3)/m(\text{R}(\text{OH})_x = 5,00$) так, щоб температура в реакційній масі становила $10-20^{\circ}\text{C}$. Реакційну масу витримують при охолодженні до $t=0-5^{\circ}\text{C}$ ще 30 хв, потім температуру в охолоджуючій суміші знижують до $-10 - -7^{\circ}\text{C}$ та з краплинної лійки додають 80-85 мл 96% H_2SO_4 так щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 10°C . Реакційну масу витримують при зовнішньому охолодженні ще 20-30 хв.

Осад продукту, що випав, відфільтровують, віджимають. Кислий фільтрат відділяють. Осад ретельно промивають водою, розчином Na_2CO_3 , потім стабілізують отриманий дипентаеритритгексанітрат відомими способами. Вихід 46,6 г (89%).

Відпрацьовану нітруючу суміш вливають в реактор (див вище), охолоджують до $t=5-10^{\circ}\text{C}$ та при інтенсивному перемішуванні з краплинної лійки додають кубовий залишок (16,0 мл) від ректифікації меланжу, 25 мл 96% H_2SO_4 (вміст H_2SO_4 в НС 59,0%, ФНА = 77,3) та протягом 40 хв 49,0 мл 99% метанолу ($K_{\text{надлишку}} \text{HNO}_3 = 1,2$; $t \leq 15^{\circ}\text{C}$). Реакційну масу витримують при зовнішньому охолодженні та перемішуванні ще ≈ 15 хв. Потім верхній шар метилнітрату відокремлюють, промивають 5% розчином Na_2CO_3 , водою. Вихід 54 мл (70%).

Наведені приклади 1-5 наочно демонструють можливість комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів РРП, включаючи йодвмісні меланжі та аміл, з отриманням високоенергетичних нітратоефірів, що відомі як складові компоненти деяких промислових сумішевих ВР (детонітів, запобіжних ВР) або вторинних засобів ініціювання. Вищезгадані нітратоефіри, рівно як і деякі нітрати органічних амінів, що виготовляються у промислових масштабах, можуть бути застосовані також у складі водовмісних ВР та баліститних порохів.