

## ХИМИЯ

УДК 662.413

## СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ АЗИД-ИОНА

© 2014 Е.Л. Викулина, Е.Е. Ромашин, Д.И. Федоров, И.К. Кукушкин,  
А.М. Пыжов,<sup>1</sup> П.П. Пурыгин<sup>2</sup>

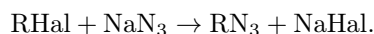
В данной статье изложены результаты исследований, посвященных разработке способов обезвреживания и регенерации азид-иона, содержащегося в жидких отходах. Как правило, все существующие способы обезвреживания азид-иона в жидких отходах основаны на его разрушении, что не только экономически нецелесообразно, поскольку он безвозвратно теряется, но и опасно, так как при этом образуется чрезвычайно взрывчатая и токсичная азотистоводородная кислота, что значительно повышает опасность самого процесса обезвреживания жидких отходов.

Исследования, проведенные авторами, позволили впервые предложить эффективный способ обезвреживания азид-иона при получении органических азидов, состоящий в удалении азид-иона из реакционной массы в виде азид четырехзамещенного аммония, который является высокоактивным азидирующим агентом и может эффективно использоваться в процессах получения органических азидов. В этом случае при получении органических азидов перед его окончанием в реакционную массу вводят хлорид четырехзамещенного аммония.

**Ключевые слова:** азид бария, азид-ион, регенерация, формаль дихлоргидрида глицерина, органические азиды, обезвреживание, введение хлорида четырехзамещенного аммония, осадок азид четвертичного аммония, удаление осадка, повторное использование.

Исследования, изложенные в данной статье, относятся к области органической химии, а полученные результаты могут найти применение в процессах синтеза органических азидов.

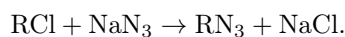
Органические азиды получают действием азид натрия на алифатические и ароматические галогенсодержащие соединения [1]



<sup>1</sup>Викулина Елена Леонидовна (lenakarustas@mail.ru), Ромашин Евгений Евгеньевич (wpbitc@gmail.com), Федоров Дмитрий Игоревич (batanfedor@mail.ru), Кукушкин Иван Куприянович (prof\_kik@mail.ru), Пыжов Александр Михайлович (argel33@mail.ru), кафедра химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

<sup>2</sup>Пурыгин Петр Петрович (Purygin2002@mail.ru), кафедра органической, биоорганической и медицинской химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Одним из наиболее простых способов получения органических азидов является взаимодействие органических хлоридов с азидом натрия в органическом растворителе по реакции



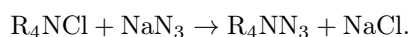
При проведении процесса, с целью повышения его эффективности, азид натрия берется с определенным избытком (10–100 % от теоретически необходимого). По окончании реакции в осадке образуется смесь солей, состоящая из кристаллического хлорида натрия и раствора избыточного азидата натрия, которая не может быть сброшена в канализацию в составе сточных вод без предварительного разложения азидата натрия ввиду его высокой токсичности.

Существуют различные способы обезвреживания азид-иона. Как правило, все способы основаны на разложении азид-иона [2–8]. Так, например, в патенте РФ № 2194320 от 28.11.2000 г. [2] азид-ион разрушают с помощью перманганатов и/или бихроматов, и/или ферратов щелочных металлов в кислой среде, а в патенте РФ № 2123211 от 20.12.1996 г. [4] разрушение азид-иона проводят с помощью электрохимической обработки жидких отходов. Азид натрия в смеси солей можно разлагать серной кислотой в присутствии нитрита натрия [9] или же растворы этих солей закачивать в выработанные солевые шахты глубиной около 450 м и после разложения азидата откачивать на поверхность [10]. Уничтожение азидата натрия является экономически невыгодным, так как стоимость его очень высокая. Кроме того, в процессе разрушения азид-иона существует опасность выделения чрезвычайно взрывчатой и токсичной азотистоводородной кислоты, что повышает опасность самого процесса обезвреживания жидких отходов.

Статья посвящена разработке способа регенерации азид-иона, вводимого в реакцию азидирования в избытке.

Авторами впервые предложен способ обезвреживания жидких отходов процесса получения органических азидов, содержащих азиды щелочных металлов, путем удаления азид-иона. Данный способ основан на введении перед окончанием процесса азидирования органического хлорида азидом щелочного металла в органическом растворителе хлорида четырехзамещенного аммония, в результате чего выпадает осадок азидата четвертичного аммония, который удаляется из реакционной массы. Азид четвертичного аммония является высокореакционным азидирующим агентом и, в связи с этим, используется в дальнейшем в процессах азидирования.

По окончании процесса в реакционной массе будут находиться органический азид, хлорид натрия и азид четырехзамещенного аммония, образовавшийся при взаимодействии избыточного азидата натрия с хлоридом четырехзамещенного аммония по реакции



Хлористый натрий, не растворимый в органическом растворителе, отфильтровывают. Фильтрат содержит азид четырехзамещенного аммония и органический азид. Из фильтрата отгоняют 2/3...3/4 органического растворителя и добавляют толуол или бензол в соотношении к оставшемуся органическому растворителю 3:1...5:1. При этом из раствора выпадает осадок азидата четырехзамещенного аммония, который отфильтровывают и возвращают в процесс азидирования, а раствор органического азидата направляют на выделение целевого продукта известными приемами. Степень регенерации азид-иона составляет 94–95 %.

Для лучшего понимания предложенного способа приводится методика регенерации азид-иона в процессе азидирования формала дихлоргидрина глицерина. В реакцию азидирования 0,1 моля (27 г) формала дихлоргидрина глицерина в

108 мл диметилформамида 0,44 молями (28,6 г, избыток 0,04 моля) азид натрия для регенерации избытка азид-иона добавляют 0,04 моля (6,06 г) хлорида метилтриэтиламмония. Реакционную массу для завершения процесса выдерживают при 100 °С в течение 3 час, охлаждают до 22–25 °С. После чего отфильтровывают хлорид щелочного металла, из фильтрата отгоняют 2/3...3/4 органического растворителя, добавляют 108 мл толуола (бензол) в соотношении 3:1...5:1 к оставшемуся растворителю и отфильтровывают выпавший осадок азид метилтриэтиламмония. Выход азид метилтриэтиламмония 5,7 г (0,036 моля), степень регенерации 94–95 %. Выделенный азид используют на следующей операции азидирования.

Важно отметить, что удаляемый из отходов азид-ион в виде азид четырехзамещенного аммония ускоряет процесс азидирования при получении органических азидов, поскольку азиды четырехзамещенного аммония более реакционноспособны, чем, например, азиды натрия или калия [11].

## Выводы

Способ регенерации азид-иона может быть использован в процессе получения органических азидов взаимодействием органических хлоридов с азидом щелочного металла в среде органического растворителя. При этом устраняются потери азидирующего агента с введением в реакционную массу хлорида четырехзамещенного аммония в количестве, эквивалентном избытку азид щелочного металла.

## Литература

- [1] Азиды органические. Химическая энциклопедия: М.: Советская энциклопедия, 1998. Т. 1. С. 74.
- [2] Способ утилизации жидких отходов, содержащих азиды металлов и азотистоводородную кислоту: пат. 2194320 Рос. Федерация. Заявка № 2000129795/06; заявл. 28.11.2000, опубл. 10.12.2002.
- [3] А.с. 981209 СССР. Способ разложения азид щелочного металла: Заявка № 2995687; заявл. 20.10.1980, опубл. 15.12.1982.
- [4] Способ утилизации жидких отходов, содержащих азотистоводородную кислоту: пат. 2123211. Рос. Федерация. Заявка № 96124048/25; заявл. 17.09.1997; опубл. 27.07.1999.
- [5] Способ утилизации жидких отходов, содержащих азиды металлов и азотистоводородную кислоту: заявка № 2000129795. Рос. Федерация; заявл. 28.11.2000; опубл. 10.11.2002.
- [6] Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков [и др.]. Л.: Химия, 1977. С. 220–211.
- [7] Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 59–63.
- [8] Исследование процессов окисления азотистоводородной кислоты применительно к технологии переработки ОЯТ: отчет ФИАН / Б.Я. Зильберман [и др.]. Инв. № 11647т. СПб., 1995.
- [9] Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение. 1975. 456 с.
- [10] Dehn Frederick C. Пат. США, кл.299-4, Е 21. В 43/28. № 3768865.
- [11] Кукушкин И.К., Косолапов В.Т., Злобин В.А. Влияние катиона соли азотистоводородной кислоты и типа растворителя на скорость реакции азидирования // Известия вузов: Химия и химическая технология. Т. XVIII. 1975. № 7. С. 1043-1047.

## References

- [1] Azides organic. Chemical Encyclopedia: M., Izd-vo "Sovetskaia entsiklopediia", 1998, Vol. 1, pp. 74. (in Russian).
- [2] *Sposob utilizatsii zhidkikh otkhodov, soderzhashchikh azidy metallov i azotistovodorodnuuiu kislotu* [Method of disposal of liquid wastes containing metal azides and hydrazoic acid]: Patent 2194320 Russian Federation. Application 2000129795/06; applied 28.11.2000, published 10.12.2002. (in Russian).
- [3] *Sposob razlozheniia azida shchelochnogo metalla* [Method of decomposition of alkali metal azide]: AS 981209 USSR. Application 2995687; applied 20.10.1980. Published 15.12.1982 (in Russian).
- [4] *Sposob utilizatsii zhidkikh otkhodov, soderzhashchikh azotistovodorodnuuiu kislotu* [Method of liquid waste disposal, containing hydrazoic acid]: Patent 2123211 Russian Federation. Application 96124048/25; applied 17.09.1997; published 27.07.1999. (in Russian).
- [5] *Sposob utilizatsii zhidkikh otkhodov, soderzhashchikh azidy metallov i azotistovodorodnuuiu kislotu* [Method of disposal of liquid wastes containing metal azides and hydrazoic acid]: application 2000129795 Russian Federation; applied 28.11.2000; published 10.11.2002 (in Russian).
- [6] Waste water treatment in the chemical industry. V.A. Proskuryakov[et al]. L., Khimiia, 1977, pp. 220–211 (in Russian).
- [7] Sobolev I.A., Khomchik L.M. Decontamination of radioactive wastes on a centralized locations. M., Energoatomizdat, 1983, pp. 59-63 (in Russian).
- [8] Study of the processes of oxidation of hydrazoic acid with respect to the treatment process of SNF: report LPI RAS. B.Ya. Zilberman [et al.]. Inventory number 11647t., St. Petersburg. 1995. (in Russian).
- [9] Bagal L.I. Chemistry and technology of initiating explosives. I., Mashinostroenie, 1975, 456 p. (in Russian).
- [10] Dehn Frederick C. Patent U.S. kl.299-4, E 21 B 43/28, no. 3768865.
- [11] Kukushkin I.K., Kosolapov V.T., Zlobin V.A. Effect of cation salt of hydrazoic acid and the type of solvent on the reaction rate of azidation. *Izvestiia vuzov: Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia* [News of Higher Educational Institutions: Chemistry and Chemical Engineering]. Vol. XVIII, 1975, no. 7, pp. 1043–1047. (in Russian).

Поступила в редакцию 22/1/2014;  
в окончательном варианте — 22/1/2014.

## METHOD OF REGENERATION OF AZIDE ION

© 2014 E.L. Vikulina, E.E. Romashin, D.I. Fedorov, I.K. Kukushkin,  
A.M. Pyzhov,<sup>3</sup> P.P. Purygin<sup>4</sup>

In this article the results of research devoted to the development of methods of disposal and regeneration of azide ion contained in the liquid wastes are stated. As a rule, all existing methods of disposal of azide ion in the liquid wastes based on its destruction, which is not only economically impractical because it is irretrievably lost, but also dangerous, as this forms an extremely explosive and toxic hydrazoic acid, which significantly increases the risk of the process of disposal of liquid wastes. Researches carried out by the authors allowed for the first time to suggest an effective method of disposal of azide ion at producing organic azides that consists in deletion of azide ion from reaction mass in the form of azide of quaternary ammonium which is highly active azidating agent and can be effectively used in the processes of getting organic azides. In this case at getting organic azides before its finishing quaternary ammonium chloride is added to the reaction mass.

**Key words:** barium azide, azide ion, regeneration, formal glycerol a-dichlorhydrin, organic azides, disposal, introduction of quaternary ammonium chloride, precipitation of quaternary ammonium azide, sludge disposal, recycling.

Paper received 22/I/2014.

Paper accepted 22/I/2014.

---

<sup>3</sup>Vikulina Elena Leonidovna ([1enakapycctas@mail.ru](mailto:1enakapycctas@mail.ru)), Romashin Evgenii Evgenievich ([wpbitc@gmail.com](mailto:wpbitc@gmail.com)), Fedorov Dmitry Igorevich ([batanfed@mail.ru](mailto:batanfed@mail.ru)), Kukushkin Ivan Kupriyanovich ([prof\\_kik@mail.ru](mailto:prof_kik@mail.ru)), Pyzhov Alexander Mikhailovich ([argel33@mail.ru](mailto:argel33@mail.ru)), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Compounds, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation

<sup>4</sup>Purygin Petr Petrovich ([Purygin2002@mail.ru](mailto:Purygin2002@mail.ru)), the Dept. of Organic, Bioorganic and Medical Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation