

УДК 629.764.07/.08:662.75.094.8

О. И. Шинкоренко, А. А. Старков

АГРЕГАТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПАРОВ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПОНЕНТОВ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА. НАКОПЛЕННЫЙ ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ АГРЕГАТОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Приведен опыт ГП «КБ «Южное» эксплуатации действующих образцов агрегатов термической нейтрализации паров и водных растворов компонентов ракетного топлива. Описаны процессы, происходящие в камере термической нейтрализации.

Рассмотрена модернизация конструкции агрегата нейтрализации. Определены перспективы совершенствования агрегатов нейтрализации.

Наведено досвід ДП "КБ "Південне" експлуатації діючих зразків агрегатів термічної нейтралізації парів і водних розчинів компонентів ракетного палива. Описано процеси, які відбуваються в камері термічної нейтралізації.

Розглянуто модернізацію конструкції агрегата нейтралізації. Визначено перспективи удосконалення агрегатів нейтралізації.

The paper presents Yuzhnoye SDO experience in operating the workable models of rocket propellant vapors and water solutions thermal neutralization units. The processes going on in the thermal neutralization chamber are described.

The neutralization unit design modernization is considered. The prospects for neutralization units improvement are defined.

Введение

Актуальность применения токсичных высококипящих компонентов топлива в ракетно-космической технике обусловлена высокой энергетикой их сгорания.

Однако высококипящие компоненты ракетного топлива (КРТ) являются токсичными веществами: несимметричный диметилгидразин (НДМГ) относится к веществам I класса опасности, азотный тетроксид (АТ) – II класса опасности.

Соблюдение экологических норм при использовании высококипящих токсичных КРТ – это одна из актуальных задач эксплуатации ракетно-космической техники. Требуются особые условия выполнения работ, позволяющие избежать загрязнения окружающей среды остатками компонентов в жидкой и газообразной фазах, а также их производными в виде водных растворов (промстоков) и паровоздушной смеси (дренажных газов).

Одним из способов решения обозначенной проблемы является использование агрегатов термического уничтожения жидких

и газообразных отходов КРТ (агрегатов нейтрализации) в составе наземного технологического оборудования ракетных комплексов.

Существующие образцы агрегатов нейтрализации (АН) отличаются модификациями, но все имеют однотипную компоновку и единый принцип действия.

Основной узел агрегата – камера нейтрализации, которая представляет собой циклонную топку, футерованную изнутри огнеупорным материалом. В состав камеры нейтрализации входят форсунки, регулирующая и запорная арматура, приборы для измерения и контроля параметров процесса нейтрализации.

Термическая нейтрализация (пиролиз) паров и промстоков КРТ осуществляется следующим образом:

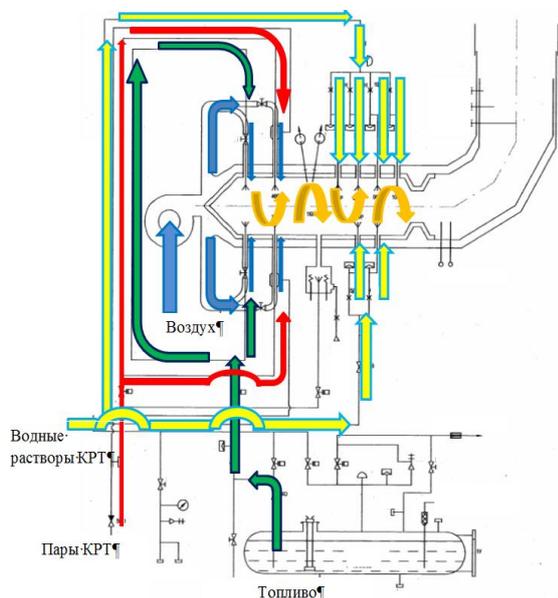
1. Через систему регулирующих вентилей и радиально расположенных форсунок в камеру подается топливо. Тангенциально, относительно топливных форсунок, размещены форсунки подачи воздуха.

2. Воспламенение смеси происходит за счет поддержания в камере требуемой температуры.

3. Воздух, смешиваясь с распыленным топливом, создает завихрение, и огневой факел перемещается по спирали, что позволяет увеличить время протекания реакции и создать высокую плотность факельной зоны.

4. Контроль температуры протекания реакции осуществляется по данным термопар, которые установлены на выходе из камеры нейтрализации.

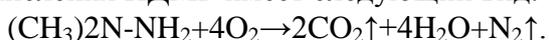
Предусмотренная конструкцией агрегата система регулирования позволяет изменять температуру в диапазоне 800 – 1100°С.



Принцип работы камеры термической нейтрализации

Агрегаты нейтрализации подразделяются на агрегаты нейтрализации НДМГ и агрегаты нейтрализации АТ.

В основе процесса нейтрализации методом пиролиза дренажных газов и промстоков, которые содержат НДМГ, лежит реакция окисления НДМГ кислородом при высокой температуре (850 – 1000°С). Реакция окисления НДМГ имеет следующий вид:



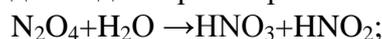
В основе процесса пиролиза дренажных газов и водных растворов АТ лежат процессы термического разложения АТ и вос-

становления окислов азота в топливовоздушной среде.

Азотный тетроксид N_2O_4 – димер, который может существовать при температуре ниже 140°С. При более высоких температурах происходит диссоциация:



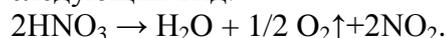
для водных растворов:



азотистая кислота распадается следующим образом:



Формула реакции азотной кислоты имеет следующий вид:



Однако, как показала эксплуатация агрегатов нейтрализации 11Г426, 11Г427, зачастую наряду с прямой (основной) реакцией пиролизного разложения в зоне нейтрализации при неблагоприятных условиях (недостаточное количество кислорода, низкая температура, плохое смесеобразование) могут протекать побочные реакции, в результате которых выделяются такие высокотоксичные вещества, как нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен, диметиламин, формальдегид, цианиды, оксиды азота, а также такие продукты горения топлива, как оксид углерода, предельные углеводороды, бензапирен, сажа (аморфный углерод), диоксид серы. Образование фенола происходит в парогазовой фазе при взаимодействии воды и ароматических углеводородов, присутствующих в топливе (в небольших количествах в виде примесей), полихлорированных бифенилов – при взаимодействии атомов хлора (остаточный хлор, содержащийся в хлорированной воде) с полиароматическими углеводородами в парогазовой фазе [1].

С целью исключения неблагоприятных условий, обеспечения оптимальных параметров на входе в АН и соблюдения экологических норм при нейтрализации паров и промстоков КРТ начиная с проекта КРК «Циклон-4» применяется практика использования агрегата нейтрализации совместно (в составе) с системой сбора и нейтрализации паров и промстоков (ССНПП). Исполь-

зование буферных емкостей ССНПП позволяет регулировать концентрацию паров (промстоков) КРТ и обеспечивать требуемое давление на входе в агрегат путем дросселирования потока на подающей магистрали, способствуя тем самым созданию условий, исключающих протекание побочных реакций.

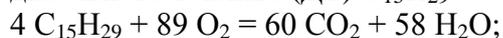
ГП «КБ «Южное» наряду с агрегатами нейтрализации 11Г426, 11Г427, имеет опыт эксплуатации и зарубежных образцов АН, выполняющих аналогичные функции. Так, для нейтрализации и утилизации паров и промстоков КРТ на ГП «КБ «Южное» применялись АН Andersen 2000 фирмы Andersen Monteyr & Co. (Нидерланды). Агрегаты Andersen 2000 показали высокую эффективность в части протекания физико-химических процессов по дожиганию паров и промстоков КРТ, но в то же время оказались достаточно сложны в эксплуатации, в первую очередь при подготовке к работе, настройке системы управления АН и обслуживании.

С целью определения путей совершенствования характеристик АН с использованием существующего опыта были проанализированы процессы, которые происходят при термической нейтрализации паров и промстоков КРТ (приведены ниже).

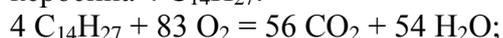
В основе расчетов реакции термического разложения КРТ использовался метод стехиометрических соотношений процесса горения, который происходит в камере нейтрализации АН [2, 3].

Исходя из стехиометрических уравнений горения:

дизельного топлива (ДТ) $C_{15}H_{29}$:



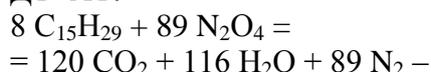
керосина $4 C_{14}H_{27}$:



НДМГ $C_2H_8N_2$:



ДТ+АТ:



были определены:

- молярные массы реагирующих компонентов и необходимое количество воздуха для протекания реакции с учетом коэффициента избытка воздуха $\alpha = 1,5$;

- количество образующихся выхлопных газов;
- количество атмосферного воздуха на разбавление (с учетом того, что выхлопные газы в конце реакции разбавляются атмосферным воздухом до температуры $200^\circ C$);
- образование вредных веществ в процессе реакции термической нейтрализации:
 - образование NO_x в пересчете на NO_2 , образующихся за счет термической реакции избыточного кислорода в зоне ядра факела горелочного устройства;
 - образование диоксида серы SO_2 ;
- приземная концентрация каждого из вредных веществ.

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество и концентрация оксидов азота и серы на выходе из камеры термической нейтрализации из расчета на 1 кг дожигаемого вещества

| Показатель | Режимы работы АН | | | | | | | |
|--|------------------|---------|--------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| | Холостой ход | | Нейтрализация НДМГ | | | Нейтрализация АТ | | |
| | ДТ | Керосин | Пары | Промстоки | Совместно | Пары | Промстоки | Совместно |
| Количество оксидов азота (на NO_2), г/кг | 0,19 | 0,19 | 0,42 | 2,57 | 1,442 | 0,63 | 0,69 | 1,36 |
| Концентрация оксидов азота (на NO_2), мг/м ³ | 0,8 | 0,797 | 8,18 | 13,12 | 17,76 | 18,75 | 12,57 | 12,36 |
| Количество оксидов серы SO_2 , г/кг | 0,7 | 2,0 | 2,23 | 24,1 | – | 0,14 | 0,08 | 0,39 |
| Концентрация SO_2 в выхлопных газах, мг/м ³ | 2,87 | 8,31 | 7,45 | 0,761 | – | 8,71 | 2,49 | 3,5 |

Анализ полученных результатов показал следующее:

1. Концентрация SO_2 в рабочей зоне при выполнении работ с АН не превышает предельно допустимой концентрации (ПДК).

2. Концентрация NO_x в пересчете на NO_2 практически при всех операциях АН превышает ПДК.

Согласно ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ПДК SO_2 – 10 мг/м³;

ПДК NO_2 – 5 мг/м³.

Уменьшение вредного воздействия высокой концентрации NO_x в выхлопных газах при работе АН осуществлялось следующими способами:

1. АН размещался на удалении от зоны работы персонала, что обеспечивало процесс естественного рассеивания NO_x до безопасной концентрации. Применялся, как правило, в войсковых частях.

2. Использование в составе АН дополнительной трубы $L = 6$ м, которая позволяла увеличить высоту выброса выхлопных газов, что, в свою очередь, увеличивало площадь рассеивания. Кроме того, дополнительная труба эжектировала атмосферный воздух на стыке с трубой АН $\sim 3\ 000\ \text{м}^3$. Это способствовало дополнительному разбавлению выхлопных газов, что приводило к снижению концентрации вредных выбросов и температуры выхлопных газов. Такой способ был предложен для проекта «Циклон-4».

3. Применение последовательно двух камер термической нейтрализации, а также системы блокировки работы АН при срабатывании датчиков превышения концентрации вредных веществ в выхлопных газах. Применяется в АН разработки Andersen Monteur & Co. (Нидерланды).

Однако приведенные способы (кроме п. 3) не уменьшают абсолютную величину количества и концентрации выбросов SO_2 и NO_x в процессе работы АН.

Для уменьшения количества SO_2 и NO_x рассмотрен вариант химической нейтрализации остаточных выбросов SO_2 и NO_x в выхлопных газах за камерой термической нейтрализации с использованием водного раствора карбамида $4(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{\text{p-p}}$.

Использование раствора карбамида применялось в АН Andersen 2000 для разбавления водных растворов НДМГ с высокой концентрацией. При этом карбамид подавался непосредственно в камеру сгорания вместе с жидкой фазой НДМГ и способ-

ствовал протеканию реакции термического разложения.

Однако в данном случае особенностью предложенной схемы является комбинирование термического и химического процессов, которые происходят последовательно и позволяют нейтрализовать как пары и промстоки КРТ (термическим методом), так и остаточные продукты термической реакции: SO_2 и NO_x (химическим методом).

АН с последовательно соединенными камерами термической и химической нейтрализации был предложен в одном из коммерческих проектов ГП «КБ «Южное». На АН новой компоновки выпущен комплект РКД.

Новый агрегат нейтрализации также предлагается использовать совместно с ССНПП для обеспечения подачи паров и промстоков КРТ с требуемой концентрацией и давлением.

АН новой компоновки существенно отличается от ранее используемых образцов рядом преимуществ:

1. Конструктивными – использование последовательно двух камер нейтрализации (термической и химической).

2. Технологическими:

- возможность нейтрализации одновременно паров и промстоков КРТ;

- применение последовательно двух методов нейтрализации КРТ (пиролиз и химическая нейтрализация).

3. Процессом управления – в агрегате применена система управления, позволяющая дистанционно контролировать ход нейтрализации КРТ по встроенным датчикам и корректировать его при необходимости.

На режимах, на которых в выхлопных газах концентрация SO_2 и NO_x превышает нормы ПДК, в реакцию включается раствор карбамида (30 % массовых) с целью химической нейтрализации вредных веществ, которые остаются после термической реакции.

Результаты расчета необходимого количества карбамида для нейтрализации

вредных веществ в выхлопных газах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения необходимого количества карбамида для нейтрализации остаточных оксидов серы и оксидов азота из расчета на 1 кг дожигаемого вещества

| Показатель | Режимы | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------|---------|--------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| | Холостой ход | | Нейтрализация НДМГ | | | Нейтрализация АТ | | |
| | ДТ | Керосин | Пары | Промстоки | Совместно | Пары | Промстоки | Совместно |
| Количество карбамида, г/кг | – | – | 1,23 | 0,35 | 1,25 | 0,27 | 0,34 | 1,19 |
| Количество раствора карбамида, г/кг | – | – | 3,4 | 1,16 | 4,18 | 0,89 | 1,14 | 3,96 |

Выводы

По результатам аналитической оценки предложенной конструкции АН можно сделать следующие выводы:

1. Основными достоинствами агрегата нейтрализации новой компоновки являются:

- Мобильность – исключается необходимость в доставке опасных веществ на нейтрализацию, возможность использования агрегата непосредственно в зоне хранения отходов и опасных веществ.
- Дистанционное управление – позволяет исключить пребывание персонала в зоне проведения работ.
- Экологическая безопасность – выбросы АН за камерой сгорания соответствуют нормам безопасности.
- Широкий спектр применения агрегата – настройки системы управления позволяют поддерживать температуру в камере сгорания в пределах 300-1200°C, что позволяет использовать агрегат при утилизации практически всей номенклатуры опасных и вредных веществ, используя самые экономные режимы работы.

2. Агрегат оснащен системой управления, в задачи которой входит дистанционный контроль и работа в автономном режиме. Благодаря гибкости настроек систе-

мы управления агрегатом, можно регулировать температуру в камере сжигания агрегата в диапазоне, подходящем для утилизации широкой номенклатуры жидких и газообразных веществ.

3. Диапазон регулирования температурного режима в камере термической нейтрализации, помимо непосредственного назначения, позволит охватить рынок услуг в различных областях народнохозяйственной и промышленной деятельности (фармацевтика, пищевая промышленность, сельское хозяйство, химическая промышленность, переработка нефти).

Перспективы дальнейшего совершенствования агрегатов нейтрализации – это создание универсального образца, способного поочередно нейтрализовать АТ и НДМГ с обеспечением требуемой безопасности работ. Данный проект позиционируется как отдельное направление разработок АН. Он будет применяться в проектах с малым количеством образующихся отходов для нейтрализации.

Список использованной литературы

1. Методика оценки соответствия характеристик агрегатов нейтрализации требованиям природоохранного законодательства Украины. – Харьков: ЗАО «ХНЦВЭ», 2007. – 48 с.
2. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение, физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: Физматлит, 2003. – 352 с.
3. Глушко В. П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. – М., 1971. – 265 с.

Статья поступила 16.01.2018