

О. И. Шинкоренко, М. В. Костенко

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПООЧЕРЕДНОЙ ПОДАЧИ ОТХОДОВ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОДНИМ АГРЕГАТОМ

Рассмотрена возможность применения агрегатов термической нейтрализации компонентов ракетного топлива для обезвреживания опасных промышленных отходов. Рассмотрены преимущества агрегатов термической нейтрализации, описан принцип их работы, на примере высококипящих токсичных компонентов ракетного топлива приводятся химические реакции, которые происходят в камере сжигания. Камера сжигания является составной частью агрегата, именно в камере сжигания, в среде создаваемых высоких температур, происходит процесс уничтожения опасных веществ. Из-за высокой стоимости агрегатов нейтрализации, фактора, препятствующего широкомасштабному внедрению агрегатов для снижения техногенной нагрузки на экологию Украины, предлагается вариант сокращения затрат при использовании агрегатов термической нейтрализации путем объединения функций агрегатов нейтрализации окислителя и горючего в едином универсальном агрегате. В статье обоснована актуальность и необходимость работ по созданию универсального агрегата термической нейтрализации с точки зрения экономических и экологических аспектов. Укрупненно описаны технология и методика исследовательских испытаний опытных образцов узлов подачи паров и промстоков высококипящих компонентов ракетного топлива в агрегат нейтрализации. Эти узлы рассматриваются как наиболее критичные составные части универсального агрегата нейтрализации с точки зрения смены нейтрализуемого вещества. Попытки проводились на водных растворах компонентов ракетного топлива, с помощью которых имитировался контакт внутренних полостей узлов подачи с агрессивными токсичными средами. Создавались условия, при которых могла возникнуть вероятность взаимодействия остатков компонента ракетного топлива в застойных зонах в момент смены подаваемого компонента. В рамках исследовательских испытаний опытных образцов были рассмотрены и проанализированы полученные результаты, подтверждающие возможность применения единых узлов подачи.

**Ключевые слова:** агрегат нейтрализации, узлы подачи, поочередная подача, взаимодействие компонентов ракетного топлива, универсальный агрегат термической нейтрализации.

Розглянуто можливість застосування агрегатів термічної нейтралізації компонентів ракетного палива для знешкодження небезпечних промислових відходів. Розглянуто переваги агрегатів термічної нейтралізації, описано принцип їх роботи, на прикладі висококипящих токсичних компонентів ракетного палива наведено хімічні реакції, що відбуваються у камері згорання. Камера згорання є складовою частиною агрегату, саме у камері згорання, у середовищі створюваних високих температур, відбувається процес знищення небезпечних речовин. Через високу вартість агрегатів нейтралізації, фактор, який перешкоджає широкомасштабному впровадженню агрегатів для зниження техногенного навантаження на екологію України, запропоновано варіант скорочення витрат під час використання агрегатів термічної нейтралізації шляхом об'єднання функцій агрегатів нейтралізації окиснювача та пального в єдиному універсальному агрегаті. Стаття обґрунтовує актуальність і необхідність робіт щодо створення універсального агрегату термічної нейтралізації з погляду економічних і екологічних аспектів. Укрупнено описано технологію і методику дослідних випробувань дослідних зразків вузлів подавання парів і промстоків висококипящих компонентів ракетного палива в агрегат нейтралізації. Ці вузли розглянуто як найкритичніші складові частини універсального агрегату нейтралізації з погляду зміни нейтралізованої речовини. Дослід було проведено на водних розчинах компонентів ракетного палива, які у цьому випадку імітували контакт внутрішніх порожнин вузлів подавання з агресивними токсичними середовищами. Було створено умови, за яких існувала ймовірність взаємодії залишків компонента ракетного палива у застійних зонах на момент зміни подаваного компонента. У рамках дослідних випробувань дослідних зразків було розглянуто і проаналізовано одержані результати, які підтверджують можливість застосування єдиних вузлів подавання.

**Ключові слова:** агрегат нейтралізації, вузли подавання, поочередна подача, взаємодія компонентів ракетного палива, універсальний агрегат термічної нейтралізації.

The possibility is considered of using rocket propellant thermal neutralization units for decontamination of dangerous industrial wastes. The advantages of thermal neutralization units are considered, their operating principle is described, by the example of high-temperature toxic rocket propellants, the chemical reactions that take place in combustion chamber are formulated. The combustion chamber is a component of the neu-

tralization unit, it is in the combustion chamber, in the environment of created high temperatures, that the process of elimination of dangerous substances takes place. Taking into consideration the high cost of neutralization units, which will be a factor hindering the wide-scale introduction of neutralization units to decrease technogenic load on environment of Ukraine, the option is proposed of reducing the costs during the use of thermal neutralization units by way of combining the function of oxidizer neutralization unit and fuel neutralization unit in a single universal neutralization unit. The article substantiates the topicality and necessity of works to create the universal thermal neutralization unit from the viewpoint of economic and ecological aspects. The article presents a generalized description of technology and methodology of research tests of pilot samples of assemblies for high-temperature rocket propellants vapor and industrial wastewater supply into the neutralization unit. The assemblies for high-temperature rocket propellants vapor and industrial wastewater supply are considered as most critical components of the universal neutralization unit from the viewpoint of neutralized substance changing. The experiments were conducted on water solutions of rocket propellants that in this case simulated the contact of internal cavities of supply assemblies with aggressive toxic media. The conditions were created at which the probability existed of interaction of rocket propellants residues in stagnation zones at the moment of changing the supplied propellant component. In the frameworks of research tests of pilot samples, the obtained results were considered and analyzed. The findings are presented that confirm practical feasibility of using integrated supply assemblies.

**Key words:** neutralization unit, supply assemblies, alternate supply, rocket propellants interaction, universal thermal neutralization unit.

## 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. Требуется 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.

Принцип действия агрегатов нейтрализации (АН) основан на процессе доокисления НДМГ в воздушной среде или на процессе восстановления АТ в топливовоздушной среде под воздействием высоких температур в

камере термической нейтрализации. Такой процесс позволяет полностью уничтожать токсичные и опасные вещества.

Существующие АН разделяются на агрегаты нейтрализации окислителя (АН О) и агрегаты нейтрализации горючего (АН Г). Многолетний опыт практической эксплуатации ракетно-космических комплексов неоднократно подтверждал целесообразность обязательного соблюдения мер безопасности при обращении с высококипящими КРТ. Одной из таких мер является разделение работ с АТ и НДМГ территориально и по времени. Эти меры безопасности касались и АН. Однако из-за высокой стоимости агрегатов такой подход является препятствием для применения их в перспективных проектах. Это актуально для проектов с малым количеством образующихся в процессе работ отходов КРТ, таких как: РКК «Циклон-4М», «Циклон-1М», – в условиях применения на ракетах-носителях разгонных блоков на АТ и НДМГ, а также при использовании высококипящих компонентов и их производных при заправке космических аппаратов.

С целью снижения влияния вышеуказанного отрицательного фактора (высокой стоимости агрегатов, работающих в паре) была проведена работа по оценке возможности создания универсального агрегата термической нейтрализации (УАТН), который совмещал бы в себе функции АН О и АН Г и позволял бы поочередно проводить нейтрализацию АТ и НДМГ. Предпосылки

к возможности идеи последовательной нейтрализации отходов горючего и окислителя основаны на применении на входе в агрегат разбавленных КРТ, доведенных до параметров, указанных в технической характеристике агрегата. Разбавленные отходы КРТ в виде промстоков и дренажных газов характеризуются более низкой активностью взаимодействия.

### Методика исследования

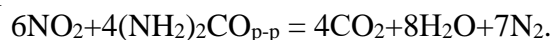
С целью объединения функций АН О и АН Г в одном агрегате была проведена теоретическая оценка попеременного воздействия АТ и НДМГ на узлы агрегатов, имеющие непосредственный контакт с КРТ. По результатам аналитической оценки была обоснована целесообразность создания УАТН на базе АН Г. При проработке возможности создания УАТН были определены узлы агрегата, которые с наибольшей степенью вероятности подвержены воздействию критических нагрузок, обусловленных взаимодействием КРТ при смене нейтрализуемого вещества, а также сформулированы предложения и мероприятия по доработке АН Г.

Для экспериментального подтверждения возможности создания УАТН и оценки безопасности работы наиболее критичных его узлов были проведены исследовательские испытания опытных образцов узла подачи паров и узла подачи промстоков в УАТН, в которых возможно возникновение аварийной ситуации (с учетом проведенного анализа).

Испытания проводились на высококипящих компонентах ракетного топлива (АТ и НДМГ) в два этапа. На первом этапе в лабораторных условиях исследовалась интенсивность взаимодействия водного раствора АТ с водным раствором НДМГ с определением возможных значений температуры, которые могут возникать в узлах подачи при смене КРТ. На втором – проверялась технология подготовки опытных узлов подачи промстоков и паров КРТ к смене стоков горючего на окислитель и наоборот, а также выявлялись возможные последствия их взаимодействия в застойных зонах указанных устройств.

В качестве нейтрализующего вещества для удаления остатков КРТ в застойных зонах оборудования перед сменой компонента был применен, кроме воды, и вариант с промывкой полости узла подачи 30-процентным водным раствором карбамида  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})_{\text{p-p}}$ . Раствор карбамида должен был обеспечить более качественное, по сравнению с водой, удаление остатков КРТ, учитывая тот факт, что водный раствор карбамида должен реагировать с оксидами азота  $\text{NO}_x$ .

Реакция водного раствора карбамида с оксидами азота описывается следующим уравнением:



С целью сравнения показателей эффективности процесса нейтрализации объекта удаление остатков КРТ на каждом режиме выполняли в следующем порядке: при первых двух заполнениях (НДМГ – АТ) узла подачи промстоками – удаление КРТ выполняли 30-процентным раствором карбамида, а последующие два заполнения – водой.

Во время лабораторного исследования изучали зависимость изменения температуры реакционной смеси от концентрации смешиваемых реагентов, в качестве которых использовали 10-, 20- и 30-процентные водные растворы АТ и НДМГ, а также 30-процентный раствор карбамида.

Заранее подготовленные реагенты смешивали в сосуде с возможностью измерения температуры. В процессе опыта фиксировали изменение температуры и визуально оценивали признаки интенсивности протекания реакции.

Исследовательские испытания опытных образцов узла подачи паров КРТ и узла подачи промстоков КРТ по предложенной схеме (рис. 1) заключались в контроле процессов, проходящих в данных узлах по изменению температуры и давления. Для этого в узлы подачи КРТ были установлены соответствующие датчики. Места установки располагались в непосредственной близости к застойным зонам (к местам, где возможна задержка утилизируемых веществ).

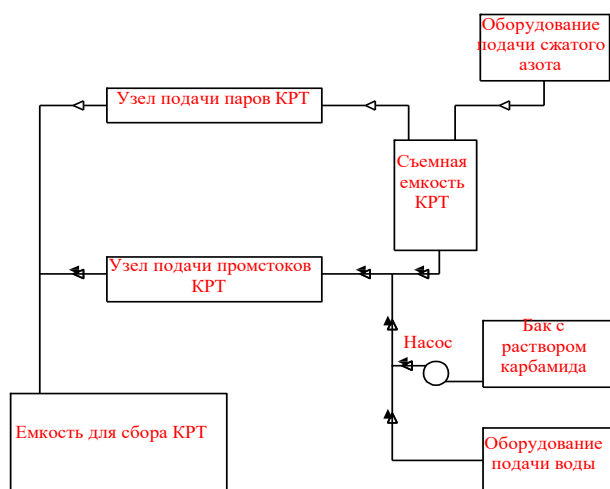


Рис. 1. Схема стенда испытаний узлов подачи КРТ в УАТН

Эксперимент состоял в попеременном заполнении узла подачи промстоков водными растворами КРТ с последующей выдержкой в течение двух часов при непрерывном контроле давления и температуры. Перед сменой компонента проводилась нейтрализация узлов подачи путем промывки 30-процентным раствором карбамида или водой и путем продувки азотом. Для оценки качества промывки отбирались и подвергались химическому анализу смывы из испытываемых узлов. В опытах использовали растворы КРТ с теми же концентрациями, что и в лабораторных условиях.

Для узла подачи паров проводились попеременное заполнение испытываемых устройств дренажными газами и выдержка под рабочим давлением 0,2 МПа. Концентрация газов в опытах варьировалась и составляла 80, 100 и 120 % номинальных параметров на входе в агрегат. Номинальная концентрация соответствует максимальному установленному значению на входе в агрегат нейтрализации согласно техническим характеристикам агрегата.

В процессе испытаний проводилось фиксирование данных, а именно нарастания давления и (или) увеличения температуры, отражающих процесс реагирования подаваемого компонента ракетного топлива с образовавшимися в застойных зонах остатками предыдущего компонента после нейтрализации узла на предыдущем этапе.

## Результаты эксперимента

### Результаты лабораторного эксперимента

Исследование соединения водного раствора НДМГ с водным раствором карбамида показало, что температура реакционной смеси в течение опыта не меняется, а видимые признаки протекания химического взаимодействия (изменение цвета, выделение осадка или газов) отсутствуют.

Что касается взаимодействия водного раствора АТ с водным раствором карбамида, то в процессе опыта раствор обесцвечивался (до реакции водные растворы АТ имели цвет от голубого до бирюзового в зависимости от концентрации). Реакция характеризовалась образованием нейтральных веществ. Также наблюдалось (ожидаемо) выделение газа, причем интенсивность газообразования росла с увеличением концентрации АТ. В то же время значительного изменения температуры реакционной смеси не наблюдалось. Во время взаимодействия 30-процентного водного раствора карбамида с 50-процентным водным раствором АТ наблюдалось выпадение нерастворимого осадка белого цвета. Поэтому во избежание засорения элементов опытного образца продуктами взаимодействия АТ и карбамида от использования последнего для подготовки (нейтрализации) узла подачи перед сменой компонента пришлось отказаться.

Реакция растворов АТ и НДМГ сопровождалась ростом температуры и выделением паров. Концентрации реагентов оказывали значительное влияние на интенсивность взаимодействия. Так, если содержание АТ и НДМГ в водном растворе составляло 10 %, внешних проявлений реакции не наблюдалось, а температура прореагировавшей смеси повышалась на 7°С. Но уже при 20-процентных растворах наблюдалось интенсивное выделение газов и повышение температуры на 20°С.

### Результаты исследовательских испытаний узлов подачи паров и промстоков КРТ

По результатам испытаний были получены следующие значения.

Значения температуры в узлах подачи КРТ (паров и промстоков) на всех режимах испытаний представлены на графиках (рис. 2 и 3).

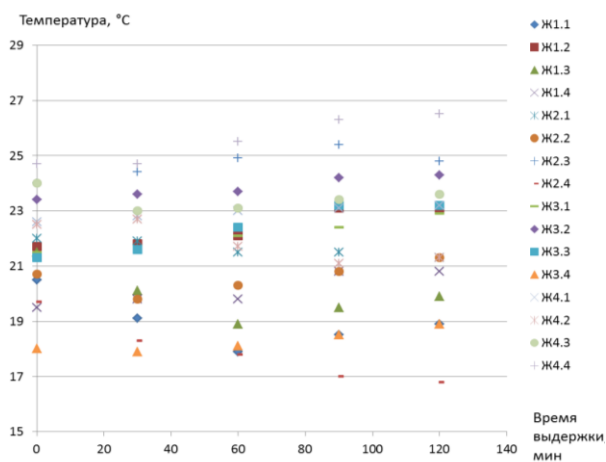


Рис. 2. График изменения значений температур в узле подачи водных растворов КРТ

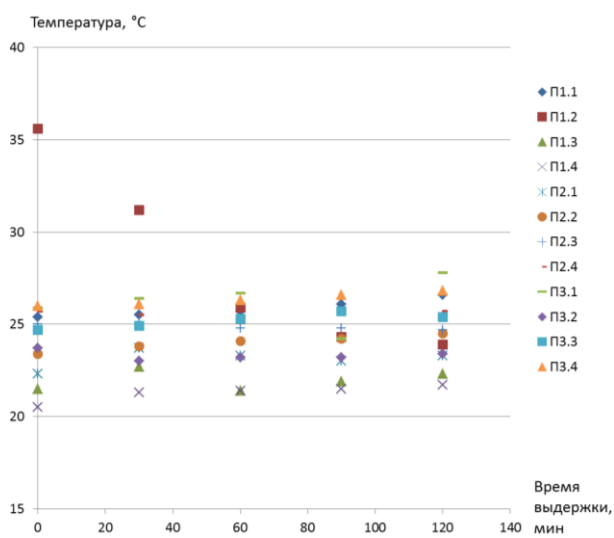


Рис. 3. График изменения значений температур в узле подачи паров КРТ

Аналогично и значения давления в узлах подачи КРТ (паров и промстоков) на всех режимах испытаний представлены на графиках (рис. 4 и 5).

Анализ полученных значений и распределение их на графике дает представление об изменении температуры и давления в узлах подач КРТ. По наблюдаемым изменениям температуры в узле подачи водных растворов КРТ (рис. 2) отмечены лишь незначительные изменения температуры в узле, обусловленные влиянием температуры окружающего воздуха. Аналогичные показатели и в части изменения температуры в узле подачи паров (рис. 3). Выделяющиеся из общего массива показатели значения в режиме П1.2 связаны с чрезмерным перегревом НДМГ в процессе подготовки паровой фазы.

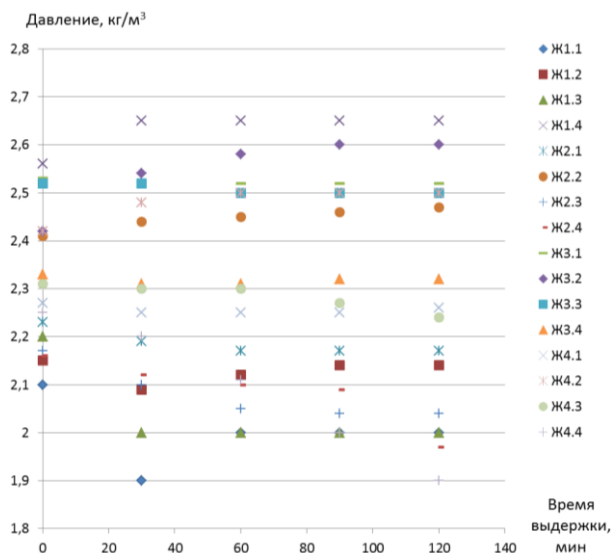


Рис. 4. График изменения значений давления в узле подачи водных растворов КРТ

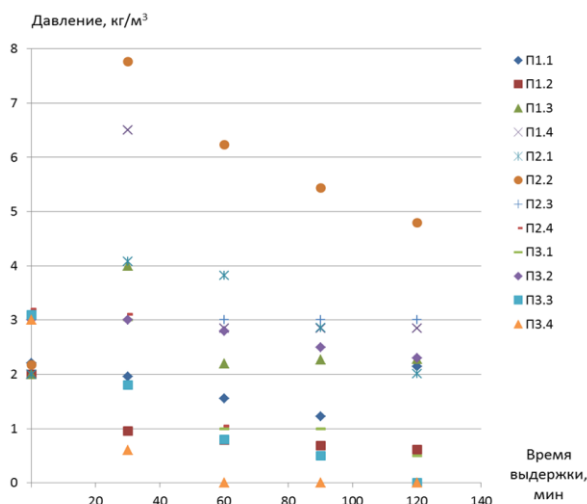


Рис. 5. График изменения значений давления в узле подачи паров КРТ

Распределения значений давления в узле подачи промстоков (рис. 4) также носили закономерный характер незначительных колебаний. Процесс реакции, обусловленной взаимодействием остаточных продуктов КРТ в застойных зонах, удалось зафиксировать по изменению давления в узле подачи паров. На графике (рис. 5) наблюдается увеличение давления в режимах П1.4 и П2.2 (при заполнении узла парами НДМГ), а также с меньшей интенсивностью – в режимах П1.3 и П2.1 (при заполнении узла парами АТ).

В данном случае наблюдается эффект, который предварительно был смоделирован в лабораторных условиях с водными растворами АТ и НДМГ. При их смешивании

наблюдались кипение, обильное паровыделение, разбрызгивание реагирующего вещества. С большой долей вероятности реакция взаимодействия КРТ повторилась в объекте испытаний за счет сконденсировавшихся остатков предыдущего компонента топлива.

При реакциях, моделируемых в лабораторных условиях, фиксировалось повышение температуры. В проводимых испытаниях изменение давления (учитывая замкнутый объем узла) проявлялось заметнее, чем изменение температуры, учитывая значительную теплоемкость конструкции, о чем и свидетельствуют полученные результаты.

Режимы с высокой концентрацией КРТ ПЗ.1, ПЗ.3 и ПЗ.4 отмечались постепенным снижением давления в узле в течение времени выдержки.

Процесс уменьшения давления по завершении реакции взаимодействия КРТ во время выдержки является закономерным, и характерен он именно для газового объема с высокой концентрацией КРТ. В данном случае наблюдается эффект конденсации насыщенных паров КРТ вследствие перепада температуры в бачке КРТ и опытном образце и вследствие создаваемого газом наддува избыточного давления в замкнутом объеме узла подачи.

Данный процесс протекает по следующему закону:

Суммарное давление в свободном объеме опытного образца узла подачи паров

$$P_{\Sigma}^{O(\Gamma)} = P_{n.i}^{O(\Gamma)} + P_{Si}^{O(\Gamma)},$$

где  $P_{n.i}^{O(\Gamma)}$  – парциальное давление газа наддува, МПа;

$P_{Si}^{O(\Gamma)}$  – давление насыщенных паров КРТ в зависимости от температуры (рис. 6), МПа.

В процессе фазового перехода КРТ из газообразного состояния в жидкое из суммарного давления в узле подачи уходит составляющая  $P_{Si}$  – давление насыщенных паров КРТ, и фактически давление в замкнутом объеме опытного образца определяется парциальным давлением газа наддува  $P_{n.i}$ . Его значение может незначительно колебаться от температуры узла подачи.

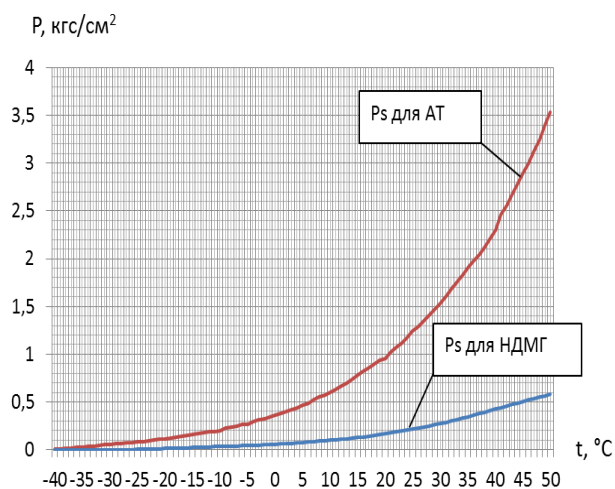


Рис. 6. График зависимости давления насыщенных паров  $P_s$  АТ и НДМГ от температуры

Зафиксированное падение давления в узле подачи до 0 кгс/см<sup>2</sup>, вероятно, объясняется отсутствием герметичности, погрешностью приборов или наличием процессов, требующих более детального изучения.

Во время проведения исследовательских испытаний опытного образца узла подачи паров в режиме 3 эффект интенсивного нарастания давления больше не наблюдался. Данный факт был, скорее всего, связан с процессом оценки остаточной концентрации КРТ в опытном образце до и после процесса нейтрализации. Проведение такого анализа включало в себя, кроме отбора проб газовой среды в объекте испытаний, анализ смывов с внутренних поверхностей опытного образца.

При этом в процессе отбора проб вода, заполняющая застойные зоны опытного образца при проведении оценки эффективности нейтрализации (при выполнении смывов с внутренних поверхностей), препятствовала имитации процесса штатной работы узла и определению максимального давления в опытном образце в результате взаимодействия подаваемых паров АТ и сконденсировавшихся остатков НДМГ в застойных зонах объекта испытаний.

Результаты промывки узлов подачи паров и промстоков после работы с АТ показали, что концентрация этого компонента в смывах снижалась в среднем в 50-1 000 раз. В газовой фазе снижение концентрации АТ достигало в среднем 5 000-50 000 раз.

Промывка исследуемого оборудования после работы с НДМГ показала, что концентрация в смывах снижалась в среднем в 5-20 раз, а в газовой фазе – в среднем в 2-5 раз.

Как видно из приведенных данных, снижение в результате промывки концентрации НДМГ как в смывах, так и в газовой фазе, оказалось на несколько порядков меньшим, чем это наблюдалось для АТ. По нашему мнению, это объясняется известным свойством НДМГ адсорбироваться материалом внутренних поверхностей оборудования.

Опыты с последовательной подачей водных растворов АТ и НДМГ с промежуточной промывкой показали лишь незначительные изменения температуры внутри оборудования для подачи растворов. Аналогичные показатели в части изменения температуры наблюдались и в узле подачи паров. Изменения значений давления в узле подачи промстоков также носили характер незначительных колебаний.

В то же время в узле подачи паров наблюдалось определенное взаимодействие остаточных продуктов КРТ, накапливающихся в застойных зонах. Это взаимодействие характеризовалось увеличением давления при заполнении узла парами НДМГ, а также с меньшей интенсивностью при заполнении узла парами АТ. Этот же эффект, как указывалось выше, наблюдался и в лабораторных опытах. С большой долей вероятности реакция взаимодействия КРТ имела место за счет сконденсировавшихся остатков предыдущего компонента топлива. Следует, однако, отметить, что зафиксированные показатели наличия реакции не имели значений, которые можно было бы рассматривать как потенциально опасные.

В целом исследовательские испытания показали эффективность предложенной процедуры подготовки узлов подачи нейтрализуемых веществ.

### **Выводы**

Результатом испытаний является получение и систематизация уникального набора экспериментальных данных о взаимодействии водных растворов и дренажных газов компонентов ракетного топлива в

концентрациях, близких к рабочим концентрациям агрегатов нейтрализации и системы сбора и нейтрализации паров и водных растворов компонентов ракетного топлива.

Впервые с использованием опытных образцов был смоделирован процесс штатной работы узлов подачи универсального агрегата термической нейтрализации и исследованы процессы взаимодействия паров и промстоков компонентов ракетного топлива в узлах подачи. Испытания опытных образцов узлов подачи подтвердили возможность применения единых магистралей подачи паров и промстоков компонентов для нейтрализации одним агрегатом.

Результаты анализа позволили выработать мероприятия и предложения по доработке конструкции и технологии работы агрегата нейтрализации несимметричного диметилгидразина, которые были учтены при проектировании универсального агрегата термической нейтрализации.

Испытания подтвердили обоснование перспективности проекта создания универсального агрегата термической нейтрализации и реализации его внедрения в перспективные проекты ракетно-космических комплексов с высококипящими компонентами топлива.

### **Список использованной литературы**

1. Колесников С. В. Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Монография. НП «СибАК», Новосибирск, 2014.
2. Жидкое ракетное топливо в регионе ОБСЕ: обзор аспектов утилизации. FSC.DEL/443/07/Rev. 2. 23 окт. 2008 г.
3. Егорычев В. С., Кондрусев В. С. Топлива химических ракетных двигателей. Самара, 2007.
4. Касимов А. М., Семенов В. Т., Щербань Н. Г., Мясоедов В. В. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами. Харьков, 2008.

Статья поступила 03.10.2019