

вании. Поэтому ограничились давлением около 200 кг/см² и получили ощутимый эффект от ВГО.

В процессе экспериментов исследовано влияние высокотемпературной газостатической обработки на газоплотность (герметичность) и механическую прочность литых корпусных деталей турбонасосных агрегатов ракетных двигателей.

По результатам металлографического анализа, рентгенографического контроля, испытаний деталей на прочность и герметичность установлено, что устранение микронеплотностей (рыхлот, пор) в отливках, выполненных из сталей ВНЛ-1 и ВНЛ-2, после высокотемпературной газостатической обработки составляет более 50 %, а в отливках, изготовленных из сплава ВЖА-14, – более 80 %, что способствует повышению механической прочности и герметичности конструкции и обеспечивает высокое качество кор-

пусных деталей и сборочных единиц ТНА ЖРД. Разработанная технология высокотемпературной газостатической обработки отливок может найти применение также при использовании других сталей и сплавов в ракетно-космической промышленности и общем турбостроении.

Библиографические ссылки

1. Галактионова Н. А. Водород в молекулах. М. : Металлургия, 1967.
2. Стильбанс Л. С. Диффузия в полупроводниках. М. ; Л. : Сов. радио, 1980.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М. : Наука, 1978.
4. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М. : Иностран. лит., 1962.

L. A. Oborin, V. A. Kolmykov, V. P. Nazarov

HIGH-TEMPERATURE GAS-STATIC PROCESSING OF CAST CASE DETAILS OF TURBOPUMP SYSTEMS

The article considers features of technology of high-temperature gas-static processing of the cast case details made from heat-resistant and heatproof metals and alloys. Results of researches and optimum modes of processing are presented

Keywords: temperature, gas, pressure, time.

© Оборин Л. А., Колмыков В. А., Назаров В. П., 2012

УДК 661.632:669

Г. Л. Пашков, В. И. Кузьмин, Ю. С. Кононов, Ю. Т. Филатов, С. Г. Богданов

УТИЛИЗАЦИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА*

Рассматривается проблема экологически чистой технологии утилизации некондиционных окислителей (меланжей) жидкого ракетного топлива. Предложена технологическая схема получения азотной кислоты в абсорбционной насадочной колонне в результате отдувки оксидов азота из меланжа кислородом. При последующем смешении с кубовым остатком образуется товарная азотная кислота 60–65 % (масс.). Приведены основные параметры процесса.

Ключевые слова: утилизация отходов, азотная кислота, оксиды азота, меланж, абсорбция.

Сложившаяся в мире ситуация в области промышленных отходов ведет к опасному загрязнению окружающей среды, определяет нерациональное использование природных ресурсов и приносит значительный экономический ущерб. В то же время, по химико-технологической оценке отходы, например, химических и горно-металлургических производств (шлаки, шламы, кеки и др.), могут являться достаточно ценным вторичным сырьем для получения неорганических веществ и металлов. В этом случае для процес-

сов вскрытия и выщелачивания вторичного сырья требуются растворы минеральных кислот, в том числе азотной. Предложен способ утилизации некондиционных окислителей жидкого ракетного топлива с получением азотной кислоты (60–65 %), которую можно использовать, например, при переработке нефелиновых шламов Ачинского глиноземного комбината для производства комплексной кальций-нитратной добавки к растворам бурения нефтегазовых скважин и бетонным смесям стройиндустрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» (дополнительное соглашение № 01/12 от 13 июля 2012 г.) в ИХХТ СО РАН при участии научного сотрудника, кандидата химических наук Д. В. Кузьмина, ведущих технологов У. Ф. Куклиной и А. Н. Кокориной.

Примерный состав азотнокислотных окислителей

Наименование	Массовое содержание, %				
	HNO ₃	N ₂ O ₄	H ₂ O	HF, I ₂ , H ₃ PO ₄	Сухой остаток
Белая дымящая азотная кислота	96–98	< 0,5	< 2,0	–	< 0,1
Красная дымящая азотная кислота	70–80	13–30	4,0	3,0	0,1

В ракетной технике используют два типа азотно-кислотных окислителей: белую и красную дымящие азотные кислоты. Первая представляет собой техническую азотную кислоту с концентрацией HNO₃ не менее 97 %, а вторая – смесь азотной кислоты с тетраоксидом диазота. Состав этих окислителей, согласно спецификации MIL-N-7254E (USA), представлен в таблице.

Введение в азотную кислоту тетраоксида диазота улучшает ее свойства как окислителя ракетного топлива. Так, смеси азотной кислоты и тетраоксида диазота (меланжи), содержащие до 30 % N₂O₄, имеют, по сравнению с азотной кислотой, более высокую плотность (до 1 600 кг/м³), более низкую температуру замерзания (до –70 °С) и содержат несколько больше активного кислорода для окисления горючего; кроме того, они менее агрессивны, чем сама азотная кислота.

Разработаны ингибирующие добавки к меланжам: фосфорная кислота и йод. Фосфорную кислоту применяют как индивидуально (окислитель марки АК-20Ф), так и в сочетании с фтористым водородом (окислители марок АК-20К и АК-27П) ([URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Red_fuming_nitric_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Red_fuming_nitric_acid)). Йод используют при изготовлении окислителей АК-20И и АК-27И. В зависимости от марки окислителя массовое содержание ингибиторов коррозии составляет, % (масс.): HF 0,40–0,75; H₃PO₄ 0,10–1,30; I₂ 0,12–0,25.

Кислотные меланжи типа АК, содержащие ингибиторы коррозии, стали непригодными (некондиционными) для эксплуатации и требуют срочной утилизации. Ингибиторы коррозии (HF, H₃PO₄, I₂), которые в концентрированной кислоте понижают скорость коррозии конструкционных материалов, используемых для изготовления технологического оборудования, средств транспортировки и хранения, но уже в слабой азотной кислоте или при повышенных температурах сами являются высоко агрессивными веществами.

В ряде стран были разработаны и реализованы различные способы обезвреживания или утилизации некондиционного меланжевого окислителя. Методы ликвидации запасов некондиционных меланжей зависят как от количества складываемого меланжа, так и от возможности создания специальных установок по их переработке или возможности транспортировки их на соответствующие предприятия военно-промышленного комплекса для регенерации. Некоторые технические решения по ликвидации меланжей реализованы в Молдове, Армении, Грузии, Азербайджане при поддержке НАТО или ОБСЕ.

Технология переработки состоит из следующих этапов:

- управляемое разбавление меланжа водой (до отношения 1:10);
- обработка сжатым воздухом и переработка остатков N₂O₄ в HNO₃;
- производство водной суспензии гидроксида кальция (известковое молоко);
- нейтрализация меланжа путем смешивания с известковым молоком и получение водного раствора «норвежской селитры» Ca(NO₃)₂ (минеральная подкормка).

Другое решение (термический метод) по утилизации заключается в расщеплении химических связей при высоких температурах (1 200–1 400 °С) и выбросе продуктов горения в атмосферу. В некоторых случаях проводят чрезвычайно быстрое охлаждение газов для предотвращения рекомбинации продуктов горения (диоксиновое окно). Расщепление меланжа осуществляется при температуре 1 200 °С. После очистки в комбинированных фильтрах в атмосферу выбрасываются безвредные N₂ и O₂.

Температура достигается сжиганием топлива с использованием меланжа в его первоначальной функции окислителя. По сравнению с промышленными объектами, мобильное оборудование имеет технологические ограничения по производительности и эффективности.

В Украине был разработан и на пилотной установке испытан способ утилизации меланжа путем его переработки в азотсодержащее удобрение, который не предусматривает вывоз окислителя за пределы складских территорий [2–4]. Отличительным преимуществом данной технологии является малое аппаратное и ресурсное обеспечение при ее реализации, что позволяет создать установку мобильного типа. Технология реализуется в две стадии. На первой стадии меланж разбавляется обратным раствором, содержащим карбамид, нитрат аммония и воду. При этом наряду со снижением концентрации азотной кислоты реализуется процесс обезвреживания оксидов азота, растворенных в меланже. Выводимая с первой стадии технологическая среда представляла смесь азотной кислоты (42–46 %) и нитрата аммония. Смесь на второй стадии нейтрализуется аммиачной водой и разбавляется карбамидом. Эта смесь по своему составу удовлетворяет требованиям для жидких азотсодержащих удобрений.

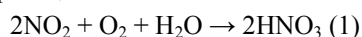
Как показывают результаты работ по утилизации окислителей ракетного топлива, выполненных в странах СНГ, основными проблемами переработки являются: повышение безопасности технологии, снижение

выбросов оксидов азота в атмосферу и упрощение технологических установок.

Проблемы безопасности возникают на всех основных операциях переработки. Это транспортировка окислителя, разбавление смесей водой (выбросы оксидов азота, обусловленные большим экзотермическим эффектом при гидратации компонентов, выделение NO на стадии взаимодействия NO₂ с водой), получение азотной кислоты из диоксида азота. Ранее было отмечено, что специалисты Украины предлагают на первой стадии разлагать NO₂ мочевиной. Несмотря на простоту, очевидно, что этот процесс исключительно дорог из-за расхода мочевины и существенного снижения выхода нитратной продукции. Получается, что при получении нитратного удобрения разрушается другое весьма ценное удобрение – мочевина.

Другой проблемой является очистка газообразных отходов от окиси азота. Проблема имеет две стороны – объем этих отходов и концентрация в них окиси азота. Весьма перспективным, на наш взгляд, является получение азотной кислоты из меланжа и окислителя АТ с использованием чистого кислорода в технологическом процессе. В этом случае существенно снижается объем газообразных отходов. В принципе эти отходы могут быть сведены к нулю.

При двухкратном избытке кислорода от стехиометрии по реакции



объем газовых выбросов, по сравнению с традиционным процессом, уменьшается почти в 5 раз. Внедрению этого процесса благоприятствует появление в настоящее время мембранных кислородных установок большой производительности, в которых расход электроэнергии на получение 1 м³ кислорода составляет лишь 0,4 кВт · ч. Другим аргументом за использование кислорода при получении азотной кислоты является возможность упрощения самой установки за счет существенного повышения парциального давления кислорода в колоннах по сравнению с установками, работающими на воздухе. Это позволяет снизить общее давление в аппаратах. Использование кислорода позволяет также существенно уменьшить размер абсорбционной колонны и снизить объем газовых выбросов.

Доведение содержания окиси азота до нормы является весьма сложной технической задачей. Проблема обусловлена достаточной химической инертностью NO. Так, если NO₂ очень быстро реагирует с водой с образованием кислот, то NO лишь физически растворяется в ней и не реагирует с дешевыми щелочными реагентами.

Переход же NO в NO₂ при взаимодействии с кислородом осуществляется медленно, а скорость реакции падает в квадратичной зависимости от парциального давления NO. Для окисления NO могут быть использованы сильные окислители, такие как перманганат калия, перекись водорода. Однако их на практике применяют крайне редко и в ограниченных случаях

вследствие дороговизны реагентов и невысокой эффективности.

Проблемы очистки азотной кислоты от примесей определяются характером этих примесей. При получении нитрата кальция примеси фосфорной, серной и плавиковой кислот автоматически удаляются в виде нерастворимых кальциевых солей. При этом основным условием, определяющим степень очистки, является pH раствора. В нейтральных растворах при достаточной высокой концентрации кальция (1–3 М) содержание фосфатов, фторидов и сульфатов будет очень мало. Йод при этом останется в растворе в молекулярной форме.

В ходе исследований была оценена возможность проведения процесса переработки окислителей с отдувкой NO₂ из меланжа кислородом с поглощением их водой в колонке при атмосферном давлении. Использование кислорода, по его парциальному давлению, равноценно применению колонки, работающей при 0,5 МПа воздуха.

Абсорбер (рис. 1, поз. 1) представлял собой кварцевую колонку высотой 2 м и диаметром 25 мм (в промышленности для абсорбции нитрозных газов применяют насадочные колонны высотой 30 м и диаметром 8 м). При подаче газовой смеси в нижнюю часть колонки в режиме орошения и заполненной колонки получены растворы азотной кислоты с содержанием от 2 до 6 М.

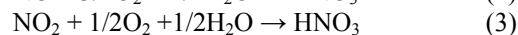
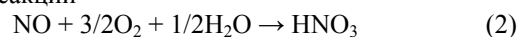
Колонка заполнялась кольцами Рашига из кварца по всему объему (поз. 2). Вода подавалась в верхнюю часть колонны через штуцер (поз. 3) перистальтическим насосом (поз. 4). Оксиды азота поступали из емкости, выполненной из нержавеющей стали (поз. 5), совместно с кислородом, подаваемым из баллона (поз. 6), регулировка подачи осуществлялась вентилем (поз. 7) и контролировалась по показаниям ротаметра (поз. 8). Газовая смесь подавалась в центральную часть колонны (поз. 9) или нижнюю ее часть (поз. 12). Для отдувки оксидов азота навстречу потоку получаемой азотной кислоты направлялся дополнительный поток кислорода, через вентиль (поз. 10), ротаметр (поз. 11) и штуцер в нижней части колонки (поз. 12).

Кислота отбиралась из нижней части колонки через штуцер (поз. 13) с гидрозатвором (поз. 14). Абгазы с выхода из колонки проходили через стеклянную емкость объемом 10 л (поз. 15) для определения содержания NO и пропускались через склянку Дрекселя, заполненную насыщенным раствором перманганата калия (поз. 16) (для полной очистки от оксидов азота) и сбрасывались в атмосферу. Для регулировки процесса выделения оксидов азота емкость с окислителями охлаждали или нагревали с использованием термостата (поз. 17).

Были отработаны режимы работы лабораторной установки для трех вариантов подачи смеси диоксида азота с кислородом в колонку: а) нижнюю часть; б) среднюю часть (колонка заполнена водой); в) среднюю часть колонки в режиме орошения насадки водой.

Анализ получаемой кислоты осуществлялся титрованием продукта раствором гидроксида натрия в присутствии метилоранжа после предварительной отдувки из аликвоты остатков оксидов азота путем перемешивания раствора в открытом стаканчике на магнитной мешалке в течение 30 мин. Концентрация азотистой кислоты в растворе и оксидов азота определялись добавлением к разбавленной аликвоте пробы иодида калия и титрованием выделившегося молекулярного йода фиксаналом тиосульфата с добавлением крахмала. Для оценки содержания смеси оксидов азота в абгазе емкость (поз. 15) после установления стационарного режима выводили из системы, затем в нее добавляли 100 мл воды, закрывали и выдерживали 24 ч. Концентрацию смеси оксидов азота в газовой фазе определяли титрованием щелочью водного раствора, образовавшейся азотной кислоты. Рас-

чет суммы концентрации ($\text{NO} + \text{NO}_2$) выполнялся исходя из реакций



В режиме получения кислоты по варианту (а) кислота на выходе из колонки имеет синий цвет, что обусловлено наличием оксидов азота – NO и NO_2 (N_2O_3). При контакте с воздухом синий цвет продукта постепенно изменяется на бурый из-за окисления NO до NO_2 . По данным титрования продукта с иодидом калия в растворе обнаруживается до 0,2 М азотистой кислоты.

В режиме (б) получена чистая азотная кислота с концентрацией 2–3 М. Содержание в ней азотистой кислоты не превышает 0,02 М. В газовых отходах при избытке подачи кислорода в 2 раза обнаружено около 20 мг/м³ оксида азота.

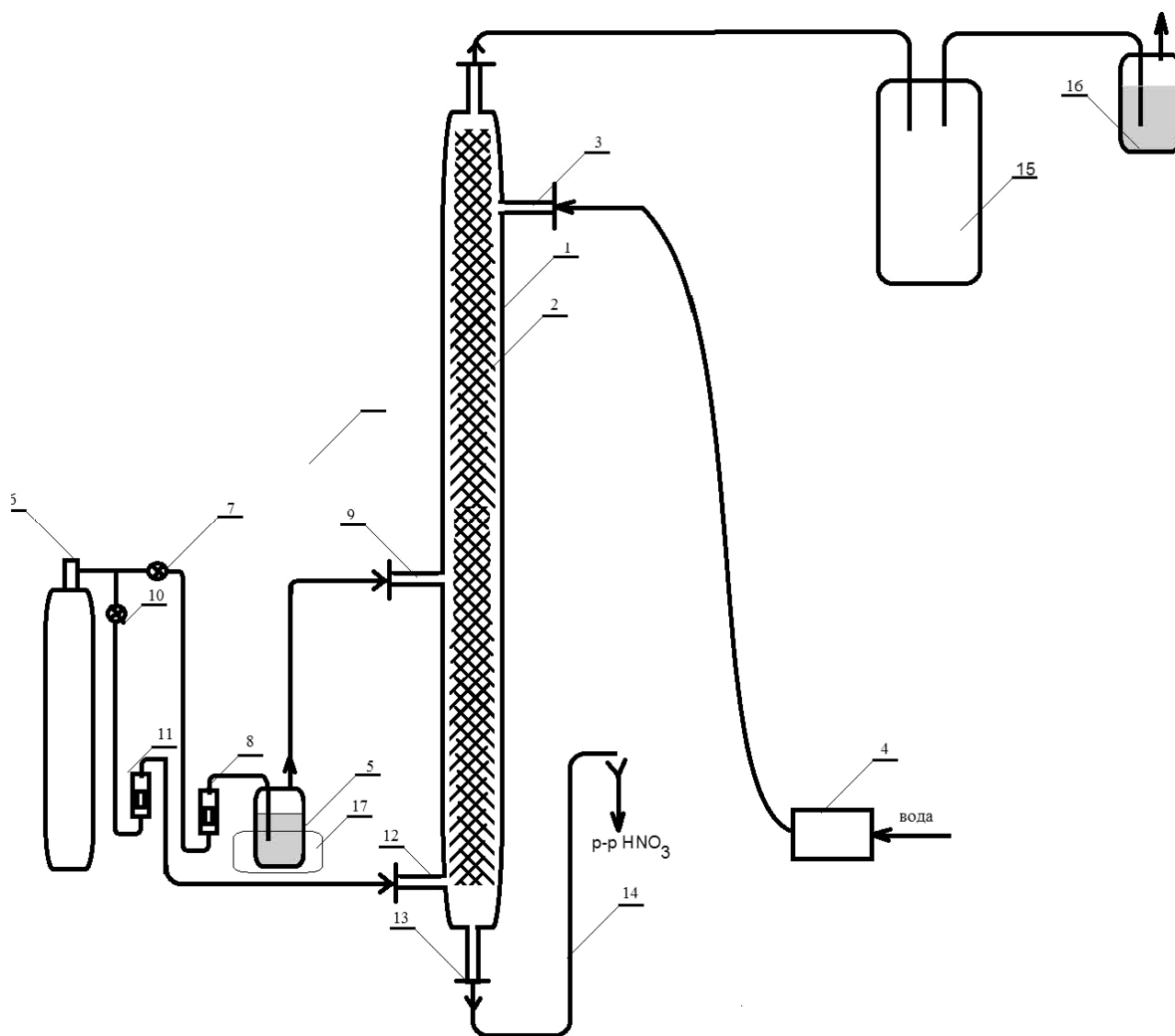


Рис. 1. Лабораторная установка получения азотной кислоты из некондиционных окислителей:
 1 – кварцевая колонка; 2 – кольца Рашига; 3 – штуцер для подачи воды; 4 – перистальтический насос;
 5 – емкость с окислителем; 6 – кислородный баллон; 7 – вентиль; 8 – ротаметр; 9 – штуцер для подачи NO_2 ;
 10 – вентиль; 11 – ротаметр; 12 – штуцер для подачи кислорода; 13 – штуцер для вывода кислоты; 14 – гидрозатвор;
 15 – емкость для обора газовой смеси; 16 – склянка Дрекслея с перманганатом калия; 17 – термостат

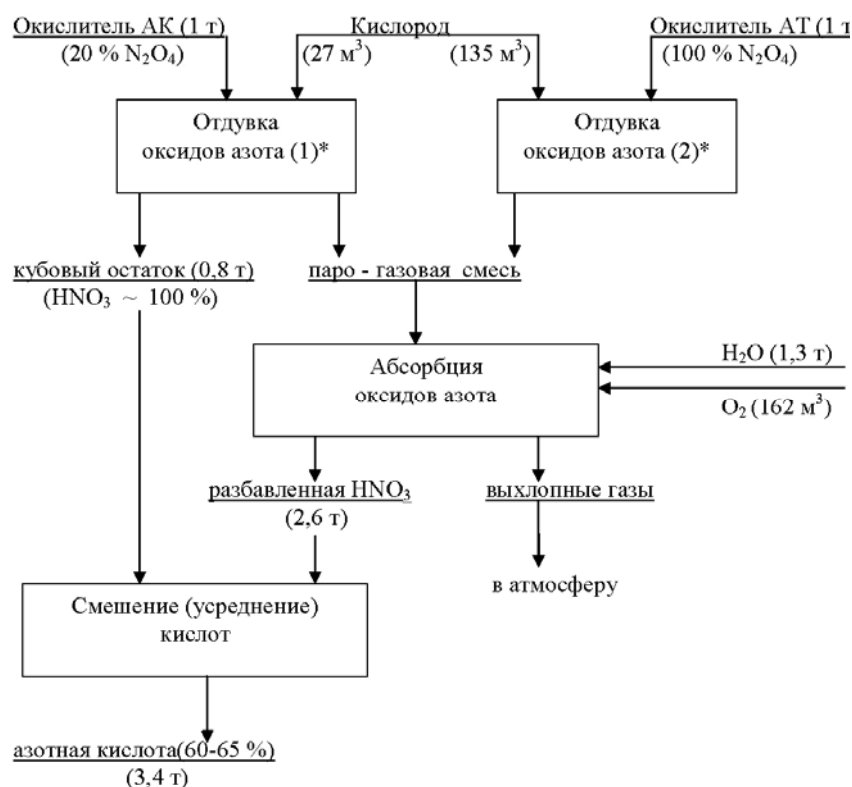


Рис. 2. Технологическая схема утилизации некондиционных окислителей ракетного топлива

Наиболее благоприятен для получения кислоты режим (в). В аналогичных условиях, что и в предыдущем случае, концентрация HNO_3 в продукте повышается до 6 М при содержании азотистой кислоты менее 0,02 М. В газовой фазе содержание оксида азота снижается до 10 мг/м^3 . Изменения обусловлены увеличением объема газовой фазы в колонне и увеличением времени нахождения окислов азота в аппарате. Поскольку лимитирующей стадией процесса является скорость окисления NO до NO_2 , то рост времени реакции обуславливает увеличение выхода азотной кислоты и снижение концентрации оксидов в сбросной газовой фазе.

Результат является вполне прогнозируемым. В целом на колонке не удается получить высокие показатели превращения оксидов азота в азотную кислоту. Максимальная степень превращения была достигнута на уровне 90 %. Необходимо рассмотреть вариант перехода абсорбции на более высокое давление с переходом на колонны тарельчатого типа. Для промышленных систем, работающих под атмосферным давлением, степень поглощения оксидов составляет 93–97 %, а при давлении 0,75 МПа – до 99 %.

Температуру отдувки поддерживали в пределах 20–40 °С. Дальнейшее понижение температуры хотя и благоприятно сказывается на процесс, но в то же время требует использования холодильных устройств, что усложняет технологию.

После отдувки оксидов из АК была получена концентрированная (близкая к 100 %) азотная кислота с объемной концентрацией HNO_3 около 24 М. Обе ки-

слоты смешивали, добавляли воды до содержания азотной кислоты 14,5 М (около 65 % масс.).

Для разработки технологического регламента предложена схема получения технической азотной кислоты из меланжа (рис. 2). В настоящее время на лабораторной установке получают кислоту для выщелачивания нефелиновых шламов Ачинского глиноземного комбината при разработке технологии производства активных добавок к бетонным смесям.

Для исследования процессов переработки окислителей АТ и АК-27И была разработана и изготовлена лабораторная установка. Режимы технологии отработывали на колонке, высотой 2 м и диаметром 25 мм из кварцевого стекла, заполненной кварцевыми кольцами Рашига. Отдувку оксидов азота из расходной емкости с окислителем проводили кислородом, с подачей его в среднюю и нижнюю часть колонки. Использование кислорода в процессе получения кислоты открывает возможности по снижению общего давления в реакционных аппаратах и повышению парциального давления кислорода, уменьшению габаритов абсорбционных колонн и снижению объема газовых выбросов.

По результатам отработки процесса получения азотной кислоты 14,5 М (масс. 65 %) из АТ и АК установлены технологические параметры:

- температура отгонки оксидов азота 20–25 °С для АТ и 45–50 °С для АК-27;
- подача смеси оксидов азота и кислорода в среднюю часть колонны с орошением ее водой (колонна заполнена газовой смесью);

– удельный расход технического кислорода (суммарно на отгонку и окисление) на 1 т АТ – 270 м³ и АК – 27 54 м³; вода, соответственно, на каждый по 0,8 м³.

Библиографические ссылки

1. Жидкое ракетное топливо в регионе ОБСЕ: обзор аспектов утилизации. FSC.DEL/443/07/Rev. 2. Russian 23.10. 2008.

2. Спосіб переробкі меланід-окисників ракетного палива : пат. України №67466. Заявл. 03.10.2003 ; опубл. 15.09.2005, Бюл. №9.

3. Создание опытной установки утилизации некондиционного окислителя ракетного топлива / Э. А. Карпович, С. В. Вакал, А. Е. Золотарев, А. Г. Дробат // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного бассейна. Утилизация отходов : материалы XVI Международ. науч.-техн. конф. Харьков : Энергосталь, 2008. Т. II. С. 230–233.

4. Разработка исходных данных на проектирование установки по утилизации окислителя ракетного топлива (меланжа) путем переработки на минеральное удобрение, производительностью 1 тонна меланжа в час : отчет ГосНИИ МИНДИП. Сумы, 2009.

G. L. Pashkov, V. I. Kuzmin, Yu. S. Kononov, Yu. T. Filatov, S. G. Bogdanov

RECYCLING OF OFF-GRADE PROPELLANT OXIDIZERS

The problem of environmentally friendly technology for the recycling of off-grade propellant oxidizers (mélange) is considered. The process scheme for production of nitric acid in a packed absorber as consequence of blowing off nitrogen oxides from mélange with oxygen. Commercial nitric acid (60-65% wt.) is formed as a result of mixture with stillage residue. The basic parameters of the process are presented.

Keywords: waste recycling, nitric acid, nitrogen oxides, mélange, absorption.

© Пашков Г. Л., Кузьмин В. И., Кононов Ю. С., Филатов Ю. Т., Богданов С. Г., 2012

УДК 621.002.3-419

В. Н. Саунин, С. В. Телегин

ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫЕ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИКИ

Приводятся результаты исследований по формированию покрытий на основе механической смеси порошков аморфного сплава $Co_{58}Ni_{10}Fe_5B_{16}Si_{11}$ и электрокорунда Al_2O_3 . Изучена морфология, проведен рентгенофазовый анализ покрытий, рассмотрены электрические и магнитные свойства напыленных магнитодиэлектриков с различной степенью ферромагнитного заполнения и разной пористостью.

Ключевые слова: магнитодиэлектрик, плазма, напыление.

Применение в современной радиоэлектронике магнитодиэлектрических материалов обусловлено выгодным сочетанием и особенностями их электрических, магнитных и механических характеристик. Так, по сравнению с массивными ферромагнитными сплавами, магнитодиэлектрики имеют более высокое удельное электросопротивление, низкие потери на вихревые токи, повышенные механические свойства (твердость, износостойкость) [1].

Существующие способы изготовления магнитодиэлектриков сводятся к получению исходного порошка заданной формы и дисперсности, его последующей обработке, приготовлению смеси с каким-либо связующим компонентом (эпоксидные и формальдегидные смолы, полистирол, резина) и формованию. Свойства полученных таким образом изделий определяются не только выбором исходного ферромагнитного сплава, но и микроструктурой материала,

наличием пор, трещин, окисных пленок на поверхности частиц и их анизотропией.

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию технологии изготовления и свойствам магнитодиэлектриков, изготовленных из порошков и лент аморфных сплавов. В сравнении с традиционными промышленными образцами магнитодиэлектрики на основе аморфных сплавов обладают более высокими магнитными характеристиками (M_s , μ_0 , H_c), меньшими потерями на перемагничивание, повышенной рабочей частотой и лучшей коррозионной стойкостью. Однако присутствие в магнитодиэлектриках органической связки и ее старение в процессе эксплуатации, особенно при вибрациях, повышенных температурах и радиационном воздействии, приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик, снижению надежности и ограничению области применения.