

航天推进剂废气废液燃烧处理实验

陈帆, 牛晓轍, 余彩青, 李鹏, 杨岸龙
(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘要:针对航天生产试验现场有毒推进剂废气废液的无害化处理,设计了一种火箭煤油/空气燃烧处理装置,通过富燃/富氧高温燃气处理硝基类氧化剂/肼类燃料的废气废液。基于该燃烧处理装置,分别进行了燃烧器性能调试以及 N_2O_4 与甲基肼的废气与废液处理实验。实验结果表明,燃烧装置在两种基本工作模式下,燃气温度小于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,燃烧高效、稳定; N_2O_4 在处理流量 $0\sim 20\ \text{g/s}$ 时,排放物中 NO_x 浓度最高为 $25\ \text{ppm}$,燃气温度小于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$;在甲基肼处理流量 $< 6\ \text{g/s}$ 时,排放物中 VOC 浓度小于 $0.05\ \text{ppm}$, NO_x 浓度小于 $2.0\ \text{ppm}$,其中燃气最高温度随甲基肼流量增加不断增大,最高达 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 。该燃烧处理装置可实现对有毒航天推进剂高效、彻底的处理,废气排放符合相关标准要求。

关键词: 航天推进剂; 废气废液; 燃烧

中图分类号: V555.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374(2019)05-0090-06

Experimental on combustion of space propellant useless gas and liquid

CHEN Fan, NIU Xiaozhe, SHE Caiqing, LI Peng, YANG Anlong
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: In order to realize harmless dispose of toxic propellant useless liquid and gas in aerospace production test site, a rocket kerosene/air combustion dispose device was designed to deal with the useless gas and liquid, and experiments of nitro oxidant or hydrazine dispose by fuel-rich or oxygen-rich high-temperature gas were carried out, respectively. The experimental results show that the combustor operated efficiently and stably under the two basic working mode, and the gas temperature is less than $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. And the highest concentration of NO_x in the emissions is $25\ \text{ppm}$ when the mass flow rate of N_2O_4 in the range of $0\sim 20\ \text{g/s}$, the gas temperature is less than $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ at the same time. When the mass flow rate of methylhydrazine in the range of $0\sim 6\ \text{g/s}$, the VOC concentration in the emissions is $< 0.05\ \text{ppm}$, and the NO_x concentration is less than $2.0\ \text{ppm}$, the temperature of gas increases with the mass flow rate of methylhydrazine continuously, the maximum value is up to $1\ 300\ ^\circ\text{C}$. Therefore, dispose of toxic propellant by the combustion device is efficient and complete, and exhaust emission meets relevant standards.

Keywords: space propellant; useless gas and liquid; combustion

0 引言

肼类燃料(无水肼、甲基肼、偏二甲肼等)与硝基类氧化剂(四氧化二氮、绿色四氧化二氮、红烟硝酸)等常规推进剂广泛应用于国内外航天动力系统^[1-2]。由于肼类燃料与硝基类氧化剂均为具有腐蚀性的高毒或剧毒物质,且多具有致癌作用^[3],而在科研、生产与试验过程中,如地面试车、靶场发射推进剂转加注或泄出等环节,不可避免会产生推进剂废气与废液,若不进行及时、彻底处理,极易造成人员健康损害和环境污染,为此,国内外相关研究机构均在推进剂废气废液处理方面进行着不懈努力。

目前针对航天推进剂废气废液的处理方法通常有物理吸收法、化学中和处理法、燃烧法及生物处理法^[4-8]。常见的物理吸收法包含水吸收、活性炭吸收、离子交换法,由于吸收后载体需要二次处理的问题已濒于淘汰,目前仅在发生少量泄漏时采用。化学中和处理法工艺成熟,但存在处理周期较长、投入成本高、使用场所受限的缺点,尤其在处理量较大的情况下,需配套大型中和塔或污水处理池。燃烧法是采用热力燃烧或催化燃烧的方法处理废气废液,具有有害物质去除率高、处理速度快、设备灵活机动、低成本等优点,特别适用于航天机构试验工位分散、工作间歇的特点,是行业内一个重要的研究方向。

燃烧法处理的关键技术在于燃烧装置性能及其处理工艺流程,如何实现有毒物质充分分解的同时防止燃气内 NO_x 、碳烟、烃类等有害产物的生成是一个很大的难题。催化燃烧法借助于催化剂实现推进剂氧化/还原温度的显著降低,可采用电加热或燃气换热的方式使有害物质充分分解,以此避免处理环节存在的二次污染,如北京航天试验技术研究所^[9]采用空气预热器反应催化床实现了 NO_2 95%的去除率;何息忠^[10]借助催化燃烧器实现偏二甲肼99%的去除率;焦天恕等^[11]采用板式换热器与催化反应器实现对偏二甲肼废气的处理。催化燃烧法对催化剂的性能要求很高,处理量的不匹配、催化剂保存不善等很容易造成催化剂失活,目前很难得到推广应用。相应地,更多的研究机构致力于热力燃烧处理法,曹立仁等^[12]开展了空气/煤油燃烧炉处理偏二甲肼/四氧化二氮的一系列研

究,实现了 NO_2 小于680 ppm、偏二甲肼小于0.5 ppm的处理效果;沈全福^[13]采用煤油燃烧炉实现了 NO_2 小于800 ppm、偏二甲肼小于0.5 ppm的处理效果;美国马伏特公司的瞬时膨胀式焚烧炉采用甲烷为燃料,肼处理后浓度小于2 mg/L, NO_x 小于165 mg/L;侯瑞琴等^[14]以及张福光等^[15]分别独立设计了采用柴油助燃的推进剂废气废液集成式处理装置,但并未对处理效果进行说明;张晖等^[16]尝试将 N_2O_4 加热汽化后在焚烧炉中与燃料反应。从相关报道来看,国内热力燃烧处理法还存在有害物质排放浓度过高的问题,主要原因在于燃烧器的结构设计及处理环节中燃气温度、混合比的控制方面存在不足。

本文设计了一种新型火箭煤油/空气燃烧装置,以高压离心风机、齿轮燃料泵、电磁阀等组成介质分级输送系统,采用分区、分组燃烧策略实现推进剂组分的彻底分解与反应,降低烃基组分与 NO_x 排放浓度。进行了甲基肼、 N_2O_4 的废气废液实验研究,实现了 NO_x 小于25 ppm、甲基肼浓度小于0.05 ppm的处理效果。

1 燃烧处理装置

煤油/空气燃烧处理装置原理如图1所示,系统由燃烧器、空气系统、燃油供给系统、推进剂废气废液供应系统及测控系统组成。

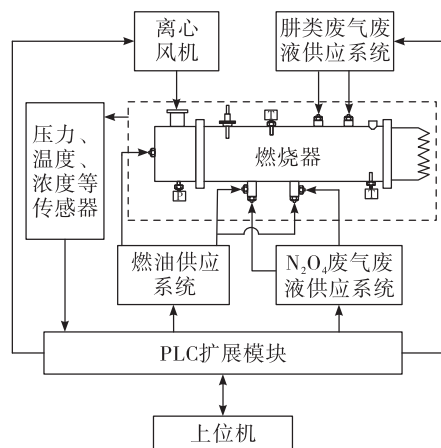


图1 有毒有害废气废液处理装置组成
Fig. 1 Schematic of experimental system

空气采用配有变频电机的中压离心风机供应,输出压力0~25 kPa可调,最大流量150 g/s,风机出口设有压力与温度测点,用于监测空气参数;燃油

采用微型齿轮泵挤压供应,输出压力 0 ~ 0.8 MPa 可调,最大流量 15 g/s,油泵后端输出 3 路,分别为燃烧器相应的喷嘴供应燃油;推进剂废气及废液供应系统分为燃料和氧化剂两个部分,废气废液经气液分离容器分离后分别供至燃烧器废液与废液喷嘴。油箱、分离容器出口均设有截止阀,在燃油、废气和废液进入喷嘴前的管路上均装有电磁阀,其中废气废液路还设有吹除电磁阀,电磁阀由控制单元统一控制。

如图 2 所示,燃烧器结构为直筒形,由头部、身部及尾部组成。头部外部设有燃油和空气两个接口,内部设有燃油喷嘴和空气分流装置,一次燃油采用通径 0.6 mm 的离心式喷嘴提高雾化效果;空气分流装置由环形栅和台阶形混合管组成,环形栅设有一组 $\Phi 10$ mm 的直孔用于二次空气通道,台阶型混合管前段侧面均布一组 $\Phi 6$ mm 斜孔形成一次空气通道,台阶形混合管与点火煤油喷嘴之间沿煤油流动方向依次形成雾化区和掺混区,混合管两级突扩的形式有助于降低点火预混气的流速,有利于稳定燃烧形成火炬。燃烧器身部长度为 500 mm、内径 $\Phi 160$ mm,由内管、外管组成的夹层形成二次空气通道,侧面沿轴线向下依次设有火花塞、四组废气废液喷嘴及二次空气调节锥,火花塞点火能量 12 J,距离混合管出口端面 100 mm,废气废液喷嘴形式与规格如表 1 所示。

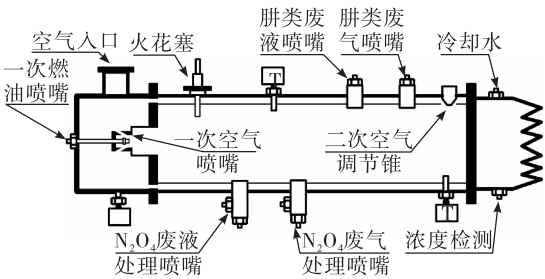


图 2 燃烧器结构示意图
Fig. 2 Schematic of the combustor

根据介质类型与形态选择不同形式的喷嘴,以保证介质充分掺混与雾化,实现最佳处理效果,二次空气调节锥位于身部末端,确保前段可燃物质在身部出口充分反应,同时有助于身部壁面冷却,身部 N_2O_4 - 煤油喷嘴、二次空气喷嘴对称的另一侧设有温度测点。尾部主要用于出口燃气降温、降噪,尾部内筒设冷却水喷孔,用于燃气降温,内筒出口

采用锯齿形翅片结构,利于增强高速燃气与环境空气之间掺混,降低喷射噪声,尾部还设有 NO_x , VOC 浓度传感器。

表 1 喷嘴规格形式
Tab. 1 The types of atomizing nozzles

介质	用途	喷嘴形式
煤油 - N_2O_4 (L)	N_2O_4 废液处理	液 - 液直流互击式
煤油 - N_2O_4 (G)	N_2O_4 废气处理	气 - 液同轴离心式
肼 (L)	肼类废液处理	中心直流自击式
肼 (G)	肼类废气处理	直射流气喷嘴

测控系统由可编程逻辑控制器 (Programmable Logic Controller, 简称 PLC)、计算机、点火器和火花塞组成。PLC 将传感器信号转化为压力、温度、浓度等数值传递给计算机,计算机判断反馈数值并可根据预定程序发送电机参数调整或电磁阀门开闭的信号,实现系统动态闭环控制。

燃烧器采用分区燃烧策略,通过分级喷注、分级送风实现推进剂组分的彻底分解或反应,降低烃基组分与 NO_x 的排放浓度,处理过程中,可根据烟气温度及废气流量,调节二次燃油的供应流量,并可实时通过排气成分测量,保证处理效果。针对肼类与硝基类氧化剂的废气废液设计了两种工作模式 (以下称为模式 Y 与模式 R)。模式 R: 一次空气与一次燃油以偏富燃的形式掺混点燃形成高温火炬,在该模式下燃料类废气或废液喷入燃烧室,在高温作用下分解并进一步与后端二次空气反应,出口区域燃气总混合比偏富氧;模式 Y: 一次空气与一次燃油以偏富燃的形式掺混点燃形成稳定的高温火炬,该状态下二次燃油与 N_2O_4 废气废液以富燃混合比喷入燃烧室, N_2O_4 在高度富燃燃气中迅速还原为无害的氮气,未完全反应的燃料物质与后端二次空气彻底反应后排放。

2 实验结果与讨论

采用火箭煤油 ($C_{12}H_{22}$) 为燃料,浓度为 100% 的甲基肼及 N_2O_4 作为推进剂废液处理对象,开展推进剂废液处理实验研究,实验空气、燃油及推进剂流量范围如表 2 所示。在推进剂废气废液处理中,排放物中的有害物质主要为 NO_x 与未彻底反应的燃

料类物质(甲基胂、煤油及其中间产物),燃料类物质可通过改善雾化掺混效果、调整混合比等措施得到有效控制, NO_x 的控制则较为复杂,尤其在 N_2O_4 处理过程中,既要确保 N_2O_4 分解产生的 NO_2 充分还原,还需避免新的 NO_x 生成,相关文献表明^[17-18]:燃烧过程中 NO_x 主要有热力型、快速型及燃料型 3 类,热力型 NO_x 主要在温度高于 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时氮气被氧化产生,随温度升高反应速率呈指数上升,生成量占比可达 $15\%\sim 25\%$;快速型 NO_x 是碳氢燃料在空气中燃烧产生的 HCN 、 CN 等中间产物与火焰中形成的 O 、 OH 等基团反应形成氮氧化物,快速型 NO_x 只在富燃时出现,生成量占比通常不足 5% ;燃料型 NO_x 是燃料中含有的氮化合物在燃烧过程中热分解而又接着氧化而成,受燃烧温度、混合比、燃料含氮量等多种因素影响,仅在处理甲基胂的环节存在燃料型 NO_x 。因此在确保油气雾化、掺混均匀的前提下,控制燃气温度及混合比是降低燃气有害物质浓度最有效的途径。

表 2 介质流量参数范围

Tab. 2 The range of medium flow parameters

介质	一次 煤油	一次 空气	二次 煤油	N_2O_4	二次 空气	甲基胂
流量/ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	3~4	30~40	4~6	0~20	80~110	0~6

一次空气与一次煤油冷试效果显示:当头腔压力高于 15 kPa 时,可确保一次煤油雾化与气液掺混效果,提高点火可靠性。为确保头腔空气压力 $15\sim 25\text{ kPa}$ 范围内,两级空气流量分配满足表 2 要求,通过实验选配燃烧器混合管及二次空气调节锥规格,图 3 为最终选定的混合管及二次空气调节锥流量分配曲线,结果显示:在头腔压力 $15\sim 25\text{ kPa}$ 下,二次空气与一次空气流量比值间在 $2.40\sim 2.63$ 之间,一次空气与二次空气流量范围满足表 2 要求。

一次煤油和一次空气的燃烧是燃烧器正常工作的前提条件,通过 120 余次点火验证实验和多次结构优化,解决了燃烧器身部过长引起的低频振荡、身部夹层空气泄漏、部分零件材料耐腐蚀性差、局部过热等问题。一次燃烧实验结果显示:①点火可靠性高,在煤油流量 $3\sim 4\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$,空气头腔压力 $15\sim 25\text{ kPa}$ 范围内,上百次的点火中,未出现一例点

火失败的情况;②头腔压力 15 kPa 、 20 kPa 下一次燃烧火焰形态如图 4 所示, 15 kPa 时燃烧偏富燃,火焰偏长且呈黄色, 20 kPa 时出口无明显火焰,燃烧室身部更换为有机玻璃,采用高清相机拍摄燃烧室内火焰呈蓝色、火焰分布均匀,两种工况下燃烧器内均无积碳、无残油;③燃烧室内最高燃气温度 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, NO_x 仅在头腔压力小于 18 kPa 时存在,最高值约 2.0 ppm 。实验表明燃烧器具有点火可靠、工作范围宽、燃烧效率高、火焰刚度强、燃烧洁净等特点。

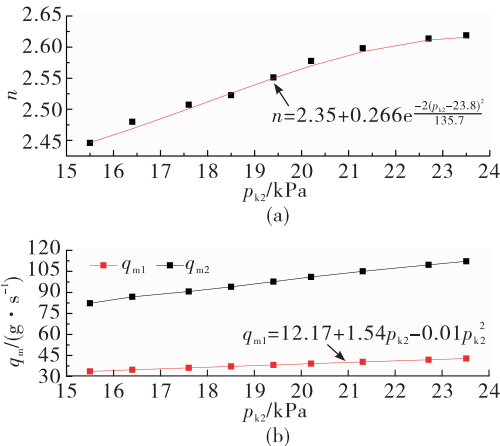


图 3 燃烧器空气流量分配曲线

Fig. 3 Curve of air flow distribution

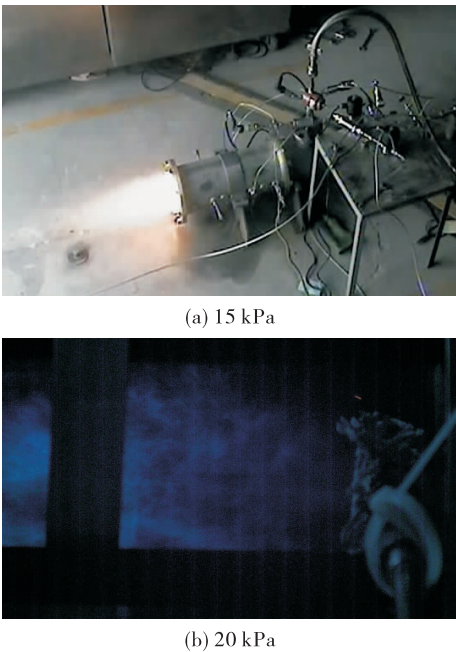
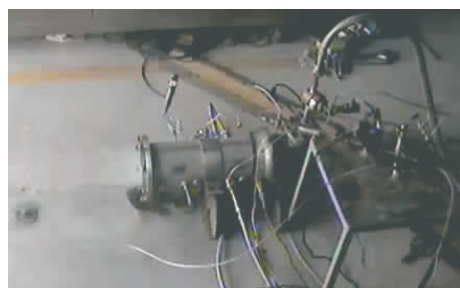


图 4 不同头腔空气压力下一次燃烧火焰形态
Fig. 4 Combustion flame shape at different air pressure in head chamber

燃烧器在两种模态下的稳定工作是进行废气废液处理的前提条件。空气与火箭煤油燃烧化学恰当比约为 14.44, 模态 R 在一次燃烧的基础上增加二次空气的供应, 头部区域空-燃比 9.34, 通入二次空气后空-燃比约 32.6, 燃烧室内火焰温度高达 1 100 ℃, 受二次空气影响, 出口区域无可见火焰、温度小于 900 ℃, 如图 5(a) 所示; 模态 Y 在模态 R 的基础上增加二次燃油的供应, 头部区域空-燃比保持 9.34, 燃烧室前段通入二次煤油使得空-燃比降至 4.15, 火焰温度最高 700 ℃, 燃烧室后段供应二次空气后, 空-燃比调整为 14.49, 火焰温度介于 1 100 ~ 1 200 ℃, 出口燃气速度较快、火焰偏蓝, 如图 5(b) 所示。燃烧器在局部混合比 4.15 ~ 32.6 范围内, 火焰形态稳定、未出现熄火、低频情况, 两种模态下燃气中 NO_x 排放浓度均未大于 2 ppm, 充分验证了燃烧器的高效、稳定, 具备处理废气废液的条件。



(a) 模态R



(b) 模态Y

图 5 燃烧器火焰状态

Fig. 5 Flame status of the combustor

N_2O_4 废气废液处理在模态 Y 的基础上增加 N_2O_4 的供应, N_2O_4 结束供应后进行自动吹扫, 确保处理的彻底性。

试验结果如图 6 所示, 图 6(a) 数据显示 N_2O_4 流量 10 ~ 20 g/s 范围内, 燃气排放物中 NO_x 浓度均小于 25 ppm, 符合环保排放标准^[19]。图 6(b) 温度

数据显示: 通入 N_2O_4 后, 燃烧器中段温度 T_1 平均升高约 200 ℃, 整体温度未超过 950 ℃, 表明二次煤油在中段与 N_2O_4 发生了剧烈反应; 末段温度 T_2 平均降幅达 100 ℃, 最高温度未超过 1 200 ℃, 由于中段二次煤油消耗较多, 降低了末段与二次空气反应的煤油量, 从而 T_2 温度下降。

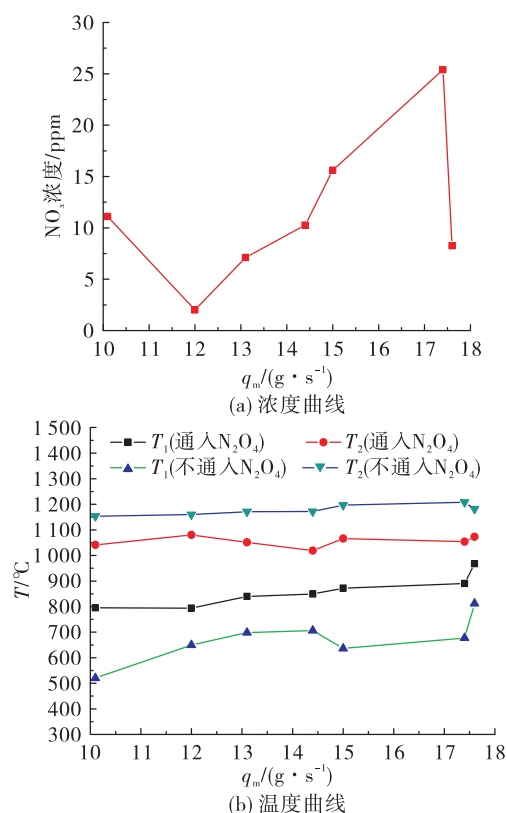
图 6 N_2O_4 处理过程不同流量下浓度和温度曲线

Fig. 6 The concentration and temperature curve of nitrogen tetroxide at different flow rates

甲基肼废气废液处理在模态 R 中增加甲基肼的供应与吹扫程序。实验结果如图 7 所示, 数据显示甲基肼流量 0 ~ 6 g/s 范围内, 燃气排放物中 VOC 浓度均小于 0.05 ppm、 NO_x 浓度小于 2.0 ppm, 符合环保排放标准^[20]。温度数据显示: 相对于模态 R, 通入甲基肼后燃烧器末段温度 T_2 显著上升, 且 T_2 上升幅度随着甲基肼流量增加而增大, 最高温度达 1 300 ℃; 中段温度 T_1 在通入甲基肼前后变化较小, 最高温度达 1 100 ℃; 温度数据表明: 处理甲基肼过程中, 燃烧室状态稳定, 一次燃烧状态不受后端处理段影响。

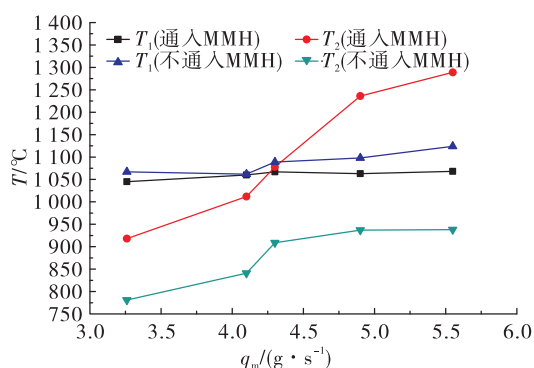


图7 甲基肼处理过程不同流量下的温度曲线

Fig. 7 The temperature curve of methylhydrazine dipose at different flow rates

3 结论

通过上述实验研究,可以得到以下结论:

1) 在 N_2O_4 流量 $0 \sim 20$ g/s 处理实验中,排放物中 NO_x 浓度最高为 25 ppm;在甲基肼流量 $0 \sim 10$ g/s 处理实验中,排放物中 VOC 浓度小于 0.05 ppm, NO_x 浓度小于 2.0 ppm,满足环保排放标准。

2) 通过分类配置喷嘴结构、控制燃烧温度、燃气混合比,有效降低了推进剂处理环节的 NO_x 的生成,尤其是燃料型和热力型 NO_x 。

与目前报道的燃烧法处理推进剂研究相比,该燃烧器具有通用性好、排放浓度大幅降低的效果,由于燃烧器身部冷却方式为风冷,在处理甲基肼时最高温度达 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$,且随着处理量的增大有上升趋势,后续还需对冷却方式、燃烧温度控制等方面进行改进,以便提高处理能力。

参考文献:

- [1] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011.
- [2] FORBES F S, PETER A. SPLINTER V. Liquid rocket propellants [M]. [S. l.]: Elsevier Inc, 2003.
- [3] 曹巧玲, 毛彦杰, 王中民, 等. 偏二甲基肼和四氧化二氮的毒性及其中毒的急救措施[J]. 职业与健康, 2011, 27(12): 1419-1420.
- [4] 何息忠. 航天发射场偏二甲肼废气处理技术的现状和发展趋势[J]. 环境保护科学, 1997, 23(4): 6-7.
- [5] 童伟, 王伟清, 赵冰, 等. 四氧化二氮废气吸收新方法的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(3): 66-71.
- [6] 郝战焱, 孙波, 朱海涛, 等. 肼推进剂废气处理系统设计[J]. 航天器环境工程, 2016, 33(4): 451-455.
- [7] 邓小胜, 刘祥萱, 刘渊, 等. 偏二甲肼废水处理技术进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 21-25, 34.
- [8] 黎波, 黄智勇, 胡继元. 偏二甲肼废气处理技术的研究现状与前景[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(3): 50-53.
- [9] 佚名. 火箭废气处理取得成果[J]. 航天技术与民品, 1996(5): 10.
- [10] 何息忠. 催化燃烧法处理火箭推进剂偏二甲肼废气在航天发射场的应用[J]. 重庆环境科学, 1996(5): 51-52.
- [11] 焦天恕, 吕功暄, 张立清, 等. 一种用于偏二甲肼废气无害化处理的撬装装置: CN204911233U [P]. 2015-12-30.
- [12] 曹立仁, 刘东勋, 周东兴, 等. 处理偏二甲肼或/和四氧化二氮的燃烧炉及其应用方法: CN1786573 [P]. 2006-06-14.
- [13] 沈全福. 用煤油法处理航天发射场四氧化二氮和偏二甲肼废气[J]. 靶场试验与管理, 2001(2): 5-8.
- [14] 侯瑞琴, 刘铮, 张统. 航天发射场推进剂环境污染治理技术研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2011(1): 54-57.
- [15] 张福光, 周红梅, 齐强, 等. 废弃液体推进剂通用销毁处理设备[J]. 兵工自动化, 2011, 30(3): 1-2, 10.
- [16] 张晖, 李彬, 赵杰, 等. 一种四氧化二氮废液的处理装置及方法: CN106765209A [P]. 2017-05-31.
- [17] 郑显鹏, 姜会敏, 张丽娜. 危险废物焚烧及废气治理工程实例[J]. 资源节约与环保, 2018(9): 101.
- [18] 左海滨, 程志杰. 烧结过程中 NO_x 生成机理及控制技术[C]//第十四届全国炼铁原料学术会议论文集. 北京: 中国金属学会, 2015.
- [19] 国家环境保护局科技标准司. 大气污染物综合排放标准: GB16297-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [20] 王心超, 夏亚东, 朱明生. 车间空气一甲基肼卫生标准: GB16222-1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

(编辑: 马 杰)