

图 1 所示。液滴通过注射装置挂在 $\phi 0.2\text{mm}$ 或 $\phi 0.5\text{mm}$ 的镍铬-镍铝热电偶的结点上, 此热

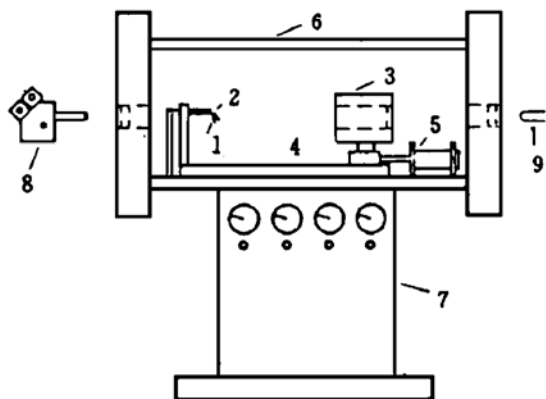


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus

1. Thermocouple for liquid phase 2. Thermocouple for gas phase
3. Electrically heated pipe furnace 4. Swallowtail channel
5. Pneumatic apparatus 6. High pressure gas container
7. Control table 8. High speed film camera 9. Parallel light source

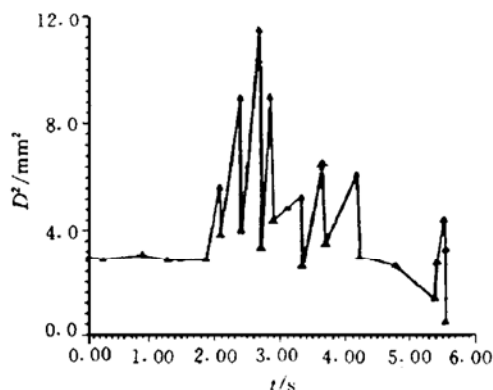


Fig. 2 Relation of D^2 and t

($T_{\infty} = 700^{\circ}\text{C}$, $p_{\infty} = 0.1\text{MPa}$)

电偶可同时测出液滴的温升。另外, 在液滴附近再放置一根 $\phi 0.2\text{mm}$ 的铠装镍铬-镍铝热电偶测量气相的温升。这两根热电偶温度变化信号由紫外线光线示波器记录。管形电加热炉, 从常温到 1000°C 可调, 由一台精密温控仪控制, 其精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。加热炉装在燕尾槽上, 它被气动装置来回推动。

3 微爆特性分析

当 LP1846 单滴置入高温环境后, 其直径随时间的典型变化关系如图 2 所示。由图可见, 液滴体积呈周期性的松盈变化, 膨胀周期和频率有一定的随机性。在这个过程中, 观察到液滴有轻度微爆现象, 并且环境温度越高, 微爆过程越早。典型结果如图 3 所示。可以看出, 大液滴内气泡胀大破裂后分离出两个小液滴。另外, 液滴从受热到燃尽的全过程中, 气液两相热电偶曲线如图 4 所示。通过对比高速摄影胶片和热电偶曲线的时标可知: 图 4 中的 bc 段即表示液滴处于周期性膨胀收缩期, 它的温度范围约 $120^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

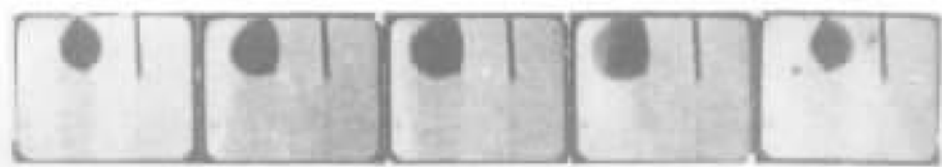


Fig. 3 The series photographs of microexplosion of LP1846 droplet

($T_{\infty} = 850^{\circ}\text{C}$, $p_{\infty} = 0.1\text{MPa}$)

热失重结果表明: 在 120°C 左右 LP1846 出现第一个较平缓的失重台阶, 失重约 19.43% ; 在 170°C 以上, 开始出现较大的放热峰^[3]。由此可推测, LP1846 液滴在周期性膨胀收缩期内, 热分解是很微弱的。据热分析结果^[4]显示, 主要是 HAN 的微弱分解, 具有脉动特征, 导致液滴出现周期性的膨胀收缩现象。在液滴 20~30 个膨胀收缩期内, 仅观察到 1~2 次微爆, 而

不是多次微爆, 因此, 结合 LP1846 的组成中含水量达 20%, 我们初步认为, 液滴微爆机理是水组分的过热, 但微弱液相反应起诱导作用。

具体来说, 在膨胀收缩期, 液滴的平均温度已超过水的沸点, 这样过热状态的水必然要从一个核为中心进行快速蒸发。在这里它可能有三个核源: (1) HAN 的微弱热分解在液滴内形成许多极小的气穴, 过热水以此为核。(2) 活性水分子团碰撞可能导致均相成核。(3) 由于试验中挂滴热电偶丝有一定的粗糙度和不规则的几何形状, 也可能出现非均相成核。经分析比较, 我们认为第一种核源的概率最大。因为在液滴内散布着许多小气穴, 不断地为过热水蒸发提供机会, 若某些气穴周围恰好有大量过热水存在, 则它们很容易以此为核向内迅速蒸发形成很高的内压, 促使液滴内气泡逐渐胀大, 最终爆裂导致液滴破碎。

当环境压力在 0.5MPa 以内, 环境温度保持 700℃, 仍能观察到类似于图 3 的微爆现象。但是在 0.5MPa 以上, 几乎未见到液滴在膨胀收缩期内的微爆过程。这一事实为我们以上微爆机理的假说提供了佐证。因为随着环境压力的升高, 助长了 HAN 的微弱热分解, 宏观表现为液滴膨胀收缩期提前, 而此时液滴相温度大约仅达到水的沸点。这样, 在液滴内部难以形成大量过热的水。根据 LP1846 的化学反应机理^[4]推测, 此时液滴内的水可能逐步参与到液相反应中去。因此, 上述观察结果可以解释为过热组份水导致的液滴微爆机制, 随着环境压力的升高而逐渐消失。

4 结 论

在 700℃~850℃、0.1MPa~0.5MPa 工况下, LP1846 液滴在着火前的周期性膨胀收缩过程中会出现明显的微爆现象。微爆机理主要是水组份的过热, 但 HAN 的微弱液相反应起诱导作用。当环境压力提高后, 在同一时期未观察到液滴的微爆现象。

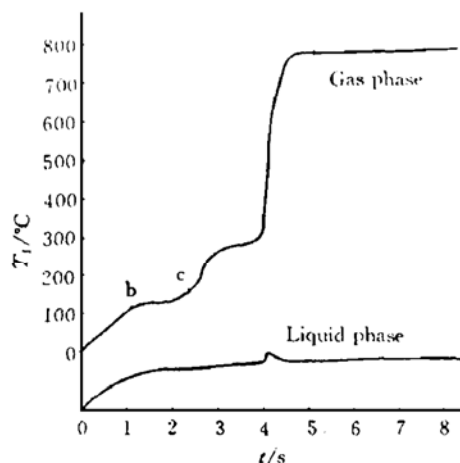


Fig. 4 Thermocouple curves of LP1846 droplet

($T_{\infty} = 800^{\circ}\text{C}$, $p_{\infty} = 0.1\text{MPa}$)

参 考 文 献

- 1 Zhu D L, Law C K. Combustion of HAN-based liquid gun propellants under atmospheric pressure. *Combustion and Flame*, 1987, 70: 333~342.
- 2 Beyer R A. Atmospheric pressure studies of liquid propellant drops in hot flows. AD A-174639, 1988.
- 3 余永刚, 金志明, 周彦煌. HAN 基液体发射药的热分解研究. *兵工学报 (武器分册)*, 1993 (4): 41~45.
- 4 Hansan R, Back E. Processes for assessing the thermal stability of HAN-based liquid propellants. Report BRL-CR-635, US: BRL, 1990.

用固体吸附/分光光度法同时监测空气中的肼、一甲肼和偏二甲肼*

朱 明 生

(北京试验技术研究所, 北京, 100074)

摘 要: 介绍了用一甲肼浓缩采样管采集空气中三肼混合气体, 用分光光度法分别测出肼、一甲肼和偏二甲肼各组分的含量。测定结果通过标准气验证, 相对误差小于 17%, 各组份回收率均大于 80%。本方法适用于空气中低浓度三肼废气的测定。

主题词: 肼类燃料, 推进剂污染, 大气监测, 吸收光谱分析

分类号: V511, X783

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF HYDRAZINE MONOMETHYLHYDRAZINE AND 1, 1-DIMETHYL- HYDRAZINE IN AIR BY SOLID SORBENT/ SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Zhu Mingsheng

(Beijing Inst. of Testing Technology, Beijing, 100074)

Abstract: As the sample of N_2H_4 , MMH and UDMH mixture gas in air is collected by sampling tube for concentration MMH, the concentration of N_2H_4 , MMH and UDMH is measured simultaneously by spectrophotometer. The experimental results show that the relative error of measurement is less than 17%, and recovery rate of every components is greater than 80% by comparison with the check of standard mixture gas. This method is suitable for detection of low concentration hydrazine fuel waste gas in air.

Subject terms: Hydrazine fuel, Propellant pollution, Atmospheric monitoring, Absorption spectrographic analysis

1 引 言

对于监测现场大气中肼类燃料浓度的方法, 已经有过不少报道^[1~7]。但这些方法均不能将同时存在的肼、一甲肼和偏二甲肼加以区别, 即都存在相互干扰的问题。文献 [9] 的气相色谱法可以测定空气中的三肼浓度, 但还达不到美国国家职业安全与卫生研究所 (NIOSH) 推荐的低浓度标准。另外, 该方法系丙酮激冷法采样, 需借助冷阱, 给现场采样增加了困难。本研究目的在于将固体浓缩采样、测定单个肼的技术, 发展成从三肼混合气中分别测出各个肼的含量, 以达到大气监测的要求。

* 收稿日期: 1997-01-30, 修回日期: 1997-07-05, 本课题获航天工业总公司科技进步二等奖