文章编号: 1001-1455(2006)06-0543-07

液体碳氢燃料云雾爆轰特性的实验研究

姚干兵1,2,解立峰1,刘家骢1

(1.南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094;

2.北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要:采用升降法和烟迹技术在立式激波管中分别实测了液态燃料(环氧丙烷、硝酸异丙酯、己烷、C₆~ C₆、庚烷、癸烷)与空气混合物直接起爆的临界起爆能和胞格尺寸。数据表明,气液两相云雾爆轰的临界起爆 能与当量比呈 U形曲线关系,这与气相爆轰得到的结论是一致的;临界起爆能的最小值并不是对应于等化学 当量的混合物而是偏向于富燃料;根据三波点运动的烟迹记录,分析了云雾爆轰作用机制,认为液滴的碎解、 汽化过程以及燃烧区前导是控制气液两相云雾爆轰的主要步骤。此外,还测定了无限空间下可燃气云的临界 起爆能,并将激波管内得到的临界起爆能数据外推到无约束气云的临界起爆能,理论推算结果与实验值吻合 较好。

关键词:爆炸力学;临界起爆能;升降法;碳氢燃料;云雾爆轰;胞格结构
 中图分类号:O381
 国标学科代码:130・3510
 文献标志码:A

1 引 言

碳氢燃料的爆轰性能一直是人们感兴趣的课题。它不仅涉及到工业安全,而且还具有军事应用价值。文献[1~6]中实测了燃料空气混合物爆轰波胞格尺寸、临界起爆能、临界管径、爆轰极限等,研究对象主要是低碳原子燃料,结果表明这些燃料的临界起爆能与临界直径的三次方成正比。F. Zhang^[7]研究了硝酸异丙酯对碳氢燃料空气混合物起爆及爆轰的敏化作用。文献[8~11]建立了燃料气云爆轰化 学反应动力学模型,并用此模型来预测气相爆轰的一些临界参数。I. O. Moen 等^[12]对爆轰化学反应诱导区长度进行了研究。文献[13~14]中对爆轰波胞格的传播、演化过程进行了观测和数值模拟研究。这些研究大多数以气相爆轰为主,而对燃料空气混合物气液两相或多相爆轰则研究得较少。本文中对 液态碳氢燃料进行大量的实验研究,实测环氧丙烷、硝酸异丙酯、C₅~C₆、己烷、庚烷、癸烷等燃料气液 两相云雾爆轰的特性参数,以及无约束可燃气云直接起爆的临界起爆能。

2 实 验

2.1 激波管实验装置

实验是在一高 5.4 m、内径 200 mm 的立式激波管中进行的,整套装置由激波管本体、喷雾系统、控制系统、测试系统、点火系统等组成,装置结构如图 1 所示。激波管管体两侧交错布置了喷雾系统,该系统由高压气瓶、气室、电磁阀、储液管、喷雾室、喷头组成,电磁阀开启后,贮存在气室里的高压气流通过电磁阀进入喷雾室,使 U 形储液管中的燃料通过喷嘴成雾喷出。喷头为空心半球,表面均布 119 个直径为 1 mm 的小孔,保证在扇形喷雾范围的分布基本均匀。多套喷雾系统同时喷射,从而在管体内形成较均匀的液雾。控制系统控制仪器设备的开启时间及次序。

测试系统由 Kistler 压电式石英传感器、电荷放大器、瞬态波存仪、微机组成。沿激波管轴线方向等间距分布压力传感器。烟熏板紧贴于激波管内表面,从而保证不改变管内云雾爆轰流场。

 ^{*} 收稿日期: 2005-09-08; 修回日期: 2006-04-10
 基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金项目(KFJJ04-4)
 作者简介: 姚干兵(1970—),男,博士研究生,工程师。



图 1 实验装置示意图 Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

2.2 实验方法

采用多套喷雾系统同时交错喷射液体燃料,形成均匀液雾。实验时,把一定量燃料注入U形储液 管中,并装好引爆装置,开启压缩气瓶阀门,用高压气体预先充满气室;调节好电源控制系统和数据采集 系统,然后通过电源控制系统打开电磁阀,从气室出来的高压气体把储存在U形储液管的燃料通过半 球形喷头喷入激波管中,与激波管中的空气预混1s后,通过电源控制系统引爆起爆装置,起爆燃料-空 气混合物,形成稳定传播的爆轰波。用数据采集系统记录压力随时间的变化曲线。通过分析压力时间 曲线以及三波点运动的烟迹记录可以得到燃料的临界起爆能和胞格尺寸。初始压力为101.3 kPa,初 始温度298.15 K。起爆能量由8[#]工业电雷管加炸药组成,炸药(RDX)的药量按0.2 g 成比例递增或递 减。另外,无约束可燃气云的形成是采用爆炸抛撒方法来实现的,测试技术则与激波管实验相似。

燃料云雾直接起爆的临界起爆能测定是根据升降法原则,即在规定步长为 d(起爆药量的改变量)的情况下,对实验样品施加激发量 E_i,若形成稳定爆轰,则对实验样品降一步施加激发量 E_{i+1} = E_i - d;若不爆轰,则升一步施加激发量 E_{i+1} = E_i + d,照此反复,直至两激发量之间的差值小于步长 d 为止。能够使试样形成稳定爆轰的最小激发量即为其临界起爆能。

3 结果与分析

3.1 临界起爆能

3.1.1 不同燃料云雾爆轰临界起爆能

在立式激波管中实验测定了环氧丙烷 (PO)、硝酸异丙酯(IPN)、己烷、 $C_5 \sim C_6$ (工 业混合燃料)、庚烷和癸烷云雾爆轰的临界 起爆能 E_c ,结果列于表 1,其中 ϕ 为当量 比。

从表1可以看出,PO与空气混合物爆轰的临界起爆能比其他几种燃料小,容易起

爆。这是因为 PO 常温下的饱和蒸汽压较高、挥发性较强,在激波阵面到达以前,系统中就有相当高浓度的燃料蒸汽存在,当燃料蒸汽浓度高于某个极限值时,整个过程就由气相反应控制,爆轰感度较高。 而己烷、C。~C。、庚烷、癸烷的沸点比 PO 的较高,在与空气形成的混合体系中基本以液滴形式存在,燃

表1 不同燃料云雾爆轰的临界起爆能

Table 1 Critical initiation energy of different fuel-air mixtures

燃料	沸点/K	Φ	$E_{ m c}/({ m MJ/m^2})$
PO	307.25	1.15	0.19
IPN	374.65	1.16	0.47
$C_5 \sim C_0$	6	1.15	0.77
己烷	353.85	1.15	0.75
庚烷	371.55	1.15	1.12
癸烷	377.75	1.12	2.12

料蒸汽浓度较低。起爆过程包括燃料液滴在激波阵面后的迅速剥离、破碎和汽化,以及随后的气相化学 反应诱导期。包含这些诸多物理和化学过程的总诱导期比气相爆轰的诱导期长得多^[8]。从直接起爆的 临界条件考虑,存在一个总诱导期的临界值,超过这一临界值,化学反应区中释放的能量就不能支持前 导激波。同时,在这一诱导期内,还必须维持燃料浓度高于最低有效化学当量。这说明燃料挥发性在云 雾爆轰过程中起重要作用,爆轰波的传播要求波前混合物系统中有足够浓度的燃料蒸汽存在。

硝酸异丙酯的沸点明显高于己烷的,也高于庚烷的,但它的临界起爆能却比己烷和庚烷的低得多。 这与燃料的分子结构有关。众所周知,烃类爆轰氧化过程一般是按退化支化链式反应机理进行的^[15], 感应期长,较为钝感。烃类分解反应的活化能约为 37~65 kJ/mol,而硝酸酯的分解活化能约为 15~19 kJ/mol,显然烃类的活化能比硝酸酯的高 2~3 倍^[16]。硝酸异丙酯的酯基键容易断裂,分解反应较己 烷、庚烷等烃类容易进行。另外,硝酸异丙酯和己烷两种燃料的 C80 热分析数据也表明,硝酸异丙酯在 硝 413.15~503.15 K 左右出现了比较明显的放热峰,而己烷在 298.15~573.15 K 之间未出现放热 峰^[17]。这也说明-O-NO₂官能团的存在,使得硝酸异丙酯的分解反应较己烷易于进行。

3.1.2 同一燃料在不同当量比下的临界起爆能

对于同一种燃料,当它以不同的当量比与空气混合形成云雾时,直接起爆所需的能量也会不同。在 激波管中实测了几种燃料不同当量比时的临界起爆能结果见图 2。



图 2 临界起爆能随当量比的变化

Fig. 2 Variation of critical initiation energy with equivalence ratios for different mixtures

从图 2 中可以看出,当同一种燃料以不同当量比与空气混合时,直接起爆需要的能量有明显差异。 PO、IPN、C₅~C₆、癸烷与空气形成的两相云雾的临界起爆能与当量比呈 U 形曲线关系,这表明燃料空 气混合物发生爆轰反应存在最佳浓度,此时反应释放出来维持爆轰波传播的能量最大,且在此浓度下最 敏感。而这几种燃料最小起爆能所对应的点并非在等当量比处,而是稍高于它。其一是由于气液两相 云雾与气相不同,液滴是有大小的(其大小分布也并非是绝对均匀的),存在液滴的破碎雾化过程,有少 部分燃料未参与爆轰反应或反应不完全;其二是因为,激波管管壁有吸附作用,使部分燃料粘附在管壁 上,尽管有薄膜爆轰效应存在,还是有很少量燃料没有参与爆轰反应。而在计算当量比时则是按照燃料 完全反应来求算的,因此理论上的等当量情况在实验中就大于 1,本文实验的几种燃料约在 1.1~1.2。

这几种燃料中,PO云雾爆轰的临界起爆能最小,并且在一定的当量比范围内(1.05~1.38)不变

化,IPN 的临界起爆能高于 PO,C₅ ~ C₆的又高于 IPN,而癸烷的临界起爆能最高。PO 挥发性强,当其 分散在空气中形成云雾时,云雾中存在较高浓度的 PO 蒸汽,爆轰化学反应由气相控制,诱导期短,容易 起爆,爆轰感度高。C₅ ~ C₆和癸烷的沸点比 PO 高,挥发性低,存在液雾的剥离、破碎和汽化过程,诱导 期长,临界起爆能相应就高。这些数据进一步表明燃料的挥发性对两相云雾爆轰的临界起爆能起作重 要作用。IPN 与这些燃料相比,临界起爆能也比较低(只比 PO 略高),爆轰感度比较高,且当量比在 0. 70~1.16 之间变化比较小,范围比较宽,可以利用这一特性来敏化低挥发性燃料。

3.1.3 激波管实验与无约束实验临界起爆能的关系

如何将激波管实验得到的起爆能数据外推到无约束条件下,是一个重要问题,不仅有理论价值,而 且有重大实际意义。一旦有了这种关系,就可利用这一推算关系将小型、经济的室内实验结果推广到大 型的、耗资昂贵的外场实验,从而节省大量的人力、物力和财力。

J. H. Lee^[2]认为,在不同的几何条件下同一种混合物的爆炸长度应相等,即 $E_s/E_m = E_m/E_p = R_0$ 或 $E_s = R^{20}E_p$,其中 R_0 为定义的爆炸长度,其值由实测数据拟合得到; E_s 为无约束临界起爆能; E_m 为柱面临界起爆能; E_p 为平面临界起爆能,根据激波管有效起爆药量标定结果图对照确定。利用此式可计算出无约束爆轰的临界起爆能,结果见表 2。

将表 2 中的数据作成图 3。从图 3 可以看出,癸烷-空气和 PO-空气混合物平面爆轰临界起爆能与 无约束条件爆轰临界起爆能成一直线关系。无约束实验表明,PO-空气混合物当量比为 1.14 时,用 18 gRDX(爆炸能量约为 0.18 MJ)可引发 PO 云团的稳定爆轰。推算的起爆能为 22 gRDX(起爆总能量为 0.19 MJ),理论推算的结果与实验值基本吻合。这也说明用此公式将激波管临界起爆能实验结果推算 到无约束实验是合理的。

表 2 燃料空气混合物爆轰的临界起爆能

Fable 2	Critical	initiation	energy	\mathbf{of}	fuel-air	mixtures
---------	----------	------------	--------	---------------	----------	----------

混合物	Φ	$E_{ m p}/({ m MJ/m^2})$	$E_{\rm s}/({\rm MJ/m^2})$
	1.15	0.134	0.234
DO上安层	1.47	0.334	3.629
PO十至气	1.54	0.425	7.477
	1.61	0.504	12.469
	1.12	0.785	47.116
戏炉⊥穴 层	1.25	0.831	54.893
安元十至し	1.88	0.902	71.479
	2.47	1.043	110.172

3.1.4 与前人研究成果的比较

M.J.Tang 等^[18]在长8.2 m、截面为4.13 cm ×4.13 cm 的激波管中进行癸烷-空气(当量比为 1.20)云雾爆轰的临界起爆能为9.33 MJ/m²,比 本文的实验结果高得多。分析认为,M.J.Tang 等 的实验装置的截面宽度为41.3 mm、截面积为 1705.3mm²,而本文的实验装置的内径为200mm、 截面积为31 400 mm²,两种实验装置存在明显差 异,因而在激波管中用起爆源的总能量来表示临界



图 3 平面爆轰与无约束爆轰起爆能的关系 Fig. 3 Critical initiation energy of fuel-air mixtures in shock wave tube vs. unconfined conditions

表 3 癸烷空气混合物的起爆能 Table 3 Initiation energy for DE-air mixtures

混合物	Φ	$E_{\rm c}/({\rm MJ/m^2})$	$E_{\rm e}/({\rm MJ/m^2})$
	1.12	2.12	0.785
	1.25	2.24	0.831
癸烷+空气	1.88	2.43	0.902
	1.20	9.23 ^[18]	0.827
	1.75	11.31 ^[18]	0.893

起爆能是不够准确的,因为只有一部分起爆源能量传递给被起爆的可燃混合物,因此用有效起爆能来描述更恰当。采用 A. A. Borisov 等^[19]提出的有效起爆能公式进行计算,得到的结果见表 3,其中 E_e为有效起爆能。从计算结果来看,两实验的有效起爆能基本一致。这表明装置结构尺寸对实验结果有较大影响。

3.2 燃料云雾爆轰波胞格结构

一般来说,胞格尺寸越小,该混合物的爆轰敏感度越高,越易形成爆轰。本文中对常温常压下为液态的几种燃料气云爆轰波胞格参数进行测定,其数据见表 4,其中 L 为胞格宽度,λ 为胞格长度,其实物 见图 4。根据胞格尺寸数据来判断,这几种燃料中环氧丙烷爆轰敏感度最高,IPN 次之,而烷烃类燃料 的爆轰敏感度较低。与同当量比时采用临界起爆能的数据来判断的结果是完全一致的。

从表4中的数据表明,在当量比基本相同的条件下,已烷、C₅~C₆、庚烷、癸烷的胞格尺寸依次增加,他们的胞格尺寸大于 IPN 和环氧丙烷,而 IPN 的胞格尺寸又大于环氧丙烷。R.A. Strehlow 等发现 气相爆轰波胞格的长宽比(胞格长度与胞格宽度之比)近似等于 1.6。环氧丙烷胞格的长宽比为 1.51, 接近 1.6。这一结果说明环氧丙烷的云雾爆轰机制主要由气相控制。已烷、C₅~C₆、庚烷等燃料胞格的 长宽比偏离了 1.6,云雾爆轰机制也由气相控制为主向多相爆轰过渡。前面已经述及,这几种燃料蒸气 压比较高,在液滴破碎之前系统中存在较高浓度的燃料蒸汽,因而有气相爆轰区作为液滴破碎和燃烧区 域的前导,就具有与气相爆轰相似之处。而癸烷-空气混合物胞格的长宽比为 1.17,远偏离了 1.61。常 温常压下癸烷是一种难挥发燃料,癸烷液滴在受到冲击波作用时,首先发生液滴的剥离碎解,变成更小的液滴并挥发形成一定浓度的燃料蒸汽后才发生化学反应,液滴的碎解过程是控制反应速率的主要步骤。对 IPN 而言,由于它有一〇一NO2官能团的作用,与上述几种燃料的作用机制有所不同,饱和蒸气 压已不再是主要因素,原因在前文已经述及。

	-	0	-	
混合物	Φ	L/mm	λ/mm	λ / L
PO+空气	1.15	6.1	9.2	1.51
IPN+空气	1.17	8.2	10.1	1.23
已烷+空气	1.16	11.2	16.7	1.41
$C_5 \sim C_6 + 空气$	1.15	12.3	17.8	1.45
庚烷+空气	1.13	13.2	19.4	1.49
癸烷+空气	1.12	17.8	20.9	1.17

表 4 不同燃料空气混合物胞格尺寸的比较 Table 4 Comparison among cell sizes for different fuel compositions

(a) PO+air







(c) Hexane+air



(f) DE+air





Fig. 4 The cellular structure on smoked foil record for fuel-air mixtures

4 结 论

通过采用升降法和烟迹技术,对几种常温常压下为液态的碳氢燃料的临界起爆能和爆轰波胞格尺 寸进行了实验测定和分析研究。当量比相同时,PO和 IPN 的临界起爆能较低,癸烷较高,已烷、C₅~C₆ 和庚烷的则居中,这主要是由于 PO 常温下具有较高的蒸汽压所致,且与气相爆轰类似,而 IPN 则与其 -O-NO2官能团有关。同一燃料的临界起爆能和胞格尺寸均与当量比成"U"形曲线关系,且最小值 并不是对应于等化学当量的混合物而是偏向于富燃料。由平面起爆能估算无约束条件下临界起爆能的 公式,将激波管中燃料空气混合物起爆能实验结果外推到无约束气云,理论推算与实验值基本吻合。

参考文献:

- Knystautas R, Guirao C M, Lee J H, et al. Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and predictions of critical tube diameter, critical initiation energy and detonability limits[J]. AIAA Prog Astronaut Aeronaut, 1983, 94:23-37.
- [2] Lee J H. The link between cell size, critical tube diameter, initiation energy and detonability limits[J]. Combustion and Flame, 1976,26(1):27-33.
- [3] Benedick W B, Guirao C M, Lee J H, et al. Critical charge for the direct initiation of detonation in gaseous fuel-air mixtures[J]. AIAA Prog Astronaut Aeronaut, 1986,106:181-202.
- [4] Moen I O. Transition to detonation in fuel-air explosive clouds
 Journal of Hazardous Materials, 1993, 33(2): 159-192.
- [5] Kailasanath K, Oran E S, Boris J P, et al. Determination of detonation cell size and the role of transverse waves in two-dimensional detonations[J]. Combustion and Flames, 1985,61(2):199-209.
- [6] Tieszen S R, Sherman M P, Benedick W B, et al. Detonation cell size measurements in hydrogen-air-steam mixtures[J]. AIAA Prog Astronaut Aeronaut, 1986,106:205-219.
- Zhang F, Akbar R, Thibault P A, et al. Effects of nitrates on hydrocarbon-air flames and detonations[J]. Shock Waves, 2001,10(6):457-466.
- [8] Axesson E L, Brezinsky K, Westbrook C K. Chemical kinetic modeling of the oxidation of large n-octane fuel[A].
 21th Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh, Pennsylvania: The Combustion Institute, 1986: 783-799.
- [9] Westbrook C K. Chemical kinetics of hydrocarbon oxidation in gaseous detonations[J]. Combustion and Flame, 1982,46(3):191-210.
- [10] Westbrook C K. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames[J]. Combustion Science and Technology, 1981,27(1):31-43.
- [11] Westbrook C K, Urtiew P A. Chemical kinetics predictions of critical parameters in gaseous detonations[A]. 19th Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh, Pennsylvania: The Combustion Institute, 1982;615-622.
- [12] Moen I O, Funk J W, Ward S A, et al. Detonation length scales for fuel-air explosives[J]. AIAA Prog Astronaut Aeronaut, 1983,94:55-79.
- [13] Gamezo V N, Desbordes D, Oran E S. Formation and evolution of two-dimensional cellular detonations[J]. Combustion and Flames, 1999,116(1):154-165.
- [14] Takekawa K, Konagano G, Sugimura T. A new approach on production of a detonation configuration by a numerical calculation[J]. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, 2002,68(3):255-261.
- [15] Эмануэль Н М. 化学动力学[М]. 陈国亮等, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1962: 75-82.
- [16] 胡朝晖. 硝酸酯对碳氢燃料危险性影响的机理分析[J]. 湘潭大学自然科学学报,2002,24(1):49-51.
 HU Zhao-hui. Effect and sensitization mechanism of nitrate of ester on hydrocarbons safety[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2002,24(1):49-51.
- [17] 殷清.二次 FAE 燃料的理化性能分析[D].南京:南京理工大学,2005.
- [18] Tang M J, Nicholls J A, Sichel M, et al. Direct initiation of detonation in a decane spray[A]. Technical Meeting (CI/CS)[C]. Montreal, Canada: Mcgill University, 1983:1-31.
- [19] 范宝春.两相系统的燃烧、爆炸和爆轰[M].北京:国防工业出版社,1998.
- [20] Strehlow R A. Transverse waves in detonations : II. structure and spacing in H₂-O₂, C₂H₂-O₂, C₂H₂-O₂ and CH₄-O₂ systems[J]. AIAA Journal, 1969,7(3):492-496.

Experimental study on detonation characteristics of liquid fuel-air mixtures

YAO Gan-bing^{1,2}*, XIE Li-feng¹, LIU Jia-cong²

 Chemical School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;
 State Key Lab of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology,

Beijing 100081, China)

Abstract: Detonation characteristics of several fuel vapor (propylene epoxide, IPN, $C_5 \sim C_6$, hexane, heptane, decane)-air mixtures were studied. Critical initiation energy was measured by the up-and-down method and cell size on soot foil. Results demonstrate that the relationship of critical initiation energy and equivalence ratio shows a U-shaped curve, the critical energy is obtained when equivalence ratio is slightly larger than 1. Meanwhile these results are used to calculate theoretical critical initiation energy of hydrocarbon-air mixture in unconfined conditions, and calculated values agree well with experimental results. The comparison of detonation characteristics among these fuels indicates that detonation of FAE in low fuel vapor pressure is similar to the gaseous detonation. These experimental results enable us to have an insight into the detonation nature of fuel-air mixtures.

Key words: mechanics of explosion; critical initiation energy; up-and-down method; hydrocarbon fuel; fuel-air explosion; cellular structure

Corresponding author: YAO Gan-bing E-mail address: yaogao11@163.com Telephone: 025-84315526-811