

文章编号:1006-9941(2019)06-0501-08

高触变性高密度凝胶碳氢燃料的制备及性能

鄂秀天凤,潘伦,张香文,邹吉军

(天津大学化工学院 先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室,天津 300072)

摘要: 采用有机凝胶剂(Gn)和气相二氧化硅(SiO_2)分别与HD-01、HD-03、HD-03-I、QC四种纯液体高密度燃料制备了相应的凝胶碳氢燃料,研究了所需凝胶剂Gn和 SiO_2 的最小添加量,测定了凝胶碳氢燃料的密度、黏度、热值等基础物理性质。考察了其热稳定性、离心稳定性、长期存储挥发性等稳定性能,以及流变性能。结果表明,至少添加6% SiO_2 才能使纯液体高密度燃料形成凝胶碳氢燃料,而Gn最小添加量不大于1%,且Gn对燃料本身的密度和热值几乎没有影响;Gn凝胶碳氢燃料在-40℃低温保存、长期室温存储或高速离心后无液体渗出现象;Gn凝胶碳氢燃料的黏度随剪切速率增加而明显下降,接近纯液体燃料黏度;通过扫描电镜发现Gn凝胶剂在燃料中可自组装形成三维纤维网状结构,搅拌或高温(150℃)可破坏该结构,静置或降温又可恢复,使得Gn凝胶碳氢燃料具有明显优于 SiO_2 凝胶燃料的流变性和触变性,更利于管道运输和雾化。

关键词: 液体高密度燃料;凝胶碳氢燃料;稳定性;剪切流变性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018206

1 引言

高密度燃料可以在飞行器体积受限的情况下为发动机提供更多的能量,满足高超声速、远航程飞行。JP-10、RJ-4、RJ-5、RJ-7等是美国研制的典型高密度液体燃料,T-10燃料则是俄罗斯的高密度燃料^[1-5],本课题组先后研制了HD-01、HD-03、HD-03-I和QC等高密度液体燃料^[6-12],其中HD-01和HD-03-I的性能与JP-10、RJ-7相当,在增加飞行器航程方面表现出突出的效果。但是,液体燃料在长期贮存中易泄露、易挥发,在运输中对冲击和碰撞敏感。在液体燃料中添加凝胶剂,可形成具有非牛顿流变特性的胶体燃料,不易泄露,能长期贮存,在贮箱中不晃动,对冲击和碰撞不敏感;在施加压力或剪切等条件下,黏度迅速下降又可像液体燃料一样流动,因而兼有液体燃料高比冲、推力

可调、多次启动和固体燃料易贮存运输、易使用维护的两者优势,能够有效提高发动机的操控性、安全性、可靠性等指标,因此在冲压发动机和火箭发动机等导弹和航天推进系统中有着广泛应用前景^[13-16]。目前,常用的凝胶剂有气相二氧化硅、十八酸铝、炭黑、石蜡基、醇酯化合物等^[17-19],但这些凝胶剂的添加量通常较高(>5%),能量密度较低或不能提供能量,降低了凝胶燃料的能量密度。而且,采用上述凝胶剂制备的凝胶燃料触变性能较差,具体表现为黏度较大,剪切变稀性能一般,进而影响雾化效果,复凝性较弱,固液易分离,热稳定性差,燃烧残渣量多,易堵塞管道等缺点,在实际应用中受到限制^[20-21]。

针对上述问题,本研究制备了一种有机凝胶剂(Gn),相比于二氧化硅、炭黑等固体颗粒或十八酸铝、石蜡基这些油溶性较差的凝胶剂,Gn可以更好地与液体燃料相溶形成均一相,可有效避免固液分离或燃烧残留问题。向HD-01、HD-03、HD-03-I、QC四种纯液体高密度燃料分别添加凝胶剂Gn和 SiO_2 制备相应的凝胶碳氢燃料,研究了所需凝胶剂Gn和 SiO_2 的最小用量,测试了凝胶碳氢燃料的密度、黏度、热值等基础物理性质,同时考察了其热稳定性、离心稳定性、长期存储挥发性等稳定性能,以及凝胶碳氢燃料的流变性

收稿日期:2018-07-26;修回日期:2018-09-20

网络出版日期:2018-12-10

基金项目:装备预研教育部联合项目(625010304)

作者简介:鄂秀天凤(1990-),女,博士,主要从事航天燃料化学与技术研究。e-mail:xtf_e@tju.edu.cn

通信联系人:邹吉军(1978-),男,教授,主要从事航天燃料化学与技术研究。e-mail:jj_zou@tju.edu.cn

引用本文:鄂秀天凤,潘伦,张香文,等.高触变性高密度凝胶碳氢燃料的制备及性能[J].含能材料,2019,27(06):501-508.

E Xiu-tian-feng, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen. Synthesis and Performance of High-density and High-thixotropy Gelled Hydrocarbon Fuels[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(06):501-508.

能,观察其微观结构并初步分析了Gn和SiO₂使纯液体高密度燃料成胶的机理。

2 实验部分

2.1 原料和仪器

主要原料:气相二氧化硅(疏水,比表面积300 m²·g⁻¹),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;葡萄糖酸酯(纯度95%)、油胺(纯度98%)、甲醇(纯度99%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,纯度99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;纯液体高密度燃料HD-01、HD-03、HD-03-I(70%HD-03+30%HD-01)、QC均为实验室自制,方法参见文献[6-14]。四种纯液体高密度燃料的密度、黏度和热值等性质列于表1。

表1 四种纯液体高密度燃料的基础物理性质

Table 1 Basic physical properties of four kinds of high-density liquid fuels

fuels	HD-01	HD-03	HD-03-1	QC
ρ (20 °C)/g·mL ⁻¹	0.93	1.03	1.01	0.98
μ (20 °C)/mPa·s	3.2	29.0	13.5	1.02
Q/MJ·kg ⁻¹	42.1	42.0	42.6	44.4

Note: ρ is the density. μ is the viscosity. Q is the combustion heat.

主要仪器:JA3003/0.001g精密电子天平,上海景迈仪器设备有限公司;DZF-6050型真空干燥箱,北京莱凯博仪器设备有限公司;NDJ5S型旋转黏度仪,上海昌吉地质仪器有限公司;ET-320电子比重计,北京仪特诺电子科技有限公司;DL-4005低温冷却恒温槽,宁波新芝生物科技股份有限公司;IKA C6000型氧弹量热仪,德国IKA公司;TGA-50热重分析仪,日本shimadzu公司;TG-20型离心机,长沙英泰仪器有限公司;DHR-2流变仪,沃特斯中国有限公司;S-4800性场发射扫描电子显微镜(含能谱仪),日本日立公司。

2.2 凝胶碳氢燃料合成

室温下将等摩尔的葡萄糖酸酯和油胺加入到装有DMF溶剂的三口烧瓶中,并滴加甲醇,采用机械搅拌,加热回流反应24 h后,抽滤并用蒸馏水洗涤,在烘箱中干燥,得到凝胶剂Gn。随后在室温下,将一定量的凝胶剂Gn和SiO₂分别添加到质量相同的HD-01、HD-03、HD-03-I、QC纯液体燃料中,其中,SiO₂与纯液体燃料质量比为0.5%~8%,Gn与纯液体燃料质量比为0.1%~1%。机械搅拌1 h使凝胶剂充分分散或溶解在液体燃料中,随后将样品倒入试管中,封口并静

置2 h。将试管倒置,若1 min内完全没有液体流动,则判断为形成凝胶碳氢燃料。

3 结果与讨论

3.1 凝胶剂最小用量

凝胶剂添加量越少对燃料密度、热值等性能影响越小。随着凝胶剂添加量的增加,液体燃料逐渐从可流动液态变为倒置不流动的凝胶态,将燃料倒置1 min无流动无变形时所添加的凝胶剂量定义为该燃料成胶的最小凝胶剂添加量。图1是分别添加8%SiO₂和1%Gn凝胶剂的HD-01凝胶碳氢燃料样品照片,由图1可以看出,凝胶碳氢燃料在倒立的烧杯中不流动,其中8%SiO₂/HD-01凝胶碳氢燃料呈白色,而1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料呈透明色,保持了液体燃料自身的透明无色状态。表2为四种纯液体高密度燃料形成凝胶碳氢燃料时所需凝胶剂的最小添加量。从表2可以看出,SiO₂的最小添加量明显高于Gn,HD-03纯液体高密度燃料因本身黏度较大而使其所需凝胶剂用量较其他三种纯液体高密度燃料小。其中,四种纯液体高密度燃料形成凝胶所需Gn的最小添加量均不大于1%,HD-03纯液体高密度燃料仅需添加0.5%Gn凝胶剂即可形成凝胶碳氢燃料。

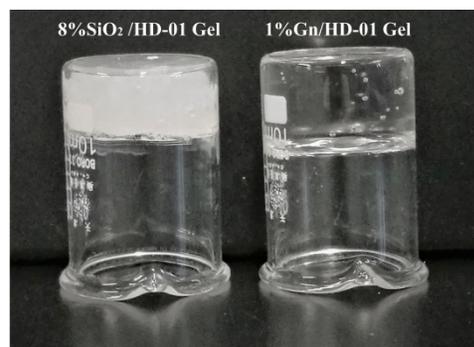


图1 8%SiO₂/HD-01和1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料的样品照片

Fig. 1 Photographs of 8%SiO₂/HD-01 and 1%Gn/HD-01 gelled fuels

表2 四种纯液体高密度燃料成胶时所需凝胶剂SiO₂和Gn的最小添加量

Table 2 The minimum dosage of SiO₂ and Gn gelling agent required for four kinds of high-density liquid fuels to form gel

gel	HD-01	HD-03-I	HD-03	QC
SiO ₂	8	8	6	8
Gn	1	0.8	0.5	1

3.2 凝胶碳氢燃料基础物性

密度、黏度和热值等基础物性是评价凝胶碳氢燃料性能的关键指标。实验中,采用比重计,利用阿基米德原理测试每种凝胶碳氢燃料样品的密度;采用旋转黏度计,控制转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 测试每种凝胶碳氢燃料样品的黏度;采用氧弹量热仪,每次称量 0.5 g 样品,在氧气为 3 MPa 的氧弹罐中测试凝胶样品的总燃烧热值;以上每次测试重复三次取平均值。图 2 是分别添加 $0 \sim 8\% \text{ SiO}_2$ 和 $0 \sim 1\% \text{ Gn}$ 后凝胶碳氢燃料的密度变化图(图中有虚线圈的实验点为凝胶碳氢燃料,无虚线圈的实验点表示液体高密度燃料尚未形成凝胶碳氢燃料)。如图 2a 所示,由于 SiO_2 密度($2.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)大于纯液体高密度燃料密度,同时在添加凝胶剂的过程中燃料体积存在膨胀现象,因此凝胶碳氢燃料的密度由凝胶剂和凝胶碳氢燃料实际体积共同决定。形成凝胶碳氢燃料前,密度随着凝胶剂添加量的增加呈现增加趋势;形成凝胶碳氢燃料后,凝胶剂在凝胶碳氢燃料中形成氢键,使凝胶碳氢燃料体积较纯液体高密度燃料有一定膨胀,密度稍有下降,但仍然高于相应纯液

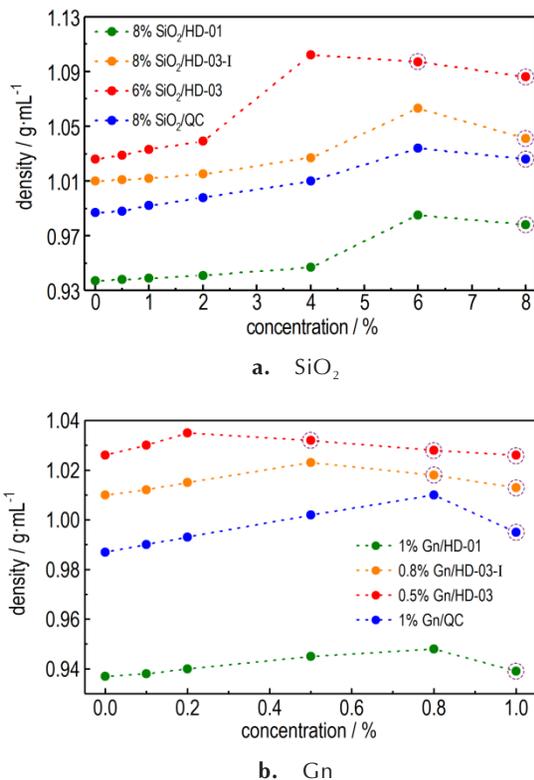


图 2 不同 SiO_2 和 Gn 添加量时凝胶碳氢燃料的密度

Fig.2 Density of gelled hydrocarbon fuels under the different addition amount of SiO_2 and Gn (Dots marked with circle are gelled hydrocarbon fuels)

体高密度燃料的密度。对于 Gn 凝胶碳氢燃料(图 2b),由于 Gn 添加量较小,成胶后的凝胶碳氢燃料和纯液体高密度燃料密度基本一致。

图 3 是分别添加 $0 \sim 8\% \text{ SiO}_2$ 和 $0 \sim 1\% \text{ Gn}$ 后凝胶碳氢燃料的黏度图。由图 3 可知,随着凝胶剂的增加,燃料黏度不断增加。如图 3a 所示,在形成凝胶碳氢燃料前,燃料黏度随 SiO_2 添加量的增加而缓慢增加;形成凝胶碳氢燃料时,凝胶碳氢燃料的黏度显著增长。例如, $4\% \text{ SiO}_2/\text{HD-03}$ 液体燃料的黏度为 $2750 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,而 $6\% \text{ SiO}_2/\text{HD-03}$ 凝胶碳氢燃料的黏度增加到 $62000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。相比而言,因 Gn 添加量较少,并能溶解在液体高密度燃料中,使得 Gn 凝胶碳氢燃料的黏度变化不明显,黏度值明显小于 SiO_2 凝胶碳氢燃料(图 3b)。其中, $1\% \text{ Gn}/\text{QC}$ 凝胶碳氢燃料黏度仅为 $650 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

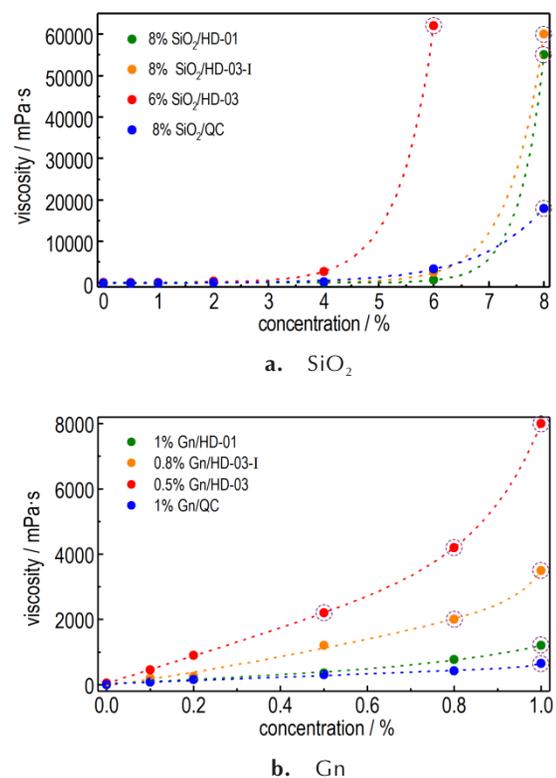


图 3 不同 SiO_2 和 Gn 添加量下凝胶碳氢燃料的黏度

Fig.3 Viscosity of gelled hydrocarbon fuels under the different addition amount of SiO_2 and Gn

图 4 是分别添加 $0 \sim 8\% \text{ SiO}_2$ 和 $0 \sim 1\% \text{ Gn}$ 后凝胶碳氢燃料的总热值。如图 4a 所示,随着 SiO_2 添加量的增加,燃料的总热值不断下降。例如, $8\% \text{ SiO}_2/\text{HD-01}$ 凝胶碳氢燃料较纯 HD-01 燃料的总热值下降 8% 。相比而言, Gn 凝胶碳氢燃料的总热值基本没有变化

(图4b),这是因为Gn本身为有机物,在燃烧过程中能释放一定热量,且Gn的添加量相对SiO₂较少。而SiO₂的熔点和沸点都较高,使SiO₂凝胶碳氢燃料燃烧后存在灰白色残渣,即未完全燃烧的SiO₂^[22],并且残渣量随着SiO₂添加量的增加而增加,而Gn凝胶碳氢燃料燃烧后无残渣。

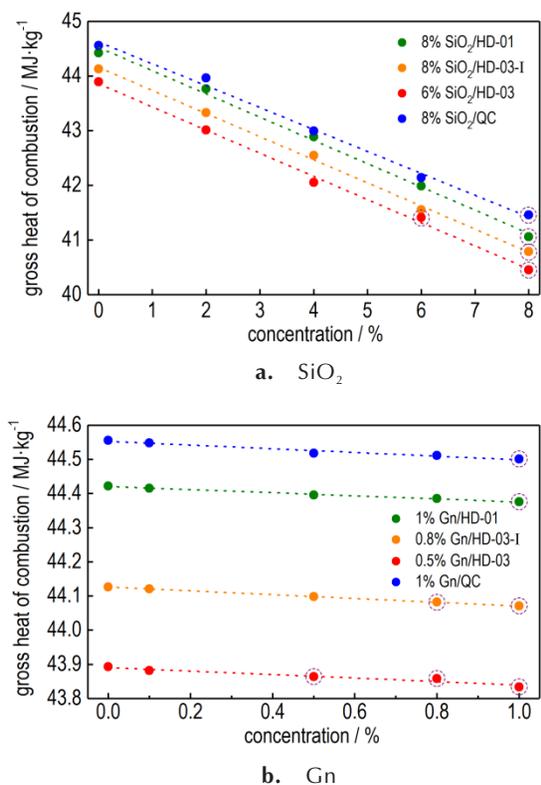


图4 不同SiO₂和Gn添加量下凝胶碳氢燃料的总热值
Fig.4 Gross heat of combustion (GHOC) of gelled hydrocarbon fuels under the different additon amount of SiO₂ and Gn

3.3 凝胶碳氢燃料稳定性

采用落球法^[19]测定凝胶剂添加量最小时凝胶燃料的相转变温度(T_{gel}),即将质量为0.17 g,直径为5 mm的小球置于玻璃试管(直径10 mm)内的凝胶表面中心处,然后将检测管置于油浴之中,以1 °C·min⁻¹的升温速率加热,小玻璃球开始陷入燃料中时的温度为凝胶碳氢燃料的初始解缔温度;当凝胶碳氢燃料全部转变为液态时,小玻璃球落入试管底部,此时的温度为凝胶碳氢燃料完全解缔温度。对于Gn凝胶碳氢燃料,相转变温度主要取决于凝胶剂而与燃料种类无关,相转变温度均在147~149 °C;对于SiO₂凝胶碳氢燃料,在30~150 °C,凝胶碳氢燃料相态没有发生变化,即SiO₂凝胶碳氢燃料不存在相转变温度,但是在加热过

程中由于燃料蒸发会出现变干的迹象。此外,以0.5%Gn/HD-03和6%SiO₂/HD-03两种凝胶碳氢燃料为例,考察了凝胶碳氢燃料的黏度随温度的变化,如图5所示。从图5可以看出,6%SiO₂/HD-03凝胶碳氢燃料的黏度基本没有变化,而0.5%Gn/HD-03凝胶碳氢燃料的黏度在140 °C左右时突然急剧减小,说明凝胶碳氢燃料转变为液态燃料,黏度值和HD-03纯液体高密度燃料相当。值得注意的是,当停止加热并冷却至室温一段时间后,液态的0.5%Gn/HD-03又恢复为凝胶态。

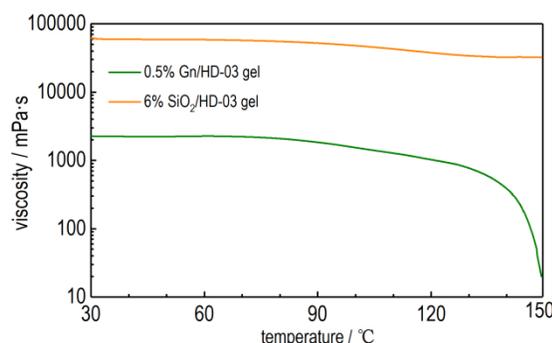


图5 30~150 °C下6%SiO₂/HD-03和0.5%Gn/HD-03凝胶碳氢燃料的黏度

Fig.5 Viscosity of 6%SiO₂/HD-03 and 0.5%Gn/HD-03 gelled hydrocarbon fuels at temperature ranging from 30~150 °C

凝胶碳氢燃料的低温稳定性在实际应用中也十分重要。以8%SiO₂/HD-01和1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料为例,将其冷藏于-40 °C低温恒温槽,4 h后取出并在室温下静置片刻,发现1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料几乎没有液体渗出,而8%SiO₂/HD-01凝胶碳氢燃料中有少量液体渗出(图6),说明Gn凝胶碳氢燃料具备更好的低温稳定性能。同时,测试了-40 °C和-10 °C时Gn和SiO₂凝胶碳氢燃料的低温黏度,如图6所示,随着温度的降低,凝胶碳氢燃料的黏度均增加,但SiO₂凝胶碳氢燃料的黏度比Gn凝胶碳氢燃料大一个数量级。因此,Gn凝胶碳氢燃料的低温稳定性更佳。

采用热重分析仪分别测试了8%SiO₂/HD-01和1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料在30、60 °C和90 °C条件下恒温2 h的质量损失率,如图7所示。由图7可知,在30 °C下恒温2 h后,由于HD-01燃料受热挥发,8%SiO₂/HD-01凝胶碳氢燃料质量损失率为42%,而1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料质量损失率仅为20%;随着温度的升高,凝胶碳氢燃料的质量损失增加,当在90 °C恒温2 h后,凝胶碳氢燃料的质量损失率接近100%。此外,将8%SiO₂/HD-01和1%Gn/HD-01凝

胶碳氢燃料存贮于密闭的玻璃瓶中,室温静置6个月后,发现Gn凝胶碳氢燃料仍保持凝胶态且无液体渗出,而SiO₂凝胶碳氢燃料则出现少量液体渗出现象。这是因为SiO₂颗粒密度比纯液体高密度燃料大,且不溶于纯液体高密度燃料,形成的凝胶结构不够稳定;而Gn能够较好的溶在纯液体高密度燃料中,形成较稳定的凝胶结构,避免了凝胶碳氢燃料在受热或静置过程中发生液体渗出现象。综上所述,Gn凝胶碳氢燃料的热稳定性更佳。

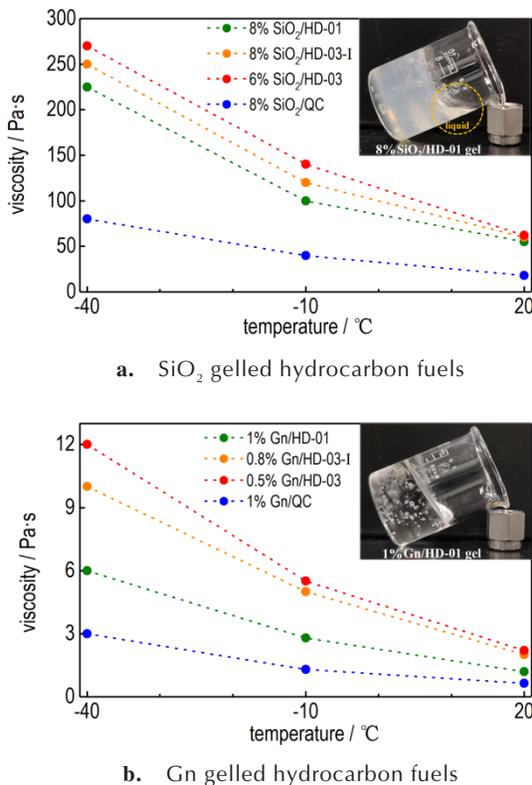


图6 -40~20℃下SiO₂和Gn凝胶碳氢燃料的黏度变化
Fig.6 Change in viscosity of SiO₂ and Gn gelled hydrocarbon fuels at temperature ranging from -40~20℃

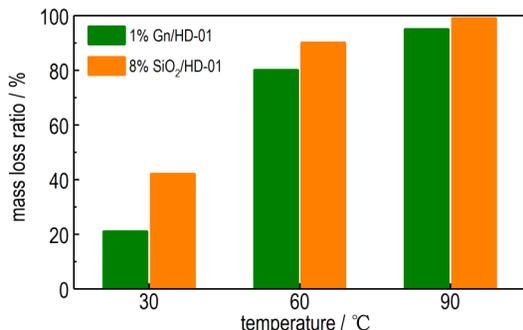


图7 8%SiO₂/HD-01和1%Gn/HD-01凝胶碳氢燃料在不同温度下的质量损失率
Fig.7 Mass loss ratio of 8%SiO₂/HD-01 and 1%Gn/HD-01 gelled hydrocarbon fuels at different temperatures

离心力作用可能会使凝胶碳氢燃料出现胶液分离的现象。因此,将SiO₂和Gn凝胶碳氢燃料分别在2500, 5000 r·min⁻¹和7500 r·min⁻¹转速下离心10 min,发现Gn凝胶碳氢燃料均无液体燃料渗出现象,而SiO₂凝胶碳氢燃料均存在不同程度的液体渗出现象。图8为SiO₂凝胶碳氢燃料在不同离心转速下的液体渗出质量分数,由图8可知,随着离心转速的增加,SiO₂凝胶碳氢燃料渗出的液体质量分数不断增加,其中8%SiO₂/QC凝胶碳氢燃料渗出的液体较多,而6%SiO₂/HD-03凝胶碳氢燃料渗出的液体相对较少。当转速为7500 r·min⁻¹时,添加SiO₂制备的8%SiO₂/HD-01、8%SiO₂/HD-03-1、6%SiO₂/HD-03、8%SiO₂/QC凝胶碳氢燃料渗出的液体质量分数依次为7.2%、7%、6.5%和8.5%。由此可知,Gn凝胶碳氢燃料的离心稳定性更佳。

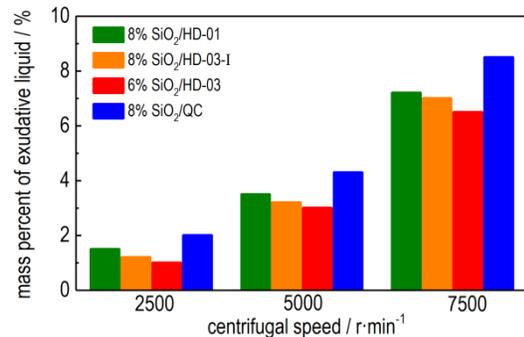


图8 SiO₂凝胶碳氢燃料在不同离心转速下的液体渗出质量分数
Fig.8 Mass percent of exudation liquid of SiO₂ gelled hydrocarbon fuels at different centrifugal speed

3.4 凝胶碳氢燃料流变性能

剪切变稀特性是使凝胶碳氢燃料转变为液体的关键。图9为SiO₂和Gn凝胶碳氢燃料在不同剪切速率下的黏度变化图,由图9可知,随着剪切速率的增加,SiO₂凝胶碳氢燃料的黏度下降幅度较小,而Gn凝胶碳氢燃料的黏度下降幅度显著。例如,当剪切速率从0到120 s⁻¹时,8%SiO₂/QC凝胶碳氢燃料的黏度从3400 mPa·s降至2500 mPa·s,降至原来的73.5%,而1%Gn/QC凝胶碳氢燃料的黏度则从650 mPa·s降至8 mPa·s,降至原来的1.2%,与纯QC液体燃料的黏度相当,出现明显的剪切变稀现象。由此可知,SiO₂和Gn两种体系的凝胶燃料均属于剪切变稀的非牛顿流体,可采用非牛顿流体幂律模型^[14-15]将黏度表示为剪切速率的幂函数,来近似表征凝胶燃料黏度与剪切速率的关系,如式(1)所示:

$$\eta = K\gamma^{n-1} \quad (1)$$

式中, η 为黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; γ 为剪切速率, s^{-1} ; K 为指前因子, $\text{mPa}\cdot\text{s}^n$; n 为流动指数。采用最小二乘法对图 9 中数据进行拟合, 得到每种凝胶碳氢燃料对应的幂律模型拟合参数, 如表 3 所示, 不确定度 $R^2 > 0.95$ 。对于牛顿流体, n 值为 1, n 值偏离 1 越多, 说明非牛顿流体的剪切变稀性能越显著^[14-15]。由表 3 可知, Gn 凝胶碳氢燃料的 n 值比 SiO_2 凝胶碳氢燃料小两个数量级, 说明 Gn 凝胶碳氢燃料具有更显著的剪切变稀性能。

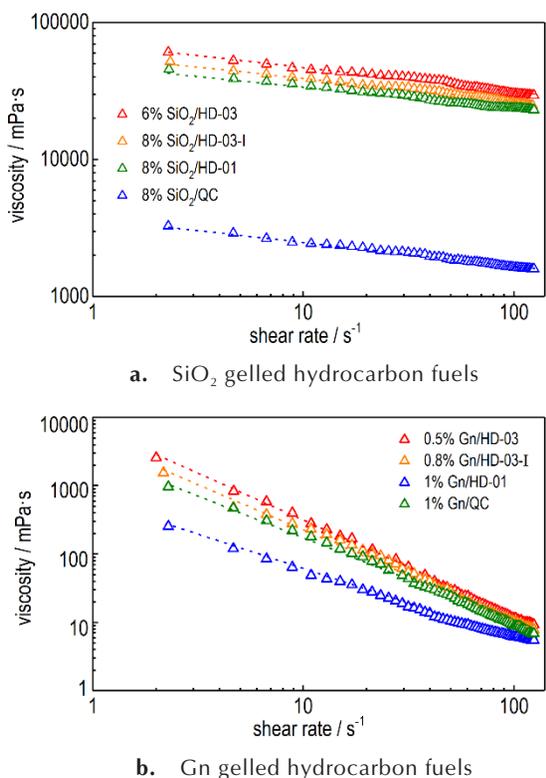


图 9 SiO_2 和 Gn 凝胶碳氢燃料在 $0\sim 120\text{ s}^{-1}$ 剪切速率下的黏度变化图

Fig. 9 Change in viscosity of SiO_2 and Gn gelled hydrocarbon fuels at shear rates ranging from 0 to 120 s^{-1}

表 3 SiO_2 和 Gn 凝胶碳氢燃料的非牛顿流体幂律模型方程系数值

Table 3 Coefficient values of SiO_2 and Gn gelled hydrocarbon fuels fitted with power law mode equation of non-Newtonian fluid

fuel	K	n	R^2
8% SiO_2 /HD-01	794.8	0.829	0.98
8% SiO_2 /HD-03-1	3014	0.820	0.96
6% SiO_2 /HD-03	3758	0.821	0.99
8% SiO_2 /QC	4217	0.818	0.98
1%Gn/HD-01	5258	0.007	0.96
0.8%Gn/HD-03-1	1864	0.048	0.96
0.5%Gn/HD-03	6764	0.018	0.97
1%Gn/QC	3936	0.072	0.99

1%Gn/HD-01 凝胶碳氢燃料的高触变性相变过程如图 10 所示, 由图 10 可知, 室温下对 1%Gn/HD-01 凝胶碳氢燃料机械搅拌 30 s 或者缓慢加热至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 不流动的凝胶碳氢燃料即转变为可流动的液体状态; 对流动状态的燃料停止搅拌或冷却至室温一段时间后, 又可恢复为不可流动的凝胶状态。 SiO_2 凝胶碳氢燃料的黏度在搅拌后会有一定下降, 但静置后不会恢复, 即不可逆。图 11 是 8% SiO_2 /HD-01 和 1%Gn/HD-01 凝胶碳氢燃料的扫描电镜图, 可以看出 Gn 在凝胶碳氢燃料中自组装形成三维纤维网状结构, Gn 有机结构中的碳链官能团可以使 Gn 较好的溶在纯液体高密度燃料中, 通过氢键作用将纯液体高密度燃料固定在一个个网格中, 使液态的燃料失去流动性, 形成凝胶态。机械搅拌或加热会一定程度地破坏这种空间网状结构和氢键作用, 使凝胶碳氢燃料恢复流动性; 当取消这种作用一段时间后, Gn 又能重新形成空间纤维网状结构, 使液态燃料再次转变为凝胶碳氢燃料。值得注意的是, SiO_2 凝胶碳氢燃料并没有上述高触变性能, 从图 11a 可以看出, SiO_2 在凝胶碳氢燃料中并没有形成上述空间纤维结构, 且在前期制备过程中, 无机物 SiO_2 不能与有机纯液体高密度燃料完全相溶, 仅通过较弱的氢键作用以球形颗粒的状态堆积在一起, 形成凝胶态, 因此搅拌或加热不能明显改变 SiO_2 凝胶碳氢

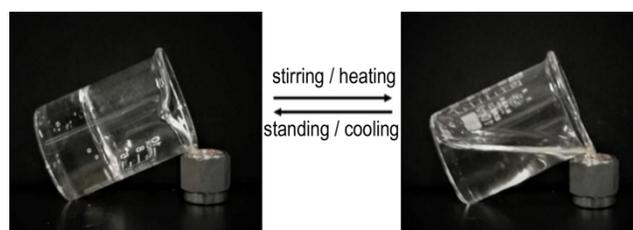
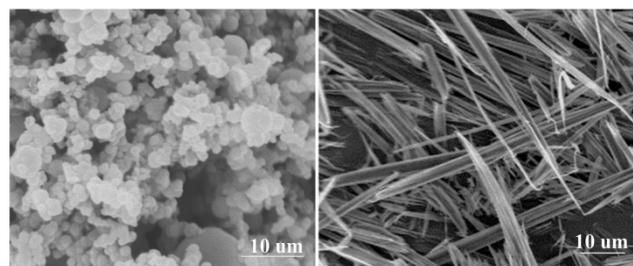


图 10 1%Gn/HD-01 凝胶碳氢燃料的高触变性相变过程图

Fig. 10 Phase transition process of high thixotropic property for 1%Gn/HD-01 gelled hydrocarbon fuel



a. 8% SiO_2 /HD-01

b. 1%Gn/HD-01

图 11 8% SiO_2 /HD-01 和 1%Gn/HD-01 凝胶碳氢燃料的扫描电镜图

Fig. 11 SEM images of 8% SiO_2 /HD-01 and 1%Gn/HD-01 gelled hydrocarbon fuels

燃料的流变性能。

4 结论

对比了由 SiO₂ 和 Gn 凝胶剂制备的凝胶碳氢燃料,得出以下主要结论:

(1) SiO₂ 的添加量需大于 6% 才能使 HD-01、HD-03、HD-03-I 和 QC 四种纯液体高密度燃料形成凝胶碳氢燃料,而形成凝胶碳氢燃料所需 Gn 的最小添加量不大于 1%。

(2) SiO₂ 凝胶碳氢燃料较纯液体高密度燃料的热值下降 8%,而 Gn 凝胶碳氢燃料的密度和热值与纯液体高密度燃料基本一致,且其黏度明显小于 SiO₂ 凝胶碳氢燃料,燃烧后无残渣。

(3) Gn 凝胶碳氢燃料在 147~149 °C 发生相转变为液态,冷却后又可恢复凝胶态;-40 °C 下保存 4 h、室温密封存储 6 个月或 7500 r·min⁻¹ 离心 10 min 均无液体渗出现象。

(4) Gn 在凝胶碳氢燃料中可自组装成空间网状结构,该结构在机械搅拌和加热冷却时能够可逆破坏,使得 Gn 凝胶碳氢燃料较 SiO₂ 凝胶碳氢燃料具备更显著的剪切变稀和高触变性等流变性能,更有利于凝胶碳氢燃料在管路中的运输和雾化。

参考文献:

- [1] Zhang X, Pan L, Wang L, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180(3): 95-125.
- [2] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(3): 641-649.
- [3] 潘伦,邓强,鄂秀天凤,等. 高密度航空航天燃料合成化学[J]. *化学进展*, 2015, 27(11): 1531-1541.
PAN Lun, DENG Qiang, E Xiu-tian-feng, et al. Synthesis chemistry of high-density fuels for aviation and aerospace propulsion [J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27 (11): 1531-1541.
- [4] 邹吉军,郭成,张香文,等. 航天推进用高密度液体碳氢燃料:合成与应用[J]. *推进技术*, 2014, 35(10): 1419-1425.
ZOU Ji-jun, GUO Cheng, ZHANG Xiang-wen, et al. High-density liquid hydrocarbon fuels for aerospace propulsion: synthesis and application[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(10): 1419-1425.
- [5] 邹吉军,张香文,王莅,等. 高密度液体碳氢燃料合成及应用进展[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 411-415.
ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Progress on the synthesis and application of high-density hydrocarbon fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 411-415.
- [6] Zou J J, Xiong Z, Zhang X, et al. Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/γ-Al₂O₃ amorphous catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(13): 4415-4420.
- [7] Li Y, Zou J J, Zhang X, et al. Product distribution of tricyclopentadiene from cycloaddition of dicyclopentadiene and cyclopentadiene: a theoretical and experimental study [J]. *Fuel*, 2010, 89(9): 2522-2527.
- [8] Wang L, Zou J J, Zhang X, et al. Rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene using acidic ionic liquid: synthesis of diamondoid fuel [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(4): 1342-1347.
- [9] Wang L, Zhang X, Zou J J, et al. Acid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene: synthesis of high-energy-density liquid fuel [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2383-2388.
- [10] Zou J J, Liu Y, Pan L, et al. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM-41 [J]. *Applied Catalysis B*, 2010, 95(3): 439-445.
- [11] 潘伦,鄂秀天凤,邹吉军,等. 四环庚烷的制备及自燃性[J]. *含能材料*, 2015, 23(10): 959-963.
PAN Lun, E Xiu-tian-feng, ZOU Ji-jun, et al. Study on synthesis of quadricyclane and its hypergolic property [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23 (10): 959-963.
- [12] Pan L, Feng R, Peng H, et al. A solar-energy-derived strained hydrocarbon as an energetic hypergolic fuel [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(92): 50998-51001.
- [13] 王宁飞,莫红军,樊学忠. 凝胶推进剂的发展和应用[J]. *含能材料*, 1998, 6(3): 139-143.
WANG Ning-fei, MO Hong-jun, FAN Xue-zhong. A review on development and application of gelled propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(3): 139-143.
- [14] 王宝成,李鑫,赵凤起,等. 凝胶推进剂研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2015, 13(1): 1-6.
WANG Bao-cheng, LI Xin, ZHAO Feng-qi, et al. Research progress of gel propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(1): 1-6.
- [15] 张蒙正,左博. 幂律型凝胶推进剂管路中的流动特性[J]. *推进技术*, 2009, 30(2): 246-250.
ZHANG Meng-zheng, ZUO Bo. Flow behavior of power law model gelled propellant in the pipe [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2009, 30(2): 246-250.
- [16] 魏超. 凝胶推进剂供应系统流动特性研究[D]. 西安:西北工业大学. 2011.
WEI Chao. Study on flow characteristics of gel-propellant supply system [D]. Xi'an: *Northwestern Polytechnical University*. 2011.
- [17] 龚静芝,封锋,邓寒玉,等. 石蜡基凝胶燃料的制备及性能表征[J]. *含能材料*, 2016, 24(6): 560-564.
GONG Jing-zhi, FENG Feng, DENG Han-yu, et al. Preparation and performance characterization of paraffin based gel fuel [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 560-564.
- [18] 邱贤平,韦伟,陈克海,等. 高密度碳氢燃料凝胶材料及其制备方法[P]. 中国发明专利, CN104230610A, 2014.
- [19] 陶乃敏,田妥,宋健,等. 十八醇/DMDBS凝胶态相变材料的制备与性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(13): 1943-1947.

- TAO Nai-min, TIAN Tuo, SONG Jian, et al. Preparation and properties of 1-octadecanol/1,3:2,4-di-(3,4-dimethyl)benzylidene sorbitol gelatinous form-stable phase change materials [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44 (13): 1943–1947.
- [20] Arnold R, Santos P H S, Campanella O H, et al. Rheological and thermal behavior of gelled hydrocarbon fuels [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2011, 27(1): 151–161.
- [21] 丰松江,何博,聂万胜. 液体火箭凝胶推进剂燃烧特性研究进展 [J]. 火箭推进, 2009, 35(4): 1–13.
- FENG Song-jiang, HE Bo, NIE Wan-sheng. Progress in combustion characteristic research of liquid rocket gelled propellants [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2009, 35(4): 1–13.
- [22] Yeh C L, Zhao E, Ma H K. An experimental investigation of combustion synthesis of silicon dioxide (SiO₂) particles in pre-mixed flames [J]. *Combustion Science and Technology*, 2001, 173(1): 25–46.

Synthesis and Performance of High-density and High-thixotropy Gelled Hydrocarbon Fuels

E Xiu-tian-feng, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun

(Key Laboratory for Advanced Fuel and Propellant of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Synthesized organic gelling agent (Gn) and gaseous silica (SiO₂) were used to prepare corresponding gelled hydrocarbon fuels with four kinds of high density liquid fuels HD-01, HD-03, HD-03-I and QC respectively. The minimum addition amount of gelling agents required was studied. The basic physical properties such as density, viscosity, heat value for Gn and SiO₂ gelled fuels were determined. Their thermal stability, centrifugal stability, long-term storage performance and other stability properties, as well as rheological properties were also investigated. Results show that at least 6% SiO₂ was added to make the liquid fuel form the gelled fuel, while addition amount of Gn required for gelling the fuels is not greater than 1% with little influence on the density and heat value of the fuel itself. No liquid exudation phenomenon happens after Gn gelled hydrocarbon fuels are stored at -40 °C, room temperature or high-speed centrifugation. The viscosity of Gn gelled hydrocarbon fuels decreases significantly with the increasing shear rate, approaching the viscosity of liquid fuel at high shear rate. By scanning electron microscopy, it is found that Gn can be self-assembled to form a three-dimensional fiber network structure in fuel, which can be damaged by stirring or high temperature (150 °C) and recovered by static or cooling, making the rheological and thixotropic properties of Gn gelled hydrocarbon fuels significantly better than those of SiO₂ gelled hydrocarbon fuels and more conducive to pipeline transportation and atomization.

Key words: high-density liquid fuel; gelled hydrocarbon fuel; stability; shear rheological properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018206

(责编:姜梅)