

文章编号:1006-9941(2009)03-0283-04

AP/HTPB/ferrocene 混合体系粉尘爆炸特性研究

郁红陶, 张庆明, 何远航

(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:为研究丁羟推进剂在高压水射流作用下的点火机理,采用哈特曼粉尘爆炸测试装置,进行了 AP/HTPB/ferrocene 混合体系粉尘爆炸浓度下限和最小点火能的实验研究,并分析了高氯酸铵(AP)含量、二茂铁含量和环境湿度对粉尘爆炸特性的影响。研究表明:随着 AP 和二茂铁含量增加,混合体系的粉尘爆炸浓度下限降低,最小点火能降低;当环境湿度由 80% 增加到 90% 时,含二茂铁的混合体系的爆炸浓度下限和最小点火能变化趋于平缓。

关键词:爆炸力学; 粉尘爆炸; 爆炸浓度下限; 最小点火能; 高氯酸铵(AP); 二茂铁

中图分类号: TJ55; O38; V512.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.008

1 引言

采用高压水射流技术清除废旧弹药具有高效、经济、环保等优点,是目前国际上广泛使用的先进技术^[1-5]。但在清除固体火箭发动机中的固体推进剂时,曾发生事故^[6],对于高压水射流作用下固体推进剂发生燃烧甚至爆轰的机理尚不明确,国内外鲜有相关的文章发表。因此,在前期的工作中,作者进行了高压水射流冲击丁羟推进剂的实验研究。研究发现,在高压水射流作用下,丁羟推进剂的压力、温度和组分发生了明显的变化,确定丁羟推进剂在高压水射流作用下具有热点增长、局部反应、混合体系这三种点火模式^[7]。由于高氯酸铵(AP)、二茂铁和水蒸气组成的混合体系被机械火花或静电火花点燃是最可能发生的点火模式,所以本实验建立了由丁羟推进剂主要成分高氯酸铵(AP)、二茂铁和粘结剂端羟基聚丁二烯(HTPB)组成的粉尘混合体系,从粉尘爆炸引发推进剂点火的角度出发,进行了粉尘爆炸实验研究,得到了不同条件下混合体系的粉尘爆炸浓度下限和最小点火能,并分析了影响因素。

2 实验研究

实验设备:采用哈特曼粉尘爆炸装置测试混合体

系的爆炸下限浓度和最小点火能。该装置用 0.35 ~ 1.1 MPa 的压缩空气将一定量的粉尘吹到容积为 1.23 L 的爆炸圆筒中,使粉尘均匀分布于整个容器。实验中弥散压力为 0.3 ~ 0.4 MPa,在这个压力区间内弥散压力对火炸药一类的粉尘爆炸性质影响较小。在距离哈特曼管底部 10 cm 处放置点火电极,粉尘爆炸浓度下限采用高压互感方式产生电火花点燃粉尘,点火能量一般大于 10 J; 最小点火能的测试采用电容充放电点火方式。测量环境温度和湿度,实验系统如图 1 所示。

实验样品:高氯酸铵、HTPB、二茂铁按照一定比例混合(见表 1),进行粉尘爆炸实验研究。

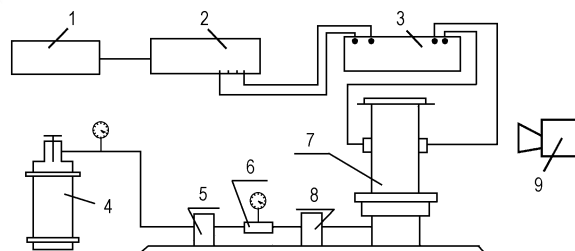


图 1 粉尘爆炸测试系统

1—计算机, 2—示波器, 3—点火能控制,
4—压缩气瓶, 5—单向阀, 6—空气压缩室,
7—哈特曼装置, 8—电磁阀, 9—高速摄像机

Fig. 1 Testing system of dust explosion

1—computer, 2—oscillograph, 3—control of ignition energy,
4—compressed air bottle, 5—check valve,
6—air compression chamber, 7—Hartmann bomb,
8—solenoid valve, 9—high-speed camera

收稿日期:2008-09-25;修回日期:2008-12-05

基金项目:国防重点预研基金项目(20060111)

作者简介:郁红陶(1980-),女,博士研究生,研究方向为爆炸毁伤与安全技术。

通讯联系人:张庆明(1963-),男,教授,博士生导师。

e-mail: qmzhang@bit.edu.cn

表 1 混合体系组成
Table 1 Composition of mixed system

No.	AP/%	HTPB/%	ferrocene/%
1 [#]	75	10	15
2 [#]	75	15	10
3 [#]	80	20	0
4 [#]	80	8	12
5 [#]	80	5	15

实验中在哈特曼管的顶部覆盖一层滤纸,并用钢环固定,在滤纸中心开一个孔径约为 1.5 mm 的小孔,以免造成管内压力积累,便于粉尘的分散。点火判据一般是火焰充满容器,或者是封在管顶部的纸膜突然破裂。粉尘在容器中虽然分布不均匀,但这种装置测得的实验值和大规模实验所得结果十分接近^[8]。

采用传统测试方法(平均估算法)计算浓度下限。假定一定量的粉尘均匀地分布在容器中,此时粉尘浓度可由下式计算:

$$c = m/V \quad (1)$$

其中, c 是平均粉尘浓度, m 是粉尘质量, V 是容器体积。

本实验中,确定最小点火能的方法是依次降低火花能量,在连续十次相同测试中无一次发火,则认为此时的火花能量为该粉尘的最小点火能量。最小点火能测试装置的点火采用电容充放电方式,通过改变电压、电容值来调节能量的大小。设计的点火器采用“高压击穿、低压续弧”的原理,即首先由小功率高电压脉冲击穿电极间隙,接着由低压充电电容通过间隙的放电火花来点燃粉尘,系统点火能在几焦~几毫焦范围内可调。直接测量出电极两端的电压和电流放电波形,通过功率曲线对时间积分求得放电火花的能量,即

$$E = \int_0^t UI dt \quad (2)$$

式中, E 为放电火花能量,J; U 为电压,V; I 为电流,A; t 为放电时间,s。

实际测试时,由于高压电脉冲击穿电极间隙的时间很短,主要是由击穿后电容通过间隙的放电电流和此时电极两端的电压决定上式的积分值。

3 实验结果及分析

3.1 爆炸浓度下限

温度为 22 °C,湿度为 60%,AP 粒度为 7 μm,扬尘压力为 0.4 MPa,点火电极间隙为 5 mm 时,混合体系粉尘爆炸浓度下限随二茂铁含量的变化如图 2 所示。随着二茂铁含量的增加,粉尘爆炸浓度下限降低。二

茂铁作为燃速催化剂,其作用是降低 AP 热分解以及发生化学反应的活化能,因此在混合体系中二茂铁含量的增加会促进 AP 的热分解和燃烧,相同的点火能量下,粉尘爆炸浓度下限降低。

选取只含有 AP 和 HTPB 的混合体系,研究 AP 对混合体系爆炸浓度下限的影响。改变 AP 的含量,测试各种条件下的粉尘爆炸浓度下限,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着 AP 含量的增加,混合体系爆炸浓度下限降低,在 AP 含量 85% 左右时,爆炸浓度下限变化趋于平缓。点火能一定的条件下,随着 AP 含量的增加,燃烧释放出的热量、氧气增加,提供给混合体系更多的能量,因此粉尘爆炸浓度下限较低时就能引发混合体系的燃烧、爆炸;当 AP 含量增加到一定程度时,AP 燃烧释放的热量和氧气与混合体系所需的能量达到饱和程度,继续增加 AP 的含量对混合体系的爆炸浓度下限影响不明显。

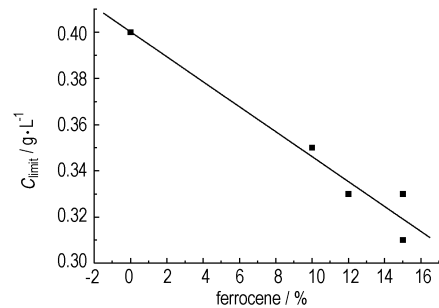


图 2 二茂铁含量对粉尘爆炸浓度下限的影响

Fig. 2 Effect of ferrocene content on lower limit of dust explosion density

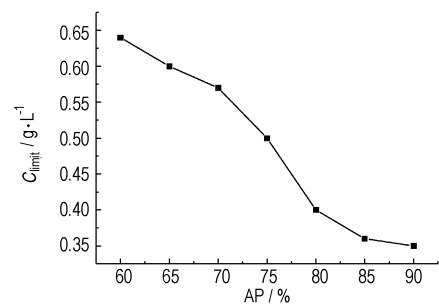


图 3 AP 含量对粉尘爆炸浓度下限的影响

Fig. 3 Effect of AP content on lower limit of dust explosion density

湿度对混合体系爆炸浓度下限的影响结果如图 4 所示。图 4 中 3[#] 曲线表示不含二茂铁的混合体系爆炸浓度下限受环境湿度的影响程度,由图 4 可知,湿度增加,爆炸浓度下限值增加。原因在于:环境湿度的增加导致混合体系的含水量增加,尤其是组分 AP 吸湿性较大,水分的增加会吸收热量使系统的温度下降;另外,湿度增加会使粉尘颗粒容易粘连,形成较大颗

粒,不利于粉尘的分散,在扬尘压力一定的条件下,需要添加更多的粉尘来保证形成粉尘云状的混合系统。而对于含有二茂铁的混合体系而言(见图4中1[#]、2[#]、4[#]和5[#]):随着湿度的增加,混合体系的粉尘爆炸浓度下限也增加,在湿度为80%~90%时,粉尘爆炸浓度下限变化趋于平缓,达到90%,爆炸浓度下限均约为 $0.90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对比湿度对两类混合体系粉尘爆炸浓度下限的影响,可以发现,湿度对不含二茂铁的混合体系影响更为明显:在湿度区间60%~90%内粉尘爆炸浓度下限一直增加,由 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到约 $0.74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,增加了 $0.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,增幅为85%;而对于含二茂铁的混合体系,以5[#]曲线为例,爆炸浓度下限由 $0.31 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $0.54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,增加了 $0.23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,增幅为74%,同时湿度80%~90%区间内趋于恒定。这是因为二茂铁的添加促进了AP热分解,加速其放热化学反应速率,在环境湿度相对较高的条件下,二茂铁的催化性质被加强,从而混合体系的粉尘爆炸浓度下限受湿度影响不大。

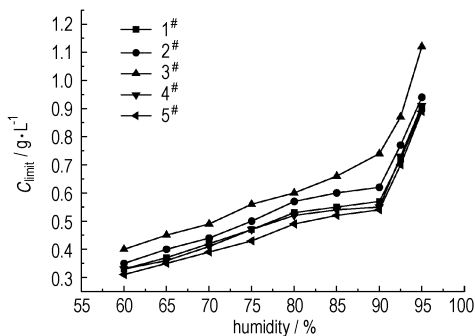


图4 湿度对混合体系爆炸浓度下限的影响

Fig. 4 Effect of humidity on lower limit of explosion density of mixed system

3.2 最小点火能

不添加二茂铁成分,改变AP含量,测试各混合体系最小点火能,结果如图5所示。由图5可知,随着AP含量的增加,最小点火能逐渐降低。AP为强氧化剂,自身含氧量较高,增加其在混合体系中的含量,相当于增加了粉尘体系的活性;而且AP自身的燃烧热较大,颗粒的燃烧速度和热释放率均较大,一旦点燃就可以靠自身反应热的释放来继续颗粒的燃烧和火焰的传播,同时也提供热量促进惰性成分的燃烧。因此增加AP含量,混合体系的最小点火能会随之降低。

燃速催化剂对于推进剂燃烧、爆轰性能的影响十分明显和重要,因此考虑催化剂对混合体系最小点火能的影响,实验结果如图6所示。由图6可知,随着二茂铁

含量的增加,混合体系的最小点火能降低,催化剂的添加促进了AP热分解,使混合系统点火的危险性增强。

研究湿度对混合体系最小点火能的影响,实验结果如图7所示。图7中的3[#]曲线(不含二茂铁的混合体系),湿度增加,最小点火能增加。这是因为环境湿度的增加导致体系含水量增加,使体系中的粒子更容易粘连,形成较大的颗粒。颗粒增大,颗粒比表面积减小,氧气向颗粒表面扩散的时间增长,颗粒内部因缺氧而不能完全燃烧,从而减慢燃烧热的释放和传递,所以若要点燃或维持粉尘的燃烧需要更大的点火能量。

而对于含二茂铁的混合体系而言(其它四条曲线),湿度增加并没有使混合体系最小点火能单调上升,而是在湿度为80%~90%时,出现了一个平台。分析产生这一现象的原因发现,催化剂二茂铁的添加起到了很大的作用:二茂铁在推进剂中的作用是提高燃速、降低压力指数,能够降低AP分解的活化能促进其快速分解;湿度的增加使二茂铁的催化性质更好地发挥,即相对较低的外界点火能就能够使AP发生热分解,放热速率加快到足以克服湿度增大所带来的吸湿速率,表现出环境湿度增加而最小点火能变化平缓的不同特征。但二茂铁与水究竟是以何种化学反应机制来促进AP热分解反应,还需进一步研究。

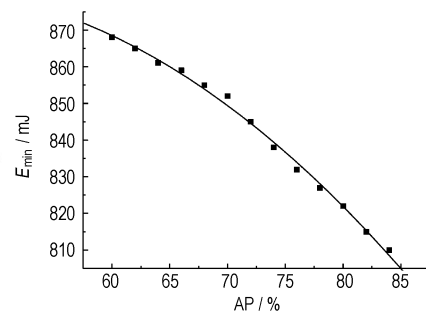


图5 AP含量对最小点火能的影响

Fig. 5 Effect of AP content on minimum ignition energy

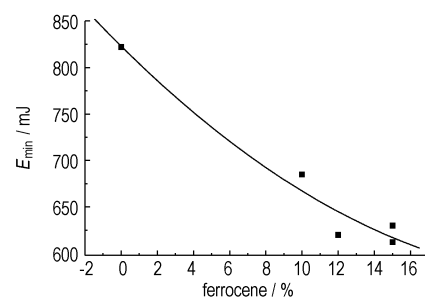


图6 二茂铁含量对最小点火能的影响

Fig. 6 Effect of ferrocene content on minimum ignition energy

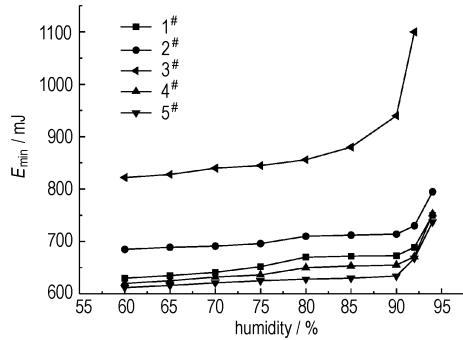


图7 湿度对混合体系最小点火能的影响

Fig.7 Effect of humidity on minimum ignition energy of mixed system

4 结论

含二茂铁成分的混合体系更容易发生粉尘爆炸,并且 AP 含量越高,粉尘爆炸的可能性越高;通过改变湿度进行实验发现,在没有添加二茂铁的混合体系中,湿度对粉尘爆炸浓度下限和最小点火能的影响同大多数粉尘爆炸结果一致,即湿度越高,粉尘越不容易被点燃;在添加二茂铁的混合体系中,在一定范围内,湿度对粉尘爆炸浓度下限和最小点火能影响不明显。这说明,二茂铁对固体推进剂或是 AP 的燃速催化作用在含水环境中加强,二茂铁的催化作用降低了 AP 的热稳定性,即降低 AP 的活化能并缩短热挥发半衰期。综上所述,高压水射流冲击丁羟推进剂形成的 AP/HTPB/ferrocene 混合体系存在粉尘爆炸诱发推进剂点火甚至爆轰的可能性。

Characteristics of Dust Explosion of AP/HTPB/Ferrocene Mixed System

YU Hong-tao, ZHANG Qing-ming, HE Yuan-hang

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: For investigating the ignition mechanism of HTPB propellant under waterjet high pressure, Hartman bomb was used to study the lower limit of explosion density and the minimum ignition energy of the AP/HTPB/ferrocene system, and the effects of AP content, ferrocene content and ambient humidity on the characteristics of dust explosion were analyzed. Results show that with the increasing of AP and ferrocene content, the minimum ignition energy and the lower limit of dust explosion density of the mixed system decrease; with the increasing of ambient humidity (80% - 90%), the minimum ignition energy and the lower limit of explosion density of the mixed system containing ferrocene change gently.

Key words: explosion mechanics; dust explosion; lower limit of explosion density; minimum ignition energy; ammonium perchlorate (AP); ferrocene

参考文献:

- [1] Fossey R D. The new generation waterjet explosives cutting system [C] // The 12th International Symposium on Jet Cutting Technology, England. 1994: 691 - 698.
- [2] Fossey R D. The use of an abrasive waterjet system at 700 bar for the cutting of military munitions as part of a demilitarization program [C] // The Conference of Jetting Technology, Brugge. 1998: 453 - 465.
- [3] Hashish M, Miller P. Cutting and washout of chemical weapons with high-pressure ammonia jets [C] // The Conference of Jetting Technology, BHRA; U K, 2000: 81 - 91.
- [4] Foldyna J, Hauner M, Sedlarik A. utilization of waterjets in SS-23 missiles dismantling [C] // The Conference of Jetting Technology, Brugge. 1998: 485 - 489.
- [5] Hashish M. Pressure effects in abrasive-waterjet (AWJ) machining [J]. *ASME Journal of Engineering Materials and Technology*, 1989, 111: 222 - 230.
- [6] Boggs T L, Atwood A I, Mulder E J. Hazards associated with solid propellants [C] // Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics. Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2000: 221 - 262.
- [7] 何远航, 郁红陶, 张庆明. 固体推进剂在高压水射流作用下的点火模式 [J]. *北京理工大学学报*, 2008, 28(2): 97 - 99.
HE Yuan-hang, YU Hong-tao, ZHANG Qing-ming. Ignition mode of solid propellant processed with high-pressure waterjet [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2008, 28(2): 97 - 99.
- [8] 李新光, 董洪光, Radandt S, 等. 粉尘云最小点火能测试方法的比较与分析 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2004, 25(1): 44 - 47.
LI Xin-guang, DONG Hong-guang, Radandt S, et al. Comparison and analysis of different testing methods of minimum ignition energy of dust cloud [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2004, 25(1): 44 - 47.