

煤基与石油基航天煤油掺混理化性能

韩伟, 杨超, 兰海平, 于君, 杜宗罡, 朱成财, 符全军
(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 研究煤基航天煤油和石油基航天煤油不同比例掺混的理化性质变化规律。将煤基航天煤油按照0~100%的比例与石油基航天煤油掺混得到9个样品, 对混合样品分别测定其密度、馏程、运动粘度、结晶点、闪点、实际胶质等核心指标, 并研究掺混比例和指标点的关系, 在此基础上探讨混合油品对GJB 8087—2013《液体火箭发动机用煤油安全应用准则》的适用性。结果表明, 两种煤油可任意掺混, 各种理化性能均满足使用要求, 掺混后的煤油无激励源时不发生化学变化, 且呈互溶状态, 可长时间放置。两种煤油中链烷烃、环烷烃、芳烃均属于弱极性物质, 根据相似相溶原理, 相互溶解性好, 以任意比例掺混后, 长时间放置也不会存在分层等现象。研究结果可为液氧煤油发动机试车及靶场加注时两种煤油能否掺混提供依据, 对降低用户油品替换成本具有参考价值。

关键词: 煤基航天煤油; 石油基航天煤油; 掺混; 理化性能; 互溶性

中图分类号: TQ517.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374(2019)02-0060-06

Physical and chemical properties of blended fuel of coal-based and petroleum-based space kerosene

HAN Wei, YANG Chao, LAN Haiping, YU Jun, DU Zonggang, ZHU Chengcai, FU Qianjun
(Xi'an Aerospace Test Technology Research Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The research on variation of physical and chemical properties of coal-based and petroleum-based space kerosene in different proportion was carried out. Nine samples were obtained by blending coal-based space kerosene with petroleum-based space kerosene in a ratio of 0~100%. The density, distillation range, kinematic viscosity, crystallization point, flash point, actual colloid and other core indexes of the mixed samples were measured, and the relationship between the mixing ratio and the index points was studied. On this basis, the applicability of the mixed oil to GJB 8087—2013 “liquid rocket engine with kerosene safety application criterion” was discussed. The results show that the two types of kerosene can be blended arbitrarily, and the indexes meet the requirements completely. The blended kerosene does not undergo chemical changes when there is no excitation source, and it is in a state of mutual solubility and can be placed for a long time. Paraffins, cycloalkanes and aromatic hydrocarbons in the two kinds of kerosene are weakly polar substances. According to the principle of similar phase solubility, they

收稿日期: 2018-09-16; 修回日期: 2018-12-18

基金项目: 装发联合基金项目(6141B06260101)

作者简介: 韩伟(1975—), 男, 高级工程师, 研究领域为液体推进剂

have good mutual solubility. After mixing in any proportion, they will not be stratified even after being placed for a long time. It provides a basis for whether two kinds of kerosene can be mixed in LOX/kerosene rocket engine test and the injection in rocket launch, and is of great significance for reducing the replacement cost of kerosene for users.

Keywords: coal-based kerosene; petroleum-based kerosene; blending; physical and chemical property; intersolubility

0 引言

大推力液氧煤油发动机和重型运载火箭是未来航天技术的发展方向,作为其主推进剂的航天煤油需求量日益增加,且呈逐年增加趋势^[1-5]。作为现役石油基航天煤油的备份和替代者,煤基航天煤油应用于型号研制与发射活动时,必然会遇到与石油基航天煤油掺混、相互代用的问题。因此,开展不同比例掺混煤油的理化特性测试,研究两种煤油的掺混特性,对于降低用户油品替换成本和难度,具有十分重要的意义。

从理论上分析,石油基航天煤油和煤基航天煤油均以环烷烃为主、链烷烃为辅,并含有极少量芳烃,化学性质非常稳定^[6-10]。在无外界激励源的情况下,自身难于发生反应。从物理性质方面来说,两种煤油中环烷烃、链烷烃、芳烃均为烃类,属于弱极性物质,根据相似相溶原理,相互溶解性好,石油基航天煤油和煤基航天煤油长时间放置也不会存在分层等现象。

本文研究了煤基航天煤油以不同比例与石油基航天煤油掺混时的理化性能,按照 GJB 8087—2013《液体火箭发动机用煤油安全应用准则》要求测试,分析了掺混后煤油指标合理性^[11]。

1 试验条件

1.1 样品及测试设备

煤基航天煤油为西安航天动力试验技术研究所研制的 201801 批煤基航天煤油;石油基航天煤油为新疆克拉玛依石化研究院生产的航天煤油。试验所用的主要仪器设备如表 1 所示。

1.2 试验内容

将煤基航天煤油按照不同比例与石油基航天煤油掺混,其中煤基航天煤油所占质量比分别为 0, 5%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 95%, 100%。9

个样品分别以 CB0, CB5, CB10, CB30, CB50, CB70, CB90, CB95, CB100 表示。分别测定其密度、馏程、运动粘度、结晶点、闪点、碘值、实际胶质、芳烃含量、总硫含量、铜片腐蚀、酸度、水分、机械杂质。测试方法如表 2 所示。

表 1 主要实验仪器设备

Tab. 1 Main experimental instruments and equipment

试验仪器及设备	生产厂家
SY-02 型石油密度计	上海天文仪器厂
TSY-1104 II (W) 石油产品蒸馏测定仪	大连特安技术有限公司
DZY-041 航空燃料结晶点测试仪	大连智能仪器公司
DZY-002B 闭口闪点测定器	大连智能仪器公司
DZY-050 石油产品烃类测定器	大连智能仪器公司
855 型全自动电位滴定仪	瑞士万通公司
EA5000 紫外荧光硫分析仪	德国耶拿公司
DZY-015A 铜片腐蚀测定器	大连智能仪器公司

表 2 油品理化性能测试方法

Tab. 2 Method of physical and chemical property test

测试项目	测试方法
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	GB/T 1884
馏程/℃	GB/T 255
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	GB/T 265
结晶点/℃	SH/T 0179
闪点/℃	GB/T 261
碘值/(g·100 g ⁻¹)	SH/T 0234
实际胶质/(mg·100 mL ⁻¹)	GB/T 509
芳烃含量/(质量分数)	SH/T0177
总硫含量/(质量分数)	SH/T 0689
铜片腐蚀(100℃, 3 h)	GB/T 5096
酸度/(mgKOH·100 mL ⁻¹)	GB/T 258
水分/(质量分数)	SH/T 0207
机械杂质/(质量分数)	SH/T 0093

2 结果分析

2.1 互溶性

将 CB0, CB5, CB10, CB30, CB50, CB70, CB90, CB95, CB100 不同掺混比的掺混煤油密封于量筒中,在它们的结晶点之上观察煤基航天煤油与石油基航天煤油在不同温度下的互溶性。把以上油样在温度为 -60℃, -40℃, -20℃, 0℃, 20℃, 40℃ 下各放置 24 h, 观察油品是否发生分层。

试验结果显示,随着煤基航天煤油掺混比的增大,各油样无分层现象发生,不必添加助溶剂,两者就能以任意比例互溶。这主要是由于煤基航天煤油与石油基航天煤油主要组成均为链烷烃、环烷烃,根据“相似相溶”原理,二者在试验条件下具有良好的互溶性。

2.2 密度

密度是燃料最重要的参数之一,燃料的大部分物理化学性质与密度之间都存在某种内在关系。相同碳原子数的烃类,烷烃密度最小,芳烃密度最大,环烷烃密度居中^[12]。因而 GJB 8087—2013 中对密度要求也确定了航天煤油构成中环烷烃、芳烃、烷烃含量都在一定范围内。采用 SY-02 型石油密度计,测定了煤基航天煤油掺混量不同时的密度,结果如图 1 所示。

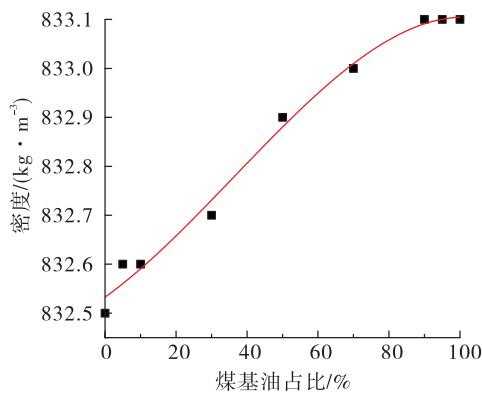


图 1 掺混煤油的密度与煤基煤油含量关系
Fig. 1 The relationship between density of blended kerosene and content of coal-based kerosene

根据试验数据,得出煤基航天煤油与石油基航天煤油掺混煤油密度的经验计算公式:

$$\rho = 832.53 + 0.005\ 2x + 6.534\ 0 \times 10^{-5}x^2 -$$

$$5.995\ 3 \times 10^{-7}x^3 \tag{1}$$

式中:ρ 为掺混后煤油的密度,kg/m³;x 为煤基航天煤油的掺混比,%。

从图 1 可看出,随着煤基航天煤油含量增加,密度也在逐步增加,从 832.5 kg/m³直到 833.1 kg/m³,但均在 GJB 8087—2013 要求范围内(GJB 8087—2013 要求 20℃ 时,航天煤油密度为 830.0 ~ 836.0 kg/m³)。

2.3 馏程

馏程反映了燃料的蒸发能力。蒸发性能影响燃烧的稳定性 and 完全程度。蒸发性能好的燃料,在燃烧室中被喷射后,与氧化剂迅速形成均匀的混合气,进行平稳和完全的燃烧。如果燃料过重,蒸发性能差,燃烧不正常,未蒸发的燃料受热分解,形成积碳。不同的烃类燃烧完全程度不同,依次为芳香烃 < 环烷烃 < 烷烃。环数越多,越不易燃烧完全。由这一点也应限制芳香烃特别是双环芳香烃的含量。通常用馏程的 10% 馏出温度表示蒸发的难易程度,用 90% 点控制重组分不能太多。表 3 为煤基航天煤油与石油基航天煤油不同量掺混后混合燃料馏程结果。从试验结果看,煤基航天煤油以任意比例掺混后的煤油均符合 GJB 8087—2013 要求的馏程范围(初馏点 ≥ 188℃, 10% 馏出点 ≤ 215℃, 50% 馏出点 ≤ 235℃, 90% 馏出点 ≤ 260℃, 干点 ≤ 270℃),也符合我国最初研制航天煤油时规定的不同回收率时温度要求。

表 3 掺混煤油的馏程					
Tab. 3 The boiling range of blended kerosene					
测定 样品	馏程/℃				
	初馏点	10%	50%	90%	干点
CB0	207	214	223	242	256
CB5	208	213	222	244	255
CB10	206	213	222	242	256
CB30	203	209	219	242	258
CB50	199	206	217	240	259
CB70	196	203	215	241	261
CB90	194	201	212	241	262
CB95	194	200	211	241	263
CB100	193	200	211	241	264

2.4 运动粘度

不同掺混比的煤油在 20℃ 和 -40℃ 的运动粘

度如图2所示。根据试验数据,分别得出煤基航天煤油与现役航天煤油掺混后煤油在20℃和-40℃的运动粘度经验计算公式:

$$v_1 = 2.7907 - 0.0101x + 1.615 \times 10^{-4}x^2 - 9.5892 \times 10^{-7}x^3 \quad (2)$$

$$v_2 = 20.2201 - 0.0933x + 6.010 \times 10^{-4}x^2 - 3.176 \times 10^{-6}x^3 \quad (3)$$

式中: v_1 为掺混煤油在20℃的运动粘度, mm^2/s ; v_2 为掺混煤油在-40℃的运动粘度, mm^2/s 。

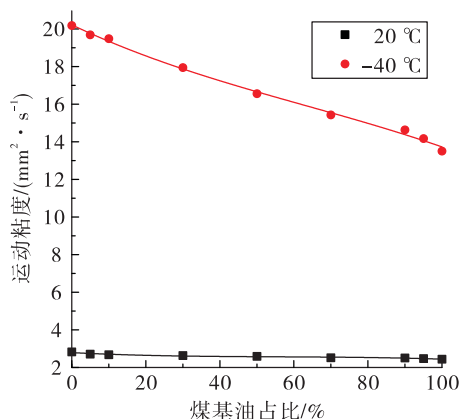


图2 掺混煤油的粘度与煤基煤油含量关系

Fig. 2 The relationship between viscosity of blended kerosene and content of coal-based kerosene

从燃料本身来看,粘度对传热的影响最大。粘度小流动快,换热相对剧烈,粘度大流动慢,换热相对较弱,从而引发链式反应即产生结焦积碳。同时,燃料被喷注燃烧时,粘度过大的燃料喷射角小而射程远,液滴大,雾化不良,以致燃烧不均匀,不完全;另外,粘度过大的燃料在低温下流动性差,供油量减少。而粘度过小的燃料,喷射角大而射程近,火焰燃烧区宽而短,易引起局部过热^[13]。因而航天煤油既规定20℃时的粘度不能小于一定值(2.4 mm^2/s),又规定低温-40℃时的粘度不能大于一定值(25 mm^2/s)。从图3可得到,现役航天煤油的粘度为2.83 mm^2/s (20℃),20.18 mm^2/s (-40℃),随着煤基航天煤油加入量的不断增大,掺混煤油的粘度在减小,CB100的粘度为2.44 mm^2/s (20℃),13.51 mm^2/s (-40℃),均满足GJB 8087—2013使用要求。

2.5 结晶点

煤基航天煤油掺混量不同时的结晶点如表4所

示。结晶点反映了煤油的低温性能。大分子正构烷烃和芳香烃的结晶点较高,环烷烃和烯烃的结晶点较低。在同一烃族中,结晶点随相对分子质量的增大而升高。异构烷烃通常具有较低的结晶点。当燃料的尾馏分愈宽,燃料的密度增大,其结晶点也相应地升高。从表4中可看出,随着煤基航天煤油的逐步加入,其结晶点相应有所升高,这主要是煤基煤油中正构烷烃、尾馏分及密度相对石油基航天煤油相对较高的缘故,但均在GJB 8087—2013要求范围内,满足指标要求。

表4 掺混煤油的结晶点

Tab. 4 The crystallization point of blended kerosene

样品	结晶点/℃	样品	结晶点/℃
CB0	< -73.5	CB70	-66.4
CB5	< -73.5	CB90	-63.9
CB10	< -73.5	CB95	-62.9
CB30	< -73.5	CB100	-62.2
CB50	-68.9		

2.6 闪点

煤基航天煤油掺混量不同时的闪点如图3所示。

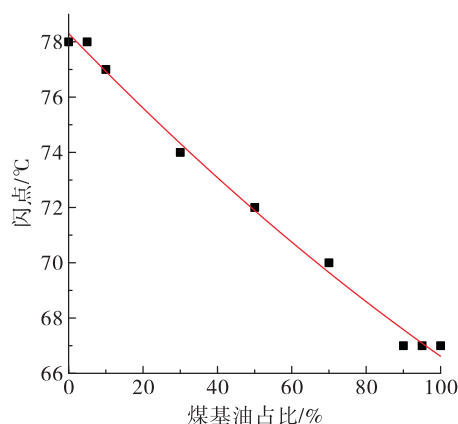


图3 掺混煤油的闪点与煤基煤油含量关系

Fig. 3 The relationship between flash point of blended kerosene and content of coal-based kerosene

根据试验数据,得出煤基航天煤油与石油基航天煤油掺混后煤油的闪点经验计算公式:

$$t = 78.3015 - 0.1394x + 2.2511 \times 10^{-4}x^2 \quad (4)$$

式中 t 为掺混后煤油的闪点,℃。

燃料的闪点是引起火灾的最低温度,其定义为燃料蒸汽与空气混合物遇明火或是开始闪火的最低温度。燃料的沸点愈低,其闪点也愈低,火灾危险性也愈大。从图 3 中可看出,掺混不同比例的煤基航天煤油后,掺混煤油的闪点满足 GJB 8087—2013 闪点必须大于 60℃ 的指标要求。

2.7 芳烃含量

煤油中芳烃含量影响主要存在以下几个方面:当芳烃含量愈高时,特别是双环芳烃含量愈高,直接对发动机中橡胶等密封材料造成浸蚀,使其密封性能下降;芳烃含量高时,煤油流经高温部件时产生积碳的可能性进一步增大;芳烃含量高时,在长期储存过程中,生成胶质的倾向更加明显。因此,航天煤油的芳烃含量有严格要求,控制在 5% (质量分数) 以下。表 5 为煤基航天煤油掺混量不同时的芳烃含量测定结果,从表 5 可看出,掺混不同比例的煤基航天煤油后,掺混煤油的芳烃含量远小于 GJB 8087—2013 规定的芳烃含量小于 5% (质量分数) 的指标,基本上小一个数量级。

表 5 掺混煤油的芳烃含量
Tab. 5 The aromatic contents of blended kerosene

样品	芳烃含量/%	样品	芳烃含量/%
CB0	0.3	CB70	0.5
CB5	0.2	CB90	0.5
CB10	0.2	CB95	0.5
CB30	0.5	CB100	0.6
CB50	0.2		

表 7 掺混煤油的其他性能指标
Tab. 7 The other indicators of blended kerosene

测试样品	碘值/ (g · 100 g ⁻¹)	实际胶质/ (mg · 100 mL ⁻¹)	硫含量/%	铜片腐蚀 (100℃, 3 h)/级	水含量/%	机械杂质
CB0	0.12	1.2	<0.000 10	1	0.001 8	未检出
CB5	0.12	1.2	<0.000 10	1	0.001 8	未检出
CB10	0.13	1.2	<0.000 10	1	0.002 5	未检出
CB30	0.14	1.2	<0.000 10	1	0.002 9	未检出
CB50	0.16	1.2	<0.000 10	1	0.002 2	未检出
CB70	0.17	1.4	<0.000 10	1	0.003 1	未检出
CB90	0.19	1.4	0.000 11	1	0.003 5	未检出
CB95	0.19	1.4	0.000 11	1	0.003 5	未检出
CB100	0.20	1.4	0.000 13	1	0.003 9	未检出

2.8 酸度

油品中酸度一般表示煤油中有机酸和无机酸的总含量,其单位为 mgKOH/100 mL,表示中和 100 mL 油品所需的氢氧化钾 (KOH) 毫克数。煤油中的无机酸含量极小,有机酸为环烷酸、脂肪酸和烷基苯酚等含氧有机化合物。其中主要是环烷酸,可近似认为煤油中的环烷酸含量与实际酸度成正比。一般说来,煤油中环烷酸浓度在 0.003% (酸度约为 0.6 mgKOH/100 mL 时) 就不会对金属材料产生明显的腐蚀。表 6 为煤基航天煤油掺混量不同时的酸度测定结果。

表 6 掺混煤油的酸度
Tab. 6 The acidity of blended kerosene

样品	酸度/ (mgKOH · 100 mL ⁻¹)	样品	酸度/ (mgKOH · 100 mL ⁻¹)
CB0	0.1	CB70	0.2
CB5	0.1	CB90	0.2
CB10	0.1	CB95	0.2
CB30	0.1	CB100	0.2
CB50	0.1		

从表 6 可看出,掺混不同比例的煤基航天煤油后,掺混煤油的酸度符合 GJB 8087—2013 中必须小于 0.5 mgKOH/100 mL 的指标要求。

2.9 其他指标

针对其他指标如碘值、实际胶质、总硫含量、铜片腐蚀、水分、机械杂质均进行了相应的分析,结果如表 7 所示。

从表7可以看出,煤基航天煤油的加入,并未影响产品指标。其中,掺混煤油的硫含量,水分含量等指标相较于 GJB 8087—2013 要求要小一个数量级,掺混煤油可正常使用。

3 结论

本文研究了煤基航天煤油以不同比例与石油基航天进行掺混时,按照 GJB 8087—2013《液体火箭发动机用煤油安全应用准则》中要求,分析了掺混后的指标变化。得到以下结论:

1)煤基航天煤油与石油基航天煤油以任意比例掺混后,其各项指标仍然满足 GJB 8087—2013 要求。

2)两种煤油以任意比例掺混,在无外界激励源的情况下,不会发生任何的化学反应及化学变化。

3)两种煤油中链烷烃、环烷烃、芳烃均属于弱极性物质,根据相似相溶原理,相互溶解性好,以任意比例掺混后,长时间放置也不会存在分层等现象。

参考文献:

- [1] 谭永华. 中国重型运载火箭动力系统研究[J]. 火箭推进,2011,37(1):1-6.
TAN Yonghua. Research on power system of heavy launch vehicle in China[J]. Journal of Rocket Propulsion,2011,37(1):1-6.
- [2] 罗玉宏,游岳,蒋榕培,等. 添加减阻剂的火箭煤油流阻与传热特性研究[J]. 火箭推进,2018,44(5):66-70.
LUO Yuhong, YOU Yue, JIANG Rongpei, et al. Study on flow resistance and heat transfer characteristics of rocket kerosene adding drag reducer[J]. Journal of Rocket Propulsion,2018,44(5):66-70.
- [3] 杜宗罡,朱成财,吴金,等. 火箭煤油降阻技术研究[J]. 火箭推进,2017,43(6):32-37.
DU Zonggang, ZHU Chengcai, WU Jin, et al. Investigation on drag-reduction technology of rocket kerosene[J]. Journal of Rocket Propulsion,2017,43(6):32-37.
- [4] 李东,王珏,李平岐,等. 我国新一代大型运载火箭长征-5 首飞大捷[J]. 国际太空,2016(11):2-7.
- [5] 李文龙,李平,邹宇. 烃类推进剂航天动力技术进展与展望未来[J]. 宇航学报,2015,36(3):243-252.
- [6] 马瀚英. 航天煤油[M]. 北京:中国宇航出版社,2003.
- [7] 盛涛,彭清涛,夏本立,等. 气相色谱-质谱法分析火箭煤油的组成[J]. 含能材料,2011,19(3):343-348.
- [8] 田葆萍,张光友,彭清涛,等. 正相高效液相色谱法检测火箭煤油中的芳烃[J]. 现代仪器,2012,18(5):72-74.
- [9] 张光友,彭清涛,李珍,等. 气相色谱-场电离-高分辨飞行时间质谱联用法测定火箭煤油的烃类组成[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(2):210-213.
- [10] 任春波,沈兆欣,马晨菲,等. 全二维气相色谱用于航天煤油组成的研究[J]. 宇航计测技术,2018,38(4):90-94.
- [11] 中国人民解放军总装备部司令部. 液体火箭发动机用煤油安全应用准则:GJB 8087-2013[S]. 北京:中国人民解放军总装备部,2013.
- [12] 许世海,熊云,刘晓. 液体燃料的性质及应用[M]. 北京:中国宇航出版社,2010.
- [13] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 北京:石油工业出版社,1990.

(编辑:马杰)