

咪唑硫氰酸类离子液体与过氧化氢自燃特性研究

李钰潼¹, 庞应冉¹, 高忠权¹, 谭紫阳¹, 陈鹏飞², 谭永华², 洪流²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

2. 西安航天动力研究所液体火箭发动机技术重点实验室, 710100, 西安)

摘要: 为填补国内在离子液体与绿色氧化剂自燃领域研究的空白, 本文开展了咪唑硫氰酸类离子液体在质量分数为 90% 的过氧化氢中的自燃特性研究, 并分析了液滴碰撞速度和添加剂对咪唑硫氰酸类离子液体在过氧化氢中点火延迟时间的影响。结果显示: 离子液体在过氧化氢中的自燃过程分为 3 个阶段: 液滴与过氧化氢接触、混合, 出现液坑; 产生中央射流, 射流顶端分离出液滴; 温度升高, 黑色烟雾与火核出现。离子液体点火延迟时间与碰撞速度呈负相关, 由于黏度和燃烧极限等因素的影响, 1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸([EMIM][SCN])的点火延迟时间减小程度随碰撞速度的增大而减弱, 而 1-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸([BMIM][SCN])则相反。相同碰撞速度下, [BMIM][SCN]的点火延迟时间小于[EMIM][SCN], 表明[BMIM][SCN]与质量分数为 90% 的过氧化氢自燃效果好。掺混燃料的点火延迟时间随添加剂的摩尔比增加呈增大的趋势, 且均大于离子液体的点火延迟时间, 当[EMIM][SCN]掺混乙二醇的摩尔比为 0.8、[BMIM][SCN]掺混乙二醇的摩尔比为 0.9、[EMIM][SCN]和[BMIM][SCN]掺混丙二醇的摩尔比为 0.7 时, 在不同的碰撞速度下均很难自燃, 表明掺混乙二醇和丙二醇不能提高咪唑硫氰酸类离子液体在质量分数为 90% 的过氧化氢中的燃烧性能。

关键词: 离子液体; 过氧化氢; 自燃; 点火延迟时间

中图分类号: V312 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202205002 **文章编号:** 0253-987X(2022)05-0012-09



OSID 码

Study on the Hypergolic Characteristics of Imidazole Thiocyanate Ionic Liquids and Hydrogen Peroxide

LI Yutong¹, PANG Yingran¹, GAO Zhongquan¹, TAN Ziyang¹,
CHEN Pengfei², TAN Yonghua², HONG Liu²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Key Laboratory of Liquid Rocket Engine Technology, Xi'an aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: To fill the gaps in domestic research on the hypergolicity of ionic liquids and green oxidants, this paper studies hypergolic characteristics of imidazole thiocyanate ionic liquids in 90% hydrogen peroxide and analyzes the impact of droplet collision speed and different additives on the ignition delay time (IDT) of such liquids in hydrogen peroxide. The results show that the hypergolic process of such liquid in hydrogen peroxide is divided into three stages: liquid pits appear when droplet contacts and mixes with hydrogen peroxide; the central jet appears and the

收稿日期: 2021-11-03。 作者简介: 李钰潼(1997—),男,硕士生;高忠权(通信作者),男,副教授。 基金项目: 液体火箭发动机技术重点实验室资助项目;中央高校基本科研业务专项资金资助项目(xzd012021052);陕西省自然科学基金重点资助项目(2021JZ-03)。

网络出版时间: 2022-01-11

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20220110.1734.012.html>

droplet separates from the top of the jet; the temperature rises, black smoke and fire cores appear. The IDT of the ionic liquid has a negative correlation with the collision speed. Due to the influence of factors such as viscosity and combustion limit, the reduction of IDT of 1-ethyl-3-methylimidazole thiocyanate ([EMIM][SCN]) decreases with the increase of collision speed, while 1-Butyl-3-methylimidazole thiocyanate ([BMIM][SCN]) is the opposite. At the same collision speed, the IDT of [BMIM][SCN] is shorter than [EMIM][SCN], indicating that [BMIM][SCN] has a good hypergolic ignition effect with 90% hydrogen peroxide. The IDT of the blended fuel increases with the increase of the molar ratio of the additives and is greater than the IDT of the ionic liquid. When [EMIM][SCN] was blended with ethylene glycol with a molar ratio of 0.8, [BMIM][SCN] was blended with ethylene glycol with a molar ratio of 0.9, and [EMIM][SCN] and [BMIM][SCN] blended with propylene glycol with a molar ratio of 0.7, it is difficult for hypergolic ignition at different collision speeds. This indicates combustion performance of imidazole thiocyanate ionic liquid in 90% hydrogen peroxide cannot be improved by blending ethylene glycol or propylene glycol.

Keywords: ionic liquid; hydrogen peroxide; hypergolic ignition; ignition delay time

肼类燃料作为常用的液体推进剂,由于其具有毒性强,污染环境等缺点^[1-2],已不能满足航天事业发展需求,因此寻找绿色环保的肼类替代燃料迫在眉睫^[3]。

近年来,自燃离子液体(HILs)因为其环境友好、低熔点、热稳定性高、物化性质可调节等特性引起了研究者广泛关注^[4-5]。2008年,Schneider等合成了一系列的二氰胺类离子液体能够与发烟硝酸发生自燃,由此开创了自燃离子液体替代传统的肼类燃料作为新型液体推进剂的新领域^[6]。Chambreau等研究了二氰胺离子液体与白烟硝酸的自燃反应,提出阴离子在自燃反应中占据主导地位的观点^[7]。Li等研究了1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐与1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐与白烟硝酸的自燃反应,发现离子液体的点火延迟时间与韦伯数呈现负相关^[8]。Weng等对8种硼氢基类离子液体的燃烧过程进行研究,发现点火延迟时间与阳离子杂环核心不饱和度及离子液体生成焓呈现负相关^[9]。Sun等探究多种二氰胺类离子液体的阳离子对自燃反应的影响,发现阳离子通过影响离子液体的黏度、密度及能量等特性,从而影响点火延迟时间和燃烧性能^[10]。

离子液体自燃研究所使用的大部分氧化剂依然是发烟硝酸、四氧化二氮等强腐蚀性的有毒物质^[11],所以未来的发展前景应当是寻找与自燃离子液体组合的绿色氧化剂^[12]。由于过氧化氢具有毒性和蒸气压比较低、放热分解成对环境无害的副产物的特性^[13],就目前来看,过氧化氢无疑是最绿色环保的氧化剂燃料。国外学者已对离子液体在过氧

化氢中的自燃进行了部分研究,Lauck等研究咪唑硫氰酸类离子液体及其添加不同浓度的硫氰酸铜与质量分数为96%的过氧化氢的自燃反应,发现不同浓度的硫氰酸铜对离子液体点火延迟时间的改进效果不同^[14]。Bhosale等发现氰基硼氢类离子液体、氢硼烷和1-乙基-3-甲基咪唑硼氢化物均能和质量分数为95%的过氧化氢发生自燃^[15]。Kang等研究硼氢化钠与6种不同的高能碳氢燃料混合在质量分数为90%的过氧化氢中的自燃现象,发现液相反反应在基于甘醇二甲醚的反应燃料的自燃反应中占主导地位、气相反反应显著影响大多数胺基反应燃料的自燃反应、吡啶基反应燃料具有气相反反应过程的延迟时间比液相反反应过程长^[16]。这些研究没有涉及对燃烧过程的分析以及液滴碰撞速度对离子液体点火延迟时间的影响。此外,目前国内关于过氧化氢这一绿色氧化剂的研究鲜有报道,因此本实验选用质量分数为90%的过氧化氢作为氧化剂,研究咪唑硫氰酸类离子液体在过氧化氢中的自燃过程,并且探究液滴碰撞速度对离子液体点火延迟时间的影响,以填补国内在绿色氧化剂研究领域的空白。

虽然自燃离子液体的燃烧性能优越,但许多自燃离子液体存在因黏度高与氧化剂混合困难^[17]、在氧化剂中的点火延迟时间过长等问题,另外设计合成性能优良的自燃离子液体所需经济成本高昂^[18],因此许多科研人员试图向现有的自燃离子液体中加入添加剂,以改善其性能。Gao等将固体储氢燃料作为添加剂与离子液体掺混,相比离子液体而言,掺混燃料的点火延迟时间得到了显著的提升^[19]。

Bhosale 等发现醋酸钴等添加剂能有效降低离子液体的自燃延迟时间^[15]。目前大多数离子液体与过氧化氢的点火延迟时间都较长^[11], 由于具有易运输、易储存、价格低廉特性的乙二醇、丙二醇等低蒸汽压燃料是有良好发展前景的空间推力器, 所以本实验将乙二醇和丙二醇作为添加剂加入咪唑硫氰酸类离子液体中, 探究不同摩尔比的添加剂对离子液体与过氧化氢的点火延迟时间影响规律。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

本文采用滴落法^[20]对咪唑硫氰酸类离子液体在过氧化氢中的自燃现象进行研究, 实验装置如图 1 所示。

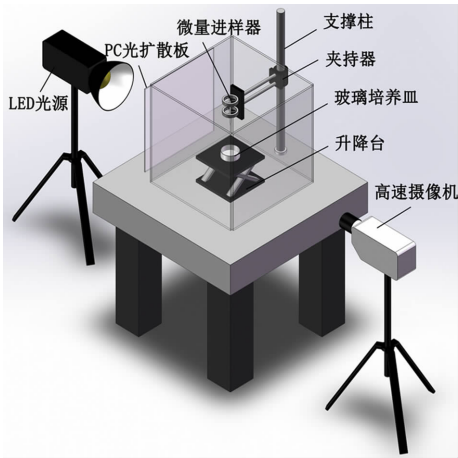


图 1 实验装置图
Fig. 1 Diagram of experimental device

实验装置包括点火反应系统和拍摄系统。点火反应系统包括微量进样器、夹持器、支撑柱、玻璃培养皿、玻璃缸和升降台。微量进样器的规格为 50 μL , 并且可更换不同大小的针头。本实验选用的 3 种针头规格分别为 0.5 mm、0.7 mm 和 0.9 mm。微量进样器固定在夹持器上, 保证其产生的液滴垂直滴入玻璃培养皿中。夹持器和支撑柱连接, 可在竖直方向上对滴落高度进行一定范围的调节。改变夹持器中的接杆长度可实现在水平方向上的调节。玻璃培养皿的直径为 42 mm, 深度为 15 mm, 用于盛放过氧化氢, 升降台也能够 在竖直方向上对高度进行微调。拍摄系统由 LED 光源、PC 光扩散板以及高速摄像机组成。本实验中采用背光法, 区别于之前使用的纹影法^[21], 将 LED 光源和高速摄像机摆放在物像的两侧。PC 光扩散板使光线均匀分布, 有利于提高图片的拍摄质量。高速摄像机的帧频为

5 000 s^{-1} , 图像分辨率为 1 024 $\times$ 1 024 像素。

1.2 实验试剂

实验中采用的两种咪唑硫氰酸类离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸([EMIM][SCN])和 1-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸([BMIM][SCN]), 添加剂为乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)和丙二醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), 离子液体化学结构式和相关物性参数见表 1, 氧化剂为过氧化氢(质量分数为 90%)。

将两种离子液体分别与乙二醇、丙二醇在不同摩尔比下进行掺混。根据摩尔比和各物质的相对分子质量, 在掺混时利用质量比进行掺混燃料的配制。[EMIM][SCN]掺混乙二醇配制如表 2 所示, 离子液体掺混燃料配制均采用此方法。

表 1 离子液体化学结构及物性参数
Table 1 Chemical structure and physical parameters of ionic liquids

离子液体	结构式	黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
[EMIM][SCN]		22.7
[BMIM][SCN]		35.8

表 2 [EMIM][SCN]掺混乙二醇配制
Table 2 [EMIM][SCN] Blended with ethylene glycol

$n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} / n_{[\text{EMIM}][\text{SCN}]}$	$m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} / m_{[\text{EMIM}][\text{SCN}]}$
0.1	0.036 672 378
0.2	0.073 344 756
0.3	0.110 017 134
0.4	0.146 689 513
0.5	0.183 361 891
0.6	0.220 034 269
0.7	0.256 706 647
0.8	0.293 379 025
0.9	0.330 051 403
1.0	0.366 723 781

1.3 实验方法

滴落实验在常温 298 K、常压 101 kPa 的敞口玻璃缸内进行。加玻璃缸的目的是避免液滴飞溅对人员造成伤害, 另外需保证实验过程中人员佩戴防护面具。由于夹持器在玻璃缸上方以及支撑柱有高度限制, 所以本实验选择的 4 组等差滴落高度分别为 200 mm、250 mm、300 mm 和 350 mm。这里的

滴落高度是指微量进样器针尖到玻璃皿中盛放的过氧化氢水平液面的垂直距离。按照从低到高的顺序,通过调节夹持器来调节滴落高度。设置不同的滴落高度,其实改变的是液滴的碰撞速度,因此在实验中,利用 Photoshop 中的标尺工具将滴落高度这一变量转化为碰撞速度。在滴落实验开始前,调整好高速摄像机的焦距之后,用 1 mm 标尺进行标定,标定结果如图 2 所示。

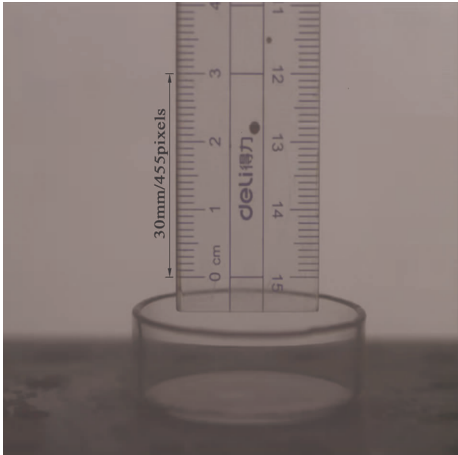


图 2 视场尺寸标定
Fig. 2 Calibration of field of view size

从图 2 可以看出,标尺的 30 mm 对应为 455 像素,因此每单位像素对应的实际长度 $L=0.065\ 9\ \text{mm}$ 。3 种不同规格的针尖产生的液滴大小分别约为 36 像素、39 像素和 42 像素,转化为实际长度即 2.4 mm、2.6 mm 和 2.8 mm。因为每两张图像之间的时间间隔仅为 0.2 ms,所以在液滴接触氧化剂液面极短的距离内,液滴的下降过程可以认为是匀速的。为了提高计算的准确性,本实验选取液滴碰池前的 11 张图像作为计算液滴接触氧化剂液面时碰撞速度的距离,具体的计算公式如下

$$V_c = \frac{H_{10} - H_0}{10T}L$$

式中: H_{10} 为碰池前第 10 张图像中的液滴中心与氧化剂液面的相对高度; H_0 为碰撞时液滴中心与氧化剂液面的相对高度; T 为每两张图像之间的时间间隔。本实验中液滴的物性参数对于滴落运动的影响较小,两种离子液体及其掺混燃料在相同高度下接触过氧化氢时的碰撞速度基本一致。200~350 mm 高度下的碰撞速度的计算结果见表 3,其中理论碰撞速度按照自由落体运动计算,重力加速度取 $9.81\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。从表 3 中可看出,实际的碰撞速度低于理论碰撞速度。

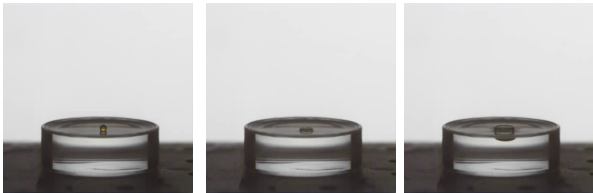
表 3 液滴碰撞速度计算结果		
Table 3 Calculation results of droplet collision velocity		
滴落高度/ mm	理论碰撞速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	实际碰撞速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
200	1.98	1.53
250	2.21	1.97
300	2.43	2.30
350	2.62	2.55

2 结果与分析

2.1 咪唑硫氰酸类离子液体在过氧化氢中的自燃过程

通过分析不同碰撞速度下的咪唑硫氰酸类离子液体的自燃过程,发现自燃过程主要分为 3 个阶段。

第一阶段:液滴与过氧化氢接触混合,出现液坑。由图 3 可看出,液滴滴落至过氧化氢表面与其接触,随后滴落处出现液坑,之后液滴继续下降至最低点,液坑形状逐渐由小变大直至基本不变,在这一过程中,液滴与过氧化氢充分混合。



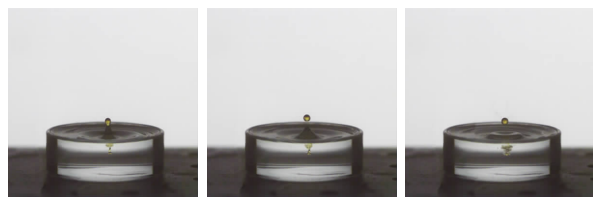
(a)液滴接触液面 (b)产生液坑 (c)液坑变大

图 3 液滴与过氧化氢接触产生液坑

Fig. 3 Liquid droplets contact with hydrogen peroxide to create liquid pits

第二阶段:出现中央射流,射流顶端分离出液滴。液滴与过氧化氢充分混合之后发生的表面振荡比较激烈,表面波扩散范围广,此时液坑由大变小,会出现一股中央射流。射流向上运动,到最高点时,射流的顶端会分离出液滴,液滴继续上升至最高点,随后回落,而射流的下半部分直接回落。[BMIM][SCN]在最低碰撞速度时,射流顶端有时不会分离出液滴,而是直接回落,如图 4 和图 5 所示。郭阳将液面至射流顶端的距离定义为射流高度^[22],通过比较同种离子液体不同碰撞速度下的射流高度,发现射流高度与碰撞速度呈正相关关系。图 6 为[EMIM][SCN]在不同碰撞速度下的射流高度对比。

第三阶段:温度升高,产生黑烟,火核出现。如图 7、图 8 所示,此过程存在两种现象。第二阶段形



(a) 出现射流 (b) 液滴分离 (c) 液滴回落

图4 射流顶端分离出液滴

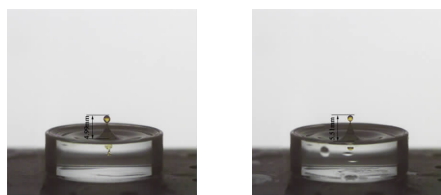
Fig. 4 The tip of the jet separates the droplets



(a) 出现射流 (b) 无液滴分离 (c) 射流回落

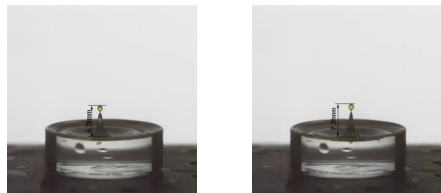
图5 [BMIM][SCN]射流顶端在低碰撞速度工况下不分离液滴

Fig. 5 [BMIM][SCN]- The tip of the jet does not separate droplets under low collision velocity conditions



(a) $1.53 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

(b) $1.97 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$



(c) $2.30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

(d) $2.55 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

图6 [EMIM][SCN]在不同碰撞速度下的射流高度对比

Fig. 6 [EMIM][SCN]- Comparison of jet heights at different collision velocities

成的液滴回落至液面,形成液坑,这一过程中离子液体开始与过氧化氢发生强烈的化学反应,同时持续释放热量,液面下的压力因此不断升高,当压力超过液面表面张力的束缚作用时,液滴飞溅,有时飞溅过程非常剧烈。这一过程伴随着温度的升高,黑色烟雾的产生,液体温度达到着火点,自燃现象出现。第二阶段形成的液滴回落至离液面还有一定的距离,液滴破碎成许多小液滴,小液滴飞溅,同时产生黑色烟雾,火核出现。在实验中还观察到自燃过程中火焰过大时,背景呈现出蓝色。



(a) 液面自燃 (b) 剧烈燃烧 (c) 飞溅剧烈

图7 剧烈的自燃现象

Fig. 7 Violent hypergolic phenomenon



(a) 液滴下落 (b) 出现黑烟 (c) 空中自燃

图8 液滴空中自燃

Fig. 8 Hypergolic ignition of droplets in the air

与常见的二氰胺类离子液体在白烟硝酸中的自燃反应相比,咪唑硫氰酸类离子液体在过氧化氢中的自燃现象则复杂许多,由于缺乏理论支持和先进的测试分析技术,中央射流的产生原因以及出现火核的两种不同方式在目前还不能被合理地解释。未来加强对离子液体燃烧过程与现象的深入研究,将有助于提升对于其自燃反应的认识和理解。

2.2 液滴碰撞速度对点火延迟时间的影响

点火延迟时间是指离子液体液滴与氧化剂液面接触到首次观察到火焰核心的时间间隔^[23],是自燃离子液体的重要性能参数,直接反映自燃离子液体燃烧性能的好坏,点火延迟时间越短,燃烧性能越好^[24]。因此,使离子液体的点火延迟时间满足液体火箭发动机的性能要求显得尤为重要^[25]。本实验通过改变碰撞速度探究了点火延迟时间的影响因素。为了增强数据的可靠性,对3种不同液滴直径的离子液体液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间进行统计,如表4~表6所示。

图9给出了不同直径的离子液体液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间。从图9(a)~(c)可看出,3种不同直径的离子液体液滴的点火延迟时间随碰撞速度的增大呈减小的趋势,并且[EMIM][SCN]相对[BMIM][SCN]变化趋势明显,[EMIM][SCN]的点火延迟时间减小程度随碰撞速度的增大而减弱,而[BMIM][SCN]则相反。造成这种结果的原因可能是[EMIM][SCN]的黏度比[BMIM][SCN]小,在初始混合阶段更容易扩散,所

表 4 直径为 2.4 mm 的离子液体液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间统计

Table 4 Ignition delay time statistics of 2.4 mm ionic liquid droplets under different collision speeds

液滴碰撞速度/ (m · s ⁻¹)	点火延迟时间/ms	
	[EMIM][SCN]	[BMIM][SCN]
1.53	77.5	57.4
1.97	73.9	56.2
2.30	68.4	55.4
2.55	66.2	51.6

表 5 直径为 2.6 mm 的离子液体液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间统计

Table 5 Ignition delay time statistics of 2.6 mm ionic liquid droplets under different collision speeds

液滴碰撞速度/ (m · s ⁻¹)	点火延迟时间/ms	
	[EMIM][SCN]	[BMIM][SCN]
1.53	86.0	65.2
1.97	75.4	64.0
2.30	69.8	63.6
2.55	68.2	59.1

表 6 直径为 2.8 mm 的离子液体液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间统计

Table 6 Ignition delay time statistics of 2.8 mm ionic liquid droplets under different collision speeds

液滴碰撞速度/ (m · s ⁻¹)	点火延迟时间/ms	
	[EMIM][SCN]	[BMIM][SCN]
1.53	93.2	67.4
1.97	76.8	65.7
2.30	74.7	64.6
2.55	72.2	62.2

以当碰撞速度开始增加时,[EMIM][SCN]的点火延迟时间减小程度大,而[BMIM][SCN]由于黏度大,其点火延迟时间减小程度并不明显,当碰撞速度增大到一定程度时,黏度的影响开始减弱,且离子液体的点火延迟时间也受本身燃烧极限的影响,并不是随着碰撞速度的增加就能一直显著缩短点火延迟时间,所以才会出现上述现象。相同的碰撞速度下,[EMIM][SCN]的点火延迟时间均大于[BMIM][SCN],表明[BMIM][SCN]在质量分数为 90%的过氧化氢中自燃效果更好。另外,还发现液滴直径也对点火延迟时间有影响,液滴直径越小,点火延迟

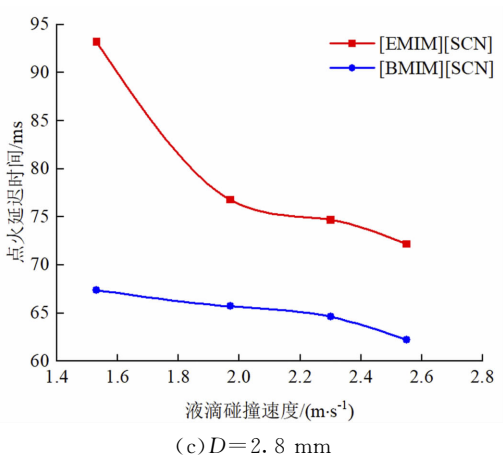
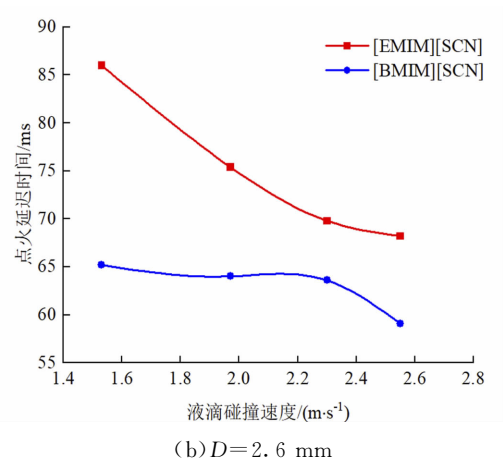
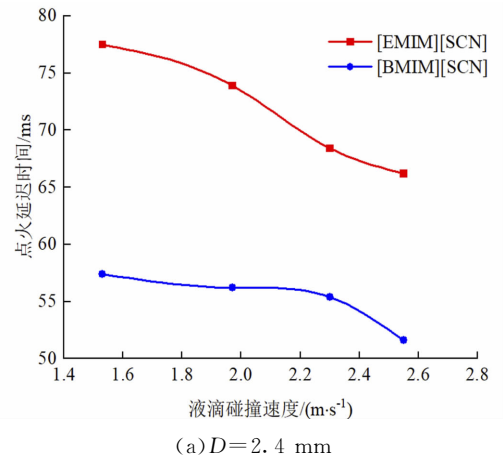


图 9 不同直径的离子液体液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间

Fig. 9 The ignition delay time statistics of ionic liquid droplets with different diameters under different collision speeds

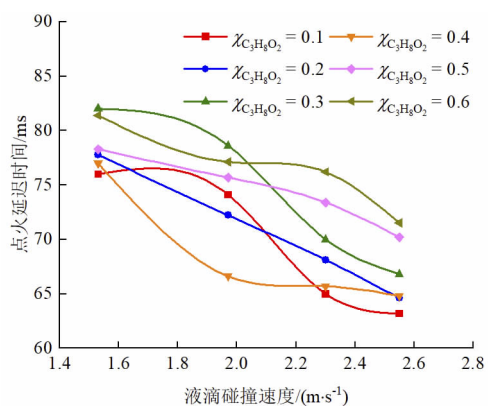
时间越短。

2.3 离子液体掺混添加剂对点火延迟时间的影响

本实验选用在液体推进剂上具备很高的工程应用价值的乙二醇和丙二醇两种添加剂,通过改变其

在离子液体中的掺混摩尔比例,统计离子液体掺混燃料的点火延迟时间变化来探究其对点火延迟时间的影响。由前文可知点火延迟时间与液滴直径呈正相关关系,所以在探究[EMIM][SCN]和[BMIM][SCN]分别掺混不同摩尔比的乙二醇和丙二醇对点火延迟时间的影响时,选用产生液滴直径为2.4 mm的针头,实验结果见图10。

由图10可知:当离子液体掺混添加剂的量不变时,点火延迟时间仍与液滴碰撞速度的增加呈负相



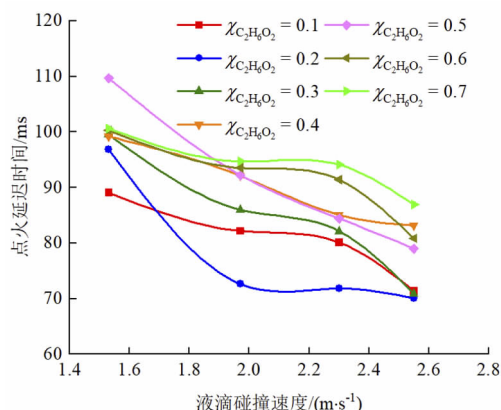
(d) $C_3H_8O_2$ /[BMIM][SCN]

图10 掺混燃料液滴在不同碰撞速度下的点火延迟时间
Fig. 10 Statistics of ignition delay time of mixed fuel droplets at different collision speeds

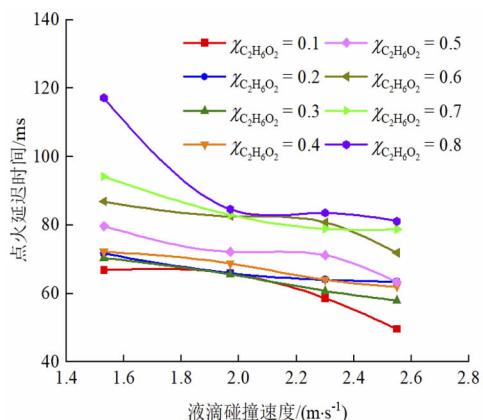
关关系。随着碰撞速度的增加,两种离子液体掺混不同摩尔比添加剂的点火延迟时间的变化趋势也不尽相同,[EMIM][SCN]掺混乙二醇和丙二醇的点火延迟时间变化随着碰撞速度的增加呈陡峭平缓陡峭的趋势,而[BMIM][SCN]掺混乙二醇和丙二醇则复杂许多。相同的碰撞速度下,掺混燃料的点火延迟时间随着添加剂摩尔比的增加呈下降的趋势,[EMIM][SCN]和[BMIM][SCN]掺混添加剂的摩尔比为0.1时,点火延迟时间在高碰撞速度下最小,但均大于离子液体的点火延迟时间,表明添加剂对离子液体的性能有所改变,但由于添加剂的量比较小,此时离子液体仍占主导。当[EMIM][SCN]掺混乙二醇的摩尔比为0.8、[BMIM][SCN]掺混乙二醇的摩尔比为0.9、[EMIM][SCN]和[BMIM][SCN]掺混丙二醇的摩尔比为0.7时,在不同的碰撞速度下均很难自燃,说明此时乙二醇和丙二醇这两种添加剂在掺混燃料中已占主要地位,在本实验工况下,乙二醇、丙二醇均不在过氧化氢中自燃,因此掺混燃料展现出来的是添加剂的性质。实验表明,乙二醇和丙二醇作为添加剂,不能缩短咪唑硫氰酸类离子液体在质量分数为90%的过氧化氢中的点火延迟时间,即不能提升咪唑硫氰酸类离子液体在质量分数为90%的过氧化氢中的自燃性能。

3 结论与展望

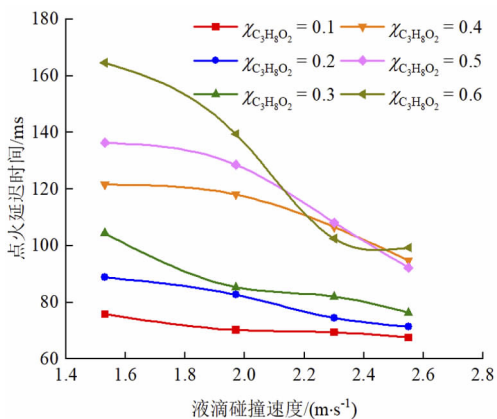
(1)[EMIM][SCN]和[BMIM][SCN]均能在质量分数为90%的过氧化氢中自燃,且自燃过程分为液滴接触、混合,出现液坑;产生中央射流;火核出现等3个阶段。



(a) $C_2H_6O_2$ /[EMIM][SCN]



(b) $C_2H_6O_2$ /[BMIM][SCN]



(c) $C_3H_8O_2$ /[EMIM][SCN]

(2)相同工况下,离子液体的点火延迟时间随碰撞速度增加而减小;碰撞速度相同时,[BMIM][SCN]的点火延迟时间均小于[EMIM][SCN];[EMIM][SCN]与[BMIM][SCN]的点火延迟时间减小程度随碰撞速度的增大表现出相反的关系。

(3)相同的碰撞速度下,掺混燃料的点火延迟时间随着添加剂摩尔比的增加呈下降的趋势,添加剂的增多使得离子液体的燃烧性能被削弱。

(4)过氧化氢作为最有前景的绿色氧化剂,未来缩短离子液体与其反应的点火延迟时间意义重大。

参考文献:

- [1] 张光全. 离子液体在含能材料领域的应用进展 [J]. 含能材料, 2012, 20(2): 240-247.
ZHANG Guangquan. Application progress of Ionic liquid in energetic materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(2): 240-247.
- [2] 黄实. 新型高能低毒液体推进剂的合成及点火性能研究 [D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2016.
- [3] 原玉涛. 多环季胺类自燃离子液体的设计合成 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [4] 田均均, 张庆华. 含能离子液体: 新型离子炸药和绿色推进剂燃料 [J]. 含能材料, 2014, 22(5): 580-581.
TIAN Junjun, ZHANG Qinghua. Energetic ionic liquid: new type of ion explosive and green propellant fuel [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(5): 580-581.
- [5] 费腾. 新型二氰胺类自燃离子液体的合成及性质研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2015.
- [6] SCHNEIDER S, HAWKINS T, ROSANDER M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2871-2872.
- [7] CHAMBREAU S D, SCHNEIDER S, ROSANDER M, et al. Fourier transform infrared studies in hypergolic ignition of Ionic liquids [J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2008, 112(34): 7816-7824.
- [8] LI Jianling, WENG Xinyan, TANG Chenglong, et al. The ignition process measurements and performance evaluations for hypergolic Ionic liquid fuels: [EMIm][DCA] and [BMIm][DCA] [J]. Fuel, 2018, 215: 612-618.
- [9] WENG Xinyan, TANG Chenglong, LI Jianling, et al. Coulomb explosion and ultra-fast hypergolic ignition of borohydride-rich ionic liquids with WFNA [J]. Combustion and Flame, 2018, 194: 464-471.
- [10] SUN Changgeng, TANG Shaokun, ZHANG Xiangwen. Role of cation structures for energetic performance of hypergolic ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(9): 10055-10059.
- [11] 李兴业, 李海波, 聂福德, 等. 唑硼类自燃型液体燃料的研究进展 [J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(12): 160-165.
LI Xingye, LI Haibo, NIE Fude, et al. Review on azole-borane compounds as hypergolic liquid propellant [J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2018, 39(12): 160-165.
- [12] 孙常庚, 唐韶坤. 自燃型离子液体点火燃烧机制研究进展 [J]. 含能材料, 2020, 28(5): 435-441.
SUN Changgeng, TANG Shaokun. Progress on ignition and combustion mechanism of hypergolic ionic liquids [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(5): 435-441.
- [13] 贺芳, 方涛, 李亚裕, 等. 新型绿色液体推进剂研究进展 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 54-57.
HE Fang, FANG Tao, LI Yayu, et al. Development of green liquid propellants [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 54-57.
- [14] LAUCK F, BALKENHOHL J, NEGRI M, et al. Green bipropellant development; a study on the hypergolicity of imidazole thiocyanate ionic liquids with hydrogen peroxide in an automated drop test setup [J]. Combustion and Flame, 2021, 226: 87-97.
- [15] BHOSALE V K, JEONG J, CHOI J, et al. Additive-promoted hypergolic ignition of ionic liquid with hydrogen peroxide [J]. Combustion and Flame, 2020, 214: 426-436.
- [16] KANG H, PARK S, PARK Y, et al. Ignition-delay measurement for drop test with hypergolic propellants: reactive fuels and hydrogen peroxide [J]. Combustion and Flame, 2020, 217: 306-313.
- [17] 焦念明. 富B—H基离子液体推进剂的设计合成及性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [18] 田甜. 富氮型三唑类含能离子液体的分子设计、合成及性能研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2018.
- [19] GAO Haixiang, SHREEVE J M. Ionic liquid solubilized boranes as hypergolic fluids [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(22): 11022-11024.
- [20] 杜增晖, 孙策, 李钰潼, 等. 咪唑二氰胺类离子液体在白色发烟硝酸中自燃特性的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2022, 5(4): 1-11.
DU Zenghui, SUN Ce, LI Yutong, et al. Experimental study on spontaneous combustion characteristics of imidazole dicyandiamide ionic liquid in white fuming nitric acid [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 5(4): 1-11.

- [21] 张灏, 高忠权, 高煦尧, 等. 甲烷/空气预混湍流火焰的离子电流信号特征分析 [J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(5): 10-17.
- ZHANG Hao, GAO Zhongquan, GAO Xuyao, et al. Characteristic analysis on the ion current signal of methane/air premixed turbulent flame [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(5): 10-17.
- [22] 郭阳. 自燃型离子液体及其掺混燃料燃烧特性研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2021.
- [23] 翁欣妍. 自燃型离子液体推进剂液相点火及混合机理研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2019.
- [24] 章泽筠. 金属配位自燃离子液体的合成及表征 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [25] 倪兆静, 韩恺, 庞博. 过氧化氢/丁醇新型燃料着火特性的试验研究 [J]. 工程热物理学报, 2021, 42(8): 2188-2193.
- NI Zhaojing, HAN Kai, PANG Bo. Experimental study on hypergolic characteristics of hydrogen peroxide and butanol fuel [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(8): 2188-2193.

(编辑 荆树蓉 杜秀杰)