

二氧化碳在 RP-3 航空燃油中溶解度实验测定

李超越¹, 冯诗愚¹, 邵 垒¹, 潘 俊², 刘卫华¹

(1. 南京航空航天大学 航空宇航学院, 南京 210016;

2. 中国航空工业集团公司 南京机电液压工程研究中心
航空机电系统综合航空科技重点实验室, 南京 211106)

摘 要: 以国产实际使用并含有添加剂的 RP-3 号燃油为研究对象, 测量了燃油在不同温度下的密度, 搭建了压力降落法实验装置, 测定了 5~40 °C 温度及 3 组不同压力范围内, CO₂ 在 RP-3 号燃油中的溶解度, 采用 ASTM D2780-92 标准中提供的相对密度法对溶解度进行了计算并与实验值进行了比较. 结果显示: 计算值与实验值有很大偏差, 且随着温度上升及压力下降, 该偏差增加, 最大相对偏差可达到 106%. 根据实验值, 对 ASTM D2780-92 中的阿斯特瓦尔德系数计算公式进行了线性修正, 修正后计算的溶解度和实验值误差在 10% 之内. 该研究结果可为绿色惰化的设计提供参考依据.

关 键 词: 溶解度; 实验测量; 压力降落法; 二氧化碳; 航空燃油

中图分类号: V19

文献标志码: A

Experimental measurement of solubility of carbon dioxide in RP-3 jet fuel

LI Chao-yue¹, FENG Shi-yu¹, SHAO Lei¹, PAN Jun², LIU Wei-hua¹

(1. College of Aerospace Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Aero Electromechanical
System Integration, Nanjing Engineering Institute of Aircraft Systems,
Aviation Industry Corporation of China, Nanjing 211106, China)

Abstract: The actually used RP-3 jet fuel containing additives was employed as the study object to measure its density and the solubility of CO₂ from 5 °C to 40 °C under three pressure ranges via a experiment apparatus based on the pressure reduction method. The experimental solubility was compared with the theoretical solubility calculated by a relative density method provided in the standard of ASTM D2780-92. The result reveals that there exists a large deviation between experimental solubility and the calculated solubility. The deviation rises with the increase of the temperature or the decrease of the pressure, and the maximum deviation is over 106%. Hence, the formula to calculate the Ostwald coefficient depicted in ASTM D2780-92 is linearly corrected via the experimental data and the deviation is within 10% after this correction. The study results can provide a reference for the design of the green on-board inert gas generation system.

收稿日期: 2015-09-09

基金项目: 航空科学基金(20132852040); 南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(kfjj20150107);

江苏省普通高校研究生科研创新计划(KYLX15_0213); 中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介: 李超越(1990—), 男, 硕士生, 主要从事飞机燃油箱惰化技术研究.

通讯作者: 冯诗愚(1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事油箱惰化和飞机燃油系统方面的研究.

引用格式: 李超越, 冯诗愚, 邵垒, 等. 二氧化碳在 RP-3 航空燃油中溶解度实验测定[J]. 航空动力学报, 2017, 32(4): 949-954. LI Chao-yue, FENG Shiyu, SHAO Lei, et al. Experimental measurement of solubility of carbon dioxide in RP-3 jet fuel[J]. Journal of Aerospace Power, 2017, 32(4): 949-954.

Key words: solubility; experimental measurement; pressure decltion method; carbon dioxide; jet fuel

采用中空纤维膜制取富氮气体的机载制氮惰化技术(OBIGGS, on-board inert gas generation system)是目前应用最广泛飞机油箱燃爆抑制技术^[1-4],但从国内外目前研究现状表明中空纤维膜制氮惰化技术存在效率低、气源压力要求高、中空纤维膜对空气品质要求较高,中空膜寿命短等问题^[5].可控催化燃烧的绿色惰化技术(green on-board inert gas generation system, GOBIGGS)是一种新型的高效安全的机载防火防爆技术,其基本原理是将油箱上部气相空间的燃油蒸汽和空气进行可控的无焰催化燃烧,燃烧后产物在水分离器去除水蒸气,而剩余的 CO₂, N₂, O₂ 等被再次送入油箱上部,从而降低油箱含氧量达到惰化的目的. 该技术具有流程简单,无需发动机引气,惰化效率高等优点^[6-8].

气体在燃油中的溶解度不同,当燃油箱上部气相分压改变后,气体从燃油中逸出或向燃油中溶解速率不同,将极大程度上影响油箱上部气相空间组成^[9]. GOBIGGS 中返回油箱的气体由 CO₂, N₂ 和 O₂ 组成,CO₂ 在燃油中的溶解度远大于 N₂ 和 O₂,因此气体的溶解或逸出影响更剧烈,进而影响催化剂的选择和催化器的设计,因此了解 CO₂ 在燃油中的溶解度显得尤为重要.

目前对于气体在石油制品中的溶解大多认为其满足亨利定律,并采用 ASTM D2780-92 所提供的方法加以估算^[10]. 为了使用方便,该方法中常用阿斯特瓦尔德系数来表征气体在石油制品中的溶解量大小,它的含义是单位体积燃油在气体和液体规定的气体分压和温度下处于平衡时溶解的气体体积,其关系式为

$$\beta = \frac{p_t - p_v}{p_t} \cdot \frac{2.31(980 - \rho_d)}{1000} \cdot \exp\left[\frac{0.639(700 - T)}{T} \ln(3.333\beta_0)\right] \quad (1)$$

式中 β 为阿斯特瓦尔德系数; p_t 为气相总压(单位: Pa); p_v 为燃油蒸汽分压(单位: Pa); T 为气体和燃油温度(单位: K); ρ_d 为燃油在 15℃ 时的密度(单位: kg/m³); β_0 为密度为 850 kg/m³ 的燃油在 15℃ 时的阿斯特瓦尔德系数,其中 O₂ 为 0.16; N₂ 为 0.069; CO₂ 为 1.45.

从式(1)中可见,如果忽略燃油蒸汽分压,则在同样的温度下,气体在石油制品中的溶解度仅与油品的密度相关. 但是,气体在燃油这种烃类

液体中溶解机理比纯水中更加复杂,其主要包括间隙溶解、加成反应溶解和二次溶解等几种不同的溶解机理构成^[11-12],因此用式(1)所预测出来的溶解度与实际有很大差异. 例如 Zhang 等^[13]和 Riazi^[14]通过压力降落法测量 CO₂ 在刚性容器中溶解于石油引起气体压力随时间变化的特性,推演出溶解度计算公式,结果表明 CO₂ 在原油中的溶解度变化趋势符合特定的多项式规律,加成和二次溶解影响了 CO₂ 在原油中的溶解度,因此仅仅用相对密度来预测溶解度具有很大的局限性.

此外,在实际使用的航空燃油中也需要添加抗静电剂、抗氧化剂、抗磨剂、金属钝化剂和防冰剂等多种添加剂,从而导致燃油的密度及其他理化性能产生一定改变,这些是否会影响溶解度也值得探讨.

有鉴于此,本文以国内最常用的 RP-3 航空燃油为研究对象,首先测量了其实际密度随温度的变化关系,然后采用压力降落法测试了不同温度和压力下 CO₂ 在 RP-3 航空燃油中的溶解度,分析了其与 ASTM D2780-92(R 2002)所提供的预测方法之间的差异,并在不考虑燃油蒸汽分压的情况下根据实验数据对式(1)进行了修正.

1 实验系统、方法和验证

1.1 实验系统和方法

燃油密度的测量相对简单,将燃油放置在一细长玻璃量筒中,并将量筒放置在恒温水浴中,在量筒中设置热电偶测点,当燃油温度设定值后,直接用婆梅计测量燃油密度.

燃油溶解度采用压力降落法测量,实验装置如图 1 所示,实验台如图 2 所示. 恒温水浴中放置一个密封容器和低压气瓶,容器内径为 70 mm,高度为 122 mm,容积 V_c 为 469.27 mL,同时该密封容器与低压气瓶连接,气瓶容积为 320 mL,连通管路总体积为 12.4 mL,总容积 V_t 为 332.4 mL. 恒温条件下向系统中充入 N₂,保持压力为 0.6 MPa,24 h 内压力变化值不超过 1 kPa,则认为系统达到实验气密性要求.

实验开始前,调节恒温水浴温度至设定值,在容器中灌装一定质量的燃油 m ,打开容器与低压气瓶中的连通阀 V1,用真空泵抽吸容器,同时开动电磁搅拌机,使燃油中溶解的气体逸出,排除低压气瓶中的气体. 然后关闭连通阀 V1,打开高压气瓶阀

门 V2,向低压气瓶中充注纯度为 99.9%的 CO₂ 气体.观测容器中热电偶温度,直至其稳定后,记录低压气瓶中初始压力,打开连通阀 V1,将低压气瓶中的 CO₂ 通入容器中,由数据采集仪每隔 2 s 记录容器内压力变化,直至压力值达到稳定,则认为溶解达到平衡状态.假设通过真空泵抽吸后,所有溶解气体和系统中空气被排除,则根据容器和气瓶容积、开始和终了时温度和压力值,可计算得到该温度下的 CO₂ 在燃油中的平衡溶解度 C_{eq},如式(2)所示

$$C_{eq} = \frac{V_t \rho_s - \left(V_t + V_c - \frac{m}{\rho_{oil}}\right) \rho_e}{\frac{m}{M}} \quad (2)$$

式中 ρ_s、ρ_e 为初始和结束时低压钢瓶中 CO₂ 气体密度,由 REFPROP 软件根据压力和温度计算(单位:kg/m³);ρ_{oil} 为结束时燃油的密度(单位:kg/m³);M=141 g/mol,为 RP-3 燃油平均摩尔质量.

实验所用 RP-3 燃油由南京中航工业 609 研究所提供,实验中所用传感器等设备型号及精度见表 1.

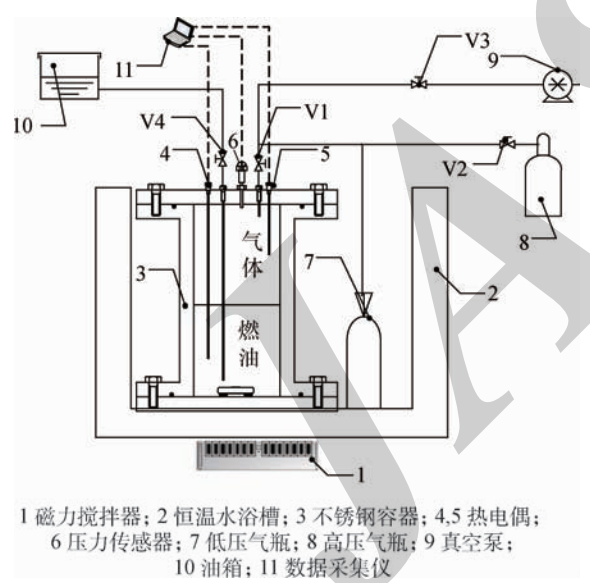


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic of the experiment apparatus

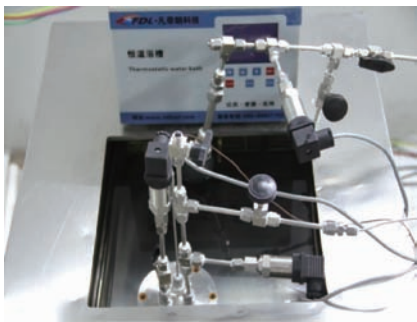


图 2 实验台照片

Fig. 2 Picture of the test apparatus

1.2 实验正确性验证

在测试 CO₂ 在 RP-3 燃油中的溶解度前,首先进行 CO₂ 在水中溶解度验证,通过实验测得不同温度、压力下 CO₂ 在水中溶解度并与文献[15]数据进行对比,验证此实验原理及装置的正确性,测试结果及测量误差如表 2 和图 3 所示.

表 1 实验设备和传感器

Table 1 Experiment facilities and sensor

名称	型号	工作范围	精度
恒温水浴	DC-3030	−30~100 ℃	±0.1 ℃
压力传感器	华控	0~0.5 MPa	F. S. ±0.1 %
温度传感器	T 型热电偶	0~100 ℃	±0.1 ℃
婆梅计		0~70	0.1

表 2 CO₂ 在水中溶解度实验值与文献数值比较

Table 2 Comparison of the solubility between experiment and other investigators for CO₂ in water

温度/ ℃	压力/ kPa	实验溶解度/ (mg/mol)	文献溶解度/ (mg/mol)
10	259.700	85.770	92.381
10	176.700	66.236	64.258
20	280.000	70.822	76.820
20	227.138	62.541	61.158
30	303.325	55.558	59.362
30	192.763	43.860	39.965
40	321.388	46.096	49.876
40	184.888	32.205	29.619
50	335.000	40.685	43.165
50	196.575	25.488	25.988

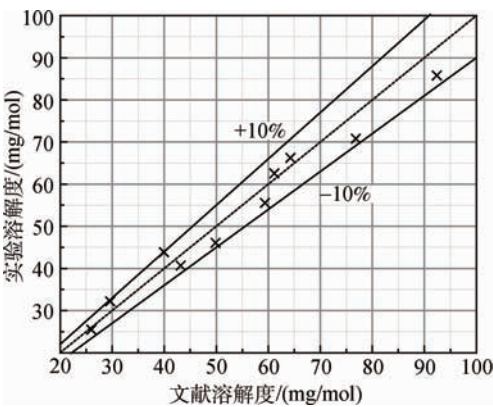


图 3 CO₂ 在水中溶解度误差图

Fig. 3 Error of the solubility for CO₂ in water

从表 2 与图 3 可知,实验测得 CO₂ 在水中溶解度与文献中所测数据误差在 10% 以内,可满足后续实验要求。虽然水和 RP-3 航空燃油性质有所不同,但利用密闭容器中气体压力降落法测试气体在液体中溶解度的原理相同,因此由上述实验结果可认为此实验原理和装置可满足后续实验要求。

2 实验结果及分析

2.1 实验测量结果

文献[16-17]均给出了 RP-3 号燃油密度的计算方法,图 4 测量了 3 个温度下,RP-3 号燃油的密度并与计算值进行了比较,从图中可见,两者差异较大,虽然根据国军标要求^[18],RP-3 号燃油密度在 20℃ 时合格范围为 775~830 kg/m³,因此计算值和实测值均在该范围内,但是考虑到溶解度计算中密度有很大影响,因此后续计算分析中以本文测定的密度为准。

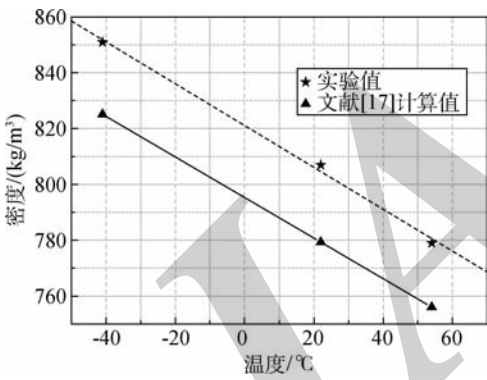


图 4 实验和计算密度比较

Fig. 4 Comparison of density between experiment and calculation

由于压力对燃油密度的影响可以忽略不计,密度可表示为温度的线性函数。因此根据实验值拟合了本文所用 RP-3 燃油在不同温度下的密度变化

ρ = - 0.7496t + 821.0788 (3)

式中 t 为燃油温度(单位:℃)

实验中测定了 5~40℃ 的两组不同压力下 CO₂ 在 RP-3 燃油中溶解度,实验结果如表 3 所示。根据压力范围不同,将实验结果分为 a, b 和 c 共 3 组,表中上标 a 为负压, b 为压力介于 0.1~0.2 MPa, 而 c 为压力介于 0.2~0.3 MPa。从表中可见,随着压力升高或温度降低,溶解度增加,这与定性规律基本一致。

表 3 不同温度、压力下 CO₂ 在 RP-3 燃油中溶解度
Table 3 Solubility of CO₂ in RP-3 jet fuel in different temperatures and pressures

温度/ ℃	压力/ kPa	溶解度/ (mg/mol)	温度/ ℃	压力/ kPa	溶解度/ (mg/mol)
5.1 ^a	60.000	279.2	10.0 ^a	62.200	262.3
4.9 ^b	153.000	658.5	10.1 ^b	157.638	614.8
5.3 ^c	206.250	843.2	9.8 ^c	211.388	812.2
15.2 ^a	64.225	249.6	20.3 ^a	66.550	232.7
14.9 ^b	162.950	557.0	20.0 ^b	166.800	535.8
15.0 ^c	216.213	788.2	19.8 ^c	221.638	769.9
25.1 ^a	68.825	217.1	30.0 ^a	71.200	201.6
24.8 ^b	171.700	490.7	30.1 ^b	175.800	463.9
24.9 ^c	226.053	740.3	29.9 ^c	231.763	699.4
35.2 ^a	73.625	184.7	40.1 ^a	76.225	166.4
35.0 ^b	179.700	444.2	40.0 ^b	184.500	404.7
35.1 ^c	236.588	679.6	40.2 ^c	241.575	657.1

2.2 溶解度实验结果分析

在相同温度和压力条件下,利用文献[10]中阿斯特瓦尔德系数公式来计算 CO₂ 在燃油中的溶解度,并与实验结果进行对比,如图 5 所示。从

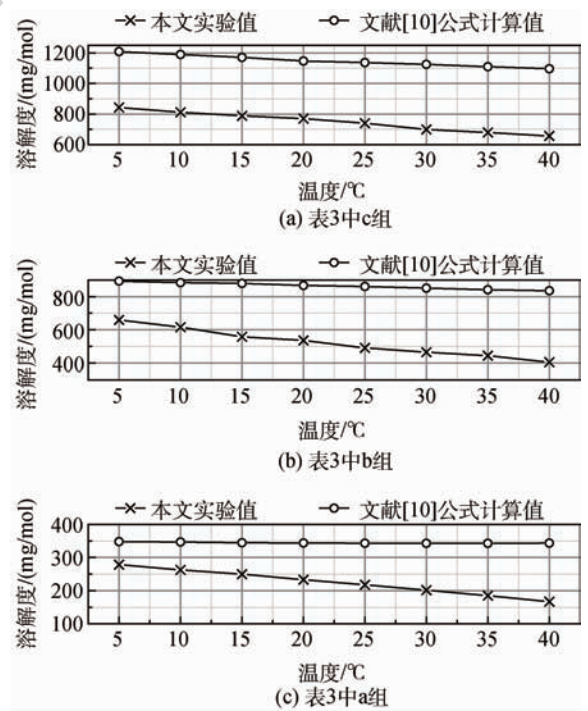


图 5 CO₂ 在 RP-3 燃油中实验与计算溶解度比较
Fig. 5 Comparison of solubility between experiment and calculation for CO₂ in RP-3 jet fuel

图中可见,虽然计算值的溶解度也随温度降低或压力升高而增加,但是计算值远大于实验实测值.而且,从图中可以发现,在温度较高且压力较低的情况下,两者偏差更大.

由于实验中,温度容易控制,而压力很难保证一致,但是从式(1)中可以发现,如果忽略燃油蒸汽分压,则阿斯特瓦尔德系数仅与密度相关,且密度仅仅是温度的函数,故此可根据实验测定的溶解度,根据式(1)反算出某个温度下的阿斯特瓦尔德系数,如图 6 所示.从图中可见,由式(1)根据密度变化计算的阿斯特瓦尔德系数基本与温度呈线性变化,其原因在于测定的密度与温度为线性关系.但是,从图中也可以看出,根据实验值在不同温度和压力下反算得到的阿斯特瓦尔德系数也基本与温度呈线性关系,但是远低于直接计算得到的阿斯特瓦尔德系数.

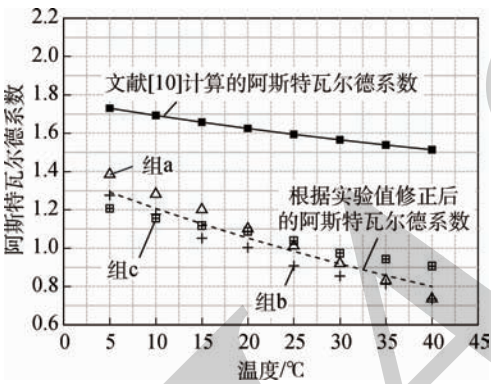


图 6 CO₂ 在 RP-3 燃油中实验与计算阿斯特瓦尔德系数
Fig. 6 Comparison of Ostwald coefficient between experiment and calculation for CO₂

显然,实验结果表明,如果仅仅根据密度,按照式(1)来计算 CO₂ 在 RP-3 燃油中的溶解度会带来很大的偏差.这是因为文献[10]仅根据密度差异进行测量及回归,没有考虑到每种油品实际的馏分等差异,同时本文中所用燃油中还存在抗氧化剂等添加剂,也会对其产生影响.但是,从图 4 中可以发现,计算的阿斯特瓦尔德系数与实验反算的阿斯特瓦尔德系数虽然大小不同,但是两者随温度基本都呈线性变化,因此对计算的阿斯特瓦尔德系数进行线性修正,修正后的阿斯特瓦尔德系数如下式所示:

$$\beta' = \alpha\beta + \gamma \tag{4}$$

式中 α, γ 为根据实验值得到的修正系数.其中 $\alpha = 2.2761, \gamma = -2.6449$.修正后的阿斯特瓦尔德系数如图 6 中虚线所示.

根据修正后的阿斯特瓦系数计算表 2 中的溶解度,并与实验值比较如图 7 所示,误差在 10%之内,可满足工程设计的需要.

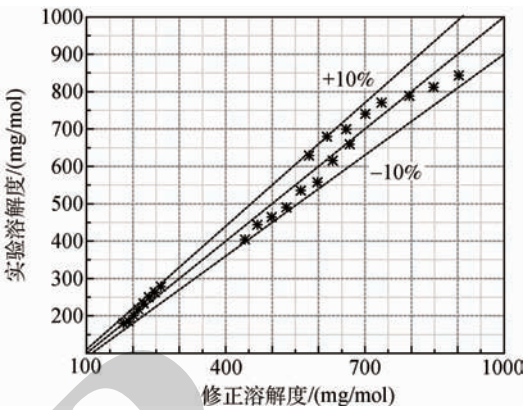


图 7 修正后溶解度计算值和实验值比较
Fig. 7 Comparison of solubility between experiment and corrected calculation

3 结 论

本文通过搭建压力降落法实验装置,在 5~40 °C 的温度范围内及 3 种不同压力范围下,对实际含有不同添加剂的 RP-3 号燃油中 CO₂ 的溶解度进行实验测定.测定结果显示,由于 CO₂ 在燃油中溶解机理较复杂,采用 ASTM D2780-92 中提供的相对密度法估算溶解度与实际测量值存在较大的偏差,且随着温度升高或压力下降,该相对偏差也会增加.

有鉴于此,本文在忽略燃油蒸汽分压的条件下,通过实验数据,对 ASTM D2780-92 中阿斯特瓦系数的计算公式进行了线性修正,修正后所计算得到的溶解度误差在 10% 的范围内,可满足工程使用需求.

但是,本文并没有分析和讨论造成计算溶解度和实验溶解度存在偏差的原因,同时所采用的修正方法是否适用于实验以外的温度和压力也需要在未来的工作中进一步展开研究.

参考文献:

[1] William M C. Developing a fuel-tank inerting system[R]. Washington:Joint Aircraft Survivability Program Office, 2005.
[2] William M C. The effect of fuel on an inert ullage in a commercial transport airplane fuel tank[R]. FAA Report, DOT/FAA/AR-05/25,2005.
[3] Michael B, William M C. Inerting of a vented aircraft fuel tank test article with nitrogen-enriched air[R]. FAA Report DOT/FAA/AR-01/6,2001.

- [4] 刘小芳,刘卫华. 飞机供氧和燃油箱惰化技术概况[J]. 北华航天工业学院学报,2008,18(3):4-7.
LIU Xiaofang, LIU Weihua. Outline of airborne oxygen supplied and its fuel tanks inerted[J]. Journal of North China Institute of Aerospace Engineering, 2008, 18(3): 4-7. (in Chinese)
- [5] Allen A, Paul B. Characterization of an oxygen/nitrogen permeable membrane system[R]. FAA Report DOT/FAA/AR-95/91,1996.
- [6] Robert W, Morris J A J M. Fuel deoxygenation and aircraft thermal management[R]. San Diego, California: 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 2006.
- [7] Limaye S, Koenig D. Catalytic reactive component reduction system and methods for the use thereof; US, 20080199376 A1 [P]. 2008-08-21.
- [8] Russell J, Stephen F Y, Rehan Z. Advanced carbon dioxide fuel tank inerting system with desulfurization; US, 7628965 B2 [P]. 2009-11-08.
- [9] 冯诗愚,刘卫华,黄龙,等. 飞机燃油箱气相空间平衡氧浓度理论研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2011, 43(4): 556-560.
FENG Shiyu, LIU Weihua, HUANG Long, et al. Theoretical study of equilibrium oxygen concentration on ullage in aircraft fuel tank[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011, 43(4): 556-560. (in Chinese)
- [10] ASTM International. Standard test method for estimation of solubility of gases in petroleum liquids: Standard A. D2779-92 [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2007.
- [11] Chapoy A, Mohammadi A H, Chareton A, et al. Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide-water system[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(7): 1794-1802.
- [12] 薛海涛, 卢双舫, 付晓泰. 甲烷、二氧化碳和氮气在油相中溶解度的预测模型[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(4): 444-449.
XUE Haitao, LU Shuangfang, FU Xiaotai. Forecasting model of solubility of CH₄, CO₂ and N₂ in crude oil[J]. Oil and Gas Geology, 2005, 26(4): 444-449. (in Chinese)
- [13] Zhang Y P, Hyndman C L, Maini B B. Measurement of gas diffusivity in heavy oils[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000, 25(1): 37-47.
- [14] Riaz M R. A new method for experimental measurement of diffusion[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996, 14(3/4): 235-250.
- [15] Diamond L W, Akinfiev N N. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa; evaluation of literature data and thermodynamic modelling[J]. Fluid Phase Equilibria, 2003, 208(1/2): 265-290.
- [16] 刘济瀛. 中国喷气燃料[M]. 北京: 中国石化出版社, 1991.
- [17] 汪明明. 飞机油箱气相空间氧浓度控制技术的理论研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
WANG Mingming. Theoretical study of control technology of oxygen concentration on aircraft fuel tank ullage[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010. (in Chinese)
- [18] 中国国家标准化管理委员会. GB 6537-2006 3号喷气燃料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

(编辑: 叶 青)