

氢气和过氧化氢对正癸烷燃烧特性影响的对比

Gribi Bouabdallah, 惠 鑫, 林宇震, 郑东生
(北京航空航天大学 能源与动力工程学院, 北京 100191)

摘 要: 氢气(H_2)和过氧化氢(H_2O_2)具有较强的反应活性,能够增强碳氢燃料的燃烧过程。为了探究添加液态氢和液态过氧化氢对航空燃油燃烧特性的影响,以正癸烷为代理燃料,采用数值模拟方法对比研究了 H_2 和 H_2O_2 对正癸烷/空气燃烧特性的影响。研究发现,随着 H_2O_2 的增加,点火延迟时间显著缩短;而随着 H_2 的增加,初始温度为 1100 K 时,点火延迟时间基本不变,在初始温度为 1600 K 时点火延迟时间略有缩短。随着 H_2O_2 的增加,层流火焰速度有所提升,而 H_2 添加量对层流火焰速度的提高相对而言较小。富油燃烧时,CO 排放指数随 H_2O_2 和 H_2 的增加有所降低,NO 排放指数有所增长。低压贫油燃烧时, H_2O_2 和 H_2 添加量对 CO 和 NO 排放指数基本没有影响;高压贫油燃烧时 CO 排放指数有所降低,NO 排放指数有所提高, H_2O_2 添加量的影响更加显著。

关 键 词: 液态氢; 液态过氧化氢; 燃烧特性; 正癸烷; CO 排放指数; NO 排放指数

中图分类号: V312 **文献标志码:** A

Comparative study on the effects of hydrogen and hydrogen peroxide additions on combustion characteristics of *n*-decane/air mixtures

Gribi Bouabdallah, HUI Xin, LIN Yuzhen, ZHENG Dongsheng
(School of Energy and Power Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Hydrogen (H_2) and hydrogen peroxide (H_2O_2) are useful promoters of hydrocarbons combustion due to their high reactivity. To explore the effects of liquid hydrogen and liquid hydrogen peroxide additions on combustion characteristics of jet fuel, a comparative computational study was conducted with *n*-decane as a single component surrogate for the practical jet fuel. It was founded that H_2O_2 addition can significantly shorten the ignition delay times of fuel/air mixtures at all condition considered, while H_2 addition had negligible effect on the ignition delay times at low temperature around 1100 K compared with the notable effect at high temperature around 1600 K. The H_2O_2 addition showed a more significant effect on increasing the laminar flame speeds than H_2 addition. The H_2O_2 and H_2 additions slightly reduced the emission index of CO (EICO), but increased the emission index of NO (EINO). EICO and EINO did not vary much with H_2 and H_2O_2 addition levels at fuel lean and low pressure conditions. For rich fuel and high pressure conditions EICO decreased and EINO increased with increasing H_2O_2 and H_2 additions; however, effects of H_2O_2 addition

收稿日期: 2017-04-25
基金项目: 国家重点研发计划政府间专项项目 (2016YFB0601004); 国家自然科学基金青年基金 (51606004)
作者简介: Gribi Bouabdallah (1974—), 男, 博士生, 主要从事预混与非预混火焰燃烧、化学反应动力学、污染物生成和控制。

引用格式: GRIBI B, 惠鑫, 林宇震, 等. 氢气和过氧化氢对正癸烷燃烧特性影响的对比[J]. 航空动力学报, 2017, 32(11): 2596-2603.
GRIBI B, HUI Xin, LIN Yuzhen, et al. Comparative study on the effects of hydrogen and hydrogen peroxide additions on combustion characteristics of *n*-decane/air mixtures[J]. Journal of Aerospace Power, 2017, 32(11): 2596-2603.

on both EICO and EINO were much significant than H_2 addition.

Key words: liquid hydrogen; liquid hydrogen peroxide; combustion characteristics; *n*-decane; CO emission index; NO emission index

研究表明,全球能源需求将会在未来十几年里持续增长,80%的能源将仍然通过化石燃料燃烧的方式获取^[1],而化石燃料的燃烧是温室气体的首要来源^[2-3]。为了解决能源供给充足的同时减少对环境的破坏,寻找一种燃烧效率高、清洁的替代燃料将会是有效解决该问题的关键。与此同时,在航空燃气轮机的发展方面,贫油燃烧被广泛认为是一种临时应对更加严格的环境保护条例和温室效应的措施^[2]。然而由于贫油燃烧不仅放热率较低、火焰稳定性较差,容易熄火,而且还伴随着高排放 CO 和未完全燃烧的碳氢化合物(UHC)等问题。因此,提高燃烧时火焰的稳定性和降低 CO 与 UHC 的排放成为解决贫油燃烧问题的关键。

为了改善碳氢燃料的燃烧特性,以 H_2 作为燃料燃烧促进剂的研究受到了越来越多的关注。其中, H_2 作为添加物已被证明能够在一定程度上改善碳氢燃料的燃烧特性,其作为航空替代燃料的可行性也得到过论证^[4-8]。在碳氢燃料/空气混合物加 H_2 的研究中,Yu 等人^[9]发现由于化学反应和热效应的增强,使得混合燃料的层流火焰速度增大。Guo 等人^[10]利用甲烷/空气预混的对冲火焰研究了添加 H_2 对甲烷/空气可燃极限的影响,发现 H_2 的添加提高了可燃极限。Morrone 等人^[11]采用数值模拟的方法研究了天然气和 H_2 混合燃料对燃气轮机燃烧性能的影响,发现 CO 和未燃碳氢燃料的排放量有所降低。Hui 等人^[12]采用数值模拟的方法研究了 H_2 添加量对正癸烷/空气的燃烧特性的影响,发现点火延迟时间有所缩短,层流火焰速度有所增加,CO 排放指数(EICO)降低而 NO 排放指数(EINO)有所增加。

液态 H_2 的储存和运输较为困难,相比 H_2 而言, H_2O_2 在常压常温(25℃)下即可保持液态,液态同质量 H_2 (71 kg/m³)和 H_2O_2 (1442 kg/m³)相比, H_2O_2 在储存时占用更小的体积量^[13]。 H_2O_2 中的氧原子在燃烧过程中能够发挥出氧化性,增强燃烧过程。在这方面,Chen 等人^[2]采用数值模拟的方法研究了 H_2O_2 对甲烷/空气混合燃烧的影响,发现 H_2O_2 的添加使得层流火焰速度和绝热火焰温度显著增加。Golovitchev 等人^[14]研究了 H_2O_2 对甲烷燃烧点火性能的影响,

发现 H_2O_2 的添加降低了点火延迟时间。Ting 等人^[15]研究了 H_2O_2 对甲烷/空气预混燃烧特性的影响,发现随着 H_2O_2 添加量的增加,燃烧速度有所提高,但会增加 CO 和 NO_x 的排放。Cong 等人^[16]研究了利用高浓度 H_2O_2 作为煤油的氧化剂,发现火箭发动机的点火性能得到有效改善。尽管关于 H_2 和 H_2O_2 对碳氢燃料燃烧特性影响的研究有很多,但对 H_2 和 H_2O_2 影响碳氢燃料燃烧特性的对比研究却很少。

本文利用正癸烷(*n*-decane)作为代理燃料,采用数值模拟的方法,对比研究 H_2 和 H_2O_2 对正癸烷/空气(*n*-decane/air)燃料燃烧特性的影响,综合分析 H_2 和 H_2O_2 添加量对碳氢燃料的点火延迟时间、层流火焰速度和 CO、NO 排放指数的影响。选用正癸烷作为单组分代理燃料,主要因为正癸烷与航空煤油的主要理化性质和基本燃烧特性相似^[17-19],两者在燃烧过程中都会产生基本相同的中间产物,燃烧中间产物的比例分布也基本相同^[20-21]。Hui 等人^[22]通过实验发现正癸烷与航空燃料的层流火焰速度变化情况相似,并在文献^[12]中采用正癸烷作为航空燃料的代理燃料,研究了加氢对其燃烧特性的影响。此外,目前人们对正癸烷的化学反应机理已经有了较为成熟的认识^[22-26];因此,选用单组分正癸烷作为航空燃料的代理燃料,可有效地从化学反应动力学层面分析加 H_2O_2 和 H_2 对大分子碳氢燃料燃烧特性的影响。从现有的加氢研究可以看出,相关基础燃烧特性的研究主要集中于小分子碳氢燃料^[12,27],对大分子碳氢燃料(如正癸烷)的加氢研究相对较少;Hui 等人^[12]进行了大分子碳氢燃料添加 H_2 的研究工作,而添加 H_2O_2 的研究目前还处于空白。因此,本文重点研究添加 H_2O_2 对正癸烷/空气混合物燃烧特性影响,同时也对比了添加 H_2 的影响。

1 有效基准

1.1 体积替换率

为了能够合理地比较 H_2 和 H_2O_2 添加物对航空煤油燃烧特性的影响,需要对添加物的添加量做出统一基准。定义 H_2 和 H_2O_2 的体积替换

率如式(1)

$$R = \frac{V_H}{V_H + V_{C10}} = \frac{V_{HP}}{V_{HP} + V_{C10}} \tag{1}$$

其中 R 表示体积替换率; V 表示体积量, 这里所指的体积, 都是 H_2O_2 、 H_2 和正癸烷液相状态下的体积量; 下标 H 、 HP 和 $C10$ 分别代表 H_2 、 H_2O_2 和正癸烷。

图 1 给出了基于体积分数的替换率 R 与添加物 H_2 和 H_2O_2 的摩尔分数以及质量分数的关系。可以看出, 当 R 在 5% 到 20% 范围内变化时, 随着正癸烷体积替换率的增加, H_2O_2 和 H_2 的摩尔分数的变化量基本相同; 并且 H_2O_2 和 H_2 的质量分数与正癸烷体积替换率都存在着线性的变化关系。因此, 本文认为选择基于体积分数进行地替换能够合理地进行对比。

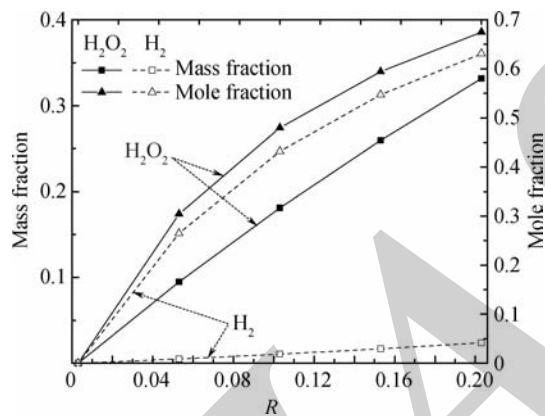


图 1 体积替换率 R 与添加物 H_2 和 H_2O_2 摩尔分数和质量分数关系

Fig. 1 Molar and mass fractions of H_2 and H_2O_2 in fuel mixtures as a function of replacement ratio R

1.2 有效当量比

由于 H_2 被看做是一种燃料, 当在基准燃油(正癸烷)中添加 H_2 时意味着 H_2 在反应过程中会首先消耗一部分氧气, 在 H_2 消耗完后, 另外一部分氧气将由基准燃油(正癸烷)消耗。因此, 根据 Yu 等人^[9] 的理论, 定义能够有效反映基准燃油浓度的有效当量比 $\phi_{C10,H}$ 如式(2)所示

$$\phi_{C10,H} = \frac{C_{C10}/(C_O - C_H/(C_H/C_O)_{st})}{(C_{C10}/C_O)_{st}} \tag{2}$$

式(2)中, 分子是实际的油气比, 定义为基准燃油与实际和燃油反应消耗掉的空气量的比值; C 表示物质的量浓度, 单位: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; 下标 O 、 $C10$ 和 H 分别代表氧气、正癸烷和氢气(H_2); 下标 st 表示化学恰当比情况下的比值(即有效当量

比为 1.0); $\phi_{C10,H}$ 表示添加氢气后的有效当量比。

同样地, 对于氧化剂 H_2O_2 , 由于在化学反应过程中 H_2O_2 将会发生分解反应生成 O_2 。基准燃油的氧化反应中的一部分氧气将来自于 H_2O_2 的分解反应, 另一部分氧气来自于空气中的氧气。因此, 同样需要对含有 H_2O_2 添加物的燃油定义新的当量比。Ting 等人^[15] 对式(2)作出了修改, 得到修正后的有效当量比 $\phi_{C10,HP}$ 的定义如式(3)所示

$$\phi_{C10,HP} = \frac{(C_{C10} - C_{HP}(C_{C10}/C_{HP})_{st})/C_O}{(C_{C10}/C_O)_{st}} \tag{3}$$

式中, 下标 HP 代表过氧化氢(H_2O_2); $\phi_{C10,HP}$ 表示添加过氧化氢后的有效当量比。本文在接下来同时讨论氧化氢和氢气对正癸烷燃烧特性的影响时, 直接用 ϕ 表示有效当量比。

2 数值模拟方法

本文引用的详细化学反应动力学模型来自于 Naik 等人^[17] 的工作。该模型由 597 种组分和 3854 个化学反应组成, 包含了正癸烷、正十二烷和异辛烷的化学反应机理, 能够准确模拟以正癸烷为主要成分的航空煤油的高温裂解和氧化反应。

图 2 中给出了利用该模型计算点火延迟时间的验证。图中的曲线是利用 Chemkin Pro 中的瞬态、零维封闭均匀反应器(closed homogeneous batch reactor)计算得到的该模型对点火延迟时间的预测值, 正癸烷/空气点火延迟时间的实验数据来自 Pfahl 等人^[23] 和 Zhukov 等人^[25]。由图 2 可以看出, 在压力 $p = 1.32 \text{ MPa}$ 、温度在 $1300 \sim 1000 \text{ K}$ (图 2 中横坐标 $0.76 \sim 1.0$) 的条件下, 对于当量比在 0.5 、 1.0 、 2.0 下正癸烷/空气点火延迟时间的计算值曲线与实验值散点符合得很好, 验证了引用的化学反应动力学模型计算点火延迟时间的准确性。

图 3 中给出了对该模型计算层流火焰速度的验证, 图中的实验数据来自 Kumar 等人^[24] 和 Ji 等人^[26] 使用对冲火焰实验装置得到的实验结果, 图中曲线是利用自由火焰传播器(flame speed freely propagating)计算得到的该模型对层流火焰速度的预测值。从图 3 可以看出, 由模型得到的计算值曲线在小于化学恰当比时与实验值符合较好, 在大于等于化学恰当比时, 计算值介于两组实验值之间。考虑到层流火焰传播速度实验值通常会有 10% 的误差, 本文采用的化学反应动力学模型与实验数据的符合较为满意。验证了引用的化学反应动力学模型计算层流火焰传播速度的准确性。

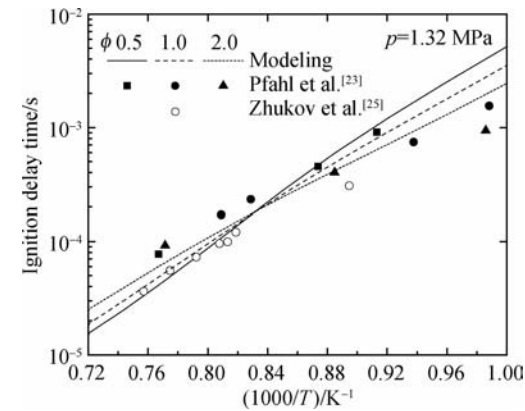


图 2 正癸烷/空气混合物点火延迟时间实验值与计算值比较

Fig. 2 Comparison of ignition delay times of *n*-decane/air mixtures between experiments and simulations

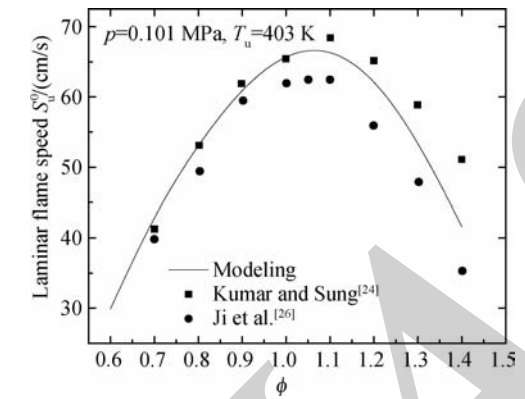


图 3 正癸烷/空气混合物层流火焰速度实验值与计算值比较

Fig. 3 Comparison of laminar flame speed of *n*-decane/air mixtures between experiments and simulations

3 结果与分析

3.1 点火延迟时间

如图 4 和图 5 所示,在化学恰当比和混合物压力 $p=1.01,3.03,5.05$ MPa 的情况下,分别给出了在初始温度 $T_0=1100,1600$ K 时 H_2O_2 和 H_2 的体积替换率对点火延迟时间的影响。

由图 4 中可以看出,当初始温度 $T_0=1100$ K 时,在压力 $p=1.01,3.03,5.05$ MPa 的情况下, H_2 的添加量对点火延迟时间都没有明显影响。相反,此时随着 H_2O_2 体积替换率的增加,点火延迟时间显著缩短。这是因为随着 H_2O_2 的增加, OH 基团浓度得到提高,促进了点火过程中自由基的积累,加快了点火过程。从图 5 中可以看出,当初始反应温度达到 $T_0=1600$ K 时,随着 H_2O_2

的体积替换率的增加,点火延迟时间显著缩短,与图 4 中结果相同。与此相反,图 5 中初始温度达到 $T_0=1600$ K 时,随着 H_2 体积替换率的增加点火延迟时间也有明显地缩短。这种变化和 Hui 等人^[12]的研究结果一致。

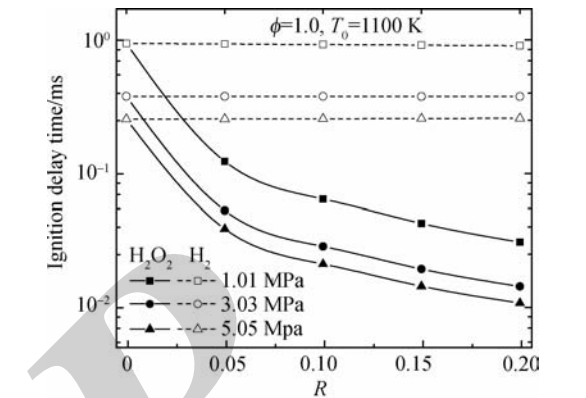


图 4 体积替换率与点火延迟时间的关系 ($T_0=1100$ K)

Fig. 4 Ignition delay time of fuel/air mixture as function of replacement ratio R ($T_0=1100$ K)

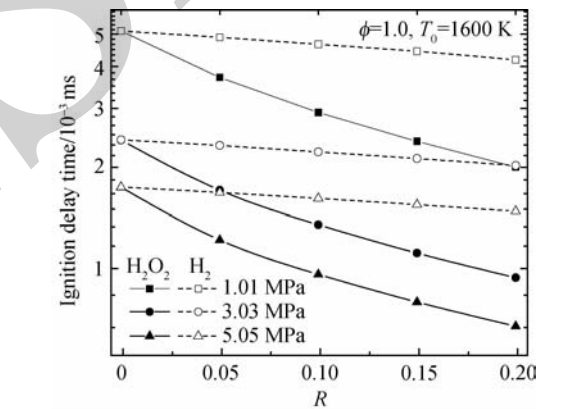


图 5 体积替换率与点火延迟时间的关系 ($T_0=1600$ K)

Fig. 5 Ignition delay time of fuel/air mixture as function of replacement ratio R ($T_0=1600$ K)

由图 4 和图 5 可以看出,随着 R 的增加 H_2O_2 对点火延迟时间的影响比 H_2 更为显著。 H_2 添加量对正癸烷/空气点火延迟时间的影响,主要受到 $OH+H_2=H+H_2O$ (R26) 和 $H+O_2=O+OH$ (R595) 等 H 基团主导的基元反应影响,即通过增加 H_2 , H 基团增加,同时进一步增加主要的链分支反应 R595,减少点火延迟时间。与 H_2 相比, H_2O_2 分子活性更强,不需要与其他活性基团反应,可以直接通过链分支反应 $H_2O_2(+M)=2OH$ (R51) 生成 2 个 OH 基团,增强反应活性,极大减少点火延迟时间。此外,由

于采用相同的体积替换率,从图 1 可以看出,添加的 H_2O_2 摩尔分数要稍高于添加 H_2 的摩尔分数。正是基于以上两个原因,使得添加 H_2O_2 比添加 H_2 对减少点火延迟时间的作用更为显著。

3.2 层流火焰速度

根据 Arrhenius 动力学理论,由于此时可以忽略扩散效应,层流火焰速度主要受温度控制,层流火焰速度可以看作只受化学反应的影响。图 6 给出了在初始反应温度 $T_u=400\text{ K}$,化学恰当比和混合压力 $p=1.01\text{ MPa}$ 时,无添加物($R=0$)、 H_2 体积替换率 20%($R_{\text{H}}=0.2$)和 H_2O_2 体积替换率 20%($R_{\text{HP}}=0.2$)三种情况下的火焰结构相关参数的变化情况。

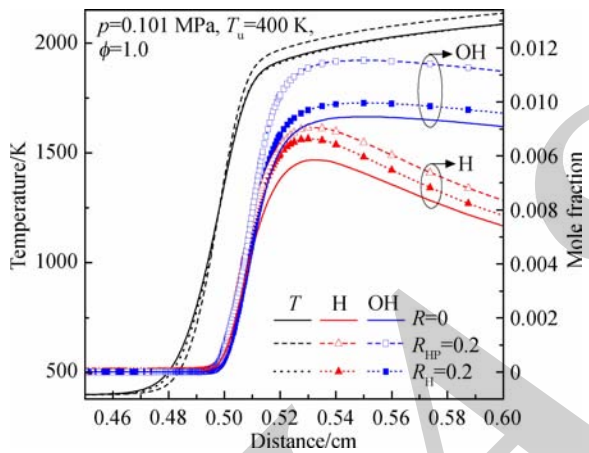


图 6 化学恰当比和标准大气压力下火焰结构的对比
Fig. 6 Comparison of flame structures at stoichiometric and atmospheric conditions

由图 6 可以看出,正癸烷/空气混合物在无添加物与 H_2 的体积替换率为 20% 时的火焰温度很接近,但组分摩尔分数分布情况不同,这点预测和 Hui 等人的发现相同^[12]。在相同体积替换率的情况下,添加 H_2O_2 后的混合燃料的绝热火焰温度比添加了 H_2 后混合燃料的绝热火焰温度高。

图 7 给出了在化学恰当比、初始反应温度 $T_u=400\text{ K}$ 和混合燃料压力 $p=0.101\text{ MPa}$ 时,无添加物、20% H_2O_2 体积替换率和 20% H_2 体积替换率三种情况下 OH 基团反应速率的对比情况。结合图 6 可以看出,在 20% H_2O_2 体积替换率的情况下,绝热火焰温度的最大值和组分浓度都有所增加,OH 基团浓度增加明显。 H_2O_2 的分解热和分解过程中产生大量的 OH 基团,增强了燃烧过程。

图 8 和图 9 分别给出了在燃气混合物压力

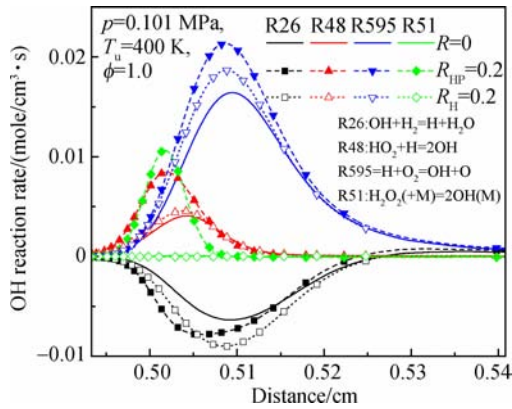


图 7 化学恰当比和标准大气压下 OH 反应速率的对比
Fig. 7 Comparison of OH reaction rate at stoichiometric and atmospheric conditions

$p=0.101\text{ MPa}$ 和 $p=50\text{ MPa}$ 情况下,在初始反应温度 $T_u=400\text{ K}$ 时, H_2O_2 和 H_2 的体积替换率 R 与层流火焰速度 S_u^0 的关系。由图 8 图 9 中可以看出,在有效当量比为 0.5、1.0 和 1.5 工况下,随着体积替换率的增加,添加 H_2O_2 对应的层流火焰速度增加速率比添加 H_2 对应的层流火焰速度增加的速率大,尤其是在富油有效当量比为 1.5 情况下的现象更加明显,并且随着混合压力的升高,如图 9 中 $p=5.05\text{ MPa}$ 时,随着体积替换率的增加, H_2O_2 对应的层流火焰速度增加明显。结合在图 6 和图 7 中的分析可知,此时的层流火焰速度主要受绝热火焰温度的控制,相同情况下,添加 H_2O_2 后的绝热火焰温度比添加 H_2 后的绝热火焰温度高,导致了此时添加 H_2O_2 后的层流火焰速度更高。同时可以看出, H_2O_2 分解时的放热量提高了层流火焰速度,并且由于该分解反应对压力的升高较为敏感,导致了在压力升高时,层流火焰速度变化更明显。

由于燃烧过程中产生的 OH 基对燃烧过程具有促进作用,结合图 6 和图 7 可以看出,添加 H_2O_2 后的燃烧过程产生的 OH 基的浓度更高,对应的绝热火焰温度更高,层流火焰速度也更大。小分子链烷烃和较大分子量烷烃的火焰的敏感范围由主链分支反应 $\text{H}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{O}$ (R595)影响。由图 7 可以看出,在 20% H_2 体积替换率工况下,化学反应 $\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$ (R26)将会消耗 H_2 并生成大量的 H 自由基。由于 H 自由基是占有主导控制地位的链支化学反应(R595)的反应物,因此反应(R595)的反应速率将会增加。然而在 20% H_2O_2 体积替换率情况下,除了反应(R595)之外,还有其他的链支化学反应

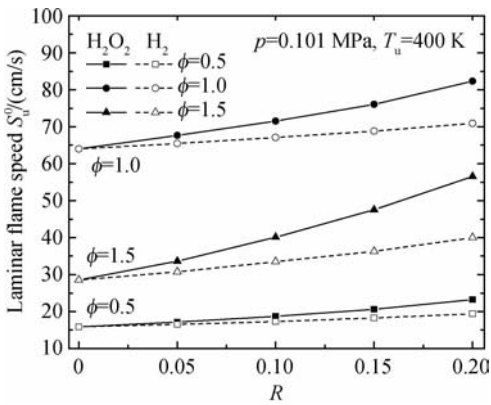


图 8 体积替换率 R 与层流火焰传播速度的关系
($p=0.101\text{ MPa}$)

Fig. 8 Laminar flame speeds of n -decane/air mixtures as function of replacement ratio R ($p=0.101\text{ MPa}$)

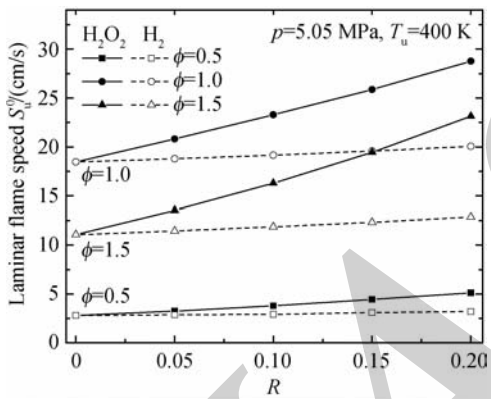


图 9 体积替换率 R 与层流火焰传播速度的关系
($p=5.05\text{ MPa}$)

Fig. 9 Laminar flame speeds of n -decane/air mixtures as function of replacement ratio R ($p=5.05\text{ MPa}$)

的反应速率也在增加,例如反应 $\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (R48),该反应中的 HO_2 是由 OH 基团和 H_2O_2 通过反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (R246)得到的。同样还有反应 $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (R51)的反应速率也在增加,该反应在没有添加物情况下也同样存在,此时该反应同样是 20% H_2O_2 体积替换率情况中 OH 基团来源的重要反应之一。

3.3 NO 和 CO 排放指数

图 10 和图 11 分别给出了在混合燃料压力 $p=0.101\text{ MPa}$ 和 5.05 MPa 时,进口温度 $T_{in}=400\text{ K}$,滞留时间 $\tau=3\text{ ms}$,有效当量比为 0.5、1.0 和 1.5 工况下, H_2O_2 和 H_2 的体积替换率 R 对 CO 排放指数(EICO)的影响。由图 10 和图 11 可以看出,在富油 $\phi=1.5$ 时, $p=0.101\text{ MPa}$ 和

5.05 MPa 下对应的 IECO 都随着体积替换率 R 的增加而减小,并且在高压 $p=5.05\text{ MPa}$ 时 EICO 减小得较明显。这是由于随着 H_2O_2 和 H_2 体积替换率的增加使得碳的相对输入量(碳氢化合物)减少,导致 EICO 减小。

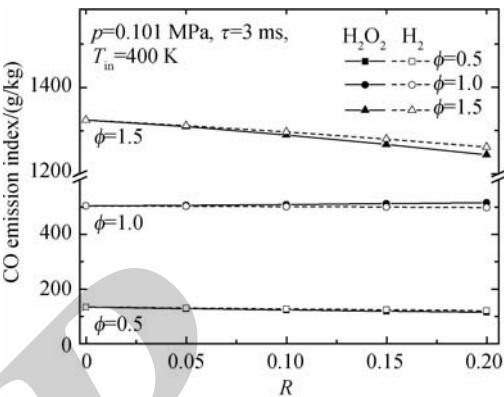


图 10 CO 排放指数随 R 变化的关系
($p=0.101\text{ MPa}$)

Fig. 10 CO emission indexes of n -decane/air mixtures as function of replacement ratio R ($p=0.101\text{ MPa}$)

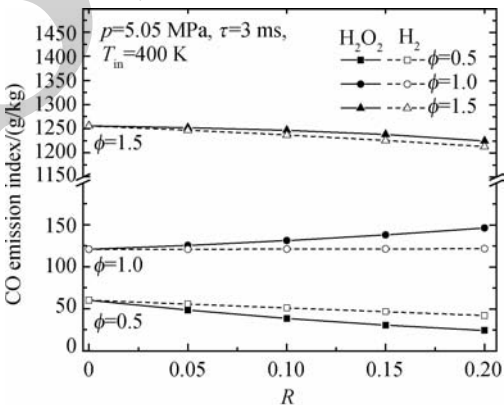


图 11 CO 排放指数随 R 变化的关系($p=5.05\text{ MPa}$)

Fig. 11 CO emission indexes of n -decane/air mixtures as function of replacement ratio R ($p=5.05\text{ MPa}$)

在贫油 $\phi=0.5$ 时,在 $p=5.05\text{ MPa}$ 下添加 H_2 时,混合物的 EICO 略有减少,添加 H_2O_2 时对混合燃料产生的 IECO 减小量相对明显。结合图 7 的分析可以看出,由于反应 $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$ (R596)的存在,此时的 OH 基团提高,增强了 CO 的氧化过程,这对减少 EICO 同样起到着重要作用。

对于 NO 污染物的排放量,图 12 和图 13 分别给出了在混合燃料压力 $p=0.101\text{ MPa}$ 和 5.05 MPa 时,进口温度 $T_{in}=400\text{ K}$, $\phi=0.5, 1.0, 1.5$, 滞留时间 $\tau=3\text{ ms}$ 工况下 H_2O_2 以及 H_2 的体积

替换率对 NO 排放指数(EINO)的影响。结合图 12 和图 13 可以看出,对于 $\phi=1.0$ 和 1.5 的工况下,添加 H_2 后的 EINO 随着体积替换率的增加而缓慢增长,添加 H_2O_2 后的 EINO 随着体积替换率的增加而增长较多。对于 $\phi=0.5$ 的贫油燃烧时,图 12 中显示,在大气压力 $p=0.101\text{ MPa}$ 下的 EINO 几乎没有任何变化,而在图 13 中高压 $p=5.05\text{ MPa}$ 下的 EINO 略有增长,并且可以看出,添加 H_2O_2 后的混合燃料的 EINO 相对略高一些。

从燃烧物理学的角度来看,NO 的产生量随着燃气温度增加呈指数增长。图 14 以混合物压力 $p=0.101\text{ MPa}$ 、初始温度 $T_0=400\text{ K}$ 为例给出了体积替换率 R 与绝热火焰温度 T 的关系。

从图 14 可以看出,在 $\phi=1.0$ 化学恰当比情况下的绝热火焰温度始终保持最高,添加 H_2O_2 后的绝热火焰温度随着 H_2O_2 的体积替换率增加

而升高,而添加 H_2 后的绝热火焰温度基本保持不变。在 $\phi=0.5$ 的贫油燃烧时,随着 H_2O_2 体积替换率的增加,绝热火焰温度略有提高;而随着 H_2 体积替换率的增加,对应的绝热火焰温度基本保持不变。可以看出,在贫油燃烧时,绝热火焰温度没有达到 1800 K ,而在低于该温度时,热力学 EINO 的增长并不明显。

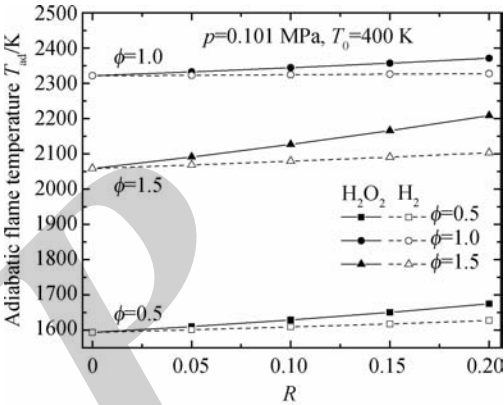


图 14 绝热火焰温度随 R 变化的关系

Fig. 14 Adiabatic flame temperature versus the replacement ratio R

4 结 论

在航空燃油中添加 H_2 和 H_2O_2 可不同程度改善燃料燃烧特性。从采用体积替换率时的对比情况来看,添加的 H_2O_2 在改善燃烧特性方面更显著。

在 $T_0=1100\text{ K}$ 时, H_2 对点火延迟时间基本没有影响;在 $T_0=1600\text{ K}$ 时,点火延迟时间随着 H_2 的增加略有缩短。 H_2O_2 在不同 T_0 时,都显著缩短了点火延迟时间。可以看出,相同工况下点火延迟时间对 H_2O_2 添加量比 H_2 添加量敏感,主要是因为与 H_2 相比, H_2O_2 分子活性更强,不需要与其他活性基团反应,可以直接通过链分支反应 $H_2O_2(+M)=2OH(R51)$ 生成 2 个 OH 基团,增强反应活性,极大减少点火延迟时间。

在 $p=0.101\text{ MPa}$ 时, H_2 和 H_2O_2 显著提高了层流火焰传播速度;在 $p=5.05\text{ MPa}$ 时, H_2 对层流火焰传播速度的影响相对减弱,而 H_2O_2 依然对层流火焰传播速度影响较为明显。这同样是由于受到反应 R51 的影响,添加 H_2O_2 的混合物的 OH 浓度显著提高,反应发生时会释放大量的热量,提高了正癸烷/空气混合燃料的绝热火焰温度,层流火焰速度提高地更加明显。

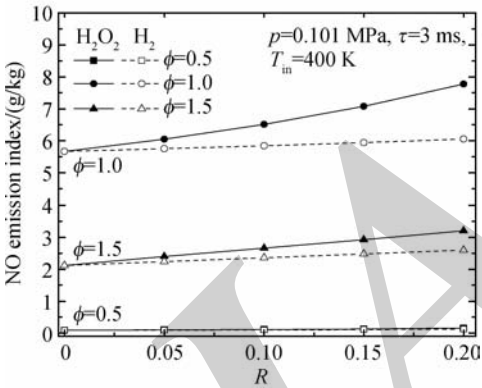


图 12 NO 排放指数随 R 变化的关系 ($p=0.101\text{ MPa}$)
Fig. 12 NO emission indexes of n -decane/air mixtures as function of replacement ratio R ($p=0.101\text{ MPa}$)

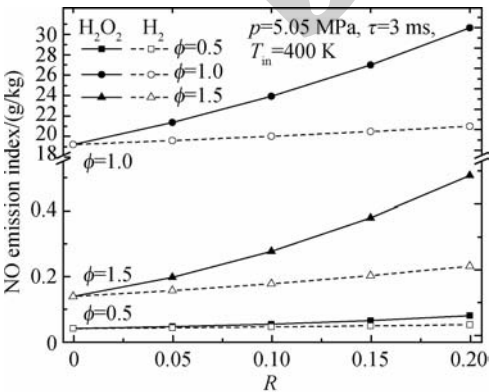


图 13 NO 排放指数随 R 变化的关系 ($p=5.05\text{ MPa}$)
Fig. 13 NO emission indexes of n -decane/air mixtures as function of replacement ratio R ($p=5.05\text{ MPa}$)

在低压富油燃烧时,添加 H_2O_2 和 H_2 时 CO 的排放指数有所降低,NO 排放指数有所增加, H_2O_2 对 EICO 和 EINO 影响更明显;低压贫油燃烧时 CO 和 NO 排放指数基本不变。高压富油燃烧时的 CO 排放指数随 H_2O_2 和 H_2 的增加略有降低,而 NO 排放指数有所增长;高压贫油燃烧时,CO 排放指数随 H_2O_2 和 H_2 的增加略有降低,NO 排放指数略有上升。

参考文献:

[1] U. S. Energy Information Administration (eia). Monthly energy review July 2017 [EB/OL]. [2017-07-22]. <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/mer.pdf>.

[2] CHEN G B, LI Y H, CHENG T S, et al. Effects of hydrogen peroxide on combustion enhancement of premixed methane/air flames[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(23): 15414-15426.

[3] National Research Council. Understanding the changing planet: strategic direction for the geographical sciences [M]. Washington, DC: The National Academies Press, 2010.

[4] PAYZER R J, RENNINGER S W. In hydrogen air transportation [R]. Germany: International DGLR/DFVLR Symposium, 1979: 11-14.

[5] PRICE R O. Liquid hydrogen: an alternative aviation fuel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1991, 16(8): 557-562.

[6] AKANSU S O, DULGER Z, KAHRAMAN N, et al. Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures[J]. Internal Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(14): 1527-1539.

[7] HKLUG H G, FAASS R. CRYOPLANE: hydrogen fueled aircraft: status and challenges[J]. Air & Space Europe, 2001, 3(3/4): 252-254.

[8] KHANDELWAL B, KARAKURT A, SEKARAN P, et al. Hydrogen powered aircraft: the future of air transport [J]. Progress in Aerospace Sciences, 2013, 60: 45-59.

[9] YU G, LAW C K, WU C K. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition [J]. Combustion and Flame, 1986, 63(3): 339-347.

[10] GUO H S, SMALWOOD G J, LIU F S, et al. The effect of hydrogen addition on flammability limit and NOx emission in ultralean counterflow CH_4 /air premixed flames [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 303-311.

[11] MORRONE B, UNICH A. Numerical investigation on the effects of natural gas and hydrogen blends on engine combustion [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(10): 4626-4634.

[12] HUI X, ZHANG C, XIA M, et al. Effects of hydrogen addition on combustion characteristics of *n*-decane/air mixtures [J]. Combustion and Flame, 2014, 161(9): 2252-2262.

[13] CHEUNG W S, TILSTON J R. Hydrogen peroxide based propulsion system for micro air vehicle applications[R]. British Crown: AIAA ISABE 99-7278, 1999.

[14] GOLOVITCHEV V I, PILIA M L, BRUNO C. Autoignition of methane mixtures: the effect of hydrogen peroxide [J]. Journal of Propulsion Power, 1996, 12(4): 699-707.

[15] TING D S-K, READER G T. Hydrogen peroxide for improving premixed methane-air combustion [J]. Energy, 2005, 30(2/3/4): 313-322.

[16] CONG Y, ZHANG T, DOU H R, et al. Study on kerosene based fuel with hydrogen peroxide for hypergolic application[R]. Sardinia, Italy: the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion ESA SP-557, 2004.

[17] NAIK C V, PUDUPPAKKAM K V, MODAK A, et al. Detailed chemical kinetic mechanism for surrogates of alternative jet fuels [J]. Combustion and Flame, 2011, 158(3): 434-445.

[18] HONNET S, SESHADRI K, NIEMANN U, et al. A surrogate fuel for kerosene [J]. Proceedings of Combustion Institute, 2009, 32(1): 485-492.

[19] DAGAUT P, REUILLON M, BOETTNER J C, et al. Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: experimental study and detailed chemical kinetic modeling [J]. Proceedings of Combustion Institute, 1994, 25(1): 919-926.

[20] BIKAS G, PETERS N. Kinetic modelling of *n*-decane combustion and autoignition: modeling combustion of *n*-decane [J]. Combustion and Flame, 2001, 126(1/2): 1456-1475.

[21] WANG H, DAMES E, SIRJEAN B, et al. A high temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 2. 0 [EB/OL]. [2017-07-22]. <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>.

[22] HUI X, SUNG C J. Laminar flame speeds of transportation-relevant hydrocarbons and jet fuels at elevated temperatures and pressures [J]. Fuel, 2013, 109: 191-200.

[23] PFAHL U, FIEWEGER K, ADONEIT G. Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions [J]. Proceedings of Combustion Institute, 1996, 26(1): 781-789.

[24] KUMAR K, SUNG C J. Laminar flame speeds and extinction limits of preheated *n*-decane/ O_2/N_2 and *n*-dodecane/ O_2/N_2 mixtures [J]. Combustion and Flame 2007, 151(1/2): 209-224.

[25] ZHUKOV V P, SECHENOV V A, STARIKOVSKII A Y. Autoignition of *n*-decane at high pressure [J]. Combustion and Flame, 2008, 153(1/2): 130-136.

[26] JI C S, ENOCH D, YANG Y L, et al. Propagation and extinction of premixed $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ *n*-alkane flames [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(2): 277-287.

[27] CHEN G B, LI Y H, CHENG T S, et al. Chemical effect of hydrogen peroxide addition on characteristics of methane-air combustion [J]. Energy, 2013, 55: 564-570.