

二氧化碳在 RP-3 航空燃油中扩散系数实验

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: 基于压力降落法原理, 搭建扩散系数测试实验装置, 测试了 298.15 K 时 CO_2 在水中的扩散系数并与文献值比较, 验证了实验系统的可靠性。实验测定了密闭容器中 283.15~333.15 K 时 CO_2 -RP-3 燃油体系中的压力随时间的变化值。实验测量曲线与数值拟合曲线完全稳合, 计算得出不同温度下气体在燃油中的扩散系数值为 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级。由实验结果可知: 气体扩散系数与温度之间符合化学反应阿伦尼乌斯定律, 由此根据已有扩散系数值可建立 CO_2 在 RP-3 燃油中扩散系数预测模型。采用 253.15、263.15 K 和 273.15 K 时 3 组实验数据来验证模型的准确性, 结果显示实验数据符合预测模型方程, 模型具有一定的外延性。

关 键 词: 扩散系数; 压力降落法; 二氧化碳; RP-3 航空燃油; 阿伦尼乌斯方程

中图分类号: V312; TQ021.4

文献标志码: A

Experiment on diffusion coefficient of carbon dioxide in RP-3 aviation fuel

LI Chaoyue¹, FENG Shiyu¹, SHAO Lei¹, PAN Jun², LIU Weihua¹

(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: A experiment apparatus based on the pressure decltion method was constructed, and the preliminary results concerning the carbon dioxide-Water diffusion system at 298.15 K were in reasonable agreement with other report. Then it was used to measure the gas pressure versus time for carbon dioxide-RP-3 aviation fuel system under a temperature range from 283.15 K to 333.15 K. The fitting curve agreed with the experimental data perfectly, the diffusion coefficient values at different temperatures were of magnitude $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. From the experimental result, the relationship between the mass diffusion coefficient

收稿日期: 2016-04-23

基金项目: 航空科学基金(20132852040); 中航工业技术创新基金基础研究类项目(2014D60931R);

民用飞机专项科研项目([2016]37); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(KYLX15_0213);

江苏高校优势学科建设工程基金; 中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介: 李超越(1990—), 男, 博士生, 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。E-mail: shiyuf@nuaa.edu.cn

引用格式: 李超越, 冯诗愚, 邵垒, 等. 二氧化碳在 RP-3 航空燃油中扩散系数实验[J]. 航空动力学报, 2017, 32(11): 2604-2608. LI Chaoyue, FENG Shiyu, SHAO Lei, et al. Experiment on diffusion coefficient of carbon dioxide in RP-3 aviation fuel[J]. Journal of Aerospace Power, 2017, 32(11): 2604-2608.

and temperature satisfied the Arrhenius rate law. A model of prediction of diffusion coefficient of carbon dioxide in RP-3 aviation fuel was built according to existing data in the experiment. To verify the accuracy of the prediction model, more experiments under the conditions of 253.15, 263.15 K and 273.15 K were conducted. The experiment results matched the fitting equation with accuracy and extensionality.

Key words: diffusion coefficient; pressure decltion method; carbon dioxide; RP-3 aviation fuel; Arrhenius equation

基于低温可控催化燃烧的燃油箱绿色惰化技术(green on-board inert gas generation system, GOBIGGS)是一种高效安全的机载防火防爆技术,与传统的中空纤维膜制取富氮气体的机载制氮技术(on-board inert gas generation system, OBIGGS)相比具有流程简单,无需发动机引气,惰化效率高等优点^[1-3]。GOBIGGS 中油箱上部气相空间燃油蒸汽和空气被引入催化氧化反应器,经过无焰催化燃烧,产生 CO_2 和 H_2O 以及未发生反应的 N_2 和燃油蒸汽,通过水蒸气分离器而再次返回油箱上部空间,惰性化气体变成 N_2 和 CO_2 混合物,从而降低油箱上部气相空间氧含量,使其处于不可燃状态,达到惰化的目的。Robert 初步实验研究显示,运用 GOBIGGS 技术 5 min 内就可将油箱上部气相空间氧体积分数从 21%降低至 2%^[4]。但惰性化气体中 CO_2 极易溶解于航空燃油,影响油箱气相空间气体组成,从而对惰化效果具有一定影响。目前已知气体平衡溶解度仅能反映达到平衡时传质的量,而无法给出达到此传质量所需的时间,即不能反映传质速率。

分子扩散是质量传递的一种方式,在燃油箱中,当气液组分存在化学位梯度时,惰性化气体分子运动引起 CO_2 溶解于航空燃油。气体扩散系数决定了 CO_2 溶解或逸出航空燃油的速率,了解 CO_2 在燃油中的溶解逸出规律,需要知道特定情况下气体在燃油中的扩散系数。不过,公开的数据库中基本无法找到气体在航空燃油中的扩散系数值。目前估算液相扩散系数最常用是采用 Stokes-Einstein 方程^[5]及各种经验关系式^[6-7],但由于液相扩散的复杂性及经验公式局限性,针对各种不同扩散体系,理论估算方法存在极大误差,为获得准确气体扩散系数,主要依靠实验测量。

有多种测量气体在液相中扩散系数的实验方法。如恒压法^[8-9],测定压力恒定时气体溶解在液体中引起体积变化来测定气体的扩散效率,然而实验过程中为保持压力恒定较为困难;玻璃毛细

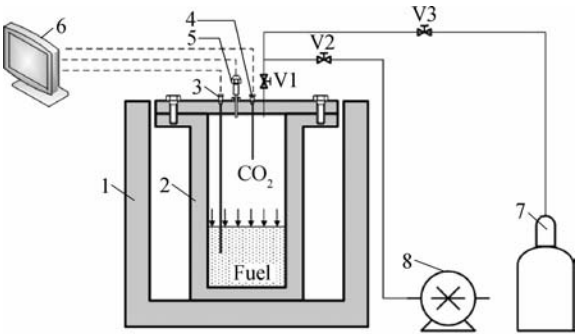
管法^[10],监测气-液界面在毛细管中的移动而测定气体的溶解和扩散效率,但一般只配合放射性示踪剂用;压力降落法^[11-12],测量在刚性容器中气体溶解于液体引起气体压力随时间变化的特性,通过 Fick 扩散定律和质量守恒定律求解扩散系数和溶解度,实验操作简便,无需记录液体体积变化;激光全息干涉法^[13-14],运用激光干涉原理在,根据光相位变化计算气体在液体中扩散系数,但此实验不易测量,且实验条件要求很高。综合比较各种实验方法,压力降落法具有实验装置简单,易于操作,实验精度高等优点而得到广泛应用。

Renner 应用压力降落法测量出 CO_2 在癸烷、盐水和乙烷中的扩散系数^[15];Zhang 结合 Fick 定律提出一种计算模型^[11],测出二氧化碳、乙烷在重油中的扩散系数,并且实验结果与 Svrcek 等^[16],Nguyen 等^[17]所用成分分析法结果相近;Upreti, Mehrotra 实验测量了二氧化碳、甲烷、乙烷和氮气在沥青中的扩散系数^[18-19]。从以上实验结果可知,压力降落法测量气体在液体中的扩散系数具有可行性及准确性。

由于没有现成的测量气体在液体中的扩散系数的成熟的实验设备,因此本文以常用国产 RP-3 航空燃油为研究对象,根据 Zhang 提出的改进的压力降落法及平衡边界假设条件^[20],搭建压力降落实验台,并验证了实验系统的正确性。基于油箱燃油在地面实际温度条件及更高温度条件下扩散系数测量考虑,本研究测量了 283.15~333.15 K 时 CO_2 在 RP-3 航空燃油中的扩散系数,并采用 253.15、263.15、273.15 K 实验进行验证,为机载绿色惰化系统的设计研究提供一定的数据支持。

1 实验原理和方法

CO_2 在 RP-3 航空燃油中扩散系数测量实验采用的压力降落法装置如图 1 所示,实验台照片如图 2 所示。实验所用 RP-3 航空燃油由中国航



1 恒温水浴槽; 2 不锈钢容器; 3, 4 热电偶; 5 压力传感器; 6 数据采集仪; 7 CO₂ 高压气瓶; 8 真空泵; V1、V2、V3 截止阀。

图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment apparatus

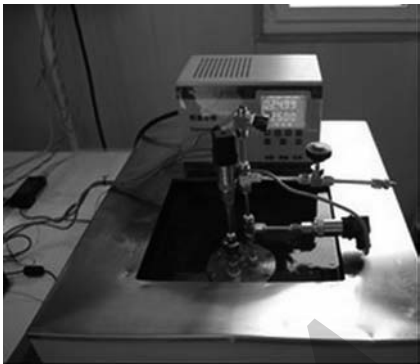


图 2 实验台照片

Fig. 2 Photo of the experiment apparatus

空工业集团公司南京机电液压工程研究中心提供; 纯度为 99.9% 的 CO₂ 气体由南京天泽气体公司提供; 压力传感器和热电偶由北京华控兴业公司提供, 压力传感器表压为 0~0.6 MPa, F. S. (full scale) 精度为 ±0.1%, T 型热电偶温度范围是 0~100 °C, 精度为 ±0.1 K。

恒温水浴槽中放置一个密封不锈钢容器, 容器内径为 70 mm, 高度为 122 mm, 容积 V_c 为 469.27 mL。实验前检测装置气密性, 恒温条件下向容器中充入 N₂, 保持压力为 0.6 MPa, 24 h 内压力变化不超过 1 kPa 则认为系统达到实验气密性要求。

实验开始前, 调节水浴温度至设定值, 向容器中加入 160 mL RP-3 航空燃油, 燃油高度为 41.59 mm, 并密封不锈钢容器。待温度恒定后, 打开阀门 V1、V2, 开启真空泵 8 并抽真空, 排除容器上部空气及燃油中已溶解气体, 然后关闭 V2 及真空泵静置容器。打开阀门 V3 由 CO₂ 高压气瓶向容器内快速充入纯度为 99.9% 的 CO₂ 至实验所需压力(压力范围在 500~600 kPa 之间), 关

闭阀门 V1、V3。此时通过数据采集器每隔 2 s 记录容器内气相空间 CO₂ 压力值, 随着时间增加, CO₂ 扩散进入 RP-3 燃油, 气体压力降低, 直至容器内气体压力趋于平衡。根据实验记录压力变化曲线计算气体扩散系数。

Fick 扩散方程适合所有分子扩散传质过程, 在气密性良好的扩散体系中, 因系统静止, 可忽略气体流动的影响, 对于二元混合扩散体系, 根据 Fick 第二定律

$$\frac{dx(z,t)}{dt} = D \frac{d^2 x(z,t)}{dz^2} \tag{1}$$

对于一维非稳态扩散过程有

$$x(z,t) = x_{eq}(p) \quad z = z_0 \quad t > 0 \tag{2}$$

$$\frac{dx(z,t)}{dz} = 0 \quad z = 0 \quad t > 0 \tag{3}$$

$$x(z,t) = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq z_0 \tag{4}$$

根据傅里叶展开解得^[11,21]

$$p_t - p_{eq} = \frac{8Bz_0 x_{eq}(p)}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4z_0^2} t\right] \tag{5}$$

当 t 取值极大时, 式(5)快速收敛, 基于实验记录压力-时间变化关系, 式(5)可表示为

$$p_t = m_1 \exp\left(-\frac{t}{k_1}\right) + m_2 \exp\left(-\frac{t}{k_2}\right) + p_{eq} \tag{6}$$

式中 m_1 、 m_2 、 k_1 、 k_2 、 p_{eq} 由压力随时间变化曲线拟合得到。

由式(6)与式(5)对比可知

$$D = \frac{4z_0^2}{k_1 \pi^2} \tag{7}$$

式中 z 为容器内位置高度, cm; t 为时间, s; z_0 为燃油液面高度, cm; $x(z,t)$ 为时间 t 时位置 z 处的浓度, mol/cm³; $x_{eq}(p)$ 为平衡浓度, mol/cm³; D 为 CO₂ 在燃油中的扩散系数, m²/s; p_t 为 t 时刻扩散体系中气体压力, Pa; p_{eq} 为扩散体系达到平衡时气体压力, Pa; B 为常数, kPa · cm²/mol。

2 可靠性验证

采用上述实验方法, 测试了 298.15 K 时 CO₂ 在水中扩散系数, CO₂ 气相空间压力随时间变化如图 3 所示。水的高度为 41.59 mm, 拟合曲线中 k_1 值为 347 709.8, 计算得扩散系数为 2.01×10^{-9} m²/s, 与文献[22]比较, 误差为 4.68%, 可满足实验要求。

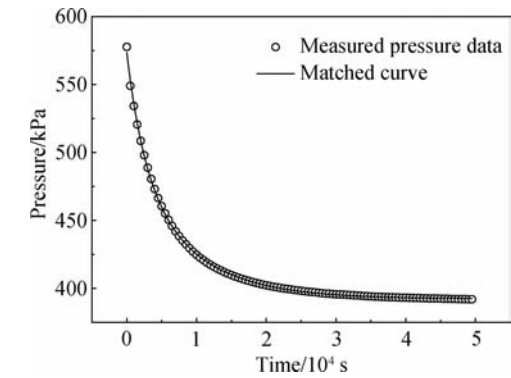


图 3 298.15 K 时 CO₂-水体系压力变化

Fig. 3 Measured and matched pressure versus time for CO₂-water system at 298.15 K

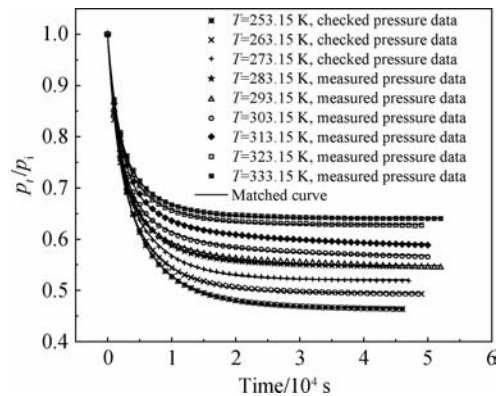


图 4 CO₂-RP-3 燃油体系气体压力变化

Fig. 4 Gsp pressure versus time for CO₂-RP-3 aviation fuel system

3 实验结果分析

实验中测试了 283.15~333.15 K 时 CO₂ 在 RP-3 燃油中压力随时间变化值,温度测量误差为 ±0.1 K,表 1 给出了不同温度下的初始压力,由于燃油蒸汽压相对于容器内压力很低,因此可以不考虑燃油蒸汽压的影响。

表 1 扩散体系 CO₂ 初始压力

Table 1 Initial pressure of CO₂ for diffusion system

温度/K	初始压力/kPa	温度/K	初始压力/kPa
283.15	525	313.15	548
293.15	636	323.15	573
303.15	592	333.15	577

根据式(6)对气体压力变化运用最小二乘法进行拟合,求得不同温度下气体扩散系数。为便于实验结果对比分析,以各时刻气体压力值 p_i 与初始压力值 p_1 的比值为纵坐标作图,实验结果如图 4 所示。

实验中由 CO₂ 气体压力随时间变化值和计算拟合结果可知,在 CO₂-RP3 燃油扩散体系中,经过大约 13 h,扩散达到平衡。实验测得平衡压力值与计算拟合平衡压力完全稳合。根据拟合函数值求得 CO₂ 在 RP-3 燃油中扩散系数结果如表 2 所示。

通常,扩散系数与温度相关,多满足阿伦尼乌斯化学定律,即

$$D = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{8}$$

式中 R 为摩尔气体常量,8.314 J/(kg · K); T 为温度,K; E_a 为表观活化能,J/mol; A 为指前因子(也称频率因子)。

表 2 不同温度下 CO₂ 在 RP-3 燃油中扩散系数

Table 2 Diffusion coefficient of CO₂ in RP-3 aviation fuel at different temperatures

温度/K	m_1	k_1	m_2	k_2	p_{eq}	$D/10^{-8}$
283.15	32 558	14 641	184 012	2 912	285 303	4.776 7
293.15	60 915	11 744	206 844	2 348	347 329	5.954 8
303.15	70 008	10 049	391 601	2 004	335 952	6.959 1
313.15	74 610	8 713	138 854	1 930	324 774	8.026 6
323.15	54 893	7 753	144 870	2 166	359 619	9.020 2
333.15	60 664	7 066	133 941	2 047	369 391	9.897 8

显然,根据表 2 中的实验结果,可绘制如图 5 所示的 $\ln D$ 和 $1/T$ 关系图,其斜率即为表观活化能 E_a ,截距为指前因子 A 。因此,CO₂ 在 RP-3 燃油中的扩散系数与温度的关系可表示为

$$D = 6.3841 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-1375.0489}{T}\right) \tag{9}$$

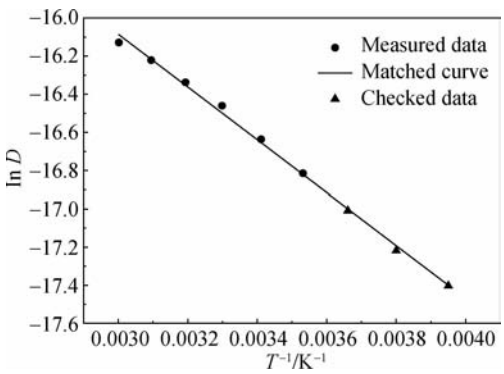


图 5 扩散系数与温度变化关系

Fig. 5 Relationship between diffusion coefficient and temperature

为验证此方程在 CO_2 -RP-3 燃油扩散系统中的准确性,采用温度为 253.15、263.15 和 273.15 K 的 3 组扩散实验数据来校核式(9)的准确性,在这 3 个温度下容器中的 CO_2 初始压力分别为 521、581 kPa 和 507 kPa。气体压力变化过程如图 4 所示,所求得扩散系数值同示于图 5。由图 5 可知,此温度条件下 CO_2 在 RP-3 燃油中的扩散系数值满足式(9),因此扩散系数拟合公式准确性较高,且具有一定的外延性。

4 结 论

1) 本文搭建压力降落法实验装置,通过测试 CO_2 在水中的扩散系数,验证了实验系统的正确性,进而测试了 283.15~333.15 K 不同温度下 CO_2 在国产 RP-3 航空燃油中的扩散系数。实验结果显示,随着温度的升高, CO_2 气体扩散系数增大,其主要原因在于由于温度增加时气体分子动能增加,液体黏度降低,因此气体分子扩散速率加快。

2) 在实验测量的基础上,根据化学反应中阿伦尼乌斯经验公式对已有测量结果进行拟合,得出扩散系数与温度的函数关系,建立了预测扩散系数的数学模型。实验测试结果与预测模型具有高度统一性,可满足应用要求。

3) 采用 3 组低温实验数据对所拟合的阿伦尼乌斯方程进行验证,结果显示所拟合的方程准确度较高,且具有一定的外延性。

参考文献:

- [1] JOHNSON R W, ZAKI R, YATES S F. Advanced carbon dioxide fuel tank inerting system: US11/560290 [P]. 2011-03-15.
- [2] LIMAYE S, KOENIG D. Catalytic reactive component reduction system and methods for the use thereof: US11/994801[P]. 2010-04-13.
- [3] LIMAYE S Y K D J W. Advanced carbon dioxide fuel tank inerting system with desulfurization: US11/556410 [P]. 2009-08-12.
- [4] MORRIS R W, MILLER J. Fuel deoxygenation and aircraft thermal management[R]. San Diego; the 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit, 2006.
- [5] REID R C, SHERWOOD T K. Properties of gases and liquids[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1977.
- [6] BEEK W J. Transport phenomena [M]. 2nd ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.
- [7] CUSSLER E L. Mass transfer in fluid systems[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [8] ETMINAN S R, MAINI B B, CHEN Z, et al. Constant-pressure technique for gas diffusivity and solubility measurements in heavy oil and bitumen[J]. Energy Fuels, 2010, 24(1): 533-549.
- [9] DING C, FAN Y. Measurement of diffusion coefficients of air in silicone oil and in hydraulic oil[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(2): 205-211.
- [10] GROGAN A T, PINCZEWSKI W V. The role of molecular diffusion processes in tertiary CO_2 flooding[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1987, 39(5): 591-602.
- [11] 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(1/2): 37-47.
- [12] RIAZI M R. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996, 14(3/4): 235-250.
- [13] GUSTAFSSON N O, WESTRIN B, AXELSSON A, et al. Measurement of diffusion coefficients in gels using holographic laser interferometer[J]. Biotechnology Progress, 2002, 9(4): 436-441.
- [14] 马友光, 李欣, 冯惠生. 液相扩散系数的激光全息法测定[J]. 天津大学学报, 2001, 34(5): 678-680.
MA Youguang, LI Xin, FENG Huisheng. Measurement of liquid diffusion coefficients by laser holographic interference technique[J]. Transactions of Tianjin University, 2001, 34(5): 678-680. (in Chinese)
- [15] RENNER T A. Measurement and correlation of diffusion coefficients for CO_2 and rich-gas applications[J]. Society of Petroleum Engineers, 1988, 3(2): 517-523.
- [16] SVRCEK W Y, MEHROTRA A K. Gas solubility, viscosity and density measurements for Athabasca bitumen[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1982, 21(4): 31-38.
- [17] NGUYEN T A, FAROUQ-ALI S M. Role of diffusion and gravity segregation in oil recovery by the immiscible carbon dioxide wagg process[R]. New York: United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, 1995.
- [18] UPRETI S R, MEHROTRA A K. Experimental measurement of gas diffusivity in bitumen; results for carbon dioxide[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4): 1080-1087.
- [19] UPRETI S R, MEHROTRA A K. Diffusivity of CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , and N_2 in Athabasca bitumen[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2002, 80(1): 116-125.
- [20] THARANIVASAN A K, YANG C D, GU Y G. Comparison of three different interface mass transfer models used in the experimental measurement of solvent diffusivity in heavy oil[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004, 44(3/4): 269-282.
- [21] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1995.
- [22] CUSSLER E L. 扩散-流体系统中的传质[M]. 王宇新, 姜忠义, 译. 北京: 化学工业出版社, 2002.