



Ignition characteristics of heptane-based nanofluid fuel droplets

Weikang HAN, Yunlan SUN*, Baozhong ZHU

School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

Abstract: The effects of various concentrations of nanoaluminum powder and surfactant (oleic acid) on the ignition characteristics of heptane-based nanofluid fuel as suspend droplets were investigated. Two thermocouples were employed to measure the droplet temperature and the gas temperature near the droplet when the resistance furnace temperature was 500 °C. The results showed that the ignition temperature increased significantly with the increase of oleic acid concentration. The ignition temperature decreased significantly with increasing nanoaluminum concentration.

Key words: nanoaluminum powder; oleic acid; heptane; nanofluid fuel; ignition characteristic

铝/正庚烷基纳米流体燃料的着火特性

韩伟康, 孙运兰*, 朱宝忠

安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002

摘 要: 采用挂滴法研究了纳米铝粉及表面活性剂(油酸)浓度对正庚烷基纳米流体燃料着火特性的影响, 用热电偶测量了管式电阻炉内温度为 500 °C 时液滴及其附近的气相温度随时间的变化。结果表明, 随油酸浓度增加, 纳米流体燃料的着火温度显著升高; 随纳米铝粉浓度增加, 纳米流体着火温度明显降低。

关键词: 纳米铝粉; 油酸; 正庚烷; 纳米流体燃料; 着火特性

中图分类号: TQ562

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)04-0769-05

1 前言

液体碳氢燃料是航空航天发动机的重要燃料, 但其密度较小、热值低、推进能力较差。随着高性能飞行器的发展, 对燃料的推进能力提出了更高的要求。高密度燃料具有较高的体积密度及热值, 可在不改变燃料箱的前提下快速提高燃料的热值^[1-4]。高密度燃料无法直接从石油中提取, 当前常用的 JP-9, JP-10 及 T-10 等燃料均采用人工方法合成^[5-7]。随密度增加, 高密度燃料的冰点和粘度急剧增加, 采用化学方法很难再进一步提高其热值及密度^[8]。

与液体碳氢燃料相比, 金属具有较高的能量密度, 已在固体推进剂、炸药和烟火药中广泛应用。金属纳米

颗粒(如铝)添加到液体燃料中能显著提高燃料的能量密度, 减少碳氢燃料的消耗, 降低 CO₂ 和 NO_x 排放^[9-11]。Tyagi 等^[12]向柴油中添加少量纳米铝颗粒及铝氧化物, 采用热板法研究了其着火性能, 发现加入纳米颗粒的柴油比未加入纳米颗粒时更易点燃。Allen 等^[13]通过激波管实验发现向乙醇中加入纳米铝颗粒能将乙醇的着火延迟时间(液滴从开始升温至着火所需的时间)缩短 30%。Van Devene 等^[14]向 JP-10 燃料中添加纳米级可溶性 CeO₂, 燃料的着火温度明显降低。由此可见, 在碳氢燃料中添加纳米颗粒可缩短其着火延迟时间、降低着火温度。虽然纳米颗粒能提高碳氢燃料的点燃几率, 降低其着火温度、缩短着火延迟时间, 但由于纳米流体燃料为固液两相混合溶液, 其着火燃烧过程非常复杂, 对其着

收稿: 2018-01-23, 修回: 2018-03-20, 网络发表: 2018-04-26, Received: 2018-01-23, Revised: 2018-03-20, Published online: 2018-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51376007; 51676001); 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 1608085ME104)

作者简介: 韩伟康(1994-), 男, 安徽省亳州市人, 硕士研究生, 研究领域为高能液体燃烧, E-mail: 18919651601@163.com; 孙运兰, 通讯联系人, E-mail: yunlansun@163.com.

引用格式: 韩伟康, 孙运兰, 朱宝忠. 铝/正庚烷基纳米流体燃料的着火特性. 过程工程学报, 2018, 18(4): 769-773.

Han W K, Sun Y L, Zhu B Z. Ignition characteristics of heptane-based nanofluid fuel droplets (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 769-773, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218113.

火燃烧特性尚待研究, 纳米流体燃料的稳定性也是制约其进一步发展的重要因素. 纳米颗粒较大的比表面积使其易团聚形成大颗粒, 最终形成沉淀, 导致其对燃料的助燃作用减弱甚至消失^[15]. 向溶液中添加表面活性剂包覆纳米颗粒, 可增加纳米颗粒间的排斥力, 同时与碳氢燃料兼容; 再采用超声振荡方法使纳米颗粒分散均匀, 可进一步提高其稳定性^[16].

正庚烷(沸点为 98 °C)自燃着火特性与柴油相当, 常被用作柴油的替代燃料^[17]. 油酸(沸点为 360 °C)可包裹纳米铝颗粒, 增加颗粒间的排斥力, 提高纳米流体燃料的稳定性^[8]. 在纳米流体燃料中添加表面活性剂虽可提高其稳定性, 但表面活性剂粘度大、燃点高, 可能会影响燃料的着火性能. Irfan 等^[18]发现表面活性剂油酸在高温下对正庚烷着火有抑制作用, 但抑制效果随温度升高而降低, 加入纳米铝颗粒会降低油酸的抑制作用, 在 600~850 °C 下随温度升高, 其降低油酸抑制作用的效果增强, 750~850 °C 下纳米流体的着火特性优于纯正庚烷. 以上研究仅限于高于 600 °C 的环境, 且只提供了着火延迟时间, 对低于此温度的着火特性尚不清楚.

纳米流体燃料制备方法主要有一步法和两步法^[19]. 一步法是在制备纳米颗粒的同时将颗粒分散到基液中, 所制纳米流体燃料的稳定性比两步法更好, 但对实验条件及设备要求苛刻, 生产成本高. 两步法则先制备纳米颗粒, 再通过超声振荡、添加分散剂或改变溶液 pH 值等方式将纳米颗粒均匀稳定地分散在基液中^[20]. 超声振荡的空化作用产生气泡, 气泡破碎产生的局部高温、高压或冲击力能破坏纳米颗粒间的作用力, 达到分散效果^[21], 但由于纳米颗粒间较大的界面自由能, 超声分散后颗粒间仍可能团聚, 因此还需添加表面活性剂, 增大颗粒间的空间位阻, 使吸引力与斥力达到动态平衡, 进一步提高其稳定性^[22]. 表面活性剂浓度对纳米流体燃料的稳定性及着火性能有一定影响, 浓度过高易导致纳米颗粒团聚, 从而产生絮凝现象^[23], 因此需控制其浓度.

本工作在管式电阻炉中, 以正庚烷为基液、油酸为表面活性剂, 考察纳米铝粉浓度对纳米流体燃料着火特性的影响, 为纳米流体燃料应用奠定基础.

2 实验

2.1 材料及样品制备

纳米铝粉(nAl, 平均粒径 50 nm, 河南焦作伴侣纳米材料工程有限公司), 采用化学滴定法^[24]测定其活性铝粉含量为 80.50%, Al₂O₃ 含量为 19.50%. 油酸和正庚烷(CP 级, 国药集团化学试剂公司).

实验采用两步法, 以正庚烷为基液, 通过超声振荡

和添加表面活性剂制备纳米流体燃料.

图 1 为纳米流体燃料制备示意图. 依据文献^[18], 称取一定量正庚烷和油酸混合均匀, 加入纳米铝粉(与油酸质量比为 1:1), 密封, 置于超声波振荡仪中以 40 Hz 频率振荡 30 min, 所得样品组分如表 1 所示.

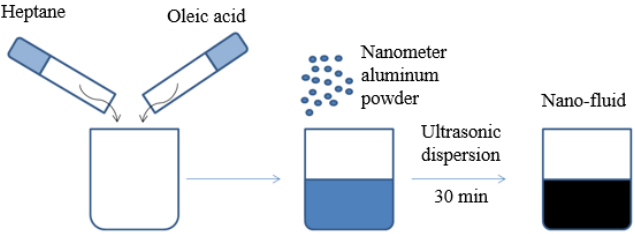


图 1 纳米流体燃料制备过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of nanofluid fuels preparation process

Table 1 Chemical compositions of samples			
Sample	Al powder/g	Oleic acid/g	Heptane/g
A1	0.25	0.25	9.5
A2	0.50	0.50	9.0
A3	0.75	0.75	8.5
B1	—	0.25	9.5
B2	—	0.50	9.0
B3	—	0.75	8.5
C	—	—	10.0

2.2 实验设备

SB-400DTY 超声波多频清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司), YFK40X440/12QK-GC 管式电阻炉(上海意丰电炉有限公司), 34972 数据采集仪(美国安捷伦公司).

采用挂滴法研究纳米流体燃料的着火特性, 实验装置如图 2 所示. 用热电偶采集着火过程的温度数据, 热电偶布置方式见图 3. 用微量注射器抽取 10 μL 燃料悬挂于热电偶 1 的头部, 迅速用小车推入管式电阻炉内, 炉膛温度由温度控制仪调节为 500 °C. 热电偶 1 与数据采集仪连接, 同步采集液滴着火过程中的温度数据, 热电偶 2 用于测量液滴周围气相温度变化. 热电偶为 K 型, 电偶丝直径 0.5 mm, 检测精确度±0.01 °C, 数据采集仪采样频率为 10 次/s.

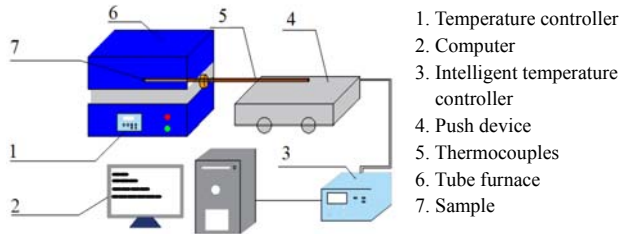


图 2 点火实验装置图
Fig.2 Schematic diagram of ignition equipment

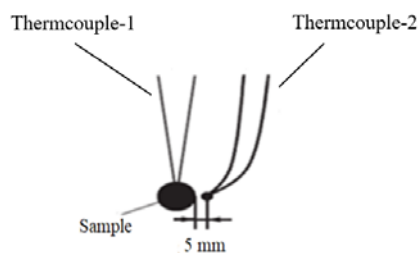


图3 热电偶布置示意图

Fig.3 Schematic diagram of thermocouple arrangement

3 结果与讨论

液滴进入高温炉内, 吸收热量, 温度升高, 表面开始蒸发, 并与炉膛内的空气混合, 当燃料蒸气达到一定浓度后, 出现火光, 同时发出“砰”的响声, 气相场的热电偶温度信号发生突变. 样品 B1 的温度曲线如图 4 所示, t_1 为着火延迟时间, 气相热电偶的突变温度即为着火温度.

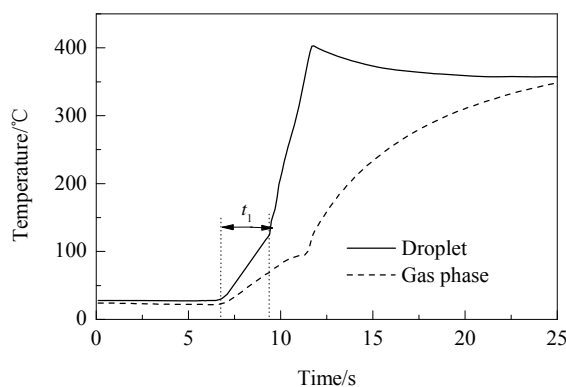


图4 样品 B1 的温度曲线

Fig.4 Temperature curves of sample B1

将气相温度曲线进行微分(图 5), 结合图 4 可知, 样品 B1 的燃烧过程可分为 4 个阶段: 第 I 阶段为加热升温阶段, 气相温度随时间延长迅速上升, 之后在一定值附近振荡, 表明液滴升温速率恒定, 液滴蒸发较少; 第 II 阶段为剧烈蒸发阶段, 温度变化幅度较第一阶段下降后稳定, 表明液滴剧烈蒸发, 吸热明显, 使气相温度降低; 第 III 阶段为液滴着火阶段, 液滴达到着火条件, 着火并伴随响声, 液滴燃烧, 温度迅速上升, 液滴燃尽后温度又迅速降低. 由于纳米流体燃料中表面活性剂较正庚烷的着火温度高, 因此该阶段燃烧的主要为正庚烷及少量表面活性剂, 即一次燃烧阶段. 若正庚烷中含纳米颗粒, 还会伴随颗粒燃烧, 有明显爆燃现象; 第 IV 阶段为二次燃烧阶段, 火焰熄灭后重新燃起, 形成二次火焰, 主要是剩余表面活性剂燃烧^[18]. 图 5 中, 着火阶

段 I~II 持续的时间即为着火延迟时间, 第 III 阶段起始时刻的温度即为着火温度^[16].

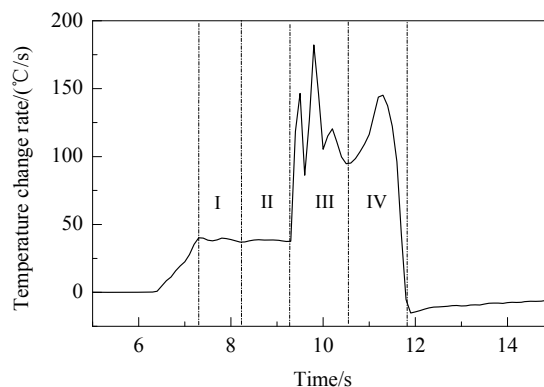


图5 样品 B1 气相温度微分曲线

Fig.5 Differential curves of gas phase temperature of sample B1

3.1 油酸对正庚烷着火特性的影响

3.1.1 对着火温度的影响

图 6 为不同含量油酸对正庚烷液滴着火温度的影响. 由图可以看出, 加入油酸的混合溶液着火温度明显升高, 且油酸浓度越大, 着火温度越高, 呈近似线性关系. 样品 C(正庚烷)的着火温度为 113.26°C, 样品 B1, B2 和 B3 的着火温度分别为 121.23, 163.81 和 213.25°C, 比正庚烷分别升高了 7.00%, 44.63% 和 88.00%. 这主要是由于油酸的着火点高于正庚烷, 且油酸粘度大、换热能力差、不易挥发, 导致混合溶液蒸发过程中需要吸收较多的热量. 随油酸浓度升高, 溶液着火所需热量增加, 因此纳米流体燃料的着火温度升高.

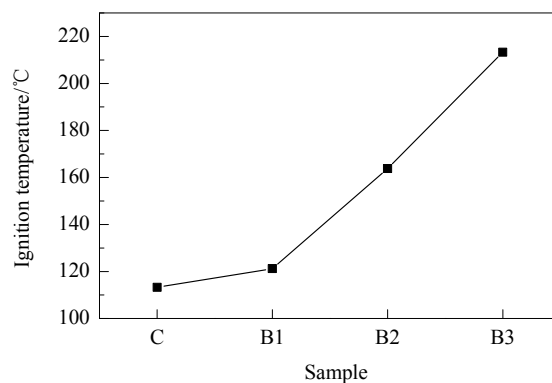


图6 不同油酸含量样品的着火温度

Fig.6 Ignition temperature of samples with different oleic acid amounts

3.1.2 对着火延迟时间的影响

着火延迟时间是衡量燃料着火特性的一个重要参数. 在扩散燃烧中, 着火延迟主要分为 2 步, 一是燃料液滴蒸发并与周围的空气扩散混合, 此过程为物理延

迟;二是燃料蒸气与空气进行缓慢的氧化反应,持续至燃烧过程,此过程为化学延迟^[15]。

样品 C(正庚烷)的着火延迟时间为 2.7 s, 样品 B1、B2 和 B3 的着火延迟时间分别为 3.0、3.8 和 4.9 s(图 7), 比正庚烷分别增加了 10%、40%和 81%。可以看出,随油酸浓度增加,样品的着火延迟时间呈近似线性增加,这可能是由于油酸比正庚烷着火温度高、更难燃,且油酸导热性差、难挥发,导致混合溶液的导热性变差,物理延迟时间增加,且油酸比正庚烷的氧化反应速率慢,使混合溶液满足着火条件的难度增大,最终导致混合溶液着火延迟时间增加。

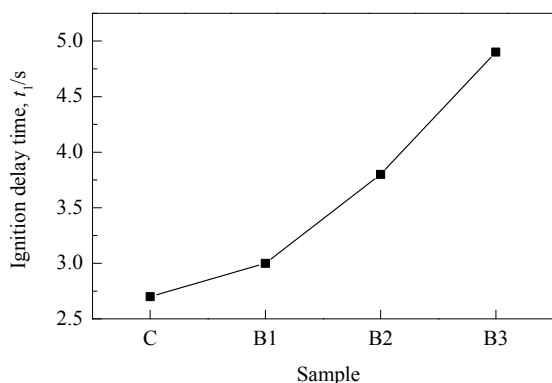


图 7 不同油酸含量样品的着火延迟时间

Fig.7 Ignition delay time of samples with different oleic acid amounts

3.2 纳米铝粉浓度对混合溶液着火特性的影响

3.2.1 对着火温度的影响

图 8 为加入纳米铝粉前后混合燃料的着火温度,可见加入纳米铝粉可明显降低燃料的着火温度,纳米铝粉浓度越高,着火温度降低越明显,这主要是由于铝粉较大的比表面积及其在液滴中运动提高了液滴的换热效

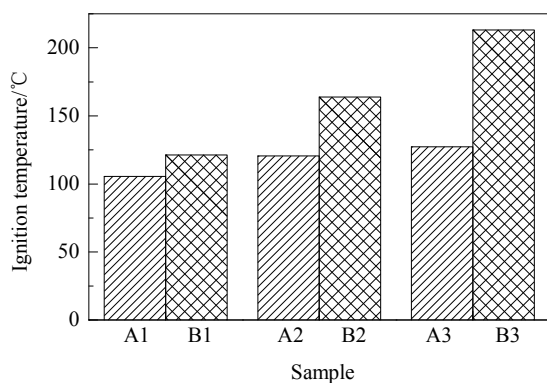


图 8 不同纳米铝粉含量的样品的着火温度

Fig.8 Ignition temperature of samples with different amounts of nAl powder

率,使液滴升温速率加快。随温度升高,液滴局部发生微爆,大液滴破碎成很多小液滴,加速了液滴气化,更易着火。此外,纳米铝粉活性较高,液滴的微爆溅射使纳米铝粉更易在高温下氧化放热,加速了液滴蒸发,因此着火温度降低。纳米铝粉浓度为 2.5wt%的纳米流体燃料 A1 着火温度(105.65 °C)低于正庚烷 C(113.26 °C, 图 6),表明低浓度的纳米铝粉降低燃料着火温度的作用更明显。

3.2.2 对着火延迟时间的影响

图 9 为纳米铝粉加入前后混合燃料的着火延迟时间。由图可知,加入纳米铝粉可明显缩短纳米流体燃料的着火延迟时间,纳米铝粉浓度越高,着火延迟时间缩短越明显。这主要是由于纳米铝粉比表面积较大,换热能力较强,有助于溶液蒸发。同时,伴随液滴微爆,液滴气化速率加快,物理延迟时间缩短,而铝粉由于较大的比表面积可快速氧化,放出热量,有助于燃料着火,缩短了化学延迟时间,从而缩短了燃料的着火延迟时间。纳米铝粉浓度为 2.5wt%的纳米流体燃料 A1 的着火延迟时间(2.4 s)低于正庚烷 C 的着火延迟时间(2.7 s, 图 7)。

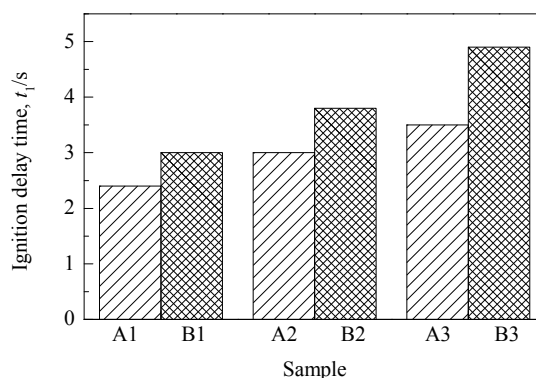


图 9 不同纳米铝粉含量的纳米流体燃料的着火延迟时间

Fig.9 Ignition delay time of samples with different amounts of nAl powder

4 结 论

通过管式炉,采用挂液滴法研究了油酸及铝粉浓度对正庚烷基纳米流体燃料着火特性的影响,得到如下结论:

- (1) 液滴的着火燃烧分为 4 个阶段:加热升温阶段、剧烈蒸发阶段、着火燃烧阶段和二次燃烧阶段。
- (2) 添加油酸使正庚烷的着火温度升高、着火延迟时间增加,且随油酸浓度增加呈近似线性增加。
- (3) 纳米铝粉能降低正庚烷基纳米流体燃料的着火温度、缩短着火延迟时间,纳米铝粉浓度越高,燃料着火温度及着火延迟时间降低越明显。添加 2.5wt%纳米

铝粉的纳米流体燃料的着火温度及着火延迟时间均低于正庚烷。

参考文献

- [1] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels [J]. *Energy Fuels*, 1999, 13(3): 641–649.
- [2] Wilson G R, Edwards T, Corporan E, et al. Certification of alternative aviation fuels and blend components [J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(2): 962–966.
- [3] Hui X, Kumar K, Sung C J, et al. Experimental studies on the combustion characteristics of alternative jet fuels [J]. *Fuel*, 2012, 98(1): 176–182.
- [4] Sibi M G, Singh B, Kumar R, et al. Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy density fuel exo-thdcpd [J]. *Green Chem.*, 2012, 14(2): 976–983.
- [5] Zou J J, Xiong Z, Zhang X, et al. Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46(13): 4415–4420.
- [6] Li Y, Zou J J, Zhang X, et al. Product distribution of tricyclopentadiene from cycloaddition of dicyclopenta diene and cyclopentadiene: a theoretical and experimental study [J]. *Fuel*, 2010, 89(9): 2522–2527.
- [7] Wang L, Zhang X, Zou J J, et al. Acid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene: synthesis of high-energy-density liquid fuel [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(5): 2383–2388.
- [8] 鄂秀天凤, 彭浩, 邹吉军, 等. 含有纳米铝颗粒的高密度悬浮燃料研究 [J]. *推进技术*, 2016, 37(5): 974–978.
E X T F, Peng H, Zou J J, et al. Study on Al NPs-containing suspension as high-density liquid fuel [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2016, 37(5): 974–978.
- [9] Gu D H, Sun Z W, Medwell P R, et al. Mechanism for laser-induced fluorescence signal generation in a nanoparticle-seeded flow for planar flame thermometry [J]. *Appl. Phys. B*, 2015, 118(2): 209–218.
- [10] Wang H, Jian G, Egan G C, et al. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles [J]. *Combust. Flame*, 2014, 161(8): 2203–2208.
- [11] Granier J J, Pantoya M L. Laser Ignition of nanocomposite thermites [J]. *Combust. Flame*, 2004, 138(4): 373–383.
- [12] Tyagi H, Phelan P E, Prasher R, et al. Increased hot-plate ignition probability for nanoparticle-laden diesel fuel [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(5): 1410–1416.
- [13] Allen C, Mittal G, Sung C J, et al. An aerosol rapid compression machine for studying nergetic-nanoparticle-enhanced combustion of liquid fuels [J]. *Proc. Combust. Inst.*, 2011, 33(2): 3367–3374.
- [14] Van Devenner B, Perez J P L, Anderson S L. Air-stable, unoxidized, hydrocarbon-dispersible boron nanoparticles [J]. *J. Mater. Res.*, 2015, 24(11): 3462–3464.
- [15] E X T F, Pan L, Wang F, et al. Al-nanoparticle-containing nanofluid fuel: synthesis, stability, properties, and propulsion performance [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55(10): 2738–2745.
- [16] 龚景松, 陆奇志, 何裕昆, 等. 煤液化油的蒸发与着火特性 [J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(1): 10–13.
Gong J S, Lu Q Z, He Y K, et al. Evaporation and ignition characteristics of coal liquefied oil [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(1): 10–13.
- [17] 吕兴才, 侯玉春, 俎琳琳, 等. 乙醇-正庚烷燃料均质压缩过程着火与燃烧特性的研究 [J]. *内燃机学报*, 2006, 24(4): 336–343.
Lv X C, Hou Y C, Zu L L, et al. Experimental study on the auto-ignition and combustion characteristics of homogenous charge compression ignition combustion with ethanol/N-heptane blends by port injection [J]. *Transactions of CSICE*, 2006, 24(4): 336–343.
- [18] Irfan J, Seung W B, Khalid W. Autoignition and combustion characteristics of heptane droplets with the addition of aluminum nanoparticles at elevated temperatures [J]. *Combust. Flame*, 2015, 162(1): 191–206.
- [19] 姚远, 陈颖, 陆振能, 等. 纳米流体制备技术与组成结构的研究进展 [J]. *流体机械*, 2016, 44(11): 41–48.
Yao Y, Chen Y, Lu Z N, et al. Research progress of preparation and composition of nanofluids [J]. *Fluid Machinery*, 2016, 44(11): 41–48.
- [20] 李艳娇, 孙崇锋, 郭剑锋, 等. AlN/EG 纳米流体的制备及稳定性研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46(8): 8018–8022.
Li Y J, Sun C F, Guo J F, et al. Synthesis and investigation on stability of AlN/EG nanofluids [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(8): 8018–8022.
- [21] 宋晓岚, 王海波, 吴雪兰, 等. 纳米颗粒分散技术的研究与发展 [J]. *化工进展*, 2005, 24(1): 47–52.
Song X L, Wang H B, Wu X L, et al. Research and development of dispersion technique for nanoparticles [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(1): 47–52.
- [22] 徐小娇, 刘妮, 王玉强, 等. 纳米流体悬浮液稳定性的最新研究进展 [J]. *流体机械*, 2012, 40(10): 46–49.
Xu X J, Liu N, Wang Y Q, et al. Review of latest developments on stability of nanofluids [J]. *Fluid Machinery*, 2012, 40(10): 46–49.
- [23] 贾志成, 范益群, 漆虹, 等. 纳米氧化锆在水中的分散性研究 [J]. *化学工程*, 2005, 33(5): 47–49.
Jia Z C, Fan Y Q, Qi H, et al. Study on the dispersion of nano-ZrO₂ in water [J]. *Chemical Engineering*, 2005, 33(5): 47–49.
- [24] 余琼, 马兰, 周静, 等. 氧化还原滴定法测试微米级、纳米级铝粉中单质铝含量 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2015, 38(5): 109–111.
Yu Q, Ma L, Zhou J, et al. Content determination of elemental aluminum in micro and nano aluminum powder by redox titration method [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2015, 38(5): 109–111.