



对提高液体燃料能量密度的思考


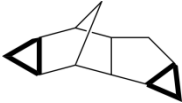


1. 液体燃料的发展现状

液体燃料是用于化学推进系统的液体化合物,是航天航空飞行器的能源。飞行器总是朝着不断提高速度、增加射程或提高载荷的方向发展,与之相对应,液体燃料的能量水平也在不断增加。从应用特性上看,飞行器可以大致分为两类。一类是对体积要求限制比较严格而对起飞重量要求相对较宽松,例如导弹、飞机等,提高燃料的密度可以利用固定的油箱装载更多重量的燃料,例如,长期使用的航煤(如RP-3)密度为 $\sim 0.78 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、能量 $\sim 34 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$,而美国的JP-10、俄罗斯研制的T-10、我国的HD-01等合成燃料的密度和能量都达到了 $0.93 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $39.6 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ (称为高密度燃料,能量提高 $\sim 16\%$),巨大的密度提升弥补了其稍微降低的质量热值(因为氢含量比航煤降低),在增加射程方面起到了重要作用,后续又研究出来密度最高达到 $1.08 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、能量达到 $44 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ 的燃料(如RJ-5),但是使用性能还有待提高,如降低冰点和粘度、提高燃烧效率等(Xiangwen Zhang, Lun Pan, Li Wang, Ji-Jun Zou. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids, Chem. Eng. Sci. 2018, 180: 95-125)。另一类是对起飞重量要求比较严格,例如运载火箭(尤其是上面级),提高推进剂的比冲则显得比较重要,比冲取决于燃料能量、与之匹配的氧化剂、燃烧产物组成等多方面因素,但提高燃料能量一般可以提升其比冲,例如,syntin燃料和四环庚烷的比冲比火箭煤油分别提高5~6 s。当然,既具有高密度又具有高比冲的燃料有望满足两类需求,比如四环庚烷的密度比火箭煤油高出18%(潘伦,鄂秀天凤,邹吉军,王荏,张香文,四环庚烷的制备及自燃性,含能材料,2015, 23, 959-963)。近年来的研究表明,高密度高能量燃料分子具有以下特征:共用碳-碳键的稠环结构以提高密度,3-4个碳组成的张力环结构以提高能量(张力能)。表1给出了一些典型燃料分子及其主要物性,其中四环庚烷和双环丙基双环戊二烯具有较高的密度、较高的比冲和较低的低温粘度,是比较有前途的液体燃料,可应用在现有液体发动机上。

2. 提高燃料能量的方法

受限于碳氢燃料的元素组成和结构特征,液体燃料能量密度相对于航煤($\sim 34 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$)提高幅度不超过30%。进一步提高液体燃料能量的新方案来源于固体推进剂,固体推进剂往往添加大量密度很高的金属颗粒如铝来提高能量密度,而向液体燃料中添加这些颗粒可望起到相同的作用。铝可以增加密度,但是质量热值较低;硼在密度和质量热值方面均有优势,但是其燃烧产物的汽化温度较高,在固体推进剂中硼因为燃烧问题而受到限制。液体燃料中添加的固体颗粒一般都是纳米尺寸,容易团聚和沉降,通过颗粒的表面改性可

表 1 典型碳氢燃料分子的密度与比冲数据

燃料	分子结构	密度 / $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	质量净热值 / $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	能量 / $\text{MJ}\cdot\text{L}^{-1}$	比冲 / s
四环庚烷		0.98	44.5	43.6	307.3
双环丙基双环戊二烯		1.04	42.3	43.9	304.2
Syntin		0.85	44.1	37.4	306.0
JP-10		0.93	42.1	39.6	300.3
火箭煤油	$\text{C}_{11.03}\text{H}_{21.38}$	~0.83	42.8	35.5	301.7

注：比冲计算参数 P_c 为 0.8 MPa, 膨胀比 70:1; 氧当量比为 0.8。

以抑制团聚并提高其与液体燃料的相容性, 获得短期内比较理想的稳定性(图 1a), 足以进行点火性能、发动机试验等评价。评价结果给出了积极的相互影响: 一方面, 添加颗粒如纳米铝和纳米硼可以缩短液体燃料的点火延迟, 另一方面, 液体燃料燃烧产生的高温有助于颗粒的燃烧(Xiu-tian-feng E, Lei Zhang, Fang Wang, Xiangwen Zhang, Ji-Jun Zou, *Synthesis of aluminum nanoparticles as additive to enhance ignition and combustion of high energy density fuel*, *Front. Chem. Sci. Eng.* 2018, 12: 358–366)。小型火箭发动机测试表明(图 1b), 含有质量分数为 15% 纳米铝颗粒的四环庚烷的燃料(能量 $49 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$) 点火延迟时间较四环庚烷缩短 26 ms, 纳米铝的燃烧效率约 91%, 密度比冲从 $2276 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ 提高到 $2340 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ (刘毅, 鄂秀天凤, 李智欣, 徐旭, 邹吉军, 张香文, 高能量密度液体燃料的火箭发动机燃烧性能研究, *推进剂*, 2019, 40, 1169–1176)。冲压发动机测试也得到了相似的结论。但是, 固-液混合燃料的长期贮存稳定性是必须解决的一个问题。可相变的燃料是解决办法之一, 即将燃料制备为结构均匀的固体状态进行存放, 在使用的时候能够快速转变为液体。高触变性凝胶就是一个典型例子(曹锦文, 潘伦, 张香文, 邹吉军, 含纳米铝颗粒的 JP-10 凝胶燃料理化及流变性能, *含能材料*, 2020, 28(5): 382–390)。

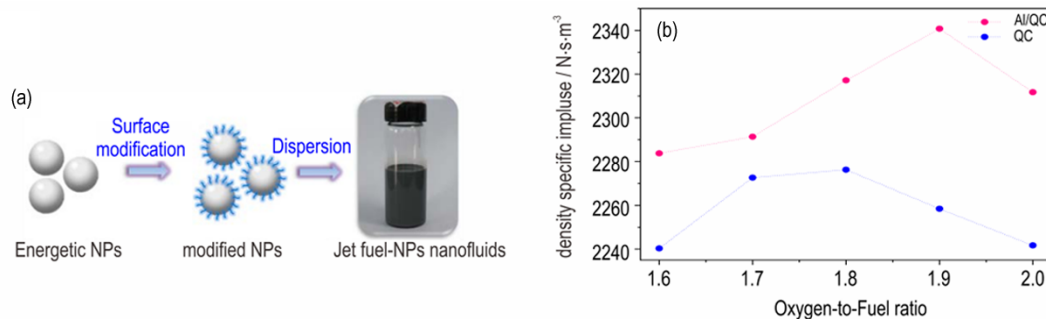


图 1 纳米流体燃料的制备方法(a)及发动机测试的密度比冲结果(b)

3. 液体与固体燃料的交叉融合

随着燃料及发动机技术的不断发展,液体和固体燃料之间的界限越来越模糊。如前所述,添加含能颗粒的液体燃料可以固体的形态存在,这意味着其也有可能作为固体冲压发动机的固体燃料使用。而大量研究的固液混合火箭发动机也采用能够液化的固体形态燃料,燃烧同时涉及固体和液体形态的燃料。总的来说,液体燃料可以借鉴固体燃料方案来增加密度水平,而固体燃料可以向液体燃料学习来增加能量水平。

4. 结 语

现有液体碳氢燃料的能量密度水平在 $44 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,在分子中引入张力结构可以增加比冲但能量密度难以大幅提升,添加含能颗粒或物质则有望大幅度提高能量水平($50\sim 60\text{MJ}\cdot\text{L}^{-1}$),但是固-液两种相态的存在对燃料的应用(包括贮存、输送、雾化、燃烧)等带来一系列新的问题,而固体燃料技术可提供一些有益的参考和借鉴,同时,液体燃料技术的发展也会反过来推动固体燃料的发展,采用碳氢燃料加金属颗粒的组合方式,固体燃料的能量密度可望达到 $70 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ 。应该注意的是,在考虑新燃料带来的能量收益的同时,还必须考虑其带来的额外系统成本,综合评估其应用前景。

邹吉军

天津大学化工学院

e-mail: jj_zou@tju.edu.cn