

А. А. Хачикян¹, Т. А. Большова², В. А. Бунев², В. С. Бабкин²

¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

² Институт химической кинетики и горения
им. В. В. Воеводского СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: bunev@kinetics.nsc.ru

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В БОГАТЫХ СМЕСЯХ ЭТАНОЛА С ВОЗДУХОМ *

Численными методами исследованы процессы самовоспламенения и распространения плоского ламинарного пламени в смесях этанола с воздухом. Показано, что в богатых смесях в пламени и при самовоспламенении развиваются сверхadiaбатические температуры. Более быстрый процесс образования воды оказывается и более продуктивным в тепловыделении и повышении температуры, чем более медленные процессы образования CO и CO₂. Наличие сверхadiaбатических температур стабилизирует горение богатых смесей этанола подкритического состава.

Ключевые слова: сверхadiaбатика, самовоспламенение, распространение пламени, этанол.

Введение

Этанол (C₂H₅OH) является достаточно важным источником энергии. Существенно, что его можно производить из возобновляемых ресурсов. При этом при сгорании этанола образуется столько CO₂, сколько углекислого газа из атмосферы расходуется на его образование, то есть при сгорании этанола не увеличивается загрязняющий эффект за счет CO₂. Он используется в качестве монотоплива, в виде добавки к другим топливам, добавки для повышения октанового числа и т.д. Исследованию процессов горения этанола в последнее время уделяется большое внимание. Одним из вопросов, представляющих интерес, является самовоспламенение и распространение пламени в богатых смесях этанола с воздухом при недостатке кислорода.

Явление сверхadiaбатических температур, которое наблюдается в процессах горения газов с недостатком окислителя, играет важную роль с точки зрения пожаровзрывобезопасности, поскольку благодаря сверхadiaбатическим температурам происходит сильное расширение области распространения пламени за счет богатого предела. Благодаря сверхadiaбатическим температурам оказывается возможным устойчивое горение очень богатых смесей с достаточно низкими скоростями распространения пламени. Например, при повышении начального давления за счет сверхadiaбатических температур происходит уникальное увеличение богатого предела в смесях метан-воздух [1-3]. Эффект сверхadiaбатических температур имеет место для богатых смесей метана, пропана, диметилового эфира и др. [1-5]. Одним из признаков наличия сверхadiaба-

* Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00836-а.

Авторы выражают благодарность Пуртову Петру Александровичу за полезное обсуждение результатов.

тических температур является достаточно сильная удаленность богатого концентрационного предела от стехиометрического состава. В работах [6-7] приводятся данные о зависимости нормальной скорости распространения пламени в смесях C_2H_5OH с воздухом от состава при условиях, близких к нормальным. Диапазон изменения концентрации этанола лежит в пределах значений эквивалентного отношения $\phi=0.6 - 1.4$. Минимальное значение нормальной скорости равно 15-20 см/с. В работе [6] экспериментальные и численные значения нормальной скорости распространения пламени для смесей этанол/воздух достаточно хорошо совпадают в диапазоне ϕ до 1.8. С увеличением начальной температуры диапазон ϕ расширяется. Из этих данных следует, что кинетическая схема окисления этанола, предложенная в [6], достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. В условиях самовоспламенения эта схема достаточно хорошо описывает экспериментальные периоды индукции и для эквивалентного соотношения $\phi=2$. С другой стороны, богатый концентрационный предел при начальной температуре 333 К равен 19% C_2H_5OH ($\phi=3.4$) [8]. Соответственно, в диапазоне $\phi = 1.45 - 3.4$ значение нормальной скорости распространения пламени должно быть меньше 15 см/с. И оно должно достаточно слабо меняться с увеличением ϕ .

Согласно [5], устойчивое горение очень богатых смесей, равновесная температура продуктов которых гораздо ниже, чем для бедных смесей, обусловлено неравновесностью химического процесса. Более конкретно, оно обусловлено развитием сверхадиабатических температур в зоне пламени. Это стабилизирует горение богатых смесей подкритического состава. Предложенная гипотеза подтверждается прямыми измерениями температуры в пламени богатых смесей пропана и образованием сверхравновесных концентраций воды в продуктах сгорания. Однако механизм образования воды, предложенный автором и обусловленный быстрой диффузией молекулярного водорода из зоны реакции в предпламенную зону, позднее оказался несостоятельным [4]. В [4] показано, что явление сверхадиабатических температур имеет место и при самовоспламенении смеси, то есть наблюдается без участия процессов тепло- и массопереноса.

По нашему мнению, рассматриваемое явление в богатых смесях обусловлено конкуренцией параллельных химических реакций за недостающий кислород. Более быстрый процесс образования воды оказывается и более продуктивным в тепловыделении и повышении температуры, чем более медленные процессы образования CO и CO_2 . Можно ожидать, что и в богатых смесях этилового спирта с воздухом низкие нормальные скорости будут поддерживаться наличием сверхадиабатических температур во фронте пламени.

Цель данной работы заключается в численном исследовании процессов самовоспламенения и распространения пламени в богатых смесях этанола с воздухом, определении уровня сверхадиабатических температур и его зависимости от концентрации этанола в смеси, выяснения роли образования воды, CO и CO_2 в тепловыделении.

Результаты и обсуждение

Для достижения поставленной цели использовался пакет программ CHEMKIN-II и OPPDIF [9] с кинетической схемой окисления этилового спирта [6]. Эта схема выбрана для численного моделирования, поскольку она хорошо описывает экспериментальные зависимости нормальной скорости распространения пламени от концентрации спирта в смеси, периодов индукции при самовоспламенении. На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных и полученных численным моделированием нормальных скоростей распространения пламени S_u от состава для начальных температур 300 и 333 К.

Видно, что кинетическая схема [6] удовлетворительно описывает нормальные скорости в диапазоне концентраций до 9% C_2H_5OH при температуре 300 К. Согласно [6], данная схема удовлетворительно описывает нормальные скорости в диапазоне концентраций до 11% C_2H_5OH ($\phi=1.8$) при начальной температуре 453 К. Экспериментальных данных по нормальным скоростям при более высоких концентрациях этанола нет, поэтому нами был численно определен концентрационный предел распространения пламени для этанола. Если предел, полученный численным моделированием, и экспериментальный предел совпадут с доста-

точной точностью, то кинетическую схему [6] можно будет использовать для численного моделирования пламени богатых смесей этанола с $\phi > 1.8$.

Методика расчетного определения концентрационного предела основывалась на концепции растяжения фронта пламени – критическом числе Дамкёлера, определяемом как отношение характерных времен газодинамического и химического в условиях ламинарных пламен, стабилизированных на встречных потоках [10]. Условие гашения пламени на противотоках может быть описано так называемой S-образной кривой, которая позволяет найти зависимость критического градиента потока от нормальной скорости (или состава) горючей смеси [11]. Экстраполяция этой зависимости к нулевому значению градиента скорости потока дает значение критического состава смеси, отвечающего, по мнению авторов [11], пределу существования ламинарного пламени, как фундаментальному свойству горючей смеси.

Численными методами было показано (рис. 2), что экспериментальное и расчетное значения богатого концентрационного предела удовлетворительно согласуются. Экспериментальный богатый предел для смесей этанола с воздухом равен 19% C_2H_5OH при начальной температуре 333 К и давлении 0.1 МПа. Численное моделирование дает при тех же начальных условиях значение 19.8% об. Это дает основание предположить, что работоспособность механизма окисления этанола, предложенного в [6], может быть расширена до богатого концентрационного предела распространения пламени (19% C_2H_5OH). Численный предел для нормальных условий по температуре и давлению, равный 17,7 % об., это предел, который не реализуется при давлении 0.1 МПа, поскольку давление паров этанола при температуре 300 К недостаточно для образования таких смесей. Экспериментальный предел 17.7 % об. Получен при давлении 0.05 МПа. Можно предполагать, что предел распространения пламени в богатых

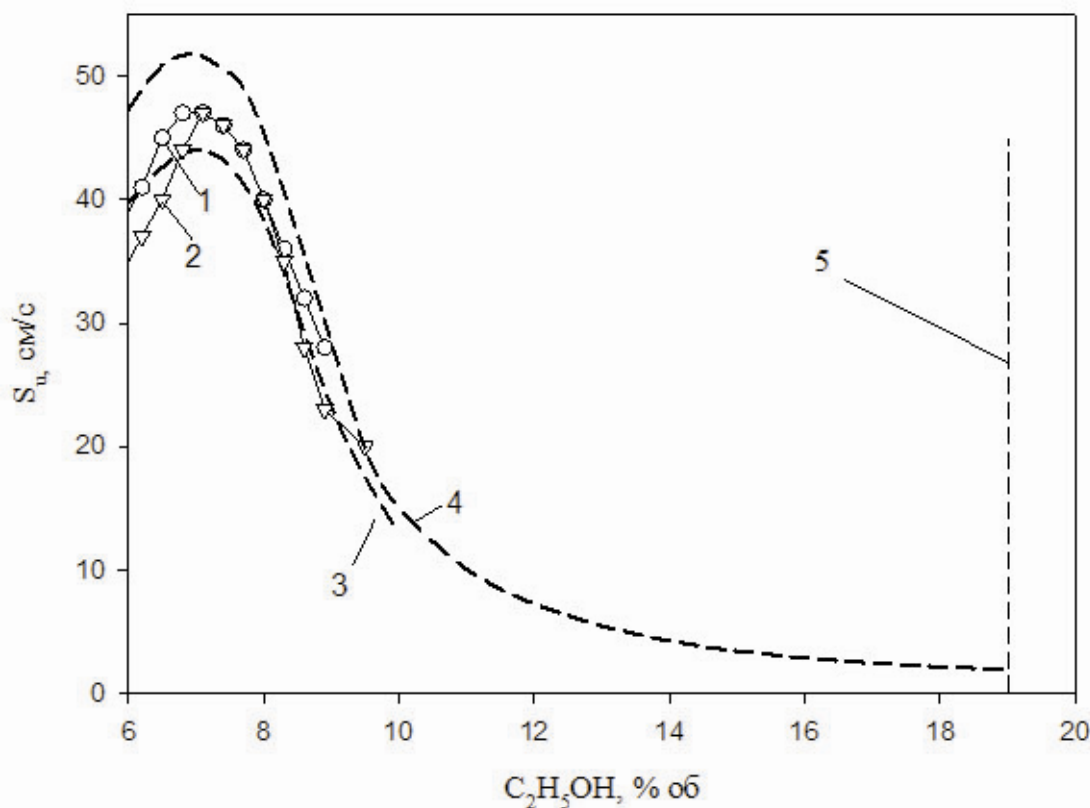


Рис. 1. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от состава смеси C_2H_5OH -воздух. 1 и 2 – эксперимент, по [6], 3 – расчет по модели при 300 К, 4 – расчет по модели для 333 К, 5 – богатый предел 19% C_2H_5OH

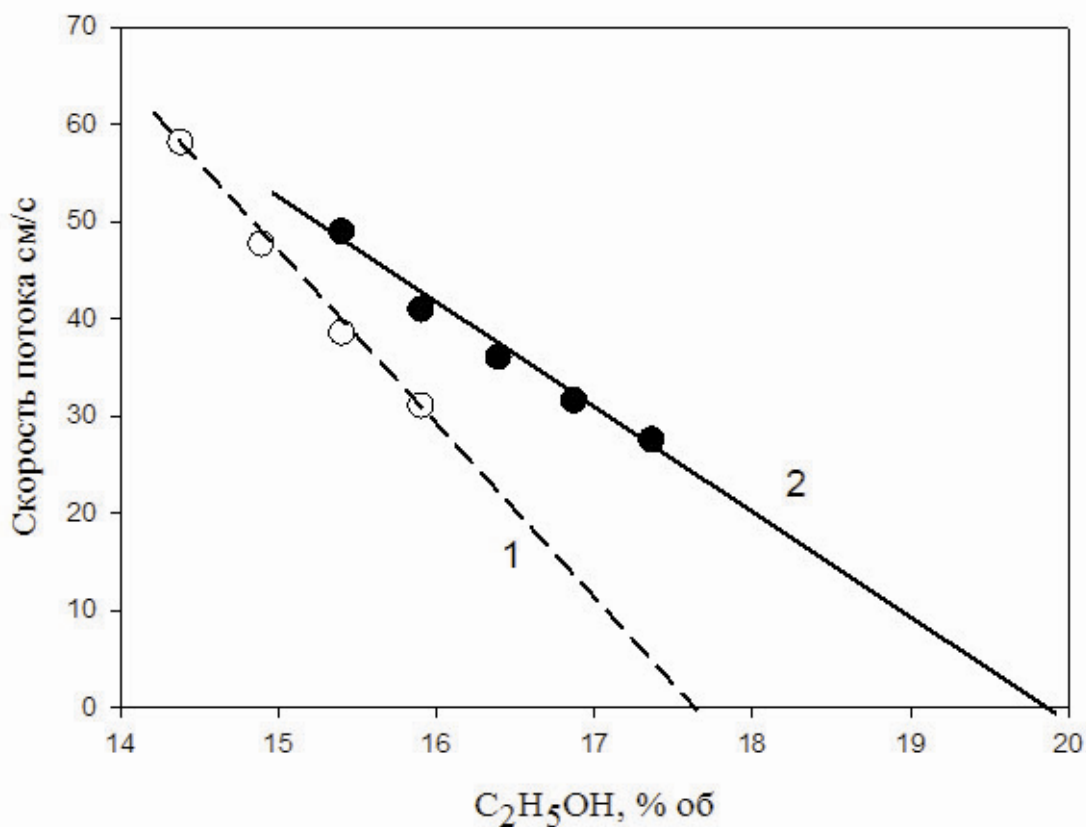


Рис. 2. Зависимость градиента скорости потока при гашении пламени смеси C_2H_5OH -воздух от концентрации этанола для 333 К

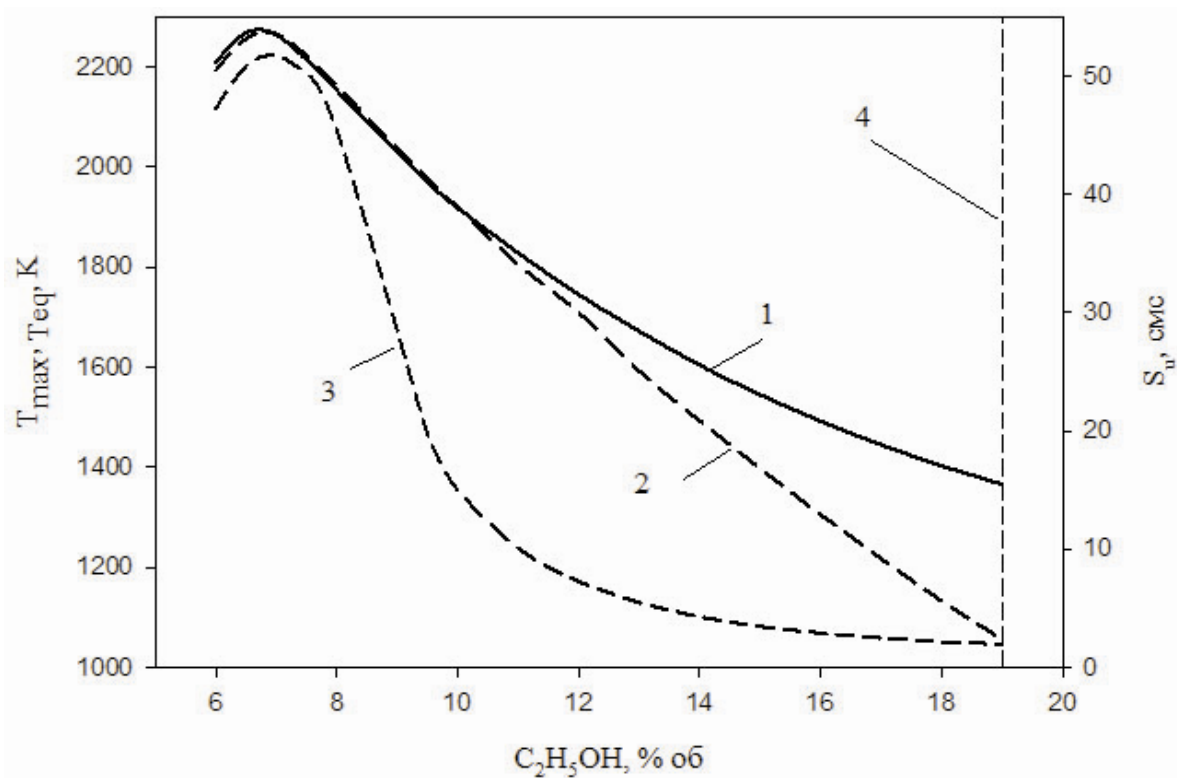


Рис. 3. Зависимости максимальной T_{max} (1) и равновесной температуры T_{eq} (2) от концентрации этанола для $T_0=333$ К, 3 – нормальная скорость распространения пламени, 4 – богатый предел для $T_0=333$ К

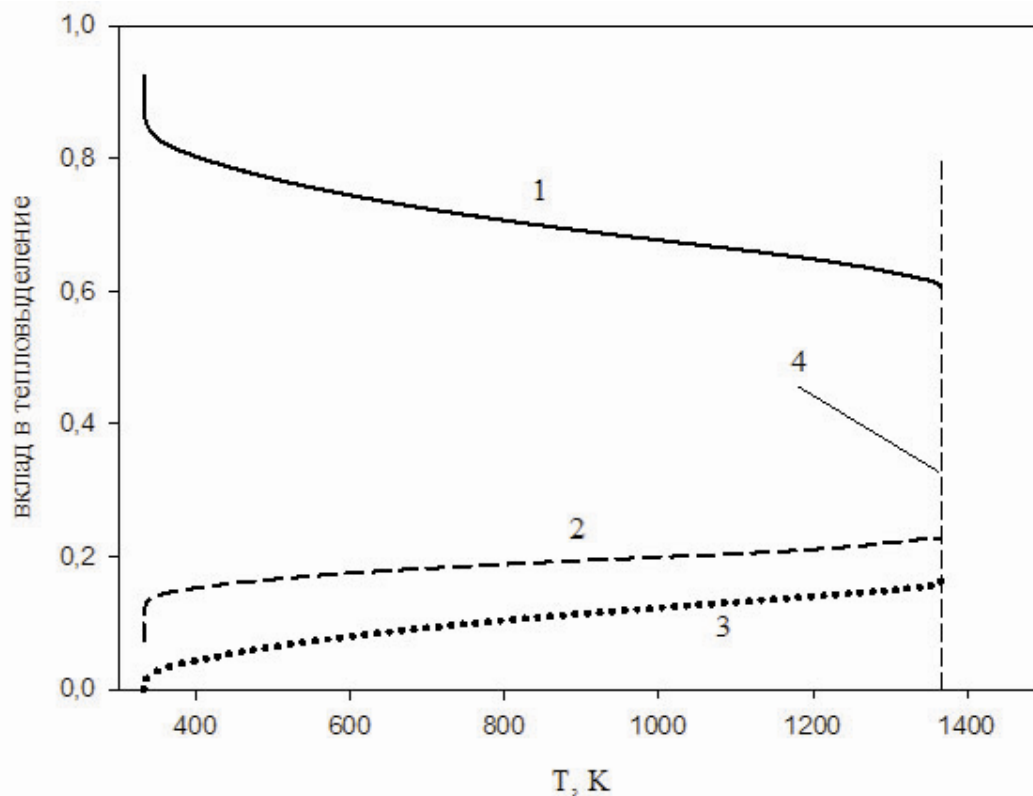


Рис. 4. Тепловыделение за счет образования воды (1), CO (2), CO₂ (3), T_{max}=1366 K (4)
Смесь 19% C₂H₅OH, T₀=333 K

смесях этанола с воздухом не зависят от давления.

Распространение ламинарного пламени

На рис. 1 приведена зависимость численных значений нормальной скорости ламинарного плоского распространения пламени от концентрации этанола в смеси с воздухом. Видно, что вблизи предела в диапазоне концентраций 14 -19% значение нормальной скорости существенно меньше 5 см/с. Это может означать, что, в соответствии с представлениями [5], устойчивое горение очень богатых смесей обусловлено развитием сверхадиабатических температур в зоне пламени. Развитие сверхадиабатических температур во фронте пламени стабилизирует горение богатых смесей подкритического состава. На рисунке 3 представлены зависимости максимальной температуры T_{max} и равновесной температуры T_{eq} от концентрации этанола.

Видно, что с увеличением концентрации этанола разница между T_{max} и T_{eq} растет и

достигает величины порядка 300 K вблизи предела. Следует отметить, что смесь, состоящая из 100% этилового спирта, имеет равновесную температуру 765,6 K при начальной температуре 333 K. Основным равновесным продуктом в этом случае является метан – 61,81% об. Равновесная температура пламени T_{eq} с ростом концентрации этанола должна стремиться к значению 765.6 K.

На рисунке 4 представлены данные о вкладах в тепловыделение при образовании воды, CO и CO₂ для предельной смеси 19% об при начальной температуре 333 K и давлении 0.1 МПа. Другие компоненты (перекись водорода, формальдегид и др.) вносят незначительный вклад. Суммарный вклад в тепловыделение за счет образования H₂O, CO и CO₂ составляет около 95-96% по всему фронту пламени. Основной вклад в тепловыделение во фронте пламени богатой смеси дает образование H₂O. При этом в начале фронта этот вклад составляет 80 – 90%, в точке с максимальной температурой – до 60%. Температура и концентрация H₂O по ходу химической реакции достигают мак-

симальных значений, а затем уменьшаются до равновесных значений. В нашем случае количество выделяемого тепла определяется начальной концентрацией кислорода, а не концентрацией горючего. Нетрудно показать, что при образовании воды выделится больше тепла, чем при образовании CO или CO₂. Один моль кислорода может дать два моля воды ($2 \Delta H_f^0 = -483.6$ кДж/моль), или один моль CO₂ ($\Delta H_f^0 = -393.5$ кДж/моль), или два моля CO ($2 \Delta H_f^0 = -221$ кДж/моль).

Соответственно, при образовании воды выделяется больше тепла, чем при образовании CO или CO₂. Если в результате реакции воды образуется больше равновесного значения, то и выделится тепла при этом тоже больше, и температура должна быть выше равновесного значения. Среди конечных и промежуточных продуктов реакции во фронте пламени есть компоненты с отрицательной и положительной энтальпией образования. Тепло, которое выделяется при образовании компонентов с отрицательной энтальпией образования, затрачивается на образование компонентов с положительной энтальпией образования, на распад молекул этанола на простые соединения, из которых образуются, в конечном счете, продукты во фронте пламени, и на нагрев смеси. Анализ результатов численного моделирования показал, что для случая смеси около предельного состава 19% C₂H₅ОН-воздух и начального давления 0.1 МПа во фронте пламени доля тепла, выделившегося в результате образования воды, превышает 60% от общего тепловыделения. Образование сверхравновесной концентрации воды однозначно ведет к сверхадиабатическим температурам. Соответственно, нагрев продуктов сгорания в точке с максимальной температурой пламени в основном происходит за счет образования воды.

На рисунке 5 представлены зависимости нормированных на равновесные значения концентрации воды и оксидов углерода от текущей температуры во фронте пламени для смеси 19% C₂H₅ОН-воздух и начального давления 0.1 МПа. Видно, что в точке с максимальной температурой во фронте пламени только вода достигает сверхравновесных значений, превышая равновесное значение более чем в три раза. Концентрации оксидов углерода и молекулярного водорода в точке

с максимальной температурой существенно ниже своих равновесных значений. Соответственно атомы кислорода, которого в богатых смесях этилового спирта недостаточно для его полного окисления, вначале концентрируются в основном в молекулах воды. Затем, после достижения максимальной температуры атомы кислорода из молекул воды перераспределяются между CO и CO₂.

Из представленных данных следует, что при окислении этанола в условиях распространения пламени имеет место конкуренция за недостающий кислород между реакциями с образованием воды и реакциями с образованием CO и CO₂. Выход на равновесие, который представлен стрелкой на рис. 5, происходит на значительных расстояниях от основной зоны реакции.

Самовоспламенение

Процесс самовоспламенения интересен тем, что его можно моделировать без тепло- и массопереноса. Соответственно, природа сверхадиабатических температур, если сверхадиабатика имеет место, никак не будет связана с диффузией активных радикалов или других компонентов по зоне пламени. Сверхадиабатика будет связана только с наличием параллельных реакций, медленных и быстрых. В быстрых реакциях будет образовываться вода, а в медленных – CO и CO₂. В богатых смесях, при недостатке кислорода он будет вначале накапливаться в молекулах воды, а затем частично перераспределяться из воды в молекулы CO и CO₂.

На рисунке 6 приведена зависимость температуры при самовоспламенении смеси 20% C₂H₅ОН-воздух при начальной температуре T₀=800 К и начальном давлении 0.1 МПа, в условиях постоянного объема. Видно, что имеет место ярко выраженная сверхадиабатика. На рисунке 7 для той же смеси и тех же начальных условий приведены зависимости нормированных на равновесные значения концентрации воды и оксидов углерода от текущей температуры. Видно, что концентрация воды достигает равновесного значения уже при текущей температуре около 1100 К, а максимальное ее значение превышает равновесное почти в три раза. При температуре около 1100 К нормирован-

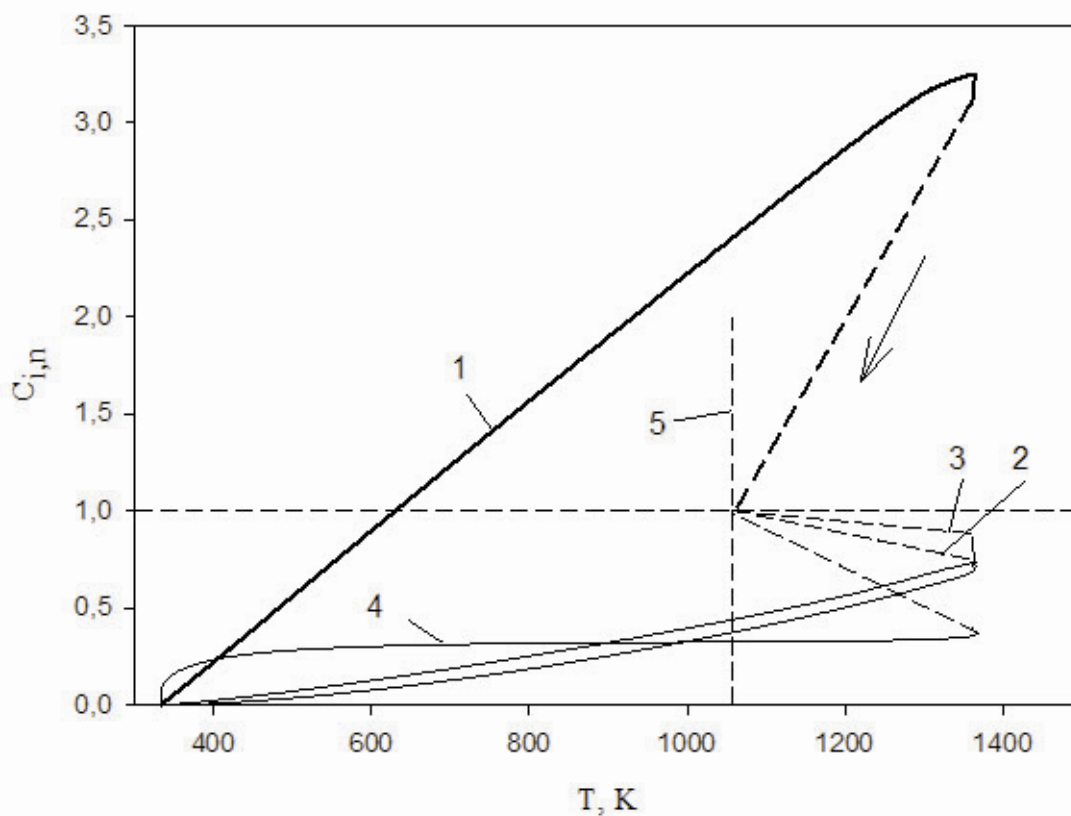


Рис. 5. Зависимости нормированных концентраций H₂O(1), CO(2), CO₂(3), H₂(4) от текущей температуры во фронте пламени для смеси 19% C_2H_5OH при $T_0=333 K$. 5 - $T_{eq}=1056,2 K$

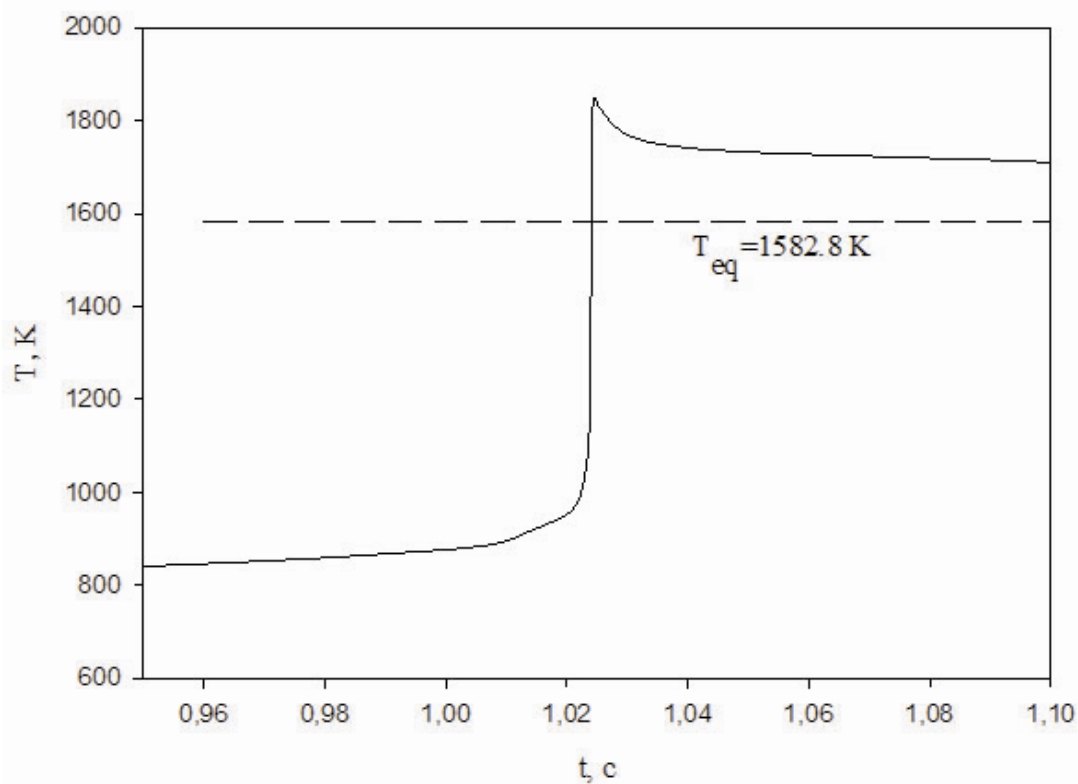


Рис. 6. Временная зависимость температуры при самовоспламенении в условиях постоянного объема смеси 20% C_2H_5OH для начальной температуры 800 K и давления 0,1 МПа

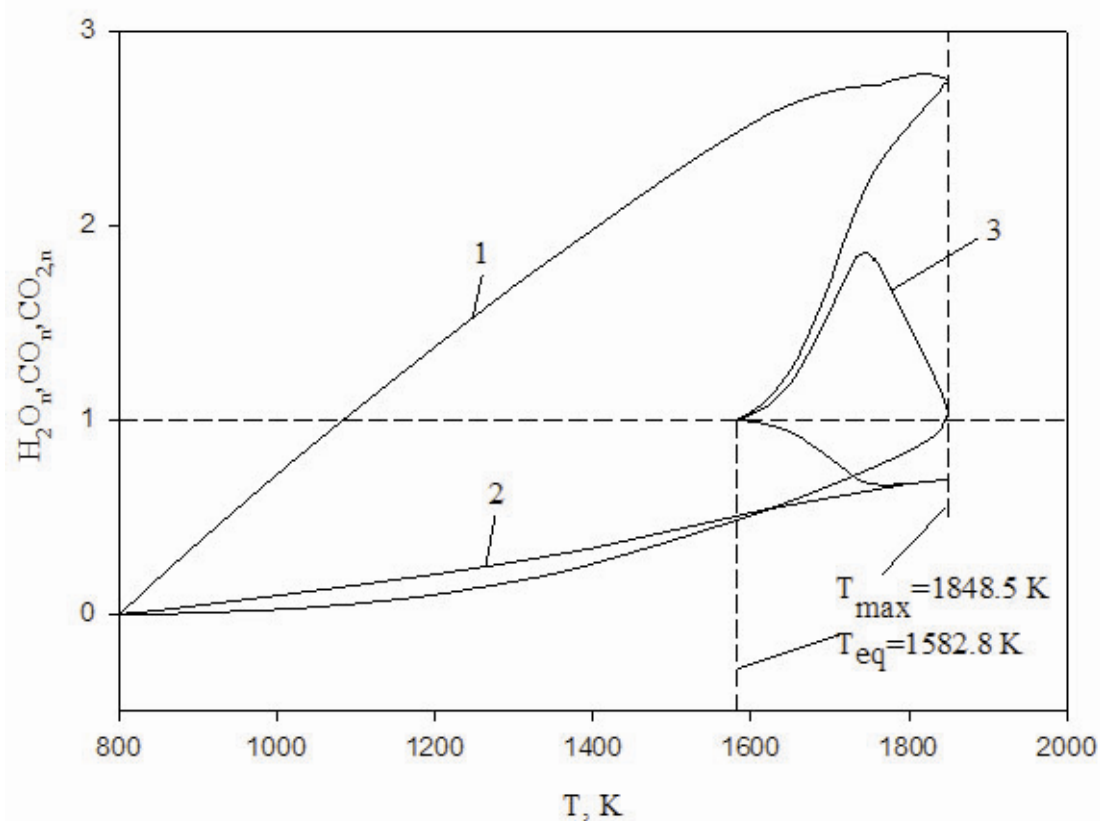


Рис. 7. Зависимости нормированных концентраций H_2O (1), CO (2), CO_2 (3) от текущей температуры при самовоспламенении в условиях постоянного объема смеси 20% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для $T_0=800 \text{ K}$ и давления 0.1 МПа

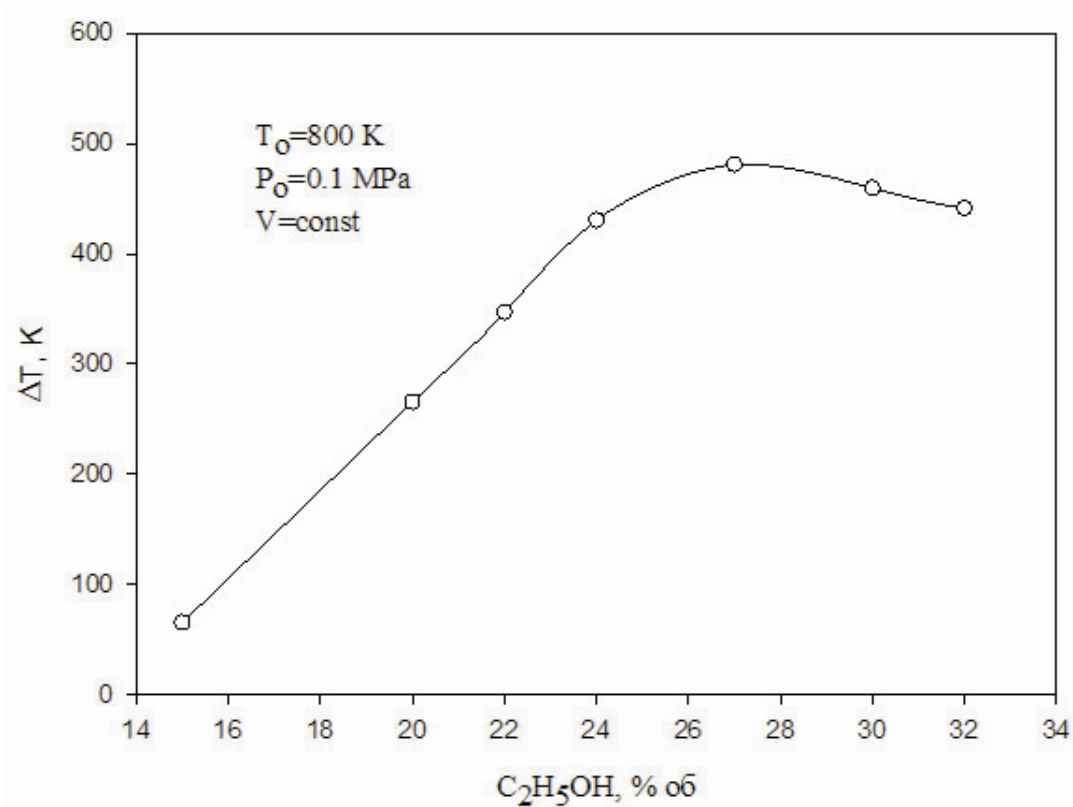


Рис. 8. Зависимость величины $T_{\text{max}} - T_{\text{eq}}$ от концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при самовоспламенении в условиях постоянного объема

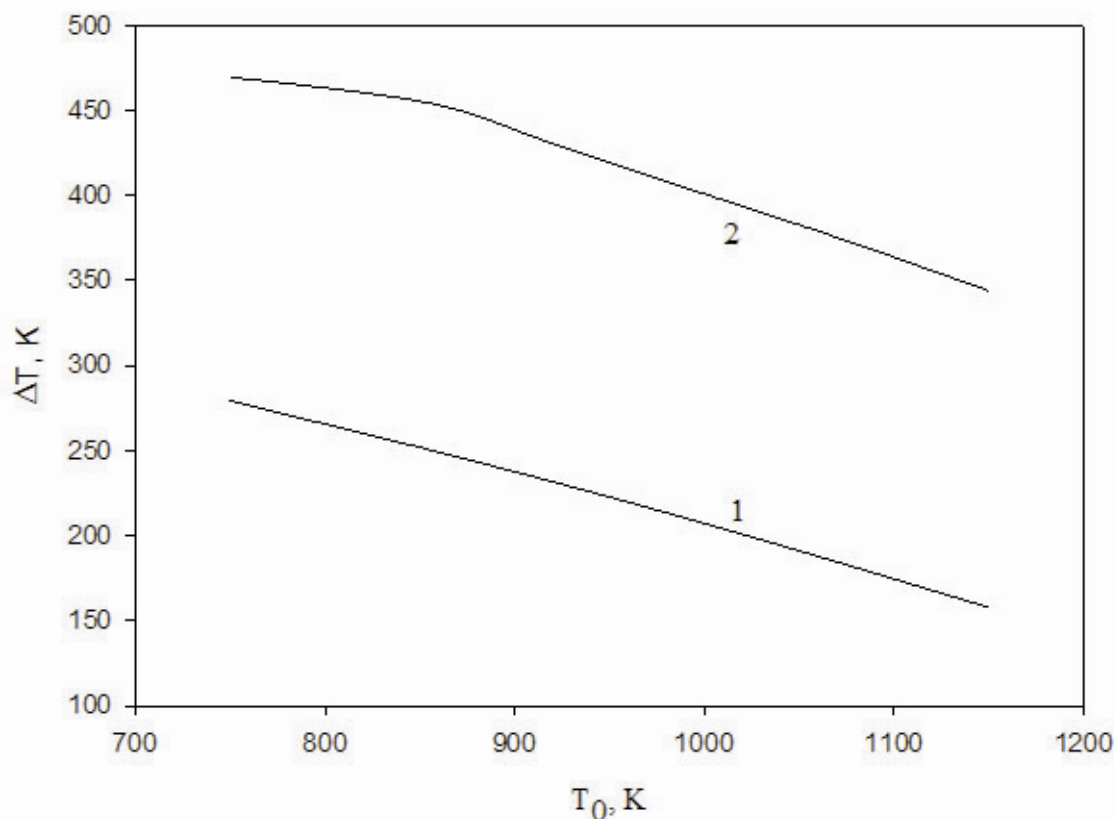


Рис. 9. Зависимость величины $T_{\max}-T_{\text{eq}}$ от начальной температуры при самовоспламенении в условиях постоянного объема смесей 20% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) и 25% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2)

ные концентрации CO и CO_2 близки нулю, т.е. вначале реакции кислород идет практически только в молекулы воды. После достижения максимальной температуры 1848.5 К атомы кислорода из молекул воды перераспределяется вначале только в молекулы CO_2 . При этом нормированная концентрация CO_2 достигает равновесного значения при максимальной температуре, затем во время снижения текущей температуры его концентрация какое-то время растет. Концентрация молекул CO в этом промежутке времени практически не меняется. Другими словами, атомы кислорода из молекул воды идут вначале на образование CO_2 . После достижения максимального значения приближение концентрации CO_2 к равновесному значению сопровождается ростом концентрации CO . В рассматриваемом случае разница между максимальной температурой и равновесным значением составляет 265.7 К.

Зависимость величины $T_{\max}-T_{\text{eq}}$ от концентрации этанола при указанных начальных условиях представлена на рис. 8. Вид-

но, что эта величина растет при увеличении концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и достигает максимума при 27% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. С увеличением начальной температуры величина $T_{\max}-T_{\text{eq}}$ уменьшается (рис. 9). При самовоспламенении более богатых смесей величина $T_{\max}-T_{\text{eq}}$ существенно увеличивается и может достигать значений 350-450 К.

Из представленных данных следует, что при окислении этанола в условиях самовоспламенения имеет место конкуренция за недостающий кислород между реакциями с образованием воды и реакциями с образованием CO и CO_2 .

Выводы

Таким образом, численное моделирование показало, что вблизи богатого предела распространения пламени в смесях этилового спирта с воздухом максимальная температура во фронте превышает равновесное адиабатическое значение на 300 К и близка значениям предельных температур на бедном пределе для углеводородных смесей

с воздухом. В условиях самовоспламенения также имеет место явление сверхадиабатических температур. В заключении можно отметить, что изучение этого явления существенно поднимает уровень наших представлений о самовоспламенении и ламинарном пламени. Это касается всех основных характеристик – структуры пламени, кинетики химических реакций, скорости и пределов распространения пламени, особенностей самовоспламенения богатых смесей.

Список литературы

1. Jones G. W., Kennedy R. E., Spolan J. Effect of High Pressures on the Flammability of Natural Gas-Air-Nitrogen Mixtures // US Bur. Mines Rept. Invest. 1949. № 4557. P. 16.
2. Vanderstraeten B., Tuerlinckx D., Berghmans J. et. al. Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures // J. of Hazardous materials, 1997. V. 56. No. 3. P. 237-246.
3. Van den Schoor F., Verplaetsen F. The Upper Flammability Limit of Methane / Hydrogen / Air Mixtures at Elevated Pressures and Temperatures // I.J. of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. No. 13. P. 2548–2552.
4. Bunev V. A. and Babkin V. S. Effect of Superadiabatic Temperatures in the Auto-

ignition of Dimethyl Ether Mixtures // Mendeleev Commun. 2009. Vol. 19. No 5. P. 290–291.

5. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980. 376 с.

6. Marinov N. M. A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation, // Int. J. Chem. Kinet. 1999. Vol. 31. P. 183–220.

7. Gulder O. L. Laminar Burning Velocities of Methanol, Ethanol and Isooctane-Air Mixtures // Proc. of the Combustion Institute. Pittsburgh, 1982. Vol. 19. P. 275–281.

8. Zabetakis M. G. Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors. Washington, Bulletin 627, U.S. Bureau of Mines, 1965. P. 113.

9. Lutz A. E., Kee R. J., Grear J. F. et al. OPPDIF: A Fortran Program for Combusting Opposed-Flow Diffusion Flames. Sandia National Laboratories, 1996.

10. Low C. R., Yu G. Propagation and Extinction of Stretched Premixed Flames // Proc. of the Combustion Institute. Pittsburgh, 1986. Vol. 21. P. 1419–1426.

11. Fendell F. E. Ignition and Extinction in Combustion of Initially Unmixed Reactants // Journal of Fluid Mechanics. 1965. Vol. 21. P. 281–303.

Материал поступил в редколлегию 10.06.2013

A. A. Khachikian, V. A. Bunev, T. A. Bolshova, V. S. Babkin

LAMINAR BURNING VELOCITIES OF METHANOL, ETHANOL AND NUMERICAL RESEARCH OF PROCESSES OF SPONTANEOUS IGNITION AND PROPAGATION OF THE LAMINAR FLAME IN RICH MIXES OF ETHANOL WITH AIR

Processes of spontaneous ignition and propagation of a flat laminar flame in ethanol mixes with air investigated by numerical methods. It is shown that in rich mixes in a flame and at spontaneous ignition superadiabatic temperatures develop. Faster process of formation of water appears also more productive in a thermal emission and temperature increase, than slower processes of formation of CO and CO₂. Presence of superadiabatic temperatures stabilizes burning of rich mixes of ethanol of subcritical composition.

Keywords: superadiabatic, auto-ignition, flame propagation, ethanol.