

УДК 536.46

О ПРЕДЕЛЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КАПЕЛЬ СМЕСЕВЫХ БИОТОПЛИВ
В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Д.С. Дараков, А.К. Копейка, А.Н. Золотко, П.О. Павлюк

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,

Украина, Одесса, 65023, ул. Пастера, 42

Институт горения и передовых технологий,

Украина, Одесса, 65082, ул. Дворянская, 2

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментальных исследований критических условий воспламенения одиночных капель рапс-метилового эфира (РМЭ), дизельного топлива (ДТ) и их смесей, содержащих 10, 30 и 50% по объему добавки РМЭ к ДТ, в нагретой окислительной среде (в воздухе). Получены оценки эффективной энергии активации химического реагирования для исследуемых топлив в диапазоне температур 900–970К. Значение эффективной энергии активации для РМЭ составило $(30,7 \pm 0,5)$ ккал/моль, а для ДТ – $(49,9 \pm 0,5)$ ккал/моль. Показано, что добавки РМЭ к ДТ уменьшают величину эффективной энергии активации, и для смесевых топлив эти значения подчиняются закону, близкому к аддитивному.

Ключевые слова: воспламенение, горение, топливо, рапс, метил, смеси

Введение

Рапс-метилловый эфир считается наиболее перспективным горючим в аспекте использования его в силовых агрегатах, работающих на минеральном дизельном топливе. Однако, из-за проблем эксплуатационного характера, обусловленных различием физико-химических свойств РМЭ и ДТ, применение рапс-метилового эфира в качестве однокомпонентного топлива является нецелесообразным [1-3]. С другой стороны, практика использования смесевых биотоплив (до 5-10% по объему добавок РМЭ к ДТ) является повседневной в странах ЕС [4-6]. В связи с этим, учитывая нетривиальность механизма процессов испарения, смесеобразования, воспламенения и горения жидких топлив, исследования влияния добавок биотоплив на эти процессы являются актуальными.

Явления, протекающие на пределе высокотемпературного режима воспламенения одиночных капель жидких топлив, представляют научный интерес, поскольку их исследование дает возможность определить эффективные константы химического реагирования без учета детализированного механизма этого процесса. Знание этих параметров является одним из необходимых условий для моделирования процессов воспламенения аэрозольных

горючего, происходящих в камере двигателя внутреннего сгорания во время его работы.

Для определения величины эффективной энергии активации E традиционно используются два подхода, основанные на анализе различных закономерностей воспламенения одиночных капель углеводородных топлив. В первом подходе рассматривается зависимость температуры среды на пределе воспламенения $T_{0кр}$ от начального диаметра капли d_0 , во втором – зависимости индукционного периода воспламенения капли τ_{ind} от температуры среды T_0 . В обоих методах, из-за экспоненциального характера зависимости скорости реакции от температуры, значение эффективной энергии активации можно найти по углу наклона линейных зависимостей $\ln(\tau_{ind}^2)$ от $1/T_{0кр}$ [7,8] или $\ln(\tau_{ind})$ от $1/T_0$ [9,10], соответственно. В данной работе авторы обратились к первому методу, поскольку во втором методе сложно экспериментально выделить из измеряемого времени задержки воспламенения непосредственно время химической индукции, которое и включает в себя величину эффективной энергии активации.

Экспериментальная установка и результаты исследований

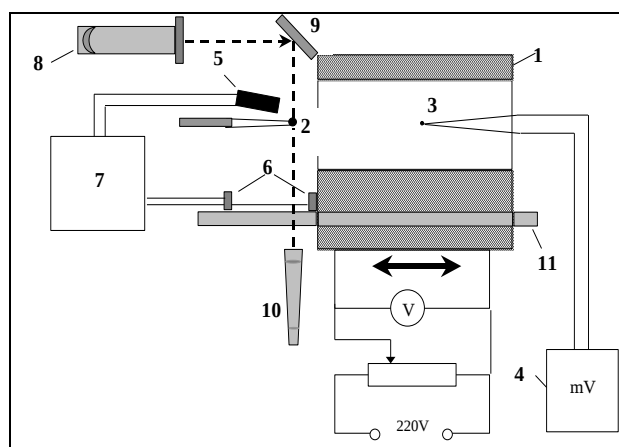
Исследование критических условий воспламенения капли углеводородного топлива проводилось на установке, состоящей из подвижной, горизонтально расположенной и закрытой с одного торца цилиндрической

печи с нагревательным элементом из нихрома (диаметр печи $7 \cdot 10^{-2}$ м, длина $12 \cdot 10^{-2}$ м). Схема установки приведена на рис. 1. При помощи дозирующего устройства капля исследуемого топлива помещалась на фиксированный подвес. Начальный диаметр капли измерялся с помощью зрительной трубы в отраженном свете.

Интервал времени для ввода капли в объем печи не превышал 0,2 с. Температура воспламенения капли исследуемого топлива определялась с помощью термопары, жестко закрепленной с закрытого торца печи, и регистрировавшей температуру среды в момент воспламенения капли. Момент воспламенения капли регистрировался при помощи фотоелемента, расположенного на одной оптической

оси с подвесом. Установка позволяла также измерять величину времени задержки воспламенения $\tau_{зв}$ и времени горения капли τ_{burn} . Соответствующие данные приведены в работе [11].

Вблизи предела воспламенения имеет место максимальный период индукции воспламенения и наибольшее изменение размера капли за индукционный период [7], т.е. капля практически полностью испаряется и воспламеняется, по сути, облако паров топлива. В эксперименте считалось, что воспламенение происходит вблизи критических условий, если факт воспламенения реализовывался с вероятностью 50%.



1 – подвижная печь, 2 – подвес для капли,
3 – датчик измерения температуры среды (термопара ХА),
4 – потенциометр, 5 – фотозащитный элемент, 6 – синхронизирующие контакты,
7 – таймер, 8 – источник света, 9 – отражающий экран,
10 – зрительная труба, 11 – направляющие для перемещения печи

Рис. 1 – Схема установки

Результаты экспериментальных исследований критических условий воспламенения одиночных капель РМЭ, ДТ и их смесей представлены на рис. 2.

Как видно из анализа этих данных, величина критической температуры для всех исследуемых топлив, как и следовало ожидать, уменьшается с ростом начального диаметра капель, и для РМЭ, а также его смесей с ДТ оказалась ниже на 35 – 45 градусов, чем для капли минерального дизельного топлива того же начального диаметра.

Определение величины эффективной энергии активации

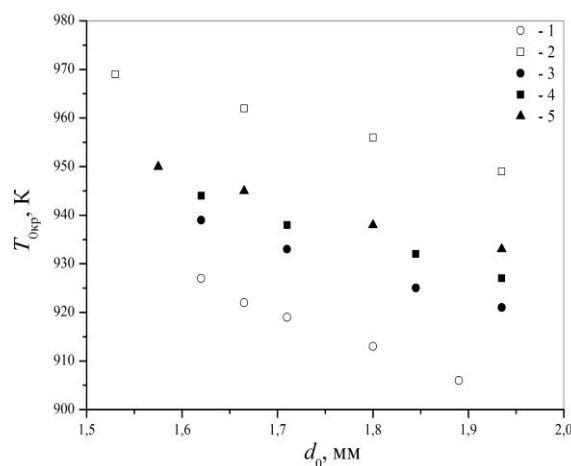
Как было сказано выше, величина эффективной энергии активации реакции окисления паров топлив в воздухе находилась по углу наклона линейных зависимостей $\ln \left(\frac{d_0^2}{\tau_{зв}} \right)$ от $1/T_{0кр}$. Критические условия воспламенения капли топлива определяются величиной безразмерного параметра Франк-Каменецкого [12]:

$$\delta_{кр} = C_{O_2}^n \frac{Qk_0}{\lambda} \frac{E}{RT_{0кр}^2} \frac{P\mu d_0^2}{4RT_{0кр}} \exp \left(-\frac{E}{RT_{0кр}} \right). \quad (1)$$

Если предположить, что критический параметр воспламенения $\delta_{кр}$ в интервале исследуемых температур практически не меняется, как это принималось для случая воспламенения каплей *n*-гептана в воздухе [7], то после логарифмирования (1) можно получить зависимость комплекса $\ln\left(C_{O_2}^n \frac{d_0^2}{4T_{0кр}^3}\right)$ от обратной

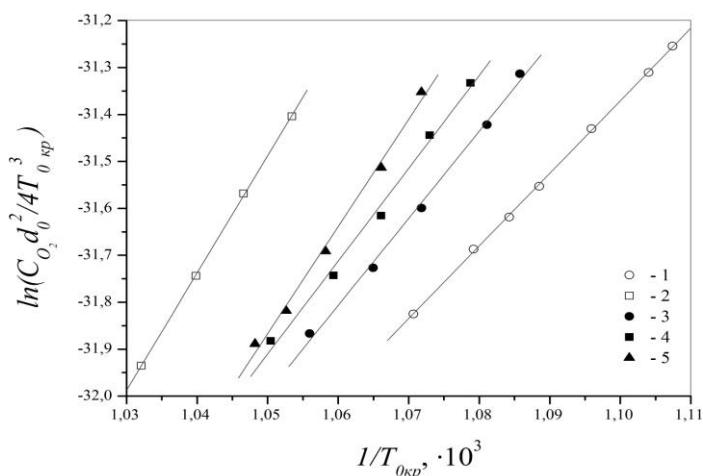
критической температуры $1/T_{0кр}$, откуда не трудно найти энергию активации:

$$\ln\left(C_{O_2}^n \frac{d_0^2}{4T_{0кр}^3}\right) = const + \frac{E}{R} \frac{1}{T_{0кр}}. \quad (2)$$



(1) – РМЭ; (2) – ДТ; (3) – 50%ДТ+50%РМЭ; (4) – 70%ДТ+30%РМЭ; (5) – 90%ДТ+10%РМЭ

Рис. 2 – Зависимость величины температуры среды $T_{0кр}$ от начального диаметра капли топлива d_0 на пределе воспламенения



(1) – РМЭ; (2) – ДТ; (3) – 50%ДТ+50%РМЭ; (4) – 70%ДТ+30%РМЭ; (5) – 90%ДТ+10%РМЭ

Рис. 3 – Зависимость $\ln\left(C_{O_2}^n \frac{d_0^2}{4T_{0кр}^3}\right)$ от $1/T_{0кр}$ для РМЭ, ДТ и их смесей

Результаты расчетов величины $\ln\left(C_{O_2}^n \frac{d_0^2}{4T_{0кр}^3}\right)$ от обратной критической темпе-

ратуры для воспламенения одиночных капель исследуемых топлив представлены на рис. 3 и в таблице 1. В расчетах принималось, что *n* – порядок реакции по окислителю, равен 1.

Таблица 1. Энергии активации смесевых топлив

Смесевое топливо	$E_{add.}$ ккал/моль	$E_{экс.}$ ккал/моль
100%РМЭ	-	30,1
100%ДТ	-	49,9
50%ДТ+50%РМЭ	40,0	39,4
70%ДТ+30%РМЭ	43,9	42,3
90%ДТ+10%РМЭ	47,9	47,0

Заключение

Введение добавок РМЭ к ДТ привело, как и ожидалось, к понижению величин предельной температуры воспламенения и энергии активации реакции паров смеси топлив с кислородом воздуха. Из сравнительного анализа данных, приведенных в таблице 1, можно констатировать, что величины энергии активации смесевых топлив достаточно точно подчиняются аддитивному закону $E_{mix} = \nu_1 E_1 + \nu_2 E_2$, где ν_1, ν_2 - объемные доли ДТ и РМЭ в смеси, соответственно. Этот результат позволяет предположить, что введение добавок РМЭ к ДТ не сопровождается образованием каких-либо новых соединений, агломератов молекул.

Также следует отметить, что введение небольших добавок рапс-метилового эфира (до 10%) к дизельному топливу незначительно уменьшают величину эффективной энергии активации. Этот факт говорит в пользу применения смесевых биотоплив в существующих двигателях внутреннего сгорания, спроектированных для работы на минеральном дизельном топливе.

Литература

1. L.Raslaivičius, Ž.Bazaras The possibility of increasing the quantity of oxygenates in fuel blends with no diesel engine modifications // J. Transport. – 2010. – V.25, №1. – P. 81–88.
2. С.Н.Девянин, В.А.Марков, В.Г.Семенов Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. - Х.: Новое слово, 2007.
3. S.K. Hoekman et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. V.16. – P. 143–169.
4. Марков В.А, Девянин С.Н., Семенов В.Г. и др. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях. - М.:ООО НИЦ «Инженер», «Онико - М», 2011.
5. The European Biodiesel Board: What is biodiesel? Why use biodiesel? // www.ebb-eu.org/biodiesel.php
6. B.R. Moser, A.Williams, M.J. Haas, R.L.McCormick Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel //J. Fuel Processing Technology. – 2009. – V.90. – P. 1122–1128.
7. Григорьев Ю.М. Испарение и воспламенение *n*-гептана в окислительной среде // Горение дисперсных систем: Труды 3-го Все-союзного Симпозиума по горению и взрыву. М.:Наука, 1972. С. 221.
8. Григорьев Ю.М., Гонтковская Ю.Т., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. К теории испарения и воспламенения капли взрывчатого вещества // Физика горения и взрыва. 1968. №4. С. 526-539.
9. Wolfer H.H. Ignition lag in Diesel engines // Translation Royal Aircraft Establishment, 1950, №358.
10. Wood B.I., Rosser W.A. An Experimental Study of Fuel Droplet Ignition // American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal, 1969, vol.7, №12.
11. Копейка А.К., Головки В.В., Золотко А.Н., Дараков Д.С., Любарский В.М., Раславичус Л. Воспламенение и горение мультикомпонентных биотоплив // Тепломассообмен в химически реагирующих системах: VI Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск 2008, Т.2. С.338-339.
12. Франк-Камеицкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. // Наука. М.:1987. 494.С.

ABOUT THE FLAMMABLE LIMIT OF BIOFUEL BLENDS IN OXIDIZING ATMOSPHERE**D.S. Darakov, A.K. Kopeika, A.N. Zolotko, P.O. Pavluk**

Odessa I.I.Mechnikov national university, faculty of physics, chair of general and chemical physics

42, Pastera str., Odessa 65023, Ukraine

Institute of combustion and advanced technologies, 2, Dvoryanskaya str., Odessa 65082, Ukraine

Abstract

The paper presents the experimental study results of rapeseed methyl esters (RME), mineral diesel fuel (MD) and their blends, containing 10, 30 and 50% volume RME to MD additives droplet ignition under critical conditions in heated oxidizing atmosphere (in air). The efficient activation energy values are calculated for studied fuels in 900-970K temperature interval. Efficient activation energy values were $(30,7 \pm 0,5)$ kcal/mole in 905-927K temperature interval and $(49,9 \pm 0,5)$ kcal/mole in 949-969K temperature interval for RME and MD respectively. It was shown, that the efficient activation energy value decreases while adding RME to MD, and that the additive law can be submitted in efficient activation energy value calculations for blended fuels.

ТУРАЛЫ ЖАНҒЫШ ШЕГІ АРАЛАС БИООТЫН ТОТЫҒУ ОРТАДА**Д.С. Дараков, А.К. Копейка, А.Н. Золотко, П.О. Павлюк**

Мечников Одесса ұлттық университеті.

Украина, Одесса, 65023 қ. Пастер, 42

Жану және озық технологиялар институты, Украина, Одесса

Аннотация

От бірыңғай тамшылардың сын жағдайында эксперименттік зерттеулер нәтижелері (ауада) ыстық тотығу атмосферада қоспалардың көлемі бойынша 10, 30 және 50% бар, оның метил эфир, дизель отынын және қоспалары зорламақ. Температура диапазонында 900-970К тест отындарға арналған химиялық реакция тиімді энергия қосу бағалау. $(49,9 \pm 0,5)$ ккал / моль - тиімді энергия қосу рапс метил $(30,7 \pm 0,5)$ ккал / моль, және дизель болды. Бұл құндылықтар қоспалар жақын заң жатады, қоспалар тиімді белсендіру энергиясының мәні, және аралас отын төмендейді деп көрсетілген.