

Folyékony és elpárolgatott vizes etanol elegyek tüzelésének spektrofotometriai vizsgálata

Spectroscopic analysis of the combustion of liquid and evaporated water-ethanol solutions

Spektroskopische Analyse der Verbrennung von flüssigen und verdampften Wasser-Ethanol-Lösungen

Hidegh Gyöngyvér

energetikai mérnök

gyongyver.hidegh@gmail.com

Józsa Viktor

okl. gépészmérnök

jozsa@energia.bme.hu

BME Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszék

Absztrakt: A megújuló üzemanyagok egyre nagyobb figyelemre tesznek szert, így célunk, hogy a jelenlegi tüzelőberendezések könnyen átállíthatóak legyenek megújuló forrásból származó tüzelőanyagra. A folyamatosan szigorodó előírások miatt üzem közben fontos, hogy a kritikus paraméterek valós időben követhetőek legyenek, melyre egy lehetőség a spektrofotométeres mérés alkalmazása. Jelen kutatás célja bemutatni különböző folyékony és elgőzöltetett alkoholok, illetve konvencionális tüzelőanyagok lángjának spektruma közti eltéréseket és hasonlóságokat, egy előkeveréses, perdítőelemes, előpárolgatott rendszerű égővel zárt tüztérben való üzemelés során.

Abstract: Renewable fuels are gaining increasing attention, therefore, our goal is to facilitate the easy changeover of current combustion chambers to renewable-originated fuels. The continuously stringent decrees require the on-line monitoring of the critical operating parameters to which spectroscopic measurement is an appropriate solution. This paper aims to show the differences and similarities of the spectrum of the flames of various liquid and prevaporized alcohols and conventional fuels operating in a closed flame tube by using a lean, premixing, preswirling and prevaporizing burner.

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az energia-függetlenségre való törekvések, a konvencionális tüzelőanyag-források kimerülésének vizionálása, a helyi bányászat- és földművelés alapú gazdaságok megerősítésének szüksége és a klímaváltozás miatt egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik az alternatív energiaforrások felé. Ezen belül a kőolaj készletek végeessége, a kitermelés egyre növekvő költségei és a károsanyag kibocsátásra vonatkozó egyre szigorúbb határértékek nagymértékben ösztönzik a kutatásokat az alternatív folyékony tüzelőanyagok előállításának irányába [1]. A közlekedésben és az energiatermelésben is alternatívaként merült fel a bioetanol alkalmazása. Az előállítási folyamat jól definiálhatósága miatt előtérbe került, mint referencia tüzelőanyag a megújuló energiatechnológiák értékeléséhez [2].

A glükóztartalmú növényekből előállított, desztillációval a legnagyobb tisztaságú, 96 V/V%-os etanol-víz elegy alkalmazása már elterjedt a járműiparban [3]. Azonban a vizes etanol alkalmazása gazdaságosabb megoldás lehet, míg felhasználása a tüzelési teljesítményt sem befolyásolja jelentősen [4].

Az maximális energiahatékonyság érdekében célszerű az etanol koncentrációjának minimalizálása a tüzelőanyagban, azonban az elegynek éghetőnek kell lennie, ez a kritérium pedig maximalizálja a víztartalmat. Korábbi eredmények szerint elenyésző különbség van az 52 és a 92 V/V%-os etanol előállításának energiamérlege között [4], így az ideális koncentrációt az alkalmazás (logisztika és tüzelőberendezés) határozza meg az említett keretek között. Jelen cikkben a stacionárius tüzelést vizsgáljuk spektrofotométer segítségével.

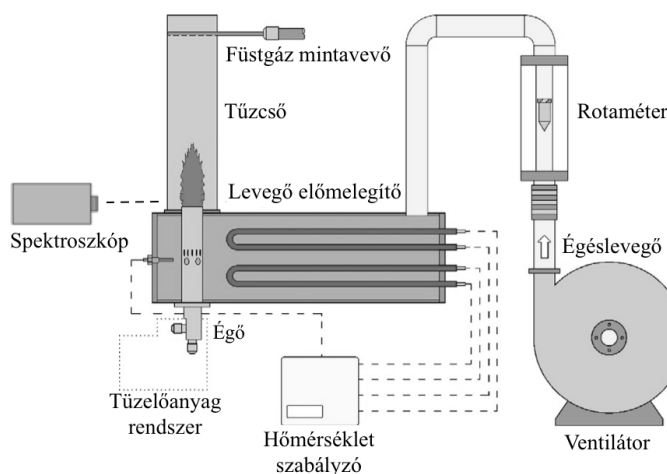
Az égés során gerjesztett részecskék, gyökök keletkeznek, melyek egy része az egyensúlyi állapotukba kerülésük során fotont bocsát ki, ez a kemilumineszcencia jelensége. A spektrofotométer segítségével mérhető a láng spektruma, azaz a kemilumineszcens emissziója a hullámhossz függvényében. A szénhidrogén lángok legjelentősebb emittáló gyökei az OH* 310 nm-en, a CH* 430 nm-en, valamint a C₂* 516 nm-en [5]. Bár egyéb hullámhosszon is találunk intenzitáscsúcsokat, illetve a fenti anyagok más hullámhosszokon is sugároznak, a maximális jel/zaj viszony elérése érdekében az említett hullámhosszokat emeljük ki a spektrumból. Spektrofotometria segítségével az OH*/CH* arányból lamináris, előkevert, légfelesleggel melletti földgáztüzelés mellett meghatározható a légfelesleg-tényező [6], ami kiváló lehetőség lángdiagnosztikai célokra [7]. A módszert sikerrel alkalmazták ipari méretű, turbulens földgázégőre is [8]. Azonban folyadéktüzelés esetén repceolajra és dízelolajra az irodalomban található gyökarány és légfelesleg-tényező közti lineáris kapcsolat inkább a CH*/C₂*-ra jellemző [9].

Jelen cikkünkben a spektrometria eszközével kinyerhető információt elemezzük gőz és folyékony halmazállapotú vizes etanol tüzelés esetén az említett hullámhosszokon. Az elemzés célja részben a tüzelőanyagok referenciákkal való összehasonlítása, melyek a földgáz és a dízelolaj voltak, részben pedig a H₂O tartalom hatásának értékelése a kemilumineszcens emisszióra.

2. A MÉRŐBERENDEZÉS BEMUTATÁSA

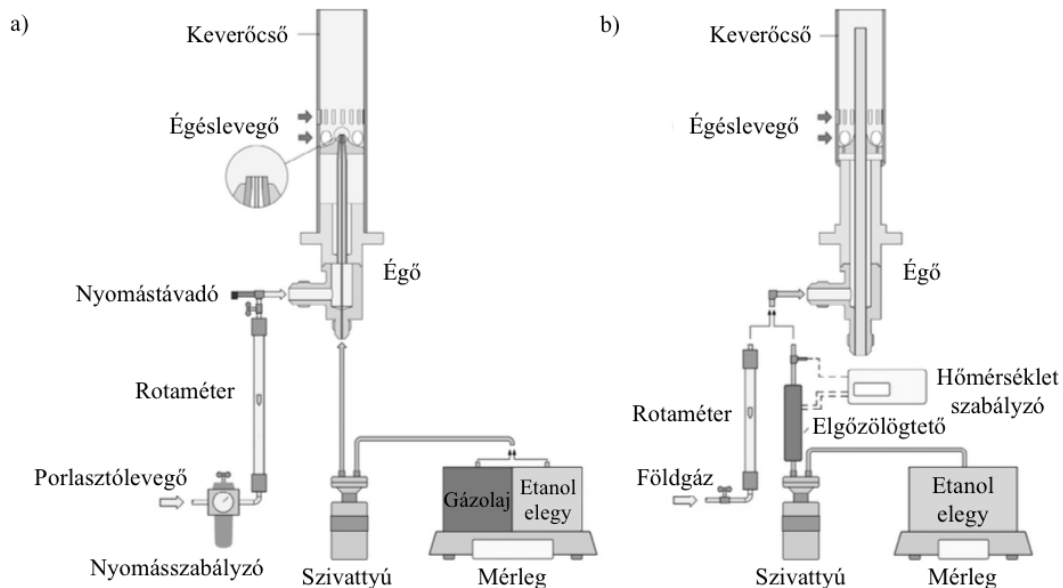
Az 1. ábrán látható az atmoszférikus égővizsgáló tesztberendezés. Az égéslevegő szállítására egy ventilátor szolgált. A különböző üzemállapotok beállítására egy fokozatmentes frekvenciaváltó szolgált. Az égéslevegő egy szabályozható előmelegítő segítségével érte el a 400 °C-ot, mielőtt belépett az égő keverőcsövébe. A szükséges égéslevegő mennyiség meghatározása füstgázelemzés segítségével történt. Az oxigénelemző mintavevője az égőszájra koncentrikusan helyezett lángcsőbe volt bevezetve. Az égéslevegő ágba szerelt rotaméter így az égéslevegő térfogatáramának ellenőrzésére szolgált.

A mérés során használt spektrométer kvarc objektívje 20 mm átmérőjű, fókusz távolsága 0,5 m, a kúp alakú mérőtér fogat átmérője ebben a távolságban 5 mm. A vizsgált lángtér fogat alsó határa 2 mm-re volt az égő szájától minden esetben. Az eszköz egy 1024 pixel felbontású n-csatornás fém-oxid félvezető fénydetektorral rendelkezik. A spektrométer integrálási ideje 300 ms volt. A mintavételezés ideje 6,4 s minden beállításnál.



1. ábra. Az égővizsgáló tesztberendezés.

A 2. ábrán láthatók tüzelőanyag-rendszerek, a) folyékony és b) gáz halmazállapotú tüzelőanyag esetén. A folyékony tüzelőanyagot egy digitális mérlegre helyezett edényből egy feszültségvezérelt lamellás szivattyú juttatta az égőbe. A tüzelőanyag-fogyasztás mérésére egy mérleget használtunk, a tömegcsökkenést 30 másodpercenként regisztrálva határoztuk meg a tömegáramot. Az etanolgőz előállításakor az elegy teljes elgőzöltetése után az előmelegítő 180 °C-ra növelve az elegy hőmérsékletét, túlhevítve azt.



2. ábra. Tüzelőanyag-rendszer a) folyékony és b) gáz halmazállapotú tüzelőanyagokra.

A porlasztólevegő és a földgázmennyiség térfogatáramát szintén egy rotaméter mérte, a kívánt porlasztónyomást folyadéktüzelés esetén pedig egy nyomáshatároló szelep biztosította és egy nyomástávadó mérte. A földgázfogyasztás elsődleges mérése a hitelesített gázóra segítségével történt.

Az alkalmazott előkeveréses, előpárolgató rendszerű perdületes égőben a porlasztást egy egyszerű sugaras levegő segédkezes porlasztó valósította meg, ahol a központi tüzelőanyag vezetékkel koncentrikusan, gyűrű keresztmetszetben lép ki a nagysebességű porlasztólevegő. A két közeg sebességkülönbsége vezet a folyékony sugar felbomlásához és a cseppek képződéséhez. Az égéslevegő négy tisztán radiális kör keresztmetszetű és tizenöt 45°-os téglalap keresztmetszetű nyíláson keresztül lép be a keveőcsőbe. Itt megtörténik a cseppek részleges elpárolgása, tehát már egy relatíve homogén tüzelőanyag-levegő keverék éri el a lángfrontot. Gáz halmazállapotú tüzelőanyag esetén a középső, pilot ágat lezártuk, a tüzelőanyag a fő ágon érkezett, mely a keveőcső alján 12 db 1,3 mm átmérőjű furaton keresztül jutott a keveőtérbe.

Mivel a víztartalom növelésével a láng egyre szűkebb üzemi tartományon marad stabil, egy 30°-os félkúpszögű, 16 mm alkotójú diffúzort illesztettünk az égők szájára [10], melyek belső átmérője 26,8 mm. A tüzelési teljesítmény minden esetben 15 kW volt. Az alacsony károsanyag kibocsátás érdekében a porlasztónyomás 0,75 bar volt [11], míg a füstgáz oxigéntartalma egységesen 3%-ra lett beállítva. A vizsgált referencia tüzelőanyagok földgáz és szabványos dízelolaj (EN 590:2014) voltak, míg az etanol-víz elegyek esetén 96, 90, 80, 70, 60 és 50 V/V%-os elegyeket vizsgáltunk folyadék és gőz halmazállapotokban bejuttatva. A megfelelő alkoholra a cikk további részében Et előtaggal hivatkozunk. A lángcsövet a gyűjtáshoz és a spektrofotométeres méréshez egyaránt a szükséges mértékben, néhány cm-re felemeltük. Mivel a zárt lángcső nagyban hozzájárult a lángok stabilizálásához, így a felsorolt etanol-víz elegyek közül nem mindre rendelkezünk spektrofotométeres eredménnyel, ezt később részletezzük. Az égő szájára fölötti

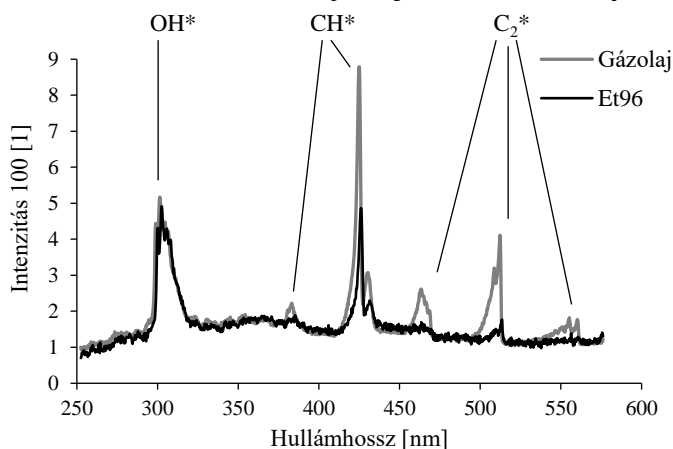
térrészt vizsgáltuk a spektrofotométerrel, ahová a környező levegő még nem tud bekeveredni, így a részletezett módon nyitott tüztér és a zárt tüztérben is ebben a pozícióban teljesen azonos kemilumineszcens emisszió várható.

3. EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A folyékony és gáz halmazállapotú, különböző koncentrációjú etanol-víz elegyek közül a folyékony Et96 és Et90 tüzelése még lángstabilizáló elem nélkül is megvalósítható volt, az Et50 esetében pedig csak zárt égőtér mellett lehetett tüzelni. A gáz halmazállapotú elegyek vizsgálatakor már a legmagasabb koncentráció is megkövetelte a diffúzoros elem használatát, illetve az Et90-nél kisebb koncentrációjú elegyek lángjának spektroszkópos mérésére már nem volt lehetőség, mivel a lángcső felemelésével azonnal kialudt.

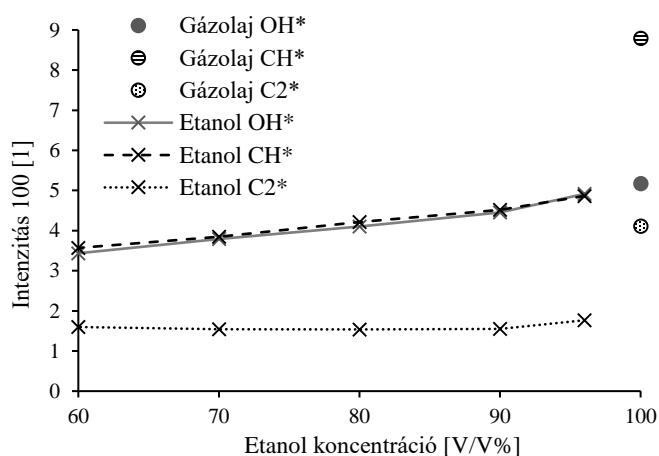
A 3. ábrán az Et96 és a gázolaj spektruma látható. Megfigyelhető, hogy az intenzitáscsúcsok az etanol esetében nagyobb hullámhosszok felé tolódnak el a gázolaj lángjában látható intenzitás csúcsokhoz képest, ami a rövid szénlánccal magyarázható. A két tüzelőanyag esetében az intenzitáscsúcsok lecsengései azonosak, az etanol esetében azonban a maximum értékek mintegy 1 nm-rel magasabb hullámhossz értékeknél láthatóak, mint a gázolaj láng intenzitás csúcsai. Mivel az alkalmazott spektroszkóp felbontása az alkalmazott rács mellett 0,3125 nm, az eltolódás nem feltétlen tudható be egy annyira jelentős fizikai hatásnak, ami 1 nm-t tolna a csúcsokon [12].

A jellemző csúcserőteket megfigyelve megállapítható, hogy a megfelelő gyököket tekintve a kemilumineszcens jelek regisztrálásával a két tüzelőanyag jól megkülönböztethető egymástól. Bár az OH* intenzitáscsúcsai hasonló értékeket vesznek föl a két tüzelőanyag esetében, a CH* és C₂*-höz tartozó intenzitásmaximumok számottevő különbséget mutatnak. Mivel a két tüzelőanyagot alkotó szénláncok felépítése és az ezekből eredő fizikai és kémiai tulajdonságok alapvetően eltérnek egymástól, reakciókinetikájuk is eltérő domináns utakat követ. A lángok spektruma alapján való megkülönböztethetőséghez arra van szükség, hogy legyen olyan karakterisztikus csúcs egy adott hullámhossz értéknél, ahol a különböző tüzelőanyagokhoz tartozó intenzitásértékek jól detektálhatóan eltérnek egymástól. Az 5. ábra eredményeit megfigyelve látható, hogy az etanol elegyhez tartozó CH* gyök intenzitása majdnem kétszerese a gázolajhoz tartozóéhoz képest. A C₂* esetében az etanolt tekintve a gázolajnál jellemző három különböző hullámhosszon található csúcs értékei közül csak az 513 nm-nél található csúcs azonosítható egyértelműen a spektrumban, értéke ennek több mint kétszerese a gázolaj spektrumában lévő azonos hullámhosszhoz tartozó csúcs értékének. Ez azzal magyarázható, hogy a kettőből az egyik szénatom egy oxigénatomhoz kötődik eleve, így a C₂* képződése visszaszorul. A hasonló OH* érték magyarázható a folyamatot a domináns reakcióval, mely OH*-öt termel: $\text{CH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{OH}^*$. Mivel a CH* fő forrása a $\text{C}_2\text{H} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{CH}^*$, így ismételen az egyik szénatomhoz kapcsolódó oxigén miatt a C₂H kevésbé valószínű előfordulása miatt kapunk jelentősen alacsonyabb CH* intenzitást [13].



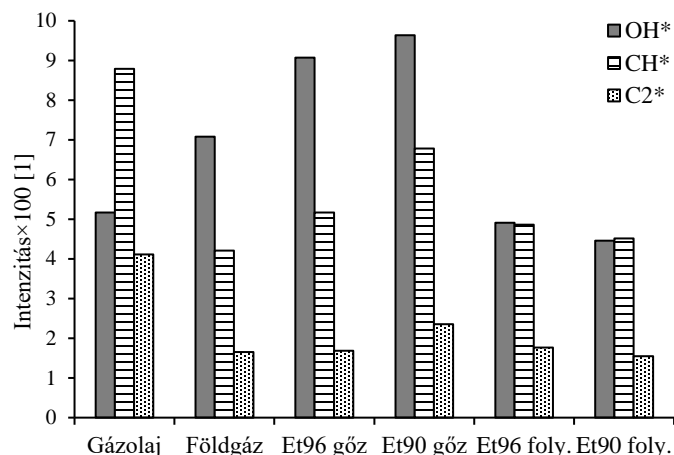
3. ábra. Gázolaj és folyékony Et96 spektruma.

A 4. ábrán a folyékony alkoholok és a gázolaj lángjának OH, CH és C₂ gyökeihez tartozó legmagasabb értékű intenzitáscsúcsok láthatók. Az alkoholok esetében az OH* és CH* intenzitáscsúcsok között csak minimális eltérés található. Az etanol koncentráció növelésével az intenzitáscsúcsok egyre magasabb értéket vesznek föl, ez a koncentráció növekedésének tudható be. Az elegyekhez tartozó intenzitásokkal szemben a gázolaj OH* és CH* intenzitásai jól láthatóan eltérő értékeket vesznek föl. Az etanol koncentráció csökkenésével egyre nagyobb eltérés látható az alkoholok, illetve a gázolaj OH* intenzitás csúcsai között. Azonban, ahogy az az 3. ábrán is látható volt, az Et96 OH* intenzitáscsúcsának értéke közel azonos a gázolajhoz tartozó értékkel. Az egyes alkoholokhoz tartozó C₂* gyökök intenzitás csúcsait megfigyelve a 6. ábrán nem látható a másik két gyöknél tapasztalt erősödő intenzitás a koncentráció növelésével. Et60–90-ig a csúcsértékek gyakorlatilag azonosak, míg Et96 esetén 15-20 egységgel meghaladja a csúcsérték a kevésbé dús elegyeknél tapasztalt maximumokat. A 3. ábrán látottakhoz hasonlóan a 4. ábra szerint az alacsonyabb koncentrációjú elegyek spektrumában található OH* gyökök által eredményezett intenzitás csúcsok is jól elkülöníthetők a gázolaj spektrumában lévő intenzitás maximumtól.



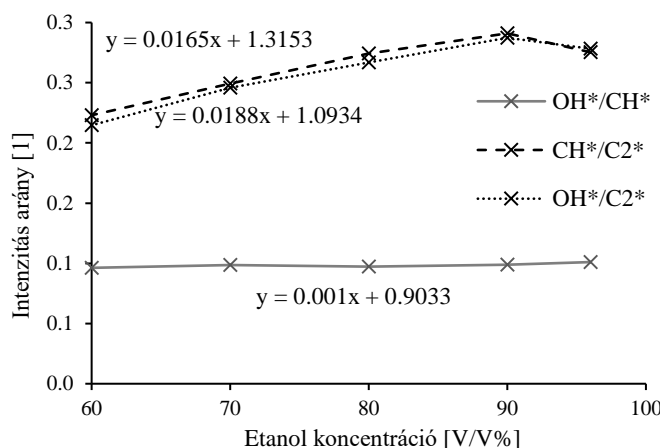
4. ábra. Folyékony etanol elegyek és a gázolaj OH*, CH* és C₂* intenzitáscsúcsai.

Az 5. ábrán a gázolaj, földgáz és az Et90 és Et96 folyékony és gáz halmazállapotú alkoholok OH*, CH* és C₂* intenzitáscsúcsai láthatók. A vizsgált fosszilis tüzelőanyagok spektruma jól megkülönböztethető egymástól: a tüzelés során a gázolaj spektrumában a CH* dominál, a földgáz spektrumában az OH*-höz köthető intenzitáscsúcs a legmagasabb számértékű, ami magyarázható a molekula egyetlen szénatomjával. A folyékony tüzelőanyagokkal szemben a gáz halmazállapotú alkoholok lángjának spektruma hasonló tendenciát mutat a földgázéval. Az etanol elegyek esetében azonban mindhárom gyökhöz tartozó intenzitás maximumértéke magasabb a földgáz tüzelése során mértéknél. A folyékony elegyeknél tapasztalt koncentrációcsökkenéssel járó intenzitáscsökkenés a gáz halmazállapotú elegyek esetén fordított trendet mutat: Et90 OH*, CH* és C₂* gyökökhöz tartozó intenzitáscsúcsok magasabb értékeket vesznek föl, mint az Et96 megfelelő intenzitásmaximumai. A jelenségre magyarázatot adhat a nagyobb koncentrációjú H₂O, ami kiváló ütközőmolekula, tehát gyorsítja a reakciókat. A folyékony és gáz halmazállapotú alkoholok spektruma közti különbség a tüzelőanyag szabályozott elgőzölgtetésének és túlhevítésének, a szénláncok fokozott aprózódásának és ezáltal a fizikai, kémiai tulajdonságok megváltozásával magyarázható. Az OH*-höz tartozó intenzitáscsúcsokat figyelve jól megkülönböztethető egymástól a folyadék és gőz elegyek spektruma. A CH*-höz tartozó csúcsok között már kisebb eltérés látható, a C₂*-nek köszönhető intenzitásmaximumok közötti eltérés pedig még kevésbé számottevő.



5. ábra. Gázolaj, földgáz és a 90 és 96 V/V%-os folyékony és gáz halmazállapotú alkoholok OH*, CH* és C₂* intenzitáscsúcsai.

Az intenzitásarányok lángdiagnosztikai célra történő alkalmazása megvalósulhat a tüzelőanyag koncentráció figyelembevételével is. A 6. ábrán az egyes gyökök intenzitásarányainak változása látható az etanolkoncentráció függvényében folyékony alkoholtüzelés esetén. Az OH*/CH* intenzitás arány a koncentráció függvényében nem változik. Mivel a légefelesleg végig azonos volt, ezért elképzelhető, hogy etanoltüzelés esetén az említett arány korrelál a légefelesleggel a víztartalomtól függetlenül. A CH*/C₂* és OH*/C₂* intenzitás arányok változása hasonló módon történik, az Et60-90-es koncentrációváltozás között az intenzitás arányok értéke monoton növekszik, ebből adódóan ebben a tartományban a spektrum regisztrálásával és az intenzitás arányok megállapításával következtethetünk a tüzelőanyag etanoltartalmára.



6. ábra. Folyékony halmazállapotú alkoholok OH*/CH*, CH*/C₂* és OH*/C₂* intenzitásarányainak változása a koncentráció függvényében.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A cikkben a 90 és 96 V/V%-os elgőzöltetett és 60-96 V/V%-os folyékony etanol kemilumineszcens spektrumát vizsgáltuk és hasonlítottuk össze két referencia tüzelőanyaggal: földgázzal és dízelolajjal. A gázolaj és a 96 V/V%-os folyékony etanol lángjának spektrumában található OH gyökhöz tartozó intenzitás csúcsok értéke közel azonos, a koncentráció csökkenésével pedig értékük közel lineárisan csökken. A folyékony alkoholok OH és CH gyökeihez tartozó intenzitásmaximumok közel azonos értékűek

voltak az egyes vizsgált koncentrációk esetén, a C_2^* -nek köszönhető intenzitáscsúcsok értéke azonban a koncentráció változásával állandónak mondható. A gáz halmazállapotú etanol elegyek lángjának spektrumában a C_2^* intenzitás értékei hasonlóak, mint a folyékony elegyeknél tapasztaltak. A gáz halmazállapotú alkoholok lángjának spektrumát a földgáz lángjával összevetve megállapítható, hogy a spektrumok lefutása hasonló, azonban az etanol elegyek esetében az intenzitás csúcsok értéke magasabb.

Az egyes gyökök intenzitásarányának lángdiagnosztikai alkalmazása tapasztalataink szerint nem csak a légfelesleg-tényező megállapítására szolgálhat, hanem különböző koncentrációjú folyékony etanol elegyek tüzelésekor segítségével meghatározható lehet a tüzelőanyag minősége is. A 60-90 V/V%-os elegyek esetében a CH^*/C_2^* és OH^*/C_2^* intenzitásarányok értékéből egyértelműen következtethetünk a tüzelőanyag etanoltartalmára.

Napjaink erőművi gázturbinái többféle üzemanyaggal, illetve azok keverékével is képesek üzemelni. Az üzemanyagváltásból eredő tranziensek azonban megkövetelik a gyors és valós idejű diagnosztizálás és szabályzás alkalmazását. A fenti elemzés megmutatta, hogy erre egy jó megoldás lehet a spektroszkópia alkalmazása, mivel segítségével a vizsgált tüzelőanyagok fajtája egyértelműen megállapítható. Következő lépésben érdemes lehet az egyes tüzelőanyagok keverékének spektroszkópos vizsgálata a keverék minőség, azaz az összetétel megállapítására.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás az Emberi Erőforrások Minisztériumának, hogy az ÚNKP-17-2-I. kódszámú, Új Nemzeti Kiválóság Program és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatásával, az NKFI Alapból az OTKA-FK 124704 projekten keresztül valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] A. H. Lefebvre and D. R. Ballal, *Gas turbine combustion*, Third. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [2] E. Cséfalvay, G. R. Akien, L. Qi, and I. T. Horváth, "Definition and application of ethanol equivalent: Sustainability performance metrics for biomass conversion to carbon-based fuels and chemicals," *Catal. Today*, vol. 239, pp. 50–55, 2015.
- [3] R. C. Costa and J. R. Sodré, "Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions," *Fuel*, vol. 89, no. 2, pp. 287–293, 2010.
- [4] A. Kun-Balog, K. Sztankó, and V. Józsa, "Pollutant emission of gaseous and liquid aqueous bioethanol combustion in swirl burners," *Energy Convers. Manag.*, 2017.
- [5] A. G. Gaydon, *The spectroscopy of flames*, 2nd ed. Chapman and Hall Ltd., London, 1974.
- [6] J. Kojima, Y. Ikeda, and T. Nakajima, "Basic aspects of OH(A), CH(A), and C2(d) chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane-air premixed flames," *Combust. Flame*, vol. 140, pp. 34–45, 2005.
- [7] J. Ballester and T. García-Armingol, "Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 375–411, Aug. 2010.
- [8] D. Guyot, F. Guethe, B. Schuermans, A. Lacarelle, and C. O. Paschereit, "CH*/OH* Chemiluminescence response of an atmospheric premixed flame under varying operating conditions," *Proceedings ASME Turbo EXPO*, pp. 1–12, 2010.
- [9] V. Józsa and A. Kun-balog, "Spectroscopic analysis of crude rapeseed oil flame," *Fuel Process. Technol.*, vol. 139, pp. 6–11, 2015.
- [10] V. Józsa and A. Kun-Balog, "Effect of diffusers on pollutant emissions in a diesel oil fueled swirl burner," in *Proceedings of the 8th European Combustion Meeting*, 2017, pp. 666–670.
- [11] A. Kun-Balog and K. Sztankó, "Reduction of pollutant emissions from a rapeseed oil fired micro gas turbine burner," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, no. x, pp. 352–359, 2015.
- [12] "NMOS linear image sensor S3901/S3904 series," *HAMAMATSU PHOTONICS K.K.*, 2014. .
- [13] C. S. Panoutsos, Y. Hardalupas, and A. M. K. P. M. K. P. Taylor, "Numerical evaluation of equivalence ratio measurement using OH* and CH* chemiluminescence in premixed and non-premixed methane-air flames," *Combust. Flame*, vol. 156, no. 2, pp. 273–291, 2009.