

УДК 536.46

## СКОРОСТЬ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В СМЕСИ ДИМЕТИЛКАРБОНАТА С ВОЗДУХОМ, СОЗДАВАЕМОЙ РАСТВОРИТЕЛЕМ ЛИТИЙ-ИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

M. Henriksen<sup>1</sup>, K. Vaagseather<sup>1</sup>, A. V. Gaathaug<sup>1</sup>, J. Lundberg<sup>1</sup>, S. Forseth<sup>2</sup>,  
D. Bjerketvedt<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет Юго-Восточной Норвегии, Порсгрунн, Телемарк, Норвегия, mathias.henriksen@usn.no

<sup>2</sup>Норвежский центр оборонных исследований, Осло, Норвегия

В случае разрушения литий-ионной ячейки и истечения электролита в атмосферу формируется облако горючей смеси газа с воздухом. При сгорании электролита выделяется  $65 \div 70$  % энергии, содержащейся в ячейке. Определены скорость ламинарного пламени и длина Маркштейна для диметилкарбоната и пропана в 20-литровой сферической бомбе при начальном давлении 100 кПа и температуре 300 К. Пять разных моделей, учитывающих влияние растяжения ламинарного пламени на скорость его распространения, дали практически идентичный результат. Экспериментальные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами и лежат несколько ниже результатов теоретических расчетов. В отличие от опубликованных данных, скорость ламинарного пламени для диметилкарбоната измерена в смеси, близкой к состоянию насыщения при начальных условиях.

Ключевые слова: скорость ламинарного пламени, диметилкарбонат, литий-ионный электролит, газовый взрыв.

DOI 10.15372/FGV20200402

### ВВЕДЕНИЕ

В условиях возрастающей потребности в экологически чистой энергетике литий-ионные батареи стали популярным выбором для хранения энергии. Они характеризуются более высокой плотностью энергии и мощностью по сравнению с другими видами аккумуляторных батарей. Проблема литий-ионной технологии заключается в необходимости страховочной цепи для обеспечения безопасности [1–3]. Наличие в батареях горючего органического электролита одновременно с высокоэнергетическими материалами создает возможность для аварии [4]. В течение двух последних десятилетий сообщалось о нескольких случаях пожаров и взрывов, вызванных работой литий-ионных батарей [3–6].

Электролит состоит из смеси одного или нескольких органических карбонатов (например, диметилкарбоната) и соли лития. Типич-

ные электролиты являются горючими. Выполненная в [7] оценка показала, что в зависимости от полноты заряда доля энергии, выделяющейся при горении органических карбонатов, составляет  $65 \div 70$  % полной энергии, содержащейся в литий-ионной ячейке 18650.

Нарушение теплового режима литий-ионной ячейки (батареи), вызванное внутренним или внешним коротким замыканием, внешним нагревом, перегрузкой, избыточным зарядом или разрядом, механическим ударом [7], может привести к истечению электролита, водорода, монооксида углерода, метана и других горючих компонентов [6–12]. При смешении этих компонентов с воздухом возможны формирование облака горючей смеси и его взрыв.

В [13] экспериментально изучались газовые взрывы в облаке электролита, истекающего из литий-ионной ячейки 18650, подвергнутой внешнему нагреву до 425 К. Скорость распространения пламени, определенная с помощью высокоскоростной видеосъемки, достигала 10 м/с. Два мгновенных изображения, полученных в экспериментах, показаны на рис. 1. Потеря массы ячейки составила около 2 г, в основном за счет массы электролита. При темпе-

© Henriksen M.<sup>1</sup>, Vaagseather K.<sup>1</sup>, Gaathaug A. V.<sup>1</sup>, Lundberg J.<sup>1</sup>, Forseth S.<sup>2</sup>, Bjerketvedt D.<sup>1</sup>, 2020.

<sup>1</sup>University of South-Eastern Norway, Faculty of Technology, Natural Sciences and Maritime Sciences, Porsgrunn, Telemark, Norway. <sup>2</sup>Norwegian Defence Research Establishment (FFI), Oslo, Norway.

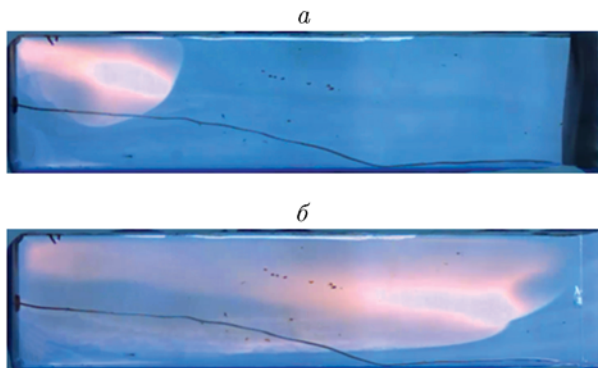


Рис. 1. Мгновенные изображения пламени, распространяющегося в канале размеров  $0.45 \times 0.10 \times 0.10$  м:

литий-ионная ячейка нагревалась снаружи до начала истечения горючей газок капельной смеси; *а* — пламя вскоре после воспламенения, *б* — пламя, достигшее торца канала

ратуре 300 К гомогенное смешение компонентов в канале привело к образованию смеси, в которой концентрация паров диметилкарбоната равнялась примерно 8 %. Расчет характеристик горения такой смеси в замкнутом объеме показал, что давление взрыва может составлять почти 1 МПа [14].

Основной характеристикой распространения пламени является нормальная скорость ламинарного пламени. Как правило, горение начинается с формирования медленного ламинарного пламени, распространяющегося со скоростью  $3 \div 4$  м/с. Однако пламя ускоряется по мере воздействия на него турбулентности, вызванной градиентом концентрации, наличием препятствий, самоиндуцированной турбулентности и других причин [15]. Скорость ламинарного пламени используется при моделировании турбулентного пламени, а также при валидации моделей химической кинетики [16–18]. К настоящему времени опубликованы два исследования скорости ламинарного пламени диметилкарбоната: в [19] использовалась горелка и скорость ламинарного пламени определялась в разных условиях одновременно с измерением теплового потока; в [20] измерения скорости проводились в сферической бомбе при начальной температуре 318 К и давлении 1 атм.

В данной работе скорость ламинарного пламени и длина Маркштейна определялись для диметилкарбоната и пропана в типовой 20-литровой сферической бомбе и сравнивались с результатами предыдущих исследова-

ний и теоретических расчетов. Описание экспериментальной методики приведено в работах [21–26]. Начальное состояние смеси во всех экспериментах соответствует абсолютному давлению 100 кПа и температуре 300 К. Данная статья представляет собой расширенную версию доклада на 9-м Международном семинаре по опасностям пожаров и взрывов (Санкт-Петербург, апрель 2019 г.) [27].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Схема экспериментальной установки — 20-литровой сферической бомбы — показана на рис. 2. Подробное описание установки и методики измерений приведены в работе [27]. Температура газа в бомбе изменялась с помощью нагревательного кожуха. В нижней части сферы располагалась подогреваемая пластина для испарения жидкости. Давление взрыва измерялось с помощью двух одинаковых датчиков, еще один применялся для записи давления среды во время заполнения и продувки. Для окислителя, жидкого и газообразного горючего предусмотрены специальные входы с целью минимизировать неопределенность в концентрации смеси горючих компонентов с воздухом. Использовался диметилкарбонат с чистотой выше 99 % и пропан с чистотой выше 99.95 %. Искру между двумя металлическими

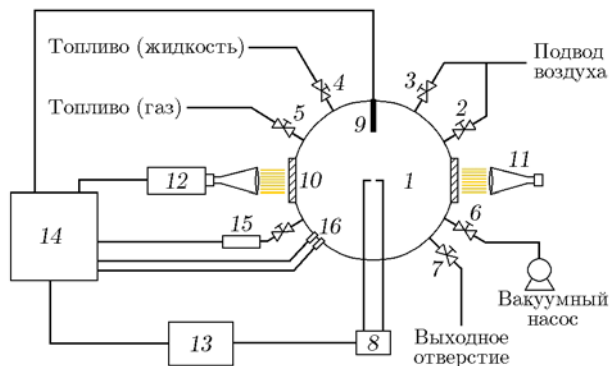


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 — сферическая бомба, 2 — подача окислителя, 3 — продувка воздухом, 4 — инъекция горючей жидкости, 5 — подача горючего газа, 6 — вакуумирование, 7 — отвод газа, 8 — воспламенитель, 9 — термопара, 10 — стеклянное окно (100 мм), 11 — светодиодный источник света, 12 — высокоскоростная камера, 13 — блок контроля и переключений, 14 — система регистрации данных, 15 — датчик внешнего давления, 16 — два датчика давления взрыва

Таблица 1

## Модели, учитывающие растяжение пламени

Название модели	Выражение	Источник
LS: модель линейного растяжения	$S_b = S_b^0 - L_b \kappa$	[30, 31]
LC: модель линейного искривления	$S_b = S_b^0 \left( 1 - \frac{2L_b}{r_f} \right)$	[32, 33]
N3P: нелинейная трехпараметрическая модель	$S_b = S_b^0 \left( 1 - \frac{2L_b}{r_f} + \frac{c}{r_f^2} \right)$	[29]
NQ: нелинейная модель расширения	$S_b^0 + c = r_f + 2L_b \ln(r_f) - \frac{4L_b^2}{r_f} - \frac{8L_b}{3r}$	[34]
NE: квазистационарная нелинейная модель	$\left( \frac{S_b}{S_b^0} \right)^2 \ln \left( \frac{S_b}{S_b^0} \right) = -\frac{2L_b \kappa}{S_b^0}$	[35, 36]

электродами с изменяемым расстоянием между ними генерировали воспламеняющую спиралью.

Визуализацию распространяющегося пламени осуществляли методом фокусируемой теневой фотографии [28]. Скорость видеозаписи составляла 20 000 кадр/с. Обработка изображений и анализ данных выполнены с помощью специального кода на языке Python.

Фон изображения удалялся для снижения шума, который может помешать идентификации фронта пламени. Теневые изображения содержат два градиента интенсивности, соответствующих внутреннему и внешнему периметрам пламени. Рассматривался внешний периметр, поскольку он расположен ближе к исходной смеси. Пороговое значение интенсивности, отделяющее пламя от фона, задавалось индивидуально для каждого изображения. Периметр пламени аппроксимировался окружностью, радиус которой определяется методом наименьших квадратов. Велась запись изображений и информации об изменении радиуса пламени во времени.

Первый шаг обработки изображения заключается в определении радиусов пламени, используемых в расчетах. Наименьший радиус принимается равным 10 мм, но его можно изменить, чтобы значение произведения числа Маркштейна на число Карловица ( $Ma \cdot Ka$ ) находилось в интервале  $-0.05 \div 0.15$  в соответствии с [29]. Радиус более 37.5 мм не рас-

сматривается из-за слишком большого разброса данных. По данным о радиусе пламени вычисляются скорость ламинарного пламени и длина Маркштейна. Модели, учитывающие растяжение пламени, приведены в табл. 1.

Представляя скорость пламени  $S_b$  в виде производной  $\frac{dr_f}{dt}$ , равенства из табл. 1 можно записать как дифференциальные уравнения. В частности, уравнение для модели линейного растяжения принимает вид

$$\frac{dr_f}{dt} \left( 1 + \frac{2L_b}{r_f} \right) = S_b^0,$$

где  $r_f$  — радиус пламени, м;  $t$  — время, с;  $L_b$  — длина Маркштейна для сгоревшего газа, м. Его решение дает неявное выражение для радиуса пламени. Полученная функция используется для аппроксимации измеренной зависимости радиуса от времени методом наименьших квадратов. Ранее аналогичный метод для модели линейного растяжения был представлен в работах [16, 26]. Неявные зависимости радиуса пламени от времени, соответствующие равенствам из табл. 1 (кроме модели NE), приведены в табл. 2.

Модель NQ в табл. 1 уже дана в виде неявной зависимости радиуса пламени от времени. Модель NE не позволяет получить аналитическое решение дифференциального уравнения. В [36] предложен метод решения уравнения модели NE, но в результате получено соотноше-

Таблица 2

Неявные зависимости радиуса пламени, соответствующие выражениям в табл. 1

Модель растяжения пламени	Неявная зависимость $r_f(t)$
LS	$r_f = S_b^0 t - 2L_b \ln r_f + C_{st}$
LC	$r_f - S_b^0 t - 2L_b \ln(r_f - 2L_b) + C_{st}$
N3P ( $A > 0$ )	$r_f = S_b^0 t - L_b(r_f^2 - 2L_b r_f + c) - \frac{2L_b^2 - c}{2\sqrt{A}} \ln\left(-\frac{r_f + \sqrt{A} + L_b}{r_f + \sqrt{A} - L_b}\right) + C_{st}$
N3P ( $A < 0$ )	$r_f = S_b^0 t - L_b(r_f^2 - 2L_b r_f + c) - \frac{2A}{\sqrt{-A}} \operatorname{atan}\left(\frac{r - L_b}{\sqrt{-A}}\right) + C_{st}$
	$A - L_b^2 - c$
NQ	$r_f = S_b^0 t + c - 2L_b \ln(r_f) + \frac{4L_b^2}{r_f} + \frac{8L_b^3}{3r_f^2}$

ние между скоростью пламени и растяжением. Указанный метод представлен следующими равенствами:

$$\kappa = AS_b - BS_b^2 \ln(S_b^2),$$

$$A = \ln(S_b^0)/L_b S_b^0, \quad B = (1/2)L_b S_b^0,$$

$$S_b^0 = \exp(A/2B), \quad L_b = (1/2)BS_b^0,$$

где  $\kappa$  — скорость растяжения,  $\text{с}^{-1}$ ;  $A$  — площадь,  $\text{м}^2$ . Для снижения уровня шума, возникающего в результате обработки изображений, зависимости для радиуса и скорости пламени подвергались фильтрованию с помощью сглаживающего алгоритма Савицкого — Голая [37] и только после этого использовались для модели NE в соответствии с методом [36]. Все остальные модели аппроксимировались зависимостями, полученными непосредственно в ходе обработки изображений.

Состояния равновесия и скорости ламинарного пламени смесей при постоянном давлении рассчитывались по программе Cantera (версия 2.3.0) [38] с учетом информации о химической кинетике, термодинамике и процессах переноса. Для расчета скорости одномерного неограниченного плоского пламени в программе Cantera используется процедура

FreeFlame. Применяются и сравниваются два реакционных механизма окисления диметилкарбоната — из работы [39] и работы [40]. В результате расчета равновесных параметров определяются отношения плотностей, характерные для горения диметилкарбоната и пропана. В расчетах равновесия использовались реакционные механизмы [39] и GRI-Mech 3.0 из работы [41].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты для пропана и диметилкарбоната обобщены соответственно в табл. 3 и 4. При горении пропана наибольшая скорость ламинарного пламени (среди четырех рассмотренных смесей) достигается при эквивалентном отношении  $\phi = 1.2$ , в то время как для диметилкарбоната — при  $\phi = 1.04$ . При этом скорость ламинарного пламени диметилкарбоната практически не изменяется в интервале  $1.0 \leq \phi \leq 1.2$ . Для обоих рассмотренных горючих наибольшие скорости ламинарного пламени достигаются при концентрациях, близких к стехиометрическим, но, как и ожидалось, для богатых смесей.

Применение разных моделей растяжения пламени приводит к небольшой разнице скоростей ламинарного пламени пропана. Сравнение со средним значением показывает, что откло-

Таблица 3

Результаты экспериментов по горению смеси пропана с воздухом при начальной температуре 300 К и начальном абсолютном давлении 100 кПа

$\phi$	Параметры пламени	Модель				
		LS	LC	NЗР	NE	NQ
0.82	$S_b^0$ , мм/с	2047.2	2000.4	2004.3	2004.5	1977.0
	$L_b$ , мм	1.80	1.31	1.35	1.34	1.11
	$S_u^0$ , мм/с	287.0	280.5	281.0	281.1	277.2
	$R^2$	0.999997	0.999998	0.999998	0.999998	0.995362
0.99	$S_b^0$ , мм/с	2976.4	2932.3	2974.2	2935.5	2905.7
	$L_b$ , мм	1.39	1.08	1.38	1.10	0.94
	$S_u^0$ , мм/с	378.8	373.1	378.5	373.6	369.8
	$R^2$	0.999999	0.999999	0.999999	0.999999	0.991300
1.20	$S_b^0$ , мм/с	3139.5	3120.9	3138.5	3121.8	3108.0
	$L_b$ , мм	0.84	0.72	0.84	0.72	0.65
	$S_u^0$ , мм/с	396.0	393.7	395.9	393.8	392.1
	$R^2$	0.999999	0.999999	0.999999	0.999999	0.978764
1.43	$S_b^0$ , мм/с	1926.5	1925.6	1924.2	1925.6	1896.2
	$L_b$ , мм	-0.22	-0.23	-0.24	-0.23	-0.39
	$S_u^0$ , мм/с	252.0	251.9	251.7	251.9	248.1
	$R^2$	0.999998	0.999998	0.999998	0.999998	0.563832

нение составляет от  $\pm 41$  мм/с при  $\phi = 0.82$  до  $\pm 18$  мм/с при  $\phi = 1.2$ . Для диметилкарбоната указанное отклонение несколько больше: от  $\pm 90$  мм/с при  $\phi = 0.84$  до  $\pm 2.4$  мм/с при  $\phi = 1.43$ . В случае сравнительно большого отклонения, имеющего место для диметилкарбоната при  $\phi = 0.84$ , произведение  $\text{Ma} \cdot \text{Ka}$  составляет 0.24, что превышает рекомендованное значение 0.15. Указанное значение не удалось уменьшить путем исключения малых радиусов. Однако этот экспериментальный результат всё же был сохранен, поскольку отклонение скоростей ламинарного пламени, полученных с помощью разных моделей растяжения, оказалось невелико (см. табл. 4).

Более значительный разброс (по сравнению со скоростями ламинарного пламени) получен для длин Маркштейна. Сравнение со средним значением  $L_b$  показывает, что для пропана отклонение изменяется от  $\pm 0.4$  мм при  $\phi = 0.82$  до  $\pm 0.1$  мм при  $\phi = 1.2$ . Для диметилкарбоната отклонение выше: от  $\pm 1.0$  мм при  $\phi = 0.84$  до  $\pm 0.02$  мм при  $\phi = 1.43$ . Максимальные и минимальные отклонения длины Маркштейна наблюдаются в тех же экспериментах, что и максимальные и минимальные отклоне-

ния скорости ламинарного пламени.

Коэффициент детерминации  $R^2$  практически одинаков для четырех моделей растяжения, использованных при аппроксимации зависимости радиуса пламени от времени. В то же время метод NE, предложенный в [26], дает меньшее значение  $R^2$  во всех экспериментах. Модели используют разные параметры, что затрудняет сравнение значений  $R^2$ , полученных с помощью модели NE и остальных моделей.

## ОБСУЖДЕНИЕ

При измерении скорости пламени в сферической бомбе может оказаться, что теплопроводность, диффузия, гидродинамическая неустойчивость, а также плавучесть будут дестабилизировать пламя и влиять на скорость его распространения [21, 42]. Такая дестабилизация менее существенна, если концентрация смеси близка к стехиометрической ( $\phi = 1.0$ ). Для богатых смесей слабая неустойчивость фронта пламени видна на рис. 3. Такая неустойчивость может привести к ошибкам в расчетах скорости ламинарного пламени. В экспериментах [43] было установлено,

Таблица 4

Результаты экспериментов по горению смеси диметилкарбоната с воздухом при начальной температуре 300 К и начальном абсолютном давлении 100 кПа

$\phi$	Параметры пламени	Модель				
		LS	LC	N3P	NE	NQ
0.84	$S_b^0$ , мм/с	1895.1	1804.6	1729.3	1814.8	1783.9
	$L_b$ , мм	2.84	1.79	0.97	1.86	1.53
	$S_u^0$ , мм/с	250.8	238.8	228.9	240.2	236.1
	$R^2$	0.999968	0.999987	0.999993	0.999984	0.991726
1.01	$S_b^0$ , мм/с	2436.2	2383.8	2395.3	2388.3	2361.5
	$L_b$ , мм	1.74	1.28	1.38	1.30	1.11
	$S_u^0$ , мм/с	293.6	287.3	288.6	287.8	284.6
	$R^2$	0.999997	0.999998	0.999998	0.999998	0.994419
1.04	$S_b^0$ , мм/с	2491.8	2446.3	2464.8	2450.0	2425.3
	$L_b$ , мм	1.57	1.18	1.34	1.21	1.03
	$S_u^0$ , мм/с	300.3	294.8	297.0	295.2	292.2
	$R^2$	0.999998	0.999998	0.999998	0.999998	0.993317
1.13	$S_b^0$ , мм/с	2494.2	2474.8	2491.8	2475.9	2461.6
	$L_b$ , мм	0.98	0.81	0.96	0.82	0.73
	$S_u^0$ , мм/с	297.3	294.9	297.0	295.1	293.4
	$R^2$	0.999998	0.999998	0.999998	0.999998	0.988313
1.16	$S_b^0$ , мм/с	2522.3	2497.8	2529.2	2499.4	2482.3
	$L_b$ , мм	1.10	0.90	1.14	0.90	0.80
	$S_u^0$ , мм/с	300.9	298.0	301.8	298.2	296.2
	$R^2$	0.999996	0.999996	0.999996	0.999996	0.962149
1.32	$S_b^0$ , мм/с	2144.8	2141.5	2143.8	2141.6	2140.3
	$L_b$ , мм	0.41	0.38	0.40	0.38	0.37
	$S_u^0$ , мм/с	261.0	260.6	260.9	260.7	260.5
	$R^2$	0.999999	0.999999	0.999999	0.999999	0.910555

что при скорости ламинарного пламени более 150 мм/с плавучесть не приводит к значительным ошибкам измерения радиуса пламени. Поскольку в данной работе во всех экспериментах скорость ламинарного пламени превышает 200 мм/с, влиянием плавучести можно пренебречь.

Изменение давления также может привести к гидродинамической неустойчивости. Однако запись давления при измерении радиуса пламени показывает, что значительного увеличения давления не происходит. Неустойчивость, вызванная воспламенением, часто распространяется в направлении движения пламени [44]. В связи с этим эксперименты с несферическим распространением пламени бы-

ли исключены из рассмотрения. Неустойчивость, вызванную воспламенением, уменьшали, изменяя расстояние между создающими искру электродами в интервале 0.5 ÷ 2 мм для разных концентраций смеси. Рис. 3 показывает, что в большинстве экспериментов пламя расширяется сферически и имеет гладкую поверхность с небольшим количеством возмущений.

Нефильтрованные результаты измерений радиуса пламени и регрессионные кривые (за исключением модели NE) показаны на рис. 4, а. Светло-серые символы соответствуют всем измеренным значениям радиуса, темные символы использовались при построении регрессионных кривых. Радиусы менее 10 мм исключают

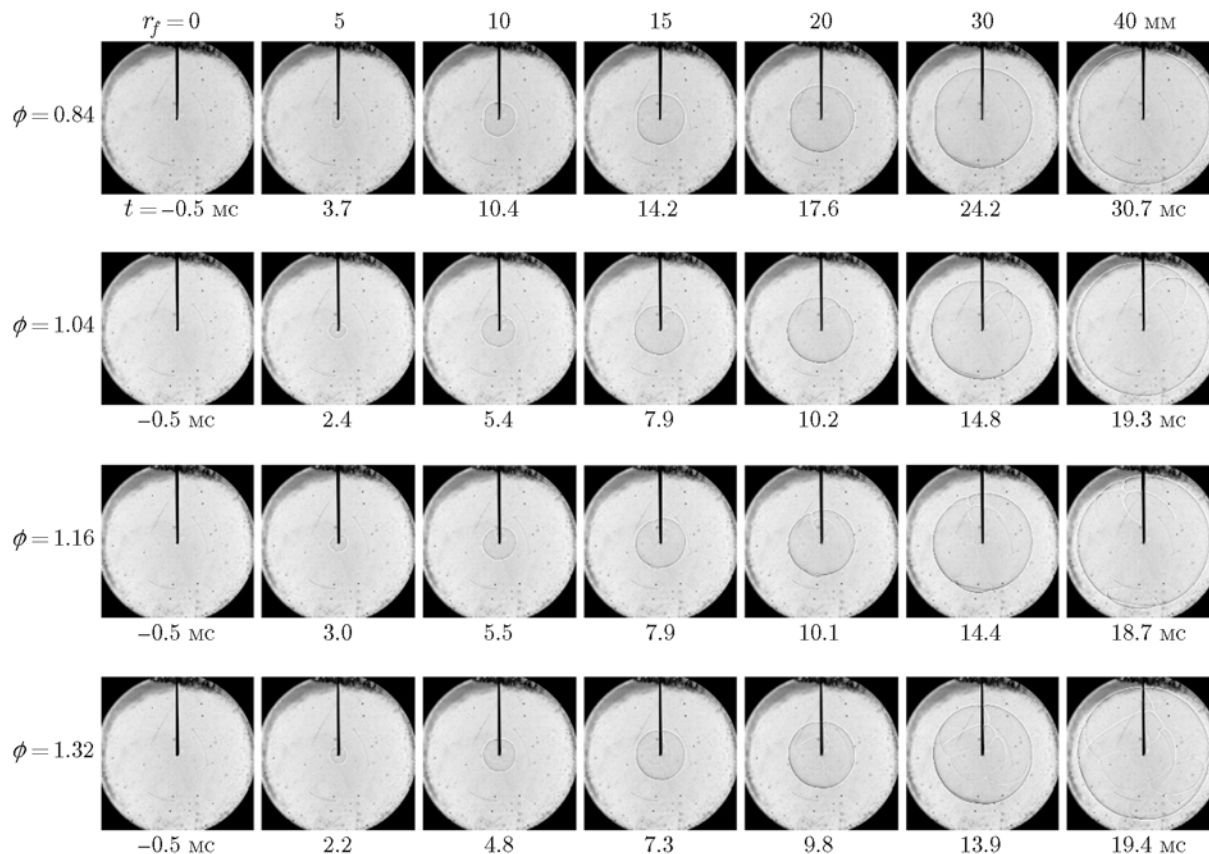


Рис. 3. Теневые фотографии пламени при горении диметилкарбоната: начальные условия: температура 300 К, абсолютное давление 100 кПа

лись из рассмотрения из-за большого разброса скоростей пламени (рис. 4, б). Такой же эффект наблюдался в работе [44], в которой исследовался критический радиус, необходимый для формирования распространяющегося пламени. Пламя сначала распространяется с большой скоростью, обусловленной воспламенением, но с течением времени замедляется. По достижении определенного радиуса пламени его скорость начинает увеличиваться и достигает значения, соответствующего скорости ламинарного пламени. При радиусах пламени выше 10 мм радиус увеличивается практически линейно с течением времени, и поэтому указанное его значение принято в качестве минимального. Из рассмотрения исключены также экспериментальные точки, для которых значение произведения чисел Маркштейна и Карловица оказалось за пределами интервала  $-0.05 \div 0.15$ , рекомендованного в работе [29], где было показано, что измерение скорости ламинарного пламени внутри указанного интервала позволяет минимизировать неопределенность экстра-

поляции:

$$\text{Ma}_{linear} \text{Ka}_{mid} = \frac{L_b \kappa \delta_L}{\delta_L S_b} = \frac{2L_{b,linear}}{r_{f,mid}}$$

( $\delta_L$  — толщина ламинарного пламени). Как видно на рис. 4, а, все модели одинаково хорошо аппроксимируют измеренный радиус пламени, что согласуется со значениями  $R^2$  в табл. 3 и 4. Из табл. 3 и 4 видно, что модели, используемые для экстраполяции измеренных скоростей ламинарного пламени, дают близкие результаты, практически независимо от выбора модели, если  $-0.05 < \text{Ma} \cdot \text{Ka} < 0.15$ .

Результаты измерения скорости ламинарного пламени при горении смеси пропана с воздухом в сравнении с данными [22–26, 45] показаны на рис. 5, а, а результаты для диметилкарбоната в сравнении с данными [19] и результатами расчетов [39, 40] — на рис. 5, б. Для получения данных использовалась модель LS, так как именно она применялась в ранее опубликованных работах. Следует отметить, что

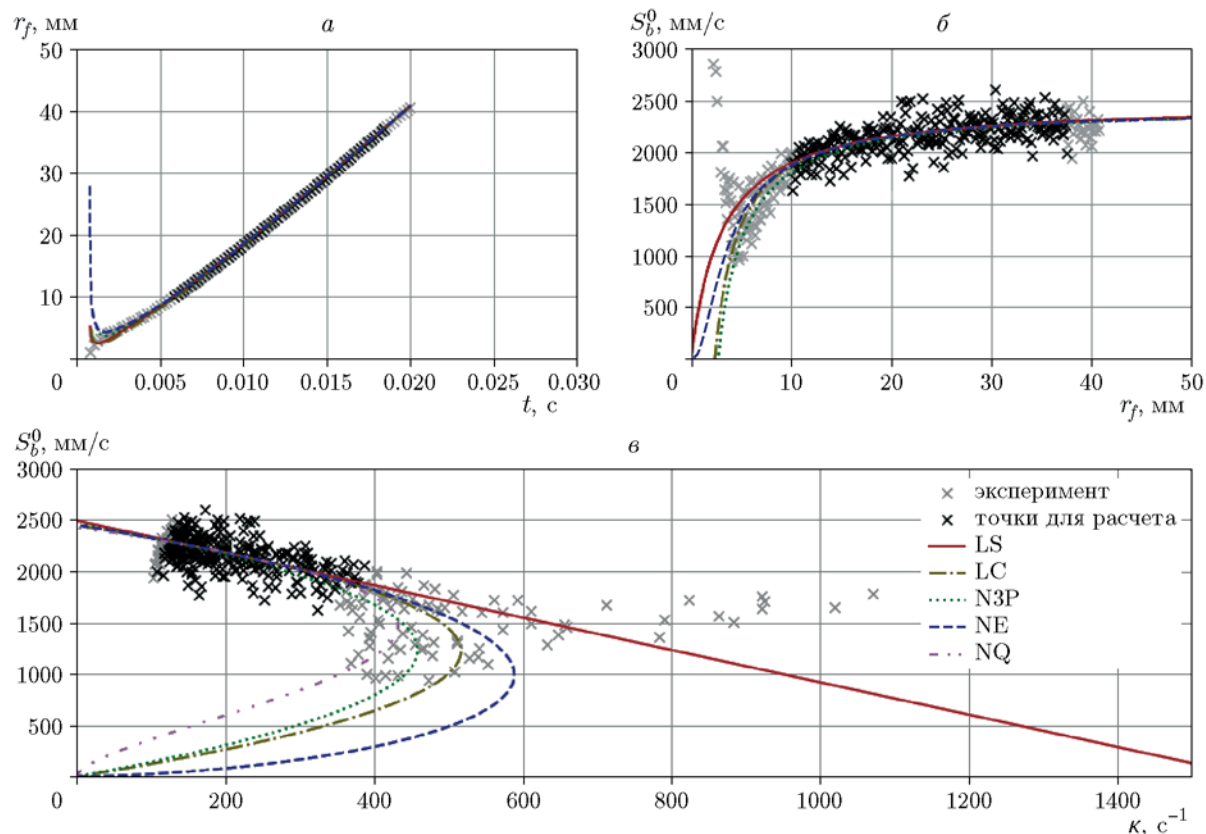


Рис. 4. Сравнение моделей растяжения пламени, использованных для экстраполяции значений скорости ламинарного пламени:

диметилкарбонат,  $\phi = 1.04$ , начальные условия: 300 K, абсолютное давление 100 кПа

разброс скоростей ламинарного пламени, полученных с помощью разных моделей (не более  $\pm 5$  мм/с), оказывается значительно меньше, чем различие между результатами разных исследований (в среднем  $\pm 30$  мм/с).

Данные для пропана хорошо согласуются с ранее опубликованными, тем самым подтверждая, что экспериментальная установка и метод обработки данных позволяют получать достоверные результаты. Экспериментальные данные для диметилкарбоната также находятся в согласии с результатами [19]. Несмотря на то, что на рис. 5 имеется лишь несколько перекрывающихся точек, оба набора данных лежат на одной кривой.

В настоящей работе приведены ранее не публиковавшиеся результаты измерения скорости ламинарного пламени при начальной температуре  $300 \pm 2$  K и эквивалентном отношении  $\phi > 1$ . Для скорости ламинарного пламени при  $\phi = 1.32$  парциальное давление пара в эксперименте (8.5 кПа при 302 K) близко к дав-

лению пара диметилкарбоната (8.8 кПа) в работе [46]. Указанная разница давлений может быть причиной некоторой неопределенности в концентрациях, полученных в эксперименте.

Реакционный механизм из работы [40] лучше согласуется с результатами измерений, чем механизм из работы [39]. При этом расчеты с обоими механизмами предсказывают для диметилкарбоната более высокую скорость ламинарного пламени, чем в экспериментах. Причина указанного рассогласования неясна. Между тем, как показано в работе [16], лучистые теплопотери могут внести вклад в указанное рассогласование между расчетными и экспериментальными результатами.

На рис. 6 приведены данные по давлению взрыва (а) и скорости его роста (б) для пропана и диметилкарбоната. Максимальное давление взрыва диметилкарбоната равно 0.94 МПа, что выше, чем для пропана. Однако для горения пропана характерна более высокая скорость роста давления — 43 МПа/с, что со-



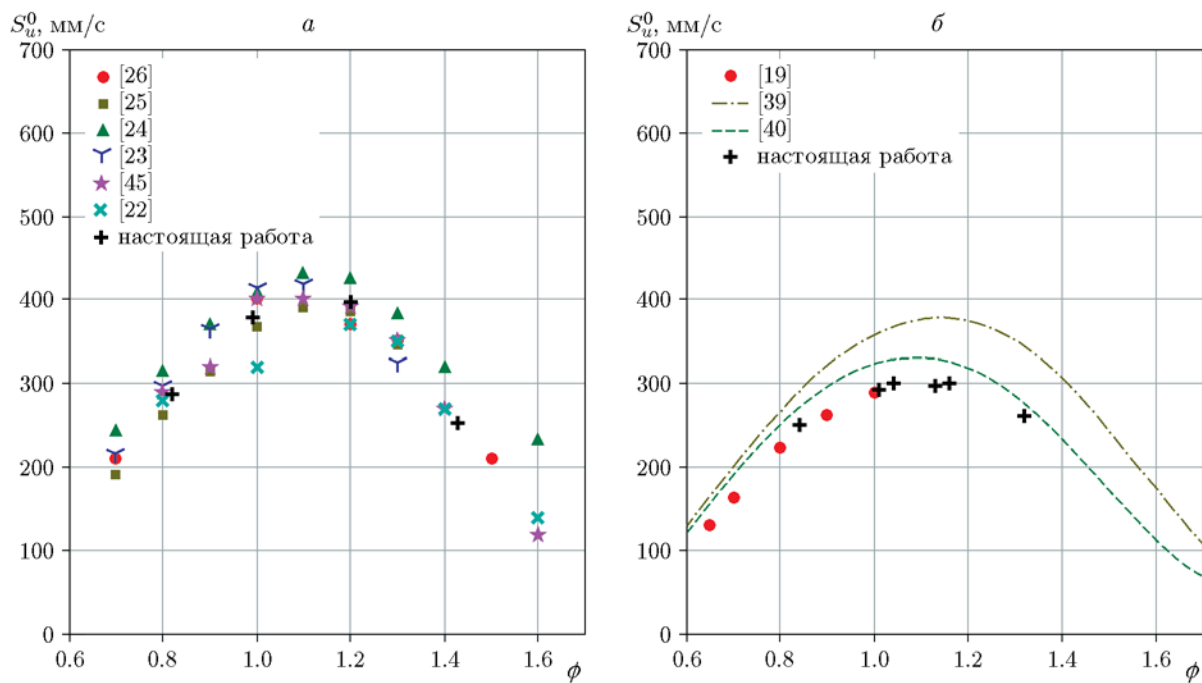


Рис. 5. Результаты измерения скорости ламинарного пламени в зависимости от эквивалентного отношения:

*a* — пламя пропана (сравнение с ранее опубликованными данными); *б* — пламя диметилкарбоната (сравнение с ранее опубликованными данными и результатами расчетов с двумя реакционными механизмами); начальные условия: температура 300 К, абсолютное давление 100 кПа

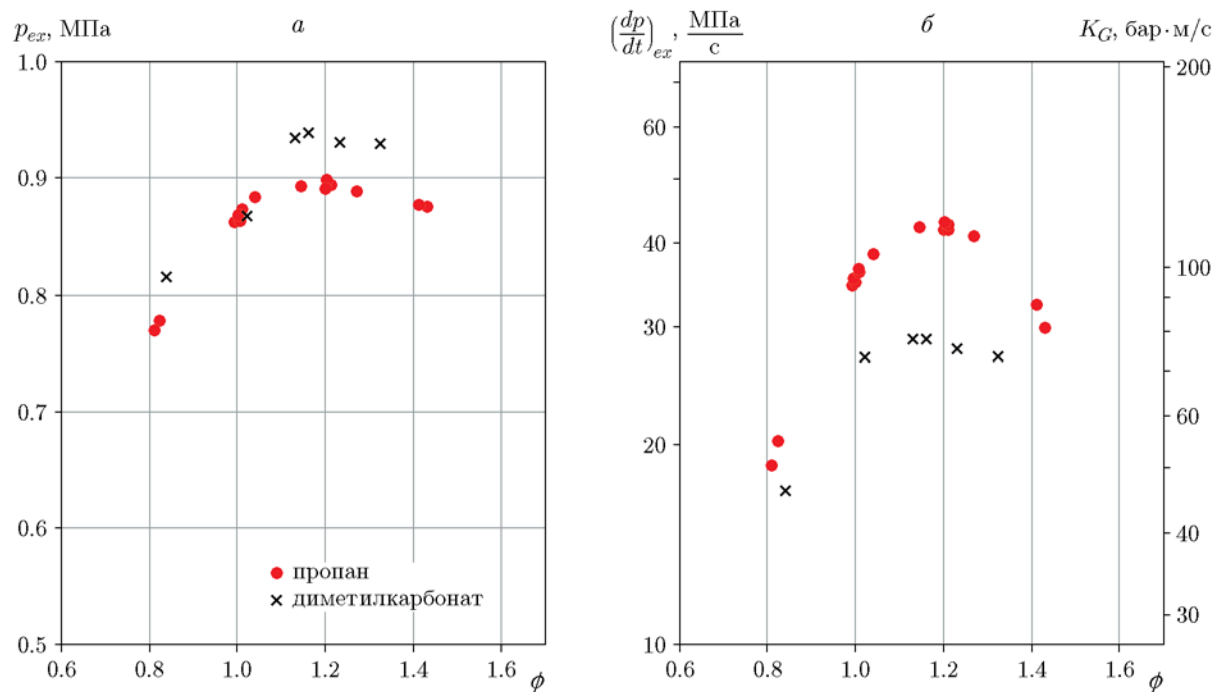


Рис. 6. Сравнение характеристик взрыва пропана и диметилкарбоната:

*a* — давление взрыва, *б* — скорость роста давления взрыва,  $K_G$  — индекс дефлаграции; начальные условия: температура 300 К, абсолютное давление 100 кПа

гласуется с данными по скорости ламинарного пламени. Отметим, что, в отличие от рис. 5, на рис. 6 показаны также точки, ранее изъятые из рассмотрения из-за выраженной несферичности расширяющегося пламени.

В случае истечения значительного количества диметилкарбоната в ограниченном пространстве концентрация пара определяется равновесием пара и жидкости. При давлении 1 атм и температуре 300 К равновесное давление диметилкарбоната соответствует эквивалентному отношению  $\phi = 1.25$ , которое превышает стехиометрическое значение. В то же время это означает, что при рассматриваемых условиях смесь горючего пара и воздуха никогда не выходит за верхний концентрационный предел взрыва. Дополнительное количество диметилкарбоната свыше равновесной концентрации приводит к конденсации пара, причем концентрация пара в смеси сохраняется практически неизменной. Парциальная плотность пара диметилкарбоната при  $\phi = 1.25$  и указанных температуре и давлении равна 0.29 г/л. Равновесное давление взрыва при такой концентрации пара составляет 0.93 МПа, что очень близко к значению, измеренному в данной работе. Отметим также, что при  $\phi = 1.25$  энергия зажигания близка к своему минимальному значению.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были измерены скорость ламинарного пламени и длина Маркштейна при горении пропана и диметилкарбоната в 20-литровой сферической бомбе при их разных концентрациях в смеси с воздухом (начальная температура 300 К и абсолютное давление 100 кПа). При значениях произведения чисел Маркштейна и Карловица в интервале  $-0.05 \div 0.15$  скорость ламинарного пламени практически не зависит от модели растяжения пламени, используемой для экстраполяции данных. Измеренные значения скорости ламинарного пламени согласуются с ранее опубликованными результатами. Процедура измерений и экспериментальная установка представляют удобный метод для определения скорости ламинарного пламени.

Для диметилкарбоната наибольшая скорость ламинарного пламени (300 мм/с) наблюдалась при эквивалентном отношении, равном 1.04. Как и ожидалось, это несколько превышает стехиометрическое значение. В данной работе исследование скорости ламинарно-

го пламени выполнено в более широком интервале концентраций диметилкарбоната, чем в [19]. Скорость ламинарного пламени, измеренная вблизи равновесного давления пара, составила 261 мм/с при 302 К.

При использовании в расчетах реакционного механизма из работы [40] получены значения скорости ламинарного пламени, лучше согласующиеся с результатами измерений, чем при использовании механизма из работы [39]. Оба реакционных механизма дают завышенную скорость по сравнению с экспериментом. Возможной причиной такого рассогласования являются лучистые теплотери, имеющие место при горении в сферической бомбе, в то время как в расчетах предполагаются адиабатические условия.

Наибольшее давление взрыва (0.94 МПа) наблюдалось для диметилкарбоната, в то время как при горении пропана имела место наибольшая скорость роста давления (43 МПа/с), что согласуется с более высокой (по сравнению с диметилкарбонатом) скоростью ламинарного пламени пропановоздушной смеси.

Данная работа выполнена в Норвежском центре по исследованию экологически чистой энергии (FME MoZEES) при поддержке Исследовательского совета Норвегии (проект № 257653) и 40 партнеров, представляющих исследовательский, промышленный и общественный секторы.

Особая благодарность Nabihа Chaumeix (CNRS-INSIS Laboratory ICARE) за демонстрацию экспериментального метода ICARE и программного обеспечения для определения скорости ламинарного пламени. Разработке программы для постпроцессинга изображений способствовала полезная дискуссия с Nabihа Chaumeix.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Choi N.-S., Chen Z., Freunberger S. A., Ji X., Sun Y.-K., Amine K., et al.** Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — V. 51. — P. 9994–10024. — DOI: 10.1002/anie.201201429.
2. **What's the Best Battery?** — Battery Univ., 2017. — [http://batteryuniversity.com/learn/archive/whats\\_the\\_best\\_battery](http://batteryuniversity.com/learn/archive/whats_the_best_battery).
3. **Lisbona D., Snee T.** A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries // *Process Saf. Environ. Prot.* — 2011. — V. 89, N 6. — P. 434–442. — DOI: 10.1016/j.psep.2011.06.022.

4. **Balakrishnan P. G., Ramesh R., Prem Kumar T.** Safety mechanisms in lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. — 2006. — V. 155, N 2. — P. 401–414. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.002.
5. **Abada S., Marlair G., Lecocq A., Petit M., Sauvart-Moynot V., Huet F.** Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review // *J. Power Sources*. — 2016. — V. 306. — P. 178–192. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.100.
6. **Wang Q., Ping P., Zhao X., Chu G., Sun J., Chen C.** Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery // *J. Power Sources*. — 2012. — V. 208. — P. 210–224. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
7. **Mikolajczak C., Kahn M., White K., Long R. T.** *Lithium-ion Batteries Hazard and Use Assessment*. — Boston, MA: Springer US, 2011. — DOI: 10.1007/978-1-4614-3486-3.
8. **Harris S. J., Timmons A., Pitz W. J.** A combustion chemistry analysis of carbonate solvents used in Li-ion batteries // *J. Power Sources*. — 2009. — V. 193, N 2. — P. 855–858. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.04.030.
9. **Crafts C. C., Doughty D. H., McBreen J., Roth E. P.** Advanced technology development program for lithium-ion batteries: thermal abuse performance of 18650 Li-ion cells // *Sandia Rep.* 2004-1584. — Sandia Nat. Lab., 2004. — DOI: 10.2172/918751.
10. **Ribi re P., Grugeon S., Morcrette M., Boyanov S., Laruelle S., Marlair G.** Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry // *Energy Environ. Sci.* — 2012. — V. 5. — P. 5271–5280. — DOI: 10.1039/C1EE02218K.
11. **Golubkov A. W., Scheickl S., Planteu R., Voitic G., Wiltsche H., Stangl C., et al.** Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes — impact of state of charge and overcharge // *RSC Advances*. — 2015. — V. 5. — P. 57171–57186. — DOI: 10.1039/C5RA05897J.
12. **Colella F., Marr K., Ponchaut N. F., Somandepalli S., Spray R.** Analysis of combustion hazards due to catastrophic failures in lithium-ion battery packs // *Proc. of the 7th Int. Seminar Fire and Explosion Hazards*. — Research Publ. Services, 2013. — P. 575–584. — DOI: 10.3850/978-981-07-5936-0\_09-02.
13. **Johnsplass J.** *Lithium-ion Battery Safety*. — Univ. of South-Eastern Norway, 2017.
14. **Henriksen M., Vaagsaether K., Lundberg J., Forseth S., Bjerketvedt D.** Explosion characteristics for Li-ion battery electrolytes at elevated temperatures // *J. Hazard. Mater.* — 2019. — V. 371. — P. 1–7. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.108.
15. **Bjerketvedt D., Bakke J. R., Van Wingerden K.** *Gas explosion handbook* // *J. Hazard. Mater.* — 1997. — V. 52, N 1. — P. 1–150.
16. **Chen Z.** On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: Methane/air at normal temperature and pressure // *Combust. Flame*. — 2015. — V. 162, N 6. — P. 2442–2453. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.02.012.
17. **Huo J., Yang S., Ren Z., Zhu D., Law C. K.** Uncertainty reduction in laminar flame speed extrapolation for expanding spherical flames // *Combust. Flame*. — 2018. — V. 189. — P. 155–162. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.10.032.
18. **G lder  . L.** Correlations of laminar combustion data for alternative S. I. engine fuels. — SAE Tech. Paper 841000. — 1984. — DOI: 10.4271/841000.
19. **Bardin M. E., Ivanov E. V., Nilsson E. J. K., Vinokurov V. A., Konnov A. A.** Laminar burning velocities of dimethyl carbonate with air // *Energy Fuels*. — 2013. — V. 27, N 9. — P. 5513–5517. — DOI: 10.1021/ef401108a.
20. **De Persis S., Chaumeix N., Fernandes Y., Bry A., Comandini A.** Experimental and theoretical determination of DMC/air flame velocities // *11th Int. Conf. on Chemical Kinetics, Orleans, 2019*. — Poster, N 30.
21. **Konnov A. A., Mohammad A., Kishore V. R., Kim N. I., Prathap C., Kumar S.** A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2018. — V. 68. — P. 197–267. — DOI: 10.1016/j.pecs.2018.05.003.
22. **Tseng L.-K., Ismail M. A., Faeth G. M.** Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbonair flames // *Combust. Flame*. — 1993. — V. 95, N 4. — P. 410–426. — DOI: 10.1016/0010-2180(93)90007-P.
23. **Jomaas G., Zheng X. L., Zhu D. L., Law C. K.** Experimental determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 193–200. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.228.
24. **Tang C., Zheng J., Huang Z., Wang J.** Study on nitrogen diluted propane — air premixed flames at elevated pressures and temperatures // *Energy Convers. Manage.* — 2010. — V. 51. — P. 288–295. — DOI: 10.1016/j.enconman.2009.09.024.
25. **Lowry W., de Vries J., Krejci M., Petersen E., Serinyel Z., Metcalfe W., et al.** Laminar flame speed measurements and modeling of pure alkanes and alkane blends at elevated pressures // *J. Eng. Gas Turbines Power*. — 2011. — V. 133, N 9. — ID 091501. — DOI: 10.1115/1.4002809.
26. **Liu Q., Zhang Y., Niu F., Li L.** Study on the flame propagation and gas explosion in propane/air mixtures // *Fuel*. — 2015. — V. 140. — P. 677–684. — DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.123.

27. **Henriksen M., Vaagsaether K., Gaathaug A. V., Lundberg J., Forseth S., Bjerketvedt D.** Laminar burning velocity measurements for an outwardly propagating flame of dimethyl carbonate and air mixtures // Proc. of the 9th Int. Seminar on Fire and Explosion Hazards, St Petersburg, Russia, 2019. — Peter the Great St Petersburg Polytech. Univ. Press, 2019. — V. 1. — P. 161–172. — DOI: 10.18720/spbpu/2/k19-29.
28. **Settles G. S.** Schlieren and shadowgraph techniques: visualizing phenomena in transparent media. — Berlin, New York: Springer, 2001.
29. **Wu F., Liang W., Chen Z., Ju Y., Law C. K.** Uncertainty in stretch extrapolation of laminar flame speed from expanding spherical flames // Proc. Combust. Inst. — 2015. — V. 35. — P. 663–670. — DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.065.
30. **Law C. K.** Combustion Physics. — Cambridge Univ. Press, 2006.
31. **Williams F. A.** Combustion Theory. — Boulder: Chapman and Hall/CRC, 2018.
32. **Markstein G. H.** Nonsteady Flame Propagation. — Burlington: Elsevier Sci., 2014.
33. **Chen Z.** On the extraction of laminar flame speed and Markstein length from outwardly propagating spherical flames // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 291–300. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.09.001.
34. **Kelley A. P., Bechtold J. K., Law C. K.** Premixed flame propagation in a confining vessel with weak pressure rise // J. Fluid Mech. — 2012. — V. 691. — P. 26–51. — DOI: 10.1017/jfm.2011.439.
35. **Kelley A. P., Law C. K.** Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames // Combust. Flame. — 2009. — V. 156. — P. 1844–1851. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.04.004.
36. **Liu Q., Chen X., Shen Y., Zhang Y.** Parameter extraction from spherically expanding flames propagated in hydrogen/air mixtures // Int. J. Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, N 2. — P. 1227–1238. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.004.
37. **Savitzky A., Golay M. J. E.** Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // Anal. Chem. — 1964. — V. 36, N 8. — P. 1627–1639. — DOI: 10.1021/ac60214a047.
38. **Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L.** Cantera: an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 2.3.0. — 2017. — DOI: 10.5281/zenodo.170284.
39. **Glaude P. A., Pitz W. J., Thomson M. J.** Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30, N 1. — P. 1111–1118. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.096.
40. **Sun W., Yang B., Hansen N., Westbrook C. K., Zhang F., Wang G., et al.** An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion // Combust. Flame. — 2016. — V. 164. — P. 224–238. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.11.019.
41. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., et al.** GRI-Mech 3.0. — [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
42. **Egolfopoulos F. N., Hansen N., Ju Y., Kohse-Höinghaus K., Law C. K., Qi F.** Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry // Prog. Energy Combust. Sci. — 2014. — V. 43. — P. 36–67. — DOI: 10.1016/j.pecs.2014.04.004.
43. **Ronney P. D., Wachman H. Y.** Effect of gravity on laminar premixed gas combustion. I: Flammability limits and burning velocities // Combust. Flame. — 1985. — V. 62, N 2. — P. 107–119. — DOI: 10.1016/0010-2180(85)90139-7.
44. **Kelley A. P., Jomaas G., Law C. K.** Critical radius for sustained propagation of spark-ignited spherical flames // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 5. — P. 1006–1013. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.12.005.
45. **Hassan M. I., Aung K. T., Kwon O. C., Faeth G. M.** Properties of laminar premixed hydrocarbon/air flames at various pressures // J. Propul. Power. — 1998. — V. 14, N 4. — P. 479–488. — DOI: 10.2514/2.5304.
46. **Pokorný V., Štejfá V., Fulem M., Červinka C., Růžička K.** Vapor pressures and thermo-physical properties of dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and dipropyl carbonate // J. Chem. Eng. Data. — 2017. — V. 62, N 10. — P. 3206–3215. — DOI: 10.1021/acs.jced.7b00295.

*Поступила в редакцию 23.12.2019.  
Принята к публикации 19.02.2020.*