

ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА*

С. М. Фролов¹, В. И. Звегинцев², И. О. Шамшин³, М. В. Казаченко⁴, В. С. Аксёнов⁵, И. В. Билера⁶, И. В. Семенов⁷

Аннотация: По измеренным значениям длины и времени перехода горения в детонацию (ПГД) в эталонной импульсно-детонационной трубе (ЭДТ) определена детонационная способность (ДС) воздушных смесей продуктов пиролиза полиэтилена (ПЭ) — пирогаза — разного состава. Пирогаз ПЭ получали в реакторе при температуре разложения 650–850 °С. Хроматографический анализ пирогаза показал, что при высокой температуре разложения (850 °С) он в основном состоит из водорода, метана, этилена и этана и имеет молекулярную массу на уровне 5–10 кг/кмоль, а при низкой температуре разложения (650 °С) — из метана, водорода, этилена, этана, пропилена и более высоких углеводородов и имеет молекулярную массу на уровне 24–27 кг/кмоль. Показано, что в смесях с воздухом с коэффициентом избытка горючего $0,6 \leq \bar{\Phi} \leq 1,6$ при нормальном давлении пирогаз ПЭ обладает ДС, близкой к ДС гомогенных воздушных смесей этилена и пропилена. С одной стороны, это свидетельствует о высокой взрывоопасности пирогаза ПЭ, который может образовываться, например, при промышленных и бытовых пожарах. С другой стороны, пирогаз ПЭ может рассматриваться как перспективное горючее для детонационных прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) на твердом топливе.

Ключевые слова: детонационная способность; эталонная импульсно-детонационная труба; гранулированный полиэтилен; термический пиролиз полиэтилена; пирогаз; топливно-воздушная смесь; переход горения в детонацию, детонационный ПВРД

DOI: 10.30826/CE20130206

Введение

В работах [1–6] была рассмотрена возможность использования продуктов газификации/пиролиза легкоплавких углеводородных материалов в перспективных ПВРД, работающих как на дефлаграционном, так и на детонационном горении.

Так, в [2–4, 6] выполнены эксперименты и определены количественные характеристики процесса газификации ПЭ и полипропилена (ПП) в потоках высокотемпературного инертного газа (азота) и низкотемпературного воздуха. Показано, что вы-

ход продуктов газификации увеличивается с увеличением температуры несущего газа и полноты отвода тепла в материал. Минимальное отношение между расходами несущего газа и продуктов газификации в экспериментах составило 5 и 1,75 для азота и воздуха соответственно.

В [1, 5] предложен новый способ оценки ДС топливно-воздушных смесей (ТВС) по измеренным значениям расстояния и времени ПГД в ЭДТ в существенно одинаковых термодинамических и газодинамических условиях. Доказано, что этот способ применим как к газовым ТВС, так и к ТВС

*Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 0082-2016-0011 (номер государственной регистрации АААА-А17-117040610346-5) и субсидии, выделенной ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН по теме № 0065-2019-0005 (номер государственной регистрации АААА-А19-119011590092-6), а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00076а).

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

²Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, zvegin@itam.nsc.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, igor_shamshin@mail.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет), maksx71997@gmail.com

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», v.aksenov@mail.ru

⁶Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, bilera@ips.ac.ru

⁷Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, semenov@icad.org

на основе жидких и твердых горючих. В частности, в [1, 5] проведены эксперименты по изучению ДС воздушных смесей газообразных продуктов пиролиза ПП. Показано, что в смесях с воздухом, обогащенных горючим (с коэффициентом избытка горючего $1,11 \leq \Phi \leq 1,37$), при нормальном давлении и повышенной начальной температуре (60–90 °С) газообразные продукты пиролиза ПП обладают ДС, близкой к ДС сжиженного углеводородного газа марки ПБА — пропан-бутан автомобильный — в стехиометрической смеси с воздухом при нормальных условиях.

В [7] проведены систематические экспериментальные исследования по ранжированию газовых ТВС на основе водорода, ацетилена, этилена, пропилена, пропан-бутана, *n*-пентана и природного газа разных составов (от предельно обедненных до предельно обогащенных горючим) по ДС при нормальных условиях. При сравнении результатов [1, 5] и [7] оказалось, что ДС газообразных продуктов пи-

ролиза ПП в воздухе сравнима с ДС гомогенных пропиленовоздушных смесей при тех же коэффициентах избытка воздуха.

Цель данной работы — продолжить исследования, начатые в [1, 5, 7], и изучить ДС воздушных смесей газообразных продуктов пиролиза ПЭ (далее — пирогаза).

Испытательный стенд и процедура проведения эксперимента

Исследования проводятся на испытательном стенде, детально описанном в [1, 5, 7]. Основной элемент стенда — ЭДТ (рис. 1), которая состоит из трех секций: (1) секции ускорения пламени со спиралью Щёлкина; (2) винтовой секции трубы для газодинамической фокусировки ударной волны, бегущей впереди пламени; (3) измерительной секции. Внутренний диаметр труб всех секций

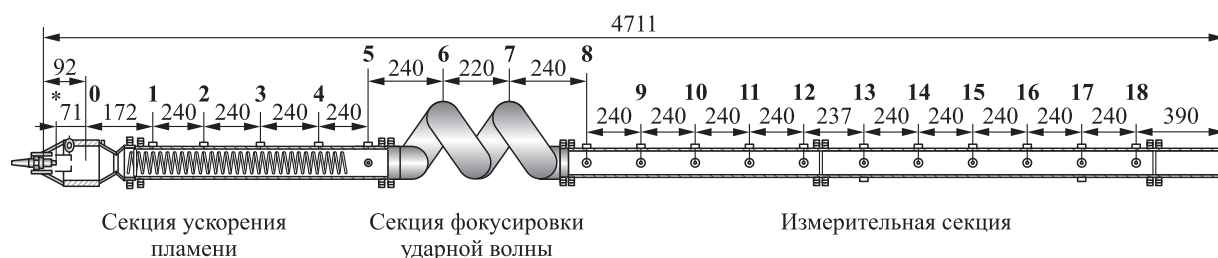


Рис. 1 Схема ЭДТ с указанием базовых расстояний: 0 — сечение отсчета базовых расстояний, * — место возникновения искры; 1–18 — сечения установки ИЗ и/или ДД. Размеры указаны в миллиметрах

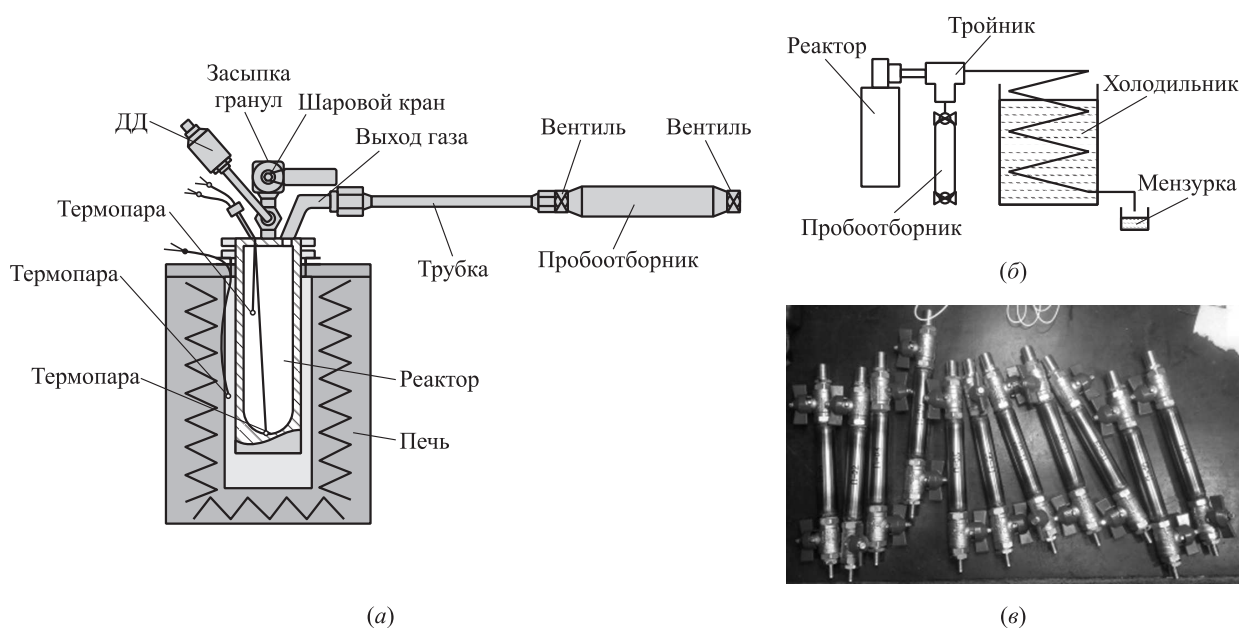


Рис. 2 Схема ГГ с отбором пробы пирогаза (а), с одновременным отбором пробы пирогаза и сбора жидкой фракции (б) и фотографии пробоотборников (в)

ЭДТ равен 50 мм. В состав стенда также входят термостатированный газогенератор (ГГ) и система подачи воздуха, смеситель, устройства управления, зажигания и регистрации, измерительные зонды. В отличие от [1, 5, 7] длина измерительной секции ЭДТ увеличена: вместо 12 используются 18 измерительных сечений, в которых установлены высокочастотные датчики давления (ДД, РСВ 113В24) и/или ионизационные зонды (ИЗ). По сравнению с [1, 5, 7] несколько изменена и конструкция ГГ (рис. 2): вместо массивной вставки в нем используется массивное дно со сферической выемкой, а для измерения температуры пирогаза на выходе из ГГ используется дополнительная термопара. Кроме того, в магистрали подачи пирогаза из реактора в смеситель установлен дополнительный (топливный) электромагнитный клапан (ЭМК), предназначенный для управления подачей пирогаза в смеситель. Остальные элементы стенда не изменялись. При проведении эксперимента воздух и пирогаз периодически подаются через воздушный и топливный ЭМК в смеситель, где происходит смешение воздуха с пирогазом, поступающим из ГГ. Из смесителя перемешанная ТВС подается в ЭДТ, где она периодически поджигается автомобильной свечой зажигания. Возникающее пламя, ускоряясь в секции ускорения пламени, формирует перед собой ударную волну, которая с опережением входит в винтовую секцию ЭДТ. Многократные отражения ударной волны в винтовой секции приводят к возникновению детонационного взрыва по механизму [8], а образованная детонационная волна далее распространяется в измерительной секции ЭДТ и выходит в вентиляционную шахту, сообщаясь с атмосферой.

Характеристики газогенератора и состав продуктов пиролиза полиэтилена

Перед проведением экспериментов по изучению ДС воздушных смесей пирогаза определяются характеристики ГГ и состав пирогаза при пиролизе ПЭ в закрытом и открытом реакторе. К измеряемым характеристикам ГГ относятся: масса навески гранулированного ПЭ m_0 , температура разложения T_h ,

время пиролиза t_p и максимальное давление в реакторе к этому моменту P_p , минимальная температура в реакторе в процессе пиролиза T_{\min} и время ее достижения τ_{\min} , масса твердого (карбонизированного) остатка в реакторе m_r , масса воскоподобных отложений в магистралях на выходе из реактора m_w и объемная доля i -го компонента в пирогазе X_i . В табл. 1 указаны погрешности измерений всех перечисленных характеристик. Для прямых измерений величин указаны их абсолютные приборные погрешности. Для времени пиролиза t_p указана погрешность, учитывающая неточность отсчета времени окончания пиролиза. Для X_i указана относительная погрешность метода газовой хроматографии. Для m_r и m_w абсолютные погрешности приведены с учетом методической ошибки.

Процедура получения характеристик ГГ и определения состава пирогаза в закрытом реакторе состоит в следующем. Реактор прогревается до заданной температуры разложения ($T_p = 650\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$) и выдерживается при постоянной температуре не менее 10 мин. Затем включается регистрация данных на аналого-цифровом преобразователе (частота записи 1 кГц), и в реактор засыпается навеска гранулированного ПЭ марки ПНД 273-83 заданной массы (например, 1 г). Сферические гранулы ПЭ белого цвета имеют диаметр 4 мм. Далее шаровой кран закрывается и пиролиз ПЭ протекает с повышением давления, которое контролируется ДД (см. рис. 2, а). По истечении интервала времени t_p (характерное время пиролиза) давление пирогаза в реакторе достигает значения P_p , а температура пирогаза приближается к исходному значению температуры разложения T_p , что интерпретируется как завершение пиролиза: выпускной клапан открывается и пирогаз истекает в атмосферу через пробоотборник и/или через холодильник (см. рис. 2, б). По завершении опыта печь охлаждается при закрытом положении выпускного клапана, реактор разбирается и из него извлекается весь твердый (карбонизированный) остаток. Полученные в опыте твердый остаток и жидкая фракция взвешиваются на весах, а проба пирогаза в пробоотборнике (см. рис. 2, в) отправляется на хроматографический анализ.

На рис. 3 показаны примеры записей температуры (рис. 3, а) и давления (рис. 3, б) пирогаза в ГГ от времени, полученные в закрытом реакторе с по-

Таблица 1 Погрешности измерений характеристик ГГ

m_0 , г	T_p , $^\circ\text{C}$	t_p , с	P_p , кПа	T_{\min} , $^\circ\text{C}$	τ_{\min} , с	m_r , г	m_w , г	X_i , %(отн.)
$\pm 0,02$	± 10	± 2	± 1	± 10	$\pm 0,1$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	5

мошью термопары, расположенной на его днище, и ДД (см. рис. 2) в опыте с температурой разложения $T_p = 850^\circ\text{C}$ и с навеской гранулированного ПЭ массой 1 г. Для удобства на рис. 3, а и 3, б также показаны скорости изменения температуры и давления. Нулевой момент времени соответствует моменту засыпки гранул ПЭ в реактор.

Видно, что температура спая термопары на дне реактора (см. рис. 3, а) сначала уменьшается вследствие преобладающего отвода тепла в гранулы ПЭ и эндотермического процесса их пиролиза, достигает минимального значения ($T_{\min} \approx 580^\circ\text{C}$) к моменту времени $\tau_{\min} \approx 6$ с, а затем повышается по мере увеличения глубины превращения и достигает исходного значения $T_p \approx 850^\circ\text{C}$ после полного превращения гранул ПЭ и нагрева пирогаза. Давление пирогаза (см. рис. 3, б) при этом монотонно возрастает, достигая значения $P_p \approx 520$ кПа в момент времени $t_p \approx 25$ с.

По экспериментальным зависимостям температуры $T(t)$ и давления $P(t)$ пирогаза от времени t (см. рис. 3) можно оценить среднюю молекуляр-

ную массу пирогаза $\bar{\mu}_p$ при температуре пиролиза, используя простую формулу, основанную на уравнении материального баланса в закрытом реакторе:

$$\bar{\mu}_p = R \frac{(1 - x_r)m_0}{V_0} \left[\int_0^\infty \left(\frac{1}{T} \frac{dP}{dt} - \frac{P}{T^2} \frac{dT}{dt} \right) dt \right]^{-1}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; x_r — массовая доля твердого остатка; m_0 — масса исходного ПЭ; V_0 — объем реактора. Погрешность определения $\bar{\mu}_p$ по формуле (1) оценивается в 5%.

В табл. 2 для трех значений температуры разложения T_p (650, 750 и 850°C) приведены значения параметров T_{\min} , τ_{\min} , P_p , t_p , x_r и $\bar{\mu}_p$ при использовании навески ПЭ массой $m_0 = 1$ г. С ростом температуры разложения процесс пиролиза в закрытом реакторе протекает более интенсивно и завершается за более короткое время. При этом возрастает массовая доля твердого остатка, достигая 70% при $T_p = 850^\circ\text{C}$, а средняя молекулярная масса пирогаза наоборот уменьшается от $\bar{\mu}_p \approx 40$ кг/кмоль при $T_p = 650^\circ\text{C}$ до $\bar{\mu}_p \approx 10$ кг/кмоль при $T_p = 850^\circ\text{C}$.

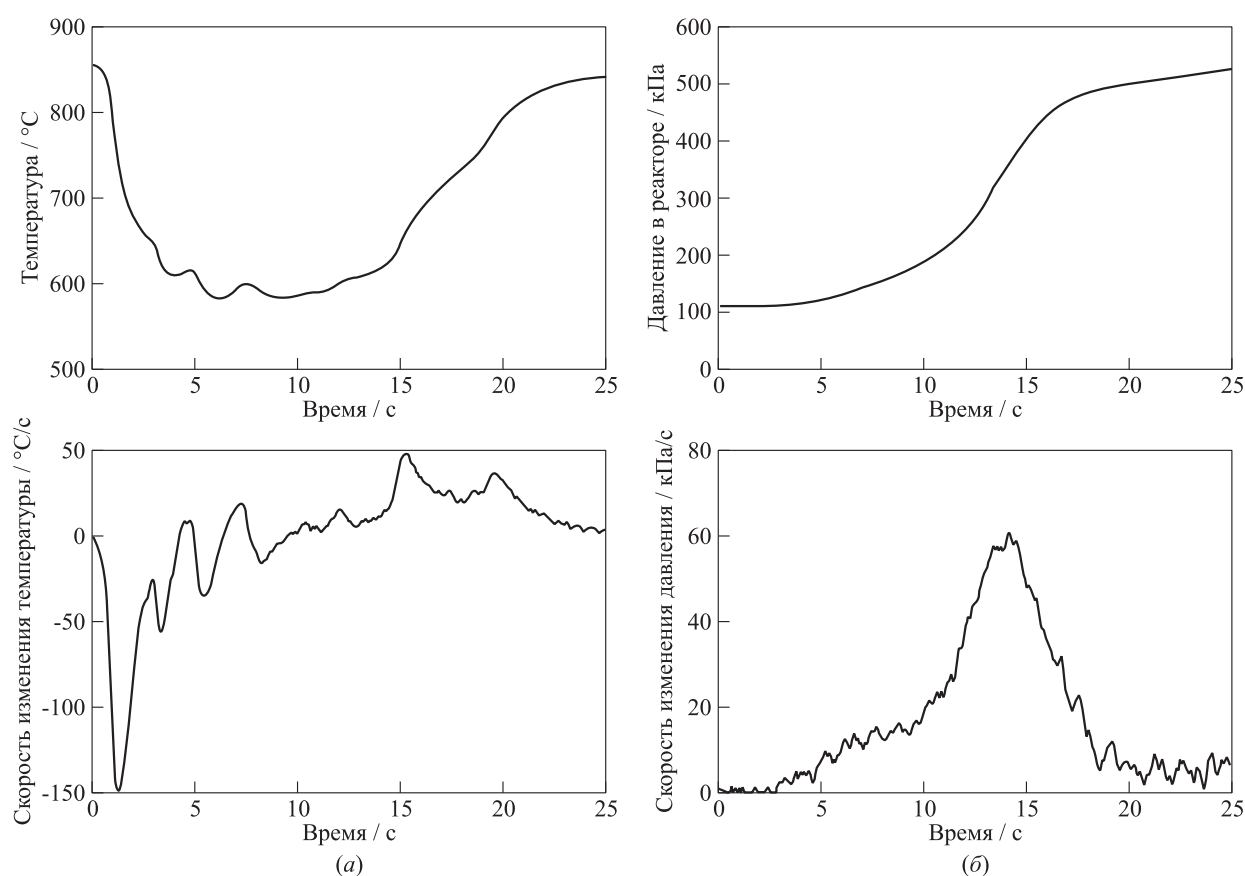


Рис. 3 Примеры записей температуры (а) и давления (б) пирогаза (навеска гранулированного ПЭ 1,0 г) в закрытом реакторе при температуре разложения 850°C (верхний ряд), а также скорости изменения температуры и давления (нижний ряд)

Таблица 2 Характеристики ГГ при пиролизе навески гранулированного ПЭ массой 1 г в закрытом реакторе

$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_{\min}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\min}, \text{с}$	$P_p, \text{кПа}$	$t_p, \text{с}$	$x_r, \%(\text{масс.})$	$\bar{\mu}_p, \text{кг/кмоль}$
650	440	8	285	40	40	40
750	510	6	500	22	60	11
850	580	6	520	19	70	10

Таблица 3 Состав пирогаза (%(об.)) при пиролизе в закрытом реакторе с $T_p = 650$ и 850 °С и $m_0 = 1$ г

$T_p, ^\circ\text{C}$	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_6H_6	C_4	C_5	C_6	Остальные	$\bar{\mu}, \text{кг/кмоль}$
650	7,8	31,5	26,5	11,4	13,4	2,4	—	4,4	1,4	1,2	0,1	27,1
850	53,55	40,89	1,81	2,43	0,04	0,01	1,23	—	—	—	0,06	9,9

Отметим, что значения параметров T_{\min} , τ_{\min} , P_p , t_p и x_r также зависят от массы навески ПЭ. Так, при увеличении массы навески до 1,5 г параметр P_p принимает значения 420, 775 и 695 кПа при $T_p = 650, 750$ и 850 °С соответственно, т. е. давление пирогаза в реакторе существенно повышается.

В табл. 3 представлены результаты хроматографического анализа проб пирогаза, отобранного из закрытого реактора при температурах разложения $T_p = 650$ и 850 °С соответственно. В металлические пробоотборники (см. рис. 2, в) пробы пирогаза отбирались из реактора при температуре пиролиза по завершении активной фазы газогенерации, когда давление в реакторе переставало увеличиваться и начинало выходить на плато. Для хроматографического анализа пробы пирогаза из пробоотборников отбирались при комнатной температуре (19–20 °С). Для уменьшения загрязнения хроматографов пробы для анализа из пробоотборников отбирались шприцом через фильтр из хрома-

тографической стекловаты, обработанной DMCS (dimethylchlorosilane, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$) и вводились в испарители хроматографов, нагретые до 150 °С.

Анализ углеводородов C_1 – C_9 (детальный анализ C_1 – C_4) проводился с помощью капиллярной колонки CP-Al₂O₃/KCl PLOT 50 м × 0,53 мм × 10 мкм (длина 50 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина адсорбционного слоя 10 мкм) и пламенно-ионизационного детектора. Определение водорода проводили с помощью набивной колонки HayeSep Q 80/100 длиной 3 м и внутренним диаметром 2 мм и детектора по теплопроводности.

Из табл. 3 следует, что пирогаз, в основном, состоит из водорода, метана, этилена и этана, причем при переходе от температуры разложения 650 к 850 °С содержание водорода и метана значительно увеличивается, а расхождение по оценке средней молекулярной массы пирогаза при температуре пиролиза (см. табл. 2) и при комнатной температуре (см. табл. 3) уменьшается, что также

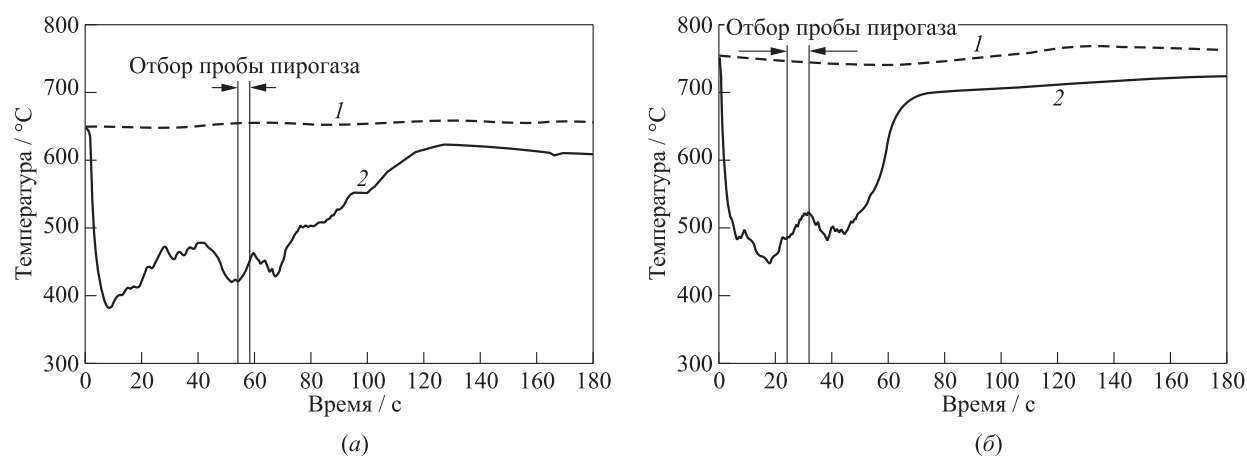


Рис. 4 Примеры записей температуры пирогаза (навеска гранулированного ПЭ 15 г) в открытом реакторе при температурах разложения 650 (а) и 750 °С (б): 1 — температура печи; 2 — температура у дна реактора. Вертикальные линии соответствуют интервалу времени, в течение которого отбирается проба пирогаза для хроматографа

говорит о повышении содержания в пирогазе веществ, остающихся газообразными при комнатной температуре (19–20 °С).

Характеристики ГГ и состав пирогаза в **открытом реакторе** определяются в условиях, когда давление в реакторе близко к атмосферному. Как и в процедуре, описанной выше, реактор прогревается до той или иной температуры разложения ($T_p = 650\text{--}850$ °С), и в него засыпается навеска гранулированного ПЭ заданной массы $m_0 = 15$ г. Отличие состоит в том, что в течение всего процесса пиролиза, за исключением момента отбора пробы, выпускной вентиль остается открытым, и образованный пирогаз непрерывно истекает в атмосферу. На рис. 4 показаны примеры записей температуры пирогаза от времени, полученные в открытом реакторе с помощью термопары, расположенной у его днища, в опытах с температурой разложения $T_p = 650$ (рис. 4, а) и 750 °С (рис. 4, б) с навесками ПЭ массой 15 г. Нулевой момент времени соответствует моменту засыпки гранул ПЭ в реактор. Температура спая термопары на дне реактора сначала уменьшается вследствие отвода тепла в гранулы ПЭ и эндотермического процесса их пиролиза, достигает минимального значения T_{\min} к моменту времени τ_{\min} , а затем повышается по мере завершения процесса пиролиза, но исходного значения T_p за время наблюдения (180 с) не достигает.

Таблица 4 Характеристики ГГ при пиролизе навески ПЭ массой $m_0 = 15$ г в открытом реакторе

T_p , °С	T_{\min} , °С	τ_{\min} , с	x_r , %(вес.)
650	380	8	2
750	450	18	7
850	640	12	4

В табл. 4 для трех значений температуры разложения T_p (650, 750 и 850 °С) приведены значения параметров T_{\min} , τ_{\min} и x_r при использовании навески ПЭ массой $m_0 = 15$ г. В отличие от пиролиза в закрытом реакторе массовая доля твердого остатка x_r при пиролизе в открытом реакторе значительно меньше (2%–7%), а средняя молекулярная масса пирогаза почти постоянна ($\bar{\mu} = 28\text{--}32$ кг/кмоль).

В табл. 5 представлены результаты хроматографического анализа пирогаза в открытом реакто-

ре при температурах разложения $T_p = 650$, 750 и 850 °С. Как и в предыдущем случае, отбор проб осуществлялся при температуре разложения, а анализ состава — при комнатной температуре (19–20 °С). В отличие от пиролиза в закрытом реакторе (см. табл. 3) в составе пирогаза в открытом реакторе значительно уменьшились доли водорода и метана и возросли доли этилена, этана, пропилена и пропана. Из идентифицированных продуктов фракции C_4 в наибольшем количестве представлены бутadiен-1,3 (3,9%) и бутилен-1 (4,4%), а фракция C_5 , в основном, состоит из непредельных углеводородов — пентенов (C_5H_{10}), среди которых больше всего пентена-1 (1,9%). Во фракции C_6 , в основном, содержатся непредельные углеводороды C_6H_{12} , циклогексен и незначительные количества других углеводородов группы C_6H_{10} .

Методика проведения экспериментов и обработки результатов

Эксперименты по определению ДС воздушных смесей пирогаза проводятся по методике, детально описанной в [1, 5]. Дадим здесь лишь краткое ее описание.

В начале эксперимента включается муфельная печь, и пустой реактор прогревается до заданной температуры разложения T_p и выдерживается при этой температуре не менее 30 мин. Далее в реактор через верхний загрузочный бункер загружается подготовленная навеска гранулированного ПЭ, шаровой кран закрывается и запускается управляющая программа на реле времени Темп-1М: начинается работа установки в циклическом режиме.

В табл. 6 представлены настройки программируемого реле времени Темп-1М, управляющего экспериментом. Настройка рабочего цикла проводится исходя из того, что пирогаз и воздух подаются в ЭДТ порционно. Значение 0 в таблице соответствует состоянию канала «закрыт» или «отключено», а значение 1 — состоянию канала «открыт» или «включено». В периоды времени T1 и T2, когда топливный и воздушный ЭМК открыты, пирогаз из реактора

Таблица 5 Состав пирогаза (%(об.)) при пиролизе в открытом реакторе ($m_0 = 15$ г)

T_p , °С	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅	C ₆	Остальные	$\bar{\mu}$, кг/кмоль
650	4,5	18,0	32,6	10,8	19,0	3,8	8,4	1,9	0,9	0,1	32
750	24,2	11,7	24,0	6,4	18,8	2,1	10,3	3,2	2,2	0,2	28
850	5,1	16,1	38,1	9,0	16,4	3,0	8,1	2,1	1,8	0,2	32

Таблица 6 Циклограмма работы ЭДТ

Канал № (назначение)	Время, с (дискретность 0,01 с)			
	T1	T2	T3	T4
	5,49	0,01	0,1	0,4
K1 (зажигание)	0	1	0	0
K2 (пирогаз)	1	1	0	0
K3 (воздух)	1	1	0	1

и воздух из воздушного ресивера по магистралям поступают в смеситель, где происходит их смешение, а образованная в смесителе ТВС направляется в ЭДТ. Длительность периода времени T1 выбирается из условия заполнения ТВС объема ЭДТ при заданном расходе воздуха. Зажигание смеси в ЭДТ происходит в момент времени (T1 + T2), соответствующего окончанию отсчета периода времени T2, порождая турбулентное пламя или детонацию («выстрел»). После зажигания (в течение периода времени T3) топливный и воздушный ЭМК перекрывают подачу пирогаза и воздуха в ЭДТ: реактор полностью закрыт. На интервале времени T3 + T4 = 0,5 с по подъему давления в закрытом реакторе оцениваются скорость образования пирогаза и состав новой порции ТВС для следующего рабочего цикла. В период времени T4 включается подача продувочного воздуха в смеситель. Процесс повторяется циклически до тех пор, пока не будет остановлено реле времени. Время работы установки превышает время пиролиза. По окончании эксперимента из охлажденного реактора отбирается твердый карбонизированный остаток, а из смесителя и ЭДТ — несгоревшие продукты в виде воскоподобных отложений. Из описанной методики проведения эксперимента следует, что процесс пиролиза в ГГ протекает в переменных условиях закрытого и открытого реактора.

Основные параметры эксперимента определяются следующим образом.

Средний массовый расход воздуха \overline{G}_a определяется по изменению давления в воздушном ресивере ΔP за интервал времени Δt по формуле:

$$\overline{G}_a = \rho_N \frac{V_b}{P_N} \frac{\Delta P}{\Delta t},$$

где ρ_N и P_N — плотность и давление воздуха при нормальных условиях; V_b — объем воздушного ресивера (50 л). Погрешность определения \overline{G}_a оценивается как 10%. Постоянство расхода воздуха обеспечивается воздушным редуктором, поддерживающим постоянное давление перед воздушным ЭМК.

Масса твердых остатков в реакторе m_r и воскоподобных отложений в смесителе и ЭДТ m_w опре-

деляется взвешиванием на прецизионных весах по окончании эксперимента.

Масса пирогаза m_p , поступившего в ЭДТ, рассчитывается по уравнению материального баланса с учетом массовых долей твердого остатка x_r и воскоподобных отложений x_w :

$$m_p = m_0 - m_r - m_w = m_0(1 - x_r - x_w).$$

Средний массовый расход пирогаза \overline{G}_p рассчитывается по формуле:

$$\overline{G}_p = \frac{m_p}{t_p},$$

где t_p — время пиролиза, определяемое по записям давления и температуры в реакторе. Погрешность определения \overline{G}_p оценивается как 15%.

Средний коэффициент избытка горючего $\overline{\Phi}$ в ТВС определяется по формуле:

$$\overline{\Phi} = \frac{\overline{G}_p}{G_a} L_0,$$

где L_0 — стехиометрический коэффициент. Для пирогаза на основе продуктов пиролиза ПЭ $L_0 \approx 14,8$. Погрешность определения $\overline{\Phi}$ оценивается как 20%.

Температура пирогаза перед поступлением в смеситель T_{in} измеряется термопарой, установленной в магистрали. Погрешность определения T_{in} оценивается как 0,5%.

В качестве примера на рис. 5, а показаны записи температуры $T(t)$, а на рис. 5, б — давления $P(t)$ в реакторе в одном из экспериментов на ЭДТ с $T_p = 765$ °С и $m_0 = 10$ г. Из записи температуры видно, что приблизительно через 15 с после загрузки реактора пирогаз выходит из него со средней температурой $\overline{T} \approx 675$ °С, причем колебания температуры невелики (± 10 °С). Отметим, что в магистрали, соединяющей реактор со смесителем, температура пирогаза значительно снижается и не превышает 120 °С, а после смешения пирогаза с воздухом она уменьшается до 30–40 °С. На записи давления (см. рис. 5, б) видны регулярные пульсации амплитудой до 20 кПа и длительностью 0,5 с, вызванные закрытием/открытием топливного ЭМК при каждом выстреле ЭДТ. Судя по кривой давления, время пиролиза навески ПЭ t_p в этих условиях составляет около 130 с. В этом эксперименте параметры \overline{G}_a , $(x_r + x_w)$, \overline{G}_p и $\overline{\Phi}$ приблизительно составили 1,66 г/с, 0,03, 0,07 г/с (см. ниже) и 0,6 соответственно. На рис. 5, в для этого эксперимента показана расчетная зависимость среднего (за выстрел) расхода пирогаза в моменты времени, когда реактор открыт (92% времени

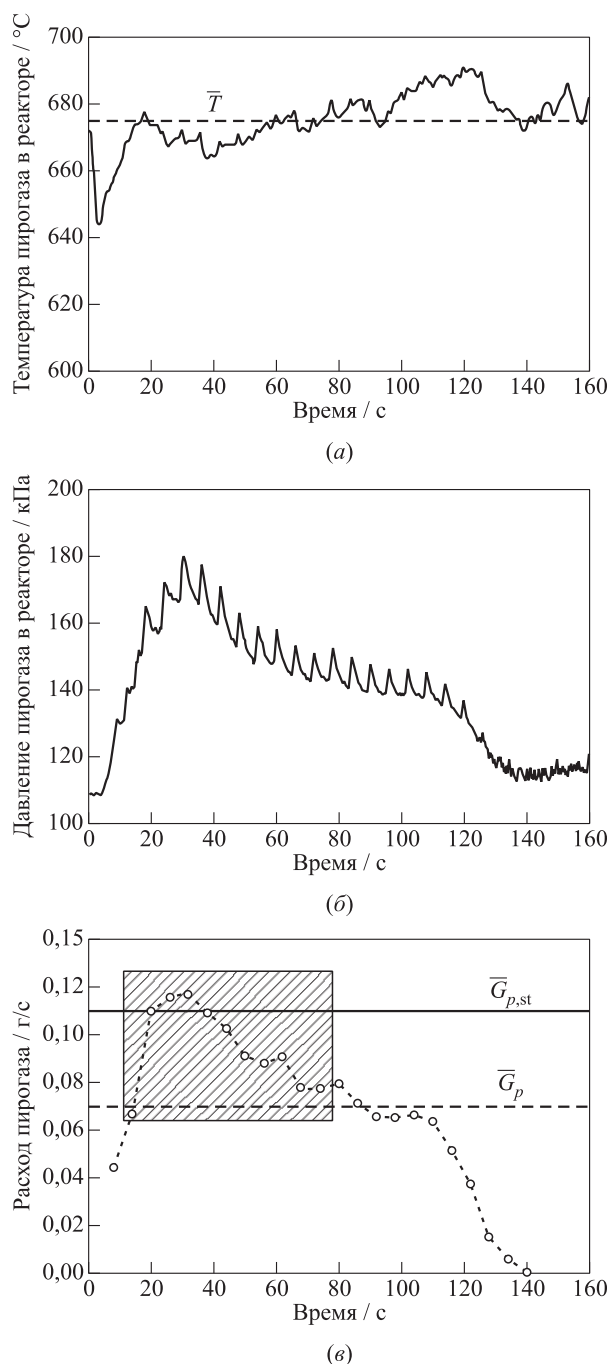


Рис. 5 Примеры записей температуры (а) и давления пирогаза (б) и расчетной зависимости среднего по выстрелу расхода пирогаза (в) от времени в эксперименте на ЭДТ с $T_p = 765^\circ\text{C}$ и $m_0 = 10\text{ г}$

цикла), построенная на основе калибровочной зависимости расхода пирогаза от давления в реакторе. Сплошная горизонтальная линия $\bar{G}_{p,st} = 0,11\text{ г/с}$ соответствует стехиометрической ТВС при $\bar{G}_a = 1,66\text{ г/с}$. Штриховая горизонтальная линия соответствует среднему интегральному зна-

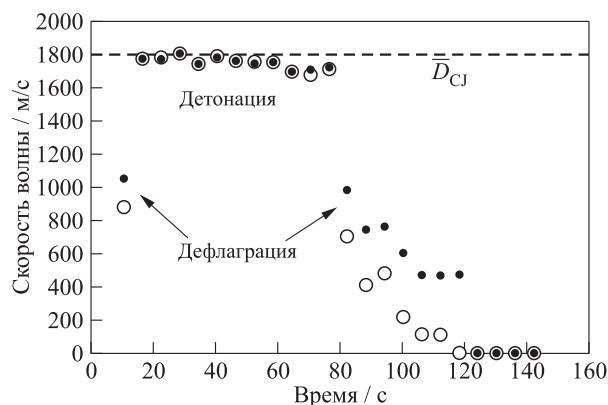


Рис. 6 Измеренные значения скорости ударной волны (темные кружки) и фронта пламени (светлые кружки) в каждом выстреле ЭДТ в эксперименте рис. 5 ($T_p = 765^\circ\text{C}$ и $m_0 = 10\text{ г}$). Горизонтальная штриховая линия соответствует типичному значению скорости детонации ЧЖ \bar{D}_{CJ} в стехиометрических ТВС углеводородных горючих

чению расхода пирогаза за время $t_p = 130\text{ с}$. Видно, что в рассматриваемом эксперименте ТВС в среднем обеднена горючим ($\bar{\Phi} \approx 0,6$), тогда как мгновенные значения коэффициента избытка горючего в данном опыте изменяются в пределах от минимального $\Phi_{\min} = 0,4$ в первом выстреле до максимального $\Phi_{\max} = 1,2$ в пятом выстреле. В серии циклов в промежутке времени от 15 до 80 с состав смеси близок к стехиометрическому ($0,7 \leq \bar{\Phi} \leq 1,1$) (серая заштрихованная область на рис. 5, в). Именно в этих циклах в эксперименте зарегистрированы ПГД и последующее стационарное распространение детонации в измерительной секции ЭДТ.

Действительно, на рис. 6 показаны измеренные значения средних скоростей ударной волны (темные кружки) и фронта пламени (светлые кружки) в каждом выстреле этого эксперимента. Скорость ударной волны на той или иной измерительной базе ЭДТ определяется по известному расстоянию между контрольными сечениями (см. рис. 1), в которых расположены ДД, и по интервалу времени между моментами прихода волны на эти датчики. Погрешность измерения скорости ударной волны 3%. Аналогично определяется и скорость фронта пламени, только вместо записей ДД используются записи ИЗ. Погрешность измерения скорости фронта пламени 3%. Точки на рис. 6 получены в результате осреднения скоростей по всем измерительным базам между контрольными сечениями 9 и 12 (см. рис. 1). Видно, что в 11 (детонационных) выстрелах в интервале времени $15 \leq t \leq 80\text{ с}$ ударная волна и фронт пламени распространяются с одинаковой сверхзвуковой скоростью, близкой к типич-

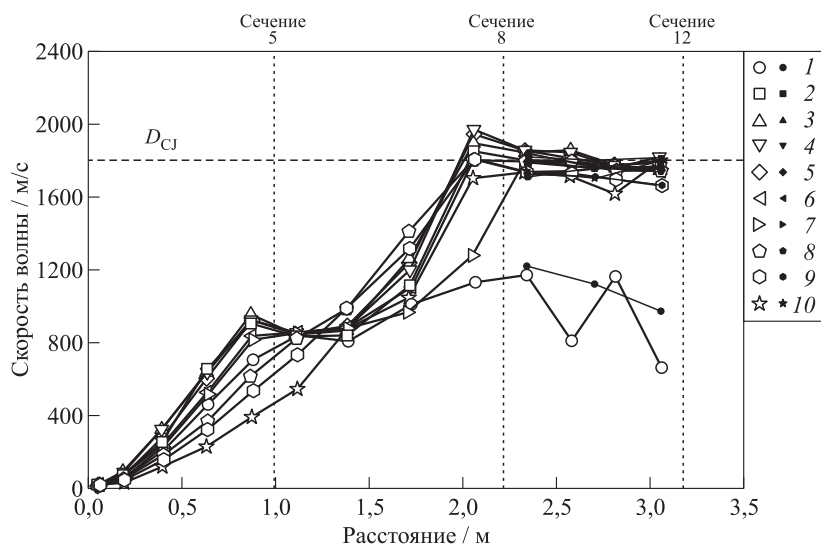


Рис. 7 Измеренные зависимости скорости ударной волны (ДД, залитые значки) и фронта пламени (ИЗ, пустые значки) от расстояния до источника зажигания в каждом выстреле ЭДТ в эксперименте рис. 5 ($T_p = 765^\circ\text{C}$ и $m_0 = 10\text{ г}$); горизонтальная штриховая линия соответствует типичному значению скорости детонации ЧЖ $\overline{D_{CJ}}$ в стехиометрических ТВС углеводородных горючих: 1 — выстрел 2; 2 — 3; 3 — 4; 4 — 5; 5 — 7; 6 — 8; 7 — 9; 8 — 10; 9 — 11; 10 — 13

ному значению скорости детонации Чепмена–Жуге (ЧЖ) $\overline{D_{CJ}} \approx 1800\text{ м/с}$ в стехиометрических ТВС углеводородных горючих (горизонтальная штриховая линия на рис. 6). В одном выстреле в интервале времени $t < 15\text{ с}$ и в 7 выстрелах при $80 \leq t \leq 120\text{ с}$ ударная волна значительно опережает фронт пламени, т. е. в измерительной секции распространяется волна дефлаграции. В выстрелах при $t > 120\text{ с}$ ТВС в ЭДТ не зажигается.

На рис. 7 показан пример зависимостей скоростей ударной волны и фронта пламени от пройденного расстояния для выборки из 10 выстрелов в рассматриваемом эксперименте. Горизонтальная штриховая линия соответствует скорости $\overline{D_{CJ}}$. В детонационных выстрелах скорость комплекса «ударная волна–фронт пламени» достигает значения $\overline{D_{CJ}}$ в окрестности контрольного сечения 8 (на выходе из винтовой секции ЭДТ) на расстоянии около 2 м от источника зажигания. Как и в [1, 5], расстояние, на котором это происходит, будем называть преддетонационным расстоянием L_{DDT} . Интервал времени от момента зажигания ТВС до момента возникновения детонации будем называть временем ПГД t_{DDT} .

На рис. 8 показаны измеренные значения времени ПГД в детонационных выстрелах в рассматриваемом эксперименте. Погрешность определения времени ПГД оценивается в 0,2 мс. Время ПГД изменяется в пределах от 8 до 18 мс. Минимальное значение $t_{DDT} \approx 8\text{ мс}$ достигается в детонационном выстреле при $t \approx 35\text{ с}$, когда мгновенный расход

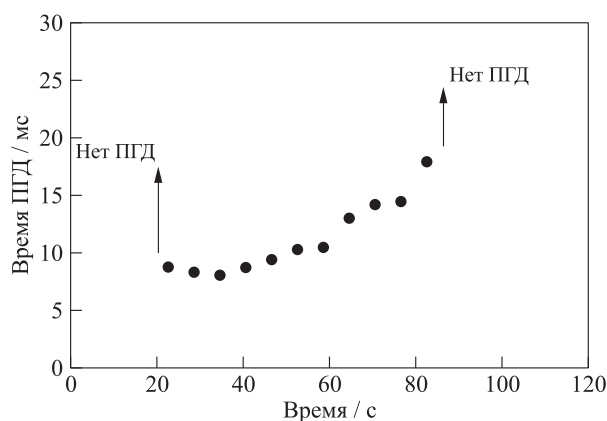


Рис. 8 Измеренные значения времени ПГД в детонационных выстрелах ЭДТ в эксперименте рис. 5 ($T_p = 765^\circ\text{C}$ и $m_0 = 10\text{ г}$)

пирогаза близок к максимальному значению (см. рис. 6), а ТВС немного переобогащена горючим ($\overline{\Phi} = 1,05$).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Применяя процедуры и методики, описанные выше, нами проведена большая серия экспериментов (более 300 выстрелов) по изучению ДС продуктов пиролиза ПЭ. На рис. 9 представлена итоговая экспериментальная зависимость средних

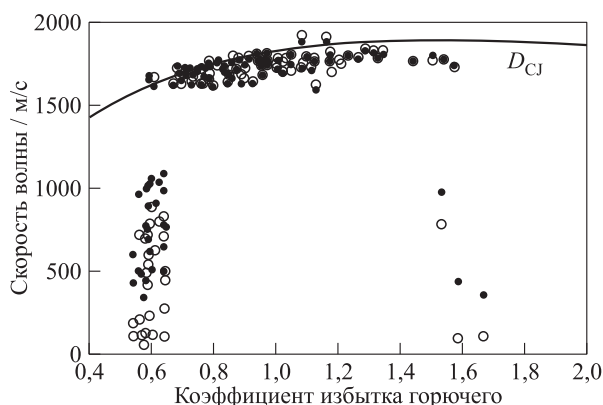


Рис. 9 Измеренные зависимости средних скоростей ударной волны (темные кружки) и фронта пламени (светлые кружки) в измерительной секции ЭДТ от коэффициента избытка горючего в воздушных смесях продуктов пиролиза ПЭ. Сплошная кривая соответствует термодинамической скорости детонации Чепмена–Жуге D_{CJ} в гомогенной этиленовоздушной смеси

скоростей ударной волны и фронта пламени в измерительной секции ЭДТ от среднего коэффициента избытка горючего в ТВС, определенного для каждого отдельного выстрела. Для сравнения здесь же приведена зависимость термодинамической скорости детонации ЧЖ D_{CJ} в гомогенной этиленовоздушной смеси, полученная расчетом по программе TDS [9]. Переход горения в детонацию в воздушных смесях пирогаза зарегистрирован при $0,6 \leq \bar{\Phi} \leq 1,6$. При каждом заданном значении $\bar{\Phi}$ измеренные скорости детонации \bar{D} оказались достаточно близки к скорости D_{CJ} для этиленовоздушной смеси, причем относительный дефицит скорости детонации, определенный как $|\bar{D} - D_{CJ}|/D_{CJ}$ не превышает 10%–12%.

В окрестности предельных значений $\bar{\Phi} \approx 0,6$ и $1,6$ наблюдается неоднозначность режима распространения фронта реакции: в одних экспериментах регистрируется ПГД с последующим стационарным распространением детонации в измерительной секции ЭДТ, в других — высокоскоростная дефлаграция с ударной волной, заметно опережающей фронт пламени. Такие эффекты наблюдались ранее при ПГД в гомогенных ТВС в окрестности концентрационных пределов, например в водородно-воздушных смесях [10]. Они объясняются стохастической природой самого явления ПГД, связанного с возникновением очагов самовоспламенения в области между лидирующей ударной волной и сильно деформированной поверхностью турбулентного пламени, приводящих к «взрыву во взрыве» (по терминологии [11]). Кроме этого фактора причиной неоднозначности режимов распространения фронта реакции на рис. 9 может быть погрешность опре-

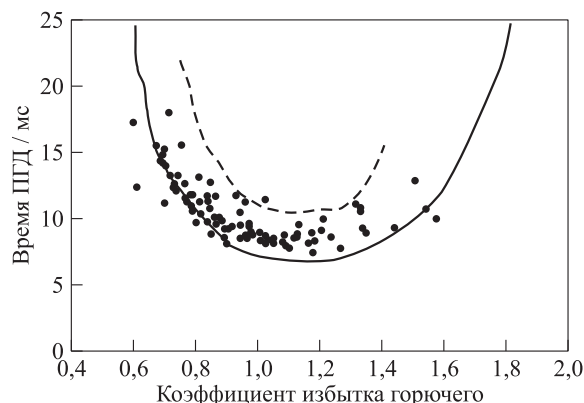


Рис. 10 Зависимость времени ПГД от коэффициента избытка горючего для ТВС, составленных из продуктов пиролиза ПЭ: сплошная кривая — время ПГД в заранее перемешанных воздушных смесях этилена; штриховая кривая — время ПГД в заранее перемешанных воздушных смесях пропилена [7]

деления $\bar{\Phi}$, связанная с переменным по времени составом ТВС.

На рис. 10 представлена итоговая зависимость измеренного времени ПГД в воздушных смесях пирогаза ПЭ (темные кружки) от среднего коэффициента избытка горючего в ТВС. Чтобы оценить относительную ДС пирогаза ПЭ, здесь же в виде кривых представлены экспериментальные зависимости $t_{DDT}(\bar{\Phi})$, полученные на ЭДТ в [7] для гомогенных ТВС на основе этилена (сплошная кривая) и пропилена (штриховая кривая).

Из рассмотрения рис. 10 следует, что ДС пирогаза ПЭ близка к таковой для воздушных смесей его мономера — этилена, особенно для составов, обедненных горючим ($\bar{\Phi} < 0,9$). При $\bar{\Phi} \geq 0,9$ ТВС на основе пирогаза ПЭ имеют ДС, промежуточную между ДС воздушных смесей этилена и пропилена. Время ПГД для ТВС на основе пирогаза ПЭ изменяется в пределах от 7 до 18 мс. Смеси пирогаза с воздухом с $\bar{\Phi} = 1,1$ – $1,2$ обладают максимальной ДС (минимальным значением $t_{DDT} \approx 7$ мс). Концентрационные пределы детонации воздушных смесей пирогаза ПЭ несколько уже, чем у гомогенных этиленовоздушных смесей, но шире, чем у гомогенных пропиленовоздушных смесей.

Полученные результаты показывают, что газообразные продукты пиролиза ПЭ, состоящие преимущественно из смеси этилена, пропилена, метана и водорода, имеют высокую ДС, сравнимую с ДС гомогенных воздушных смесей этилена и пропилена. С одной стороны, это свидетельствует о высокой взрывоопасности пирогаза, который может образовываться, например, при промышленных и бытовых пожарах. С другой стороны, пирогаз ПЭ, как

и пирогаз ПП [1, 5] могут рассматриваться в качестве перспективных горючих для ПВРД на твердом топливе.

Заключение

Определена относительная ДС воздушных смесей пирогаза ПЭ разного состава. Показано, что в смесях с воздухом с коэффициентом избытка горючего $0,6 \leq \bar{\Phi} \leq 1,6$ при нормальном давлении пирогаз ПЭ обладает ДС, близкой к таковой для гомотенных воздушных смесей этилена и пропилена. Детонационную способность оценивали по измеренным значениям длины и времени ПГД в ЭДТ. Пирогаз ПЭ получали в реакторе при температуре разложения 650–850 °С. Хроматографический анализ пирогаза показал, что при высокой температуре разложения (850 °С) он в основном состоит из водорода, метана, этилена и этана и имеет молекулярную массу на уровне 5–10 кг/кмоль, а при низкой температуре разложения (650 °С) — из метана, водорода, этилена, этана, пропилена и более высоких углеводородов и имеет молекулярную массу на уровне 24–27 кг/кмоль. Исходя из высокой ДС пирогаза ПЭ, ПЭ можно рассматривать как перспективное горючее для детонационных ПВРД на твердом топливе.

Литература

1. Фролов С. М., Звегинцев В. И., Аксёнов В. С., Билера И. В., Казаченко М. В., Шамшин И. О., Гусев П. А., Белоцерковская М. С., Коверзанова Е. В. Детонационная способность воздушных смесей продуктов пиролиза полипропилена // Горение и взрыв, 2018. Т. 11. № 4. С. 44–60. doi: 10.30826/CE18110406.
2. Звегинцев В. И., Федорычев А. В., Жестерев Д. В., Мишкин И. Р., Фролов С. М. Газификация легкоплавких углеводородных материалов в высокотемпературном газовом потоке // Горение и взрыв, 2019. Т. 12. № 3. С. 108–116. doi: 10.30826/CE19120312.
3. Shiplyuk A. N., Zvegintsev V. I., Frolov S. M., Vnuchkov D. A., Lukashevich S. V., Nalivaychenko D. G. Experimental study of the low-melting hydrocarbons regression rate in the air flow // J. Phys. Conf. Ser., 2019. Vol. 1404. P. 012066. doi: 10.1088/1742-6596/1404/1/012066.
4. Shiplyuk A. N., Zvegintsev V. I., Frolov S. M., Vnuchkov D. A., Lukashevich S. V., Nalivaychenko D. G. Experimental study of the low-melting hydrocarbons regression rate in the inert gas flow // J. Phys. Conf. Ser., 2019. Vol. 1404. P. 012068. doi: 10.1088/1742-6596/1404/1/012068.
5. Фролов С. М., Звегинцев В. И., Аксёнов В. С., Билера И. В., Казаченко М. В., Шамшин И. О., Гусев П. А., Белоцерковская М. С. Переход горения в детонацию в воздушных смесях продуктов пиролиза полипропилена // Докл. Акад. наук, 2019. Т. 488. № 2. С. 162–166. doi: 10.31857/S0869-56524882162-166.
6. Shiplyuk A. N., Zvegintsev V. I., Frolov S. M., Vnuchkov D. A., Kiseleva T. A., Kislovsky V. A., Lukashevich S. V., Melnikov A. Yu., Nalivaychenko D. G. Gasification of low-melting hydrocarbon material in the airflow heated by hydrogen combustion // Int. J. Hydrogen Energ., 2020. Vol. 45. P. 9098–9112. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.099.
7. Фролов С. М., Шамшин И. О., Аксёнов В. С., Казаченко М. В., Гусев П. А. Ранжирование газовых топливно-воздушных смесей по их детонационной способности с помощью эталонной импульсно-детонационной трубы // Горение и взрыв, 2019. Т. 12. № 3. С. 78–90. doi: 10.30826/CE19120309.
8. Frolov S. M. Initiation of strong reactive shocks and detonation by traveling ignition pulses // J. Loss Prevent. Proc., 2006. Vol. 19. Iss. 2-3. P. 238–244.
9. Викторов С. Б., Губин С. А. Применение системы термодинамических расчетов TDS для моделирования физико-химических процессов // Научная сессия «МИФИ-99». Сборник научных трудов. — М.: МИФИ, 1999. Ч. 8. С. 73–74.
10. Lee J. H. S. The detonation phenomenon. — Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 400 p. doi: 10.1017/CBO9780511754708.
11. Oppenheim A. K. Introduction to gasdynamics of explosions. Wien — New York: Springer, 1972. 220 p.

Поступила в редакцию 15.05.2020