

УДК 534.222.2

## ЦИКЛИЧЕСКАЯ ДЕТОНАЦИЯ ТРОЙНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ “ПРОПАН–КИСЛОРОД–ВОДЯНОЙ ПАР” ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛЬНО ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА

© 2020 г. С. М. Фролов<sup>1,2,\*</sup>, В. А. Сметанюк<sup>1,2</sup>, И. О. Шамшин<sup>1</sup>, А. С. Коваль<sup>1,2</sup>,  
Ф. С. Фролов<sup>1</sup>, С. А. Набатников<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН Ал. Ал. Берлиным

Поступило 05.12.2019 г.

После доработки 15.12.2019 г.

Принято к публикации 15.12.2019 г.

На инновационном импульсно-детонационном пароперегревателе проведены систематические эксперименты по определению концентрационных пределов детонации тройных смесей “пропан–кислород–водяной пар” при нормальном атмосферном давлении. Эксперименты выполнены при варьировании коэффициента избытка горючего (от 0.3 до 1.7) и объемной доли водяного пара (от 0 до 0.7). Показано, что циклическая детонация тройных смесей позволяет получить высокотемпературную газовую среду с температурой выше 2250 К, содержащую до 80% сильно перегретого пара и до 20% CO<sub>2</sub>, а также CO, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в малых количествах при атмосферном давлении. Предложено использовать такую среду для глубокой переработки органических коммунальных и промышленных отходов с получением газовой смеси CO и H<sub>2</sub>. Вследствие периодического заполнения ИДП “холодной” тройной газовой смесью, температура его стенок и внутренних элементов повышается незначительно, так что для его изготовления можно использовать обычные (не жаропрочные) конструкционные материалы.

*Ключевые слова:* сильно перегретый водяной пар, детонационный пароперегреватель, циклический рабочий процесс, газовая детонация, концентрационные пределы детонации, переработка органических отходов

DOI: 10.31857/S268695352001015X

В настоящее время проблему экологически чистой переработки и утилизации коммунальных и промышленных отходов относят к одной из наиболее актуальных проблем современной цивилизации. Перспективы решения этой проблемы в основном связывают с развитием бескислородных технологий, основанных на пиролизе, термическом разложении и газификации отходов в реакторах в среде сильно перегретого водяного пара (СПП) с температурой выше 2000 К при давлении, близком к атмосферному [1, 2]. Одно из

предлагаемых технологических решений – СПП, получаемого сжиганием водородно-кислородной смеси [1]. Другое решение – использование смеси синтез-газа, состоящего из CO и H<sub>2</sub>, с водяным паром, предварительно нагретой до указанной выше температуры [2]. Вероятно, практическая реализация таких технологий обеспечила бы экономически эффективную переработку отходов любого морфологического и химического состава с полной утилизацией содержащихся в отходах материальных и энергетических ресурсов без вредных выбросов в окружающую среду. Однако, из-за проблем с тепловой изоляцией устройств горения и реакторов указанные технологии к настоящему времени не реализованы даже в виде опытно-промышленных установок.

В [3, 4] нами предложен новый способ получения СПП с температурой выше 2000 К при атмосферном давлении, в котором проблема тепловой изоляции устройства горения и реактора решает-

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО “Новые физические принципы”, Москва, Россия

\*E-mail: smfrol@chph.ras.ru

ся заменой обычного горения на детонационное и переходом от стационарного рабочего процесса к циклическому. Сильно перегретый водяной пар предложено получать в импульсно-детонационном перегревателе (ИДП) за счет циклической детонации тройной газовой смеси “горючий газ—газ-окислитель—водяной пар”, причем СПП дополнительно образуется как продукт детонации горючего газа. В качестве горючего газа могут использоваться водород, природный газ, пропан и др., а в качестве газа-окислителя — кислород, воздух, обогащенный кислородом воздух и др. С помощью устройств, предложенных в [3, 4], возможна практическая реализация технологий [1, 2]: стенки и внутренние элементы ИДП прогреваются до относительно низкой температуры (700–800 К) [5], т.е. ИДП можно изготавливать из обычных (не жаропрочных) конструкционных материалов.

В данной статье предложен новый способ получения СПП с температурой выше 2250 К при атмосферном давлении, в котором проблема тепловой изоляции устройства горения и реактора решается заменой процесса обычного горения на детонационное и переходом от стационарного рабочего процесса к циклическому. Исследования проводились на специально созданном экспериментальном стенде. Основные элементы стенда: ИДП, системы подачи компонентов горючей смеси и водяного пара в ИДП, системы измерений и управления. В качестве горючего газа использовали пропан, а в качестве газа-окислителя — кислород.

Импульсно-детонационный пароперегреватель — это труба круглого сечения диаметром 50 мм и длиной 2.5 м с одним открытым и одним закрытым концом, выполненная из нержавеющей стали. Открытый конец ИДП соединен с камерой глушения, сообщающейся с атмосферой. У закрытого конца ИДП организована циклическая раздельная подача пропана и кислорода. Ниже по течению расположены два источника зажигания — стандартные автомобильные свечи. Для надежного циклического инициирования детонации в ИДП вставлена спираль Щелкина длиной 1.5 м.

Пропан и кислород поступали в ИДП под давлением не более 200 кПа. Источник пара, подаваемого в ИДП, — закрытая емкость с водой с электронагревателями регулируемой мощности. Водяной пар поступал в ИДП по теплоизолированной магистрали под избыточным давлением около 10 кПа с температурой 375 К ниже по течению от источника зажигания. Расход пара регулировался мощностью электронагревателей. Система подачи компонентов тройной смеси была настроена так, что ИДП полностью заполнялся горючей смесью.

По длине ИДП установлены 8 ионизационных зондов (ИЗ) для измерения скорости детонационной волны (ДВ) по методике [6]. Погрешность измерения скорости ДВ равнялась  $\pm 100$  м/с. Температура стенки ИДП контролировалась термпарой типа ТХА. Температура подаваемого в ИДП водяного пара измерялась терморезистором ТСП Pt100. Средние расходы газов определялись по падению давления в баллонах. Погрешность определения среднего коэффициента избытка горючего (КИГ) в горючей смеси равна 15%. Средний массовый расход водяного пара определялся по изменению веса источника пара за время эксперимента. Погрешность измерения массового расхода пара равна 1%. Эксперимент полностью контролировался системой автоматического управления. Сначала ИДП работал в частотном режиме без подачи водяного пара, чтобы стенки трубы прогрелись до температуры около 378 К. После этого в ИДП вместе с пропаном и кислородом подавался водяной пар и начинался отсчет циклов с инициированием детонации и ее распространением по тройной смеси. Каждый эксперимент включал от 20 до 40 циклов с частотой импульсов 0.2 Гц. Низкая частота циклов вызвана низкими давлениями подачи пропана и водяного пара. В экспериментах варьировались КИГ (от 0.3 до 1.7) и объемная доля водяного пара  $X$  в горючей смеси (от 0 до 0.7).

В процессе перехода ДВ из смеси “пропан—кислород” в тройную смесь “пропан—кислород—водяной пар” зарегистрированы три режима распространения фронта реакции: нормальный режим детонации, предельный режим и режим с затуханием детонации. Во всех режимах на зависимостях скорости ДВ от пройденного расстояния сначала наблюдался “провал” в скорости фронта реакции, причем глубина и ширина провала увеличивались с объемной долей водяного пара в тройной смеси. В нормальном режиме во всех рабочих циклах скорость фронта реакции после “провала” возрастала и выходила на установившийся уровень, близкий к термодинамической скорости детонации Чепмена—Жуге (ЧЖ) [7]. В предельном режиме наблюдалась цикловая нестабильность: в одних циклах регистрировался “провал” в скорости фронта реакции с последующим восстановлением детонации и ее распространением в пересжатом режиме, а в других происходило прогрессирующее снижение скорости фронта, т.е. детонация затухала. В режиме с затуханием детонации в каждом рабочем цикле регистрировалось прогрессирующее снижение скорости фронта реакции.

На рис. 1 представлены зависимости скорости ДВ от КИГ при различном объемном содержании водяного пара в тройной смеси ( $X = 0; 0.3; 0.4; 0.5$  и  $0.6$ ).

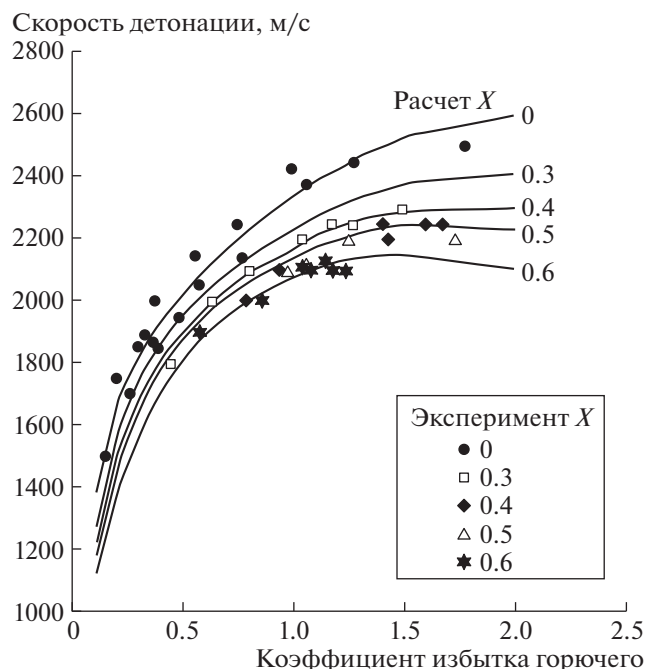


Рис. 1. Зависимости скорости ДВ от КИГ: кривые – термодинамический расчет, точки – экспериментальные данные при различных значениях объемной доли водяного пара  $X$ .

Здесь и далее значения скорости ДВ получены осреднением скоростей на трех измерительных базах в конце ИДП на участке без спирали Щелкина. Для сравнения показаны кривые, полученные с помощью термодинамического расчета. Измеренные значения скорости детонации в целом хорошо согласуются с расчетом.

На рис. 2 показана область существования циклической детонации в тройной смеси на параметрической плоскости “ $X$ –КИГ”.

Кривая, отделяющая область “есть детонация” от области “нет детонации”, проведена между экспериментальными точками, соответствующими нормальному и предельному режимам детонации (или режиму с затуханием детонации). Детонация богатых горючих смесей с КИГ  $> 1$  значительно менее чувствительна к разбавлению водяным паром, чем детонация бедных горючих смесей с КИГ  $< 1$ . Если предел детонации бедных смесей с КИГ = 0.4–0.8 достигался при добавлении 30%–35% водяного пара, то предел детонации богатых смесей с КИГ = 1.2–1.7 достигался при добавлении 45%–50% водяного пара. Максимальное содержание водяного пара (60%), при котором еще возможна детонация тройной смеси, достигалось при КИГ = 1.0–1.1. Важно отметить, что измеренная температура стенок ИДП в экспериментах не превышала 390 К.

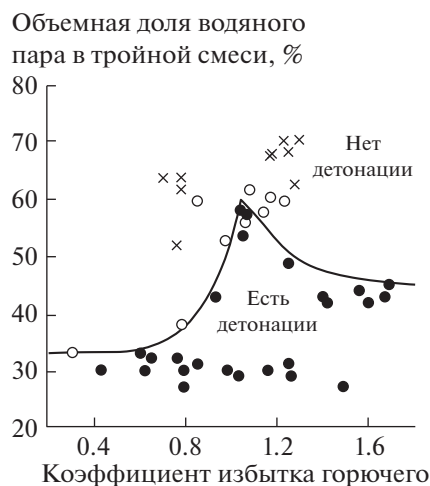


Рис. 2. Область существования детонации в тройной смеси: черные кружки – нормальный режим детонации; белые кружки – предельный режим детонации; крестики – затухание детонации.

Хорошее согласование между измеренными и рассчитанными значениями скорости детонации (см. рис. 1) дает основание полагать, что термодинамический расчет правильно оценивает температуру и состав продуктов детонации, получаемые в эксперименте. На рис. 3 и 4 представлены результаты расчетов температуры (рис. 3) и состава (рис. 4) продуктов детонации изучаемых тройных смесей в зависимости от КИГ и объемной доли во-

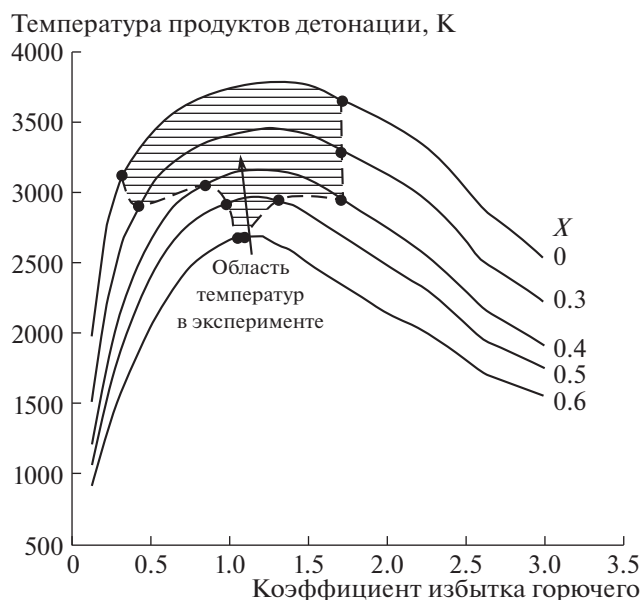
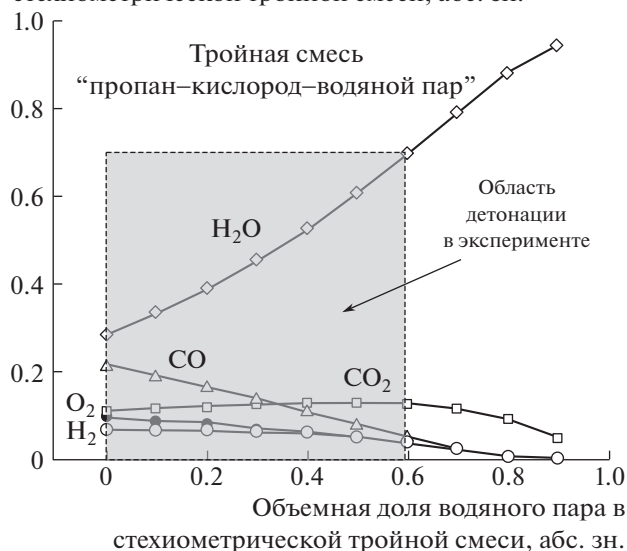


Рис. 3. Температура продуктов детонации тройных смесей с различными значениями объемной доли водяного пара (термодинамический расчет). Заштрихована область, в которой экспериментально зарегистрирован режим нормальной детонации.

Объемная доля продуктов детонации в стехиометрической тройной смеси, абс. зн.



**Рис. 4.** Состав продуктов детонации тройных смесей с различными значениями объемной доли водяного пара (термодинамический расчет). Заштрихована область, в которой экспериментально зарегистрирован режим нормальной детонации.

дяного пара. Заштрихованные участки соответствуют областям, в которых экспериментально зарегистрирован режим нормальной детонации. Видно, что температура продуктов детонации тройных смесей превышает 2700 К (см. рис. 3), а максимальная объемная доля водяного пара в продуктах детонации стехиометрической смеси достигает 70% (при  $X = 0.6$ , см. рис. 4).

Кроме водяного пара продукты детонации такой смеси содержат  $\text{CO}_2$  (до 15%),  $\text{CO}$  (до 20%),  $\text{O}_2$  (до 10%) и  $\text{H}_2$  (до 7%), причем на пределе детонации (при  $X = 0.6$ ) объемные доли  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  снижаются до 5%.

Согласно расчету, давление в плоскости ЧЖ в условиях экспериментов изменяется от 1.3 до 3.2 МПа, т.е. значительно превышает атмосферное давление. При расширении продуктов детонации до 0.1 МПа (т.е. при выходе ДВ из ИДП в атмосферу или в реактор), их температура снижается. Чтобы определить температуру водяного пара после расширения, нами проведены дополнительные термодинамические расчеты. Расчеты показывают, что температура изэнтропически расширенных продуктов детонации стехиометрической тройной смеси с  $X = 0.6$ , состоящей в основном из водяного пара (около 80%), превышает 2250 К.

Таким образом, циклическая детонация тройных смесей “пропан–кислород–водяной пар” позволяет получать СПП с температурой выше

2250 К при атмосферном давлении, причем в выходящем сечении ИДП продукты детонации стехиометрической тройной смеси состоят в основном из СПП (до 80%) и  $\text{CO}_2$  (до 20%), а также  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  в малых количествах. Предполагается, что в результате обработки органических коммунальных и промышленных отходов такой высокотемпературной средой будет образовываться газовая смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , которую в дальнейшем можно использовать как в качестве энергетического газа для работы ИДП и для производства тепла и/или электричества, так и в качестве сырья для производства метанола и синтетических моторных топлив. Благодаря периодическому заполнению ИДП “холодной” тройной газовой смесью, температура его стенок и внутренних элементов повышается незначительно, так что для его изготовления можно использовать обычные (не жаропрочные) конструкционные материалы.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бебелин И.Н., Волков А.Г., Грязнов А.Н., Малышенко С.П. // Теплоэнергетика. 1997. № 8. С. 48–52.
2. Сариев В.Н., Веретенников В.А., Трояченко В.В. Патент РФ №2648737 от 28.03.2018. Приоритет 12.08.2016.
3. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Авдеев К.А., Набатников С.А. Патент РФ № 2686138 от 24.04.2019. Приоритет от 26.02.2018.
4. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Набатников С.А. Патент РФ №2683751 от 01.04.2019. Приоритет от 24.05.2018.
5. Фролов С.М., Аксенов В.С., Авдеев К.А., Борисов А.А., Иванов В.С., Коваль А.С., Медведев С.Н., Сметанюк В.А., Фролов Ф.С., Шамшин И.О. // В сб. “Горение и взрыв” / под ред. С. М. Фролова. М.: Торус Пресс. 2013. №6. С. 98–103.
6. Фролов С.М., Аксенов В.С., Дубровский А.В., Зангиев А.Э., Иванов В.С., Медведев С.Н., Шамшин И.О. // Доклады академии наук. 2015. Т. 465. № 1. С. 62–67.
7. Зедьдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: Гостехтеориздат, 1955.

**PULSED DETONATION OF THE TERNARY GAS  
“PROPANE–OXYGEN–STEAM” MIXTURE FOR GENERATING  
HIGHLY SUPERHEATED STEAM**

**S. M. Frolov<sup>a,b,#</sup>, V. A. Smetanyuk<sup>a,b</sup>, I. O. Shamshin<sup>a</sup>, A. S. Koval<sup>a,b</sup>,  
F. S. Frolov<sup>a</sup>, and S. A. Nabatnikov<sup>a,b,c</sup>**

<sup>a</sup> *N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Novel Physical Principles Ltd., Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: smfrol@chph.ras.ru*

Presented by Academician of the RAS A.I. Al. Berlin

The innovative pulse-detonation steam superheater is used for the systematic experimental study of the concentration limits of detonation of ternary propane – oxygen – steam mixtures at normal atmospheric pressure. The experiments are performed by varying the fuel-to-oxygen equivalence ratio (from 0.3 to 1.7) and the steam volume fraction (from 0 to 0.7). The pulsed detonation of ternary mixtures is shown to allow the generation of a high-temperature gas environment containing up to 80% H<sub>2</sub>O (highly superheated steam) and up to 20% CO<sub>2</sub>, as well as CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> in trace amounts with a temperature exceeding 2250 K at atmospheric pressure. It is proposed to use such an environment for the deep processing of organic municipal and industrial wastes to produce a gas mixture of CO and H<sub>2</sub>. Due to the periodic filling of the PDSS with a “cold” ternary gas mixture, the temperature of its walls and internal elements rises insignificantly, so that conventional (non-heat-resistant) structural materials can be used for its manufacturing.

*Keywords:* strongly superheated steam, pulse-detonation steam superheater, cyclic operation process, gaseous detonation, concentration limits of detonation, processing of organic wastes