УДК 536.46+541.42

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЧЕРНЫХ НЕКОКСУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Ж.-В. Цзун[1,2], Ж.-С. Кан[1], Ю-Ж. Чжи[3], Ц. Лю[1]

[1]Китайский университет науки и технологии, 230027 Хэфэй, Китай, zongrw@ustc.edu.cn
[2]Институт перспективных исследований Сучжоу, Китайский университет науки и технологии 215123 Сучжоу, Китай
[3]Нанкинский технологический институт, 211167 Нанкин, Китай

Проведена серия экспериментов с черным некоксующимся полимером в камере пониженного давления при воздействии внешнего теплового излучения. Измерена температура поверхности и нижней части образцов, а также скорость потери массы образцов. Введен параметр T_p для описания влияния давления на температуру поверхности. При слабом внешнем тепловом потоке коксовый остаток имел рыхлую структуру с пузырьками, образовавшимися в результате выхода пиролизных газов. Размер пузырьков уменьшался с ростом давления. Параметр T_p значительно снижался с увеличением давления, снижалась также и скорость потери массы образца. Однако при интенсивном внешнем тепловом потоке коксовый остаток был более плотным и не содержал пузырьков. Величина T_p и скорость потери массы образца при этом не зависели от давления. Средняя скорость пиролиза пропорциональна p^a.

Ключевые слова: пониженное давление, температура поверхности, скорость потери массы, коксовый остаток.

DOI 10.15372/FGV20180307

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время полимеры широко используются в промышленности и в быту, что обусловлено их малой плотностью и низкой стоимостью. Однако большое содержание атомов C и H в полимерах делает их легковоспламеняющимися и, соответственно, пожароопасными [1]. Поэтому так важно изучение процесса горения полимеров. Пиролиз является первой стадией газификации и других процессов термохимического превращения [2]. Исследование влияния условий эксплуатации полимеров на процесс их пиролиза позволяет лучше понять механизм горения полимеров.

Некоторые материалы, такие как полипропилен, полимолочная кислота и полиакрилонитрилбутадиенстирол (ABS), классифицируются как некоксующиеся: их остаточная масса при нагревании образцов массой несколько миллиграмм от комнатной температуры до 873 K в анаэробной среде составляет менее 5 % от исходной [1]. При использовании таких материалов в конструкции самолетов и космических аппаратов пиролиз может протекать в условиях низкого давления и на больших высотах, где давление ниже атмосферного. Согласно правилам Федерального авиационного управления, давление в кабинах космических аппаратов должно соответствовать высоте над уровнем моря $1\,500 \div 2\,400$ м [3, 4]. Пиролиз при газификации полимеров и конвективный теплообмен зависят от давления. В этой связи большое внимание уделялось исследованию пиролиза полимеров в вакууме и в условиях атмосферного давления. В работе [5] были проведены эксперименты по газификации ряда синтетических полимеров под действием излучения в контролируемой среде, измерены скорость потери массы и температура поверхности в отсутствие излучения, выполнены термогравиметрический анализ и анализ методом дифференциальной сканирующей ка-

© Zong Ruowen[1,2], Kang Ruxue[1], Zhi Youran[3], Liu Cen[1], 2018.

[1]State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, 230027 Hefei, Anhui, China. [2]Suzhou Key Laboratory of Urban Public Safety, Suzhou Institute for Advanced Study, University of Science and Technology of China, 215123 Suzhou, Jiangsu, China. [3]School of Mechanical Engineering, Nanjing Institute of Technology, 211167 Nanjing, China.

лориметрии. В работе [6] исследовалось влияние давления на теплоту пиролиза целлюлозы в сосуде высокого давления из нержавеющей стали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Обнаружено, что повышение давления уменьшает теплоту пиролиза и способствует образованию коксового остатка. Некоторые исследования выполнялись в среде с пониженными давлением и содержанием кислорода, но в основном работы были посвящены горению жидких полимеров или распространению пламени по поверхности полимеров. В работе [7] проводились эксперименты с полиметилметакрилатом для изучения влияния высоты над уровнем моря на распространение пламени и характеристики пиролиза вдоль боковых поверхностей. Установлено, что на большой высоте скорость распространения как по направлению вверх, так и горизонтально примерно в два раза ниже, чем на малой высоте. В работе [8] исследовалось влияние ориентации и высоты над уровнем моря на пиролиз и воспламенение древесины. Результаты показали, что в г. Лхасе (находится на высоте 3 650 м над уровнем моря, атмосферное давление 67 кПа, что на 34 % ниже нормального атмосферного) время воспламенения было более коротким, а скорость потери массы и температура поверхности выше, чем в Хэфэе (высота над уровнем моря 38 м). В экспериментах по горению пролива *н*-гептана [9], выполненных в Лхасе и Хэфэе, обнаружено, что с увеличением высоты над уровнем моря скорость горения на единицу площади и средняя температура пламени снижаются. К настоящему времени опубликовано очень мало работ, посвященных пиролизу некоксующихся полимеров в условиях пониженного давления.

Серия таких экспериментов с черным ABS была проведена нами в этой работе. В работе [10] для черных некоксующихся полимеров найден коэффициент пропускания, составляющий менее 0.003 при толщине образца больше 3 мм. Поэтому в настоящей работе предполагалось, что образец непрозрачный. Температуру поверхности и нижней части образца, а также потерю массы измеряли в реальном времени в течение всего процесса. Введен параметр T_p, который описывает влияние давления на температуру поверхности образца.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты выполнены в Университете науки и технологии Китая. Схема установки для пиролиза показана на рис. 1.

Использовалась интеллектуальная лабораторная камера низкого давления, состоящая из трех основных частей: системы контроля давления, вакуумного насоса и лабораторной камеры. Объемная доля O_2 задавалась в диапазоне $4 \div 5$ %. Ввод N_2 осуществлялся через трубку в нижней части камеры. Установка для пиролиза включала в себя источник излучения, измеритель теплового потока, электронный дисплей, термопары, газовый анализатор и систему сбора данных. Образцы представляли собой пластины из черного ABS размерами $100 \times 100 \times 3$ мм. Чтобы обеспечить одномерный процесс пиролиза, все стороны и нижнюю часть образцов покрывали алюминизированной бумагой, детали из которой делали такими, чтобы они на 10 мм были выше поверхности образцов (с учетом теплового расширения образцов). Термопары K-типа диаметром 0.5 мм были закреплены на образцах и под ними для измерения соответственно температур поверхности и нижней части. Согласно результатам трех предварительных экспериментов, погрешность измерения температуры менее 6 %. Под образцами была установлена асбестовая пластина для создания теплоизоляции. Отбор пробы газа проводился на высоте 400 мм над образцом для

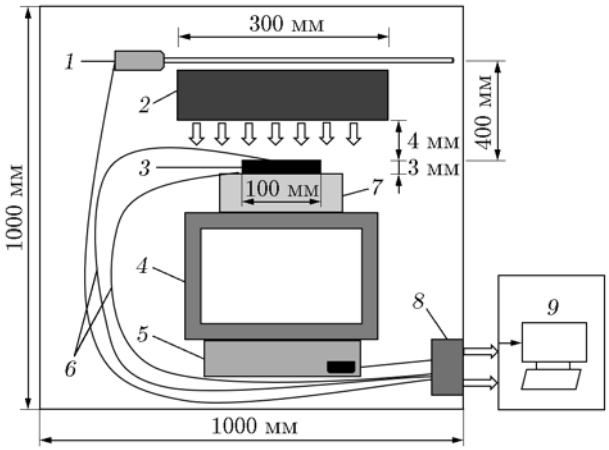

Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — газоанализатор, *2* — источник излучения, *3* — образец, *4* — металлический держатель, *5* — весы, *6* — термопары, *7* — теплоизолирующий слой, *8* — блок управления, *9* — система сбора данных

Рабочие условия и давление

Тип рабочих условий	Высота над уровнем моря, м	Давление, кПа
1 (г. Хэфэй)	29.8	98.1
2 (г. Синин)	2 158.6	77.4
3 (г. Лхаса)	3 259.4	65.2
4	4 179.7	55.0
5	5 984.2	35.0

определения содержания O_2 в реальном времени. Давление в камере сначала снижалось до 25 кПа с помощью вакуумного насоса, затем в камеру вводился N_2, чтобы повысить давление до нормального. После этого с помощью вакуумного насоса давление снижалось до рабочего. Эксперименты выполняли в рабочих условиях пяти типов, в каждом из которых было задано определенное рабочее давление (см. таблицу).

Тепловой поток излучения измеряли с помощью измерителя теплового потока. Образец был установлен под центром источника излучения размерами 300 × 300 мм на расстоянии от него 4 мм. Эксперименты проводили при тепловых потоках $q = 18$ и 36 кВт/м^2. Перед началом экспериментов образцы взвешивали. Эксперименты продолжались до тех пор, пока потеря массы при пиролизе не достигала 95 % от начальной массы образцов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Коксовый остаток

На рис. 2 показаны фотографии коксового остатка образцов под действием различных тепловых потоков при давлении $p = 98.1$ кПа. Видно, что при малом тепловом потоке ($q = 18$ кВт/м^2) остаток после пиролиза рыхлый, с пузырьками, появившимися в результате выхода пиролизного газа. При увеличении теплового потока до 36 кВт/м^2 получается более плотный коксовый остаток ABS. Объясняется это следующим образом. При меньшем тепловом потоке скорость пиролиза ABS ниже, поэтому процессы пиролиза на поверхности и во внутренней части образца начинаются почти одновременно. Кроме того, поскольку нижняя часть образца теплоизолирована, через некоторое время температура внутри образца становится выше, чем на поверхности, что приводит к увеличению скорости пиролиза внутри образца. Внутренний пиролизный газ выходит через поверхность образца, образуя пузыри. Чем больше тепловой поток, тем выше скорость пиролиза, причем интенсивный тепловой поток приводит к тепловому гистерезису, который усиливается при росте теплового потока [11–13]. Тепловой гистерезис способствует тому, что пиролиз образцов протекает от слоя к слою. При большем тепловом потоке пиролиз на поверхности прекращается раньше, чем внутри образца, что приводит к образованию более плотного остатка без пузырьков.

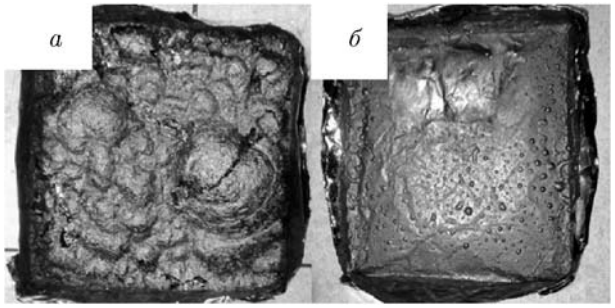

Рис. 2. Коксовый остаток при давлении 98.1 кПа:

а — тепловой поток 18 кВт/м^2, *б* — 36 кВт/м^2

На рис. 3 показано влияние давления на коксовый остаток при $q = 18$ кВт/м^2. Видно, что размеры пузырьков уменьшаются при снижении давления. Причина в том, что рост давления вследствие передачи конвективного тепла приводит к увеличению температуры образца (подробности см. ниже) и, следовательно, к увеличению скорости пиролиза на поверхности. Уменьшение давления способствует более легкому выходу пиролизных газов. При этом пузырьки становятся меньше.

2.2. Температура поверхности и нижней части образца

В работе [14] отмечалось, что температура пиролизного газа, выделяющегося из внутренней части образца, совпадает с температурой поверхности образца, поэтому температуру газа можно определить, измеряя температуру поверхности. На рис. 4 видно, что при воздействии внешнего излучения температура поверхности сначала быстро увеличивается до определенного значения, а затем темп роста снижается. Характеристическая температура

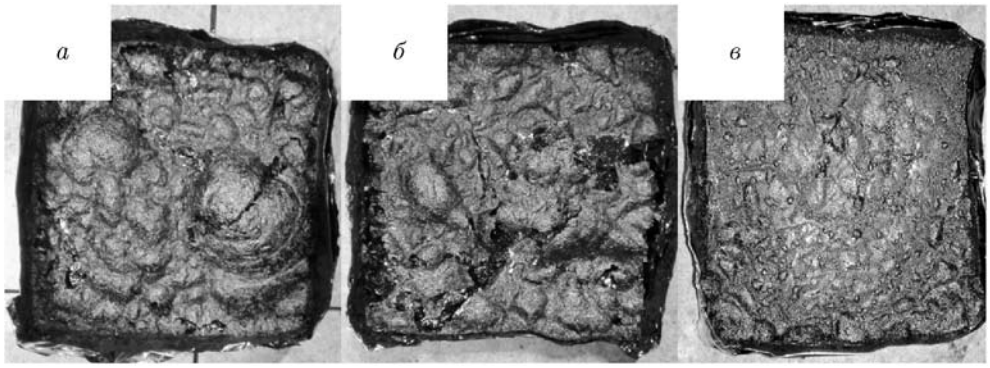

Рис. 3. Коксовый остаток при давлении 98.1 (*а*), 65.2 (*б*), 35 кПа (*в*) при тепловом потоке 18 кВт/м^2

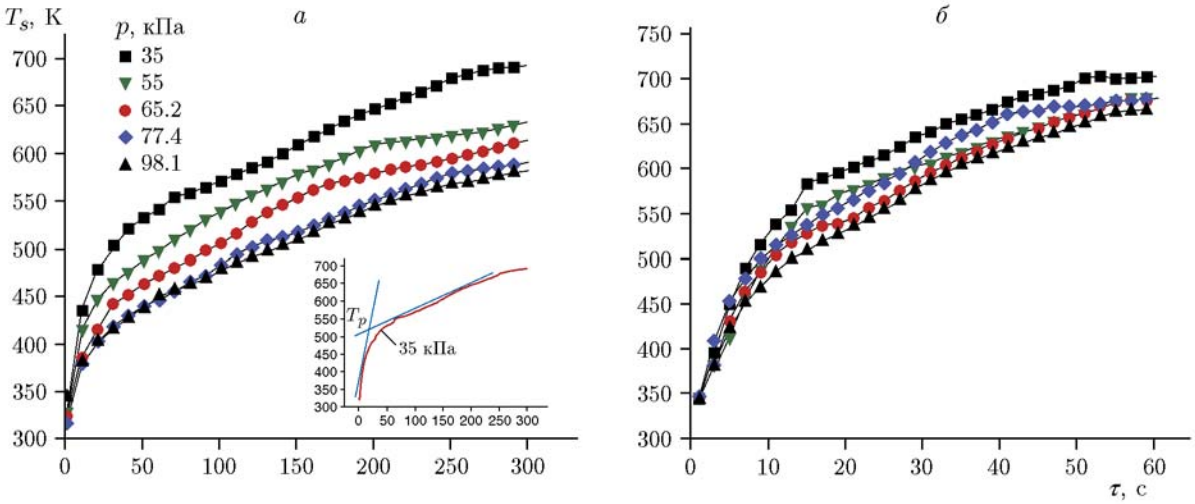

Рис. 4. Профили температуры поверхности при различных давлениях и тепловом потоке 18 (*а*) и 36 кВт/м^2 (*б*)

T_p зависит от давления, способ ее определения показан на врезке рис. 4,*а*. В ходе процесса тепло, поглощаемое полимером, передается внутрь путем теплопроводности, естественной конвекции и теплового излучения. Однако в зависимости от давления и величины внешнего теплового потока параметр T_p и температура поверхности ведут себя по-разному. При $q =$ 18 кВт/м^2 наблюдается существенное уменьшение T_p с ростом давления, тогда как при $q =$ 36 кВт/м^2 уменьшение T_p пренебрежимо мало.

Коэффициент конвективного теплообмена можно выразить следующим образом [15]:

$$h \propto \mathrm{Gr}^{1/4}\mathrm{Pr}^{1/4}, \qquad (1)$$

где Gr — число Грасгофа, Pr — число Прандтля. Поскольку $\mathrm{Gr} \propto p^2$, то $h \propto p^{0.5}$. Поверхность образца напрямую контактирует с воздухом, поэтому идут процессы тепло- и массопереноса. Уравнение сохранения энергии выглядит следующим образом [16]:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \tau \dot{q}''_{ext} - \varepsilon\sigma(T_s^4 - T_\infty^4) - \\ - h(T_s - T_\infty) + k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - Q_{out}, \qquad (2)$$

$$Q_{out} = \rho_s S_v[\Delta H_v + (T_s - T_\infty)(c_s - c_g)] + \\ + \dot{m}'' c_g \frac{\partial T_s}{\partial x}, \qquad (3)$$

где ρ — плотность, c — теплоемкость при постоянном давлении, T — температура, ε — степень черноты поверхности образца, σ — постоянная Стефана — Больцмана, k_s — теплопроводность, ΔH — теплота образования летучих,

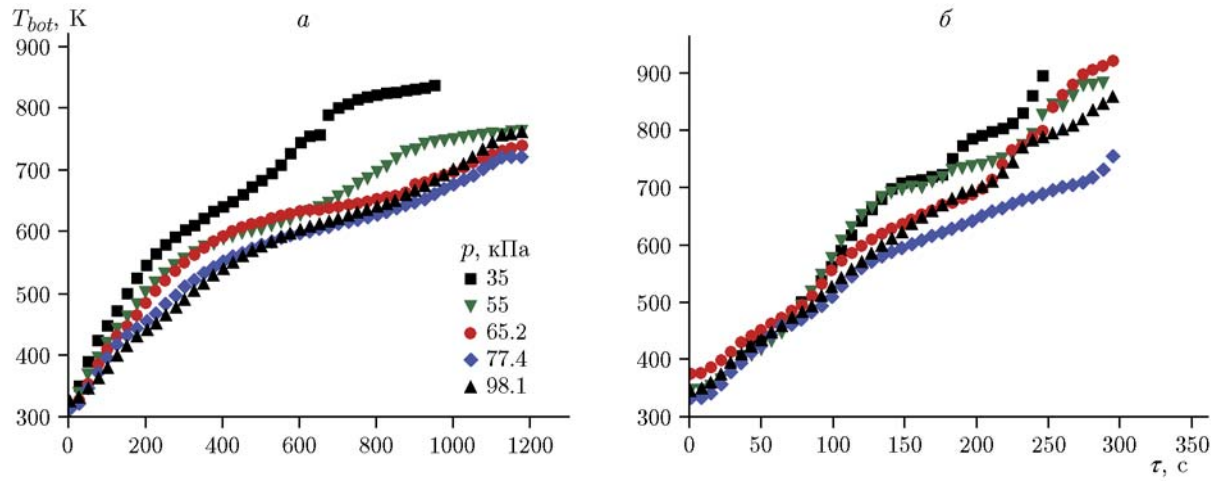

Рис. 5. Профили температуры нижней части образца при различном давлении и тепловом потоке 18 (*а*) и 36 кВт/м^2 (*б*)

Q — количество теплоты, τ — время, S — площадь, $\dot{m}''$ — скорость потери массы. Индексы s, g, v указывают на принадлежность параметров соответственно к твердой фазе, газовой фазе и летучим продуктам, ∞ — к параметрам окружающей среды.

Уравнения (2) и (3) показывают, что при определенном тепловом потоке конвективные потери тепла возрастают с увеличением коэффициента конвективной теплопередачи, но параметр T_p уменьшается по мере усиления конвективного теплообмена. При более низком тепловом потоке энергия, приходящая на поверхность, меньше, поэтому коэффициент конвективной теплопередачи больше влияет на температуру поверхности образцов. Таким образом, давление оказывает существенное влияние на величину T_p. При большем тепловом потоке энергия, приходящая на поверхность, намного больше, поэтому влияние коэффициента конвективной теплопередачи незначительно и изменением T_p можно пренебречь.

На рис. 5 показано, как влияет внешний тепловой поток на температуру нижней части образца. Очевидно, что при давлении 35 кПа пиролиз завершился раньше, чем при других давлениях. Эти кривые не несут информации о начале процесса пиролиза, но при слабом тепловом потоке можно определить время протекания пиролиза в объеме образца. Пиролиз в объеме начинается в тот момент, когда скорость увеличения температуры снижается. После этого температура нижней части образца продолжает расти, но медленно, и приходящая энергия значительно поглощается в процессе пиролиза. При большем тепловом потоке поток уходящей энергии довольно мал, поэтому температура продолжает расти до тех пор, пока пиролиз образца не закончится. На температуру нижней части образца давление оказывает такое же влияние, как и на температуру поверхности, однако выражено влияние слабее. Причина в том, что в условиях теплоизоляции внутренней и нижней частей образцов конвективные теплопотери незначительны. Поэтому изменение температуры нижней части образца при $q = 36$ кВт/м^2 не имеет определенной зависимости от давления.

2.3. Скорость потери массы

На рис. 6 приведены профили скорости потери массы при различных давлениях. Очевидно, что интенсивность внешнего излучения оказывает значительное влияние на скорость потери массы. При тепловом потоке $q = 18$ кВт/м^2 процесс потери массы в основном происходит в интервале $200 \div 1\,400$ с; при $q = 36$ кВт/м^2 этот интервал смещается в область $50 \div 350$ с. При меньшем тепловом потоке скорость потери массы ($\dot{m}''$) более чувствительна к давлению: значение $\dot{m}''$ уменьшается по мере повышения давления. Причина в том, что общие теплопотери образца снижаются с увеличением коэффициента конвективной теплопередачи и, очевидно, это снижение влияет на общее тепло, поглощенное образцом. Поэтому $\dot{m}''$ увеличивается с уменьшением давления. Для образца при $p = 98.2$ кПа максимум $\dot{m}''$ дости-

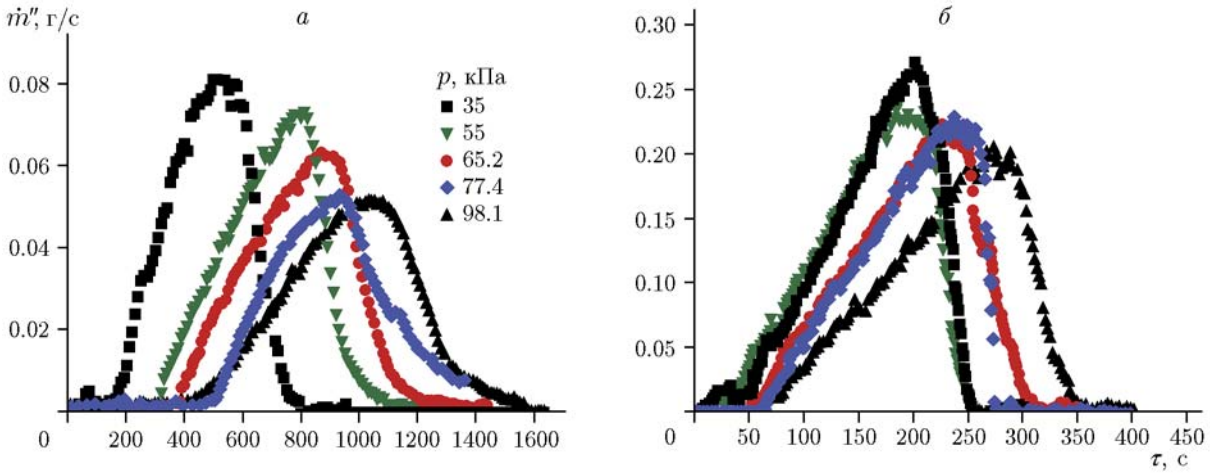

Рис. 6. Профили скорости потери массы при различных давлениях и тепловом потоке 18 (*а*) и 36 кВт/м^2 (*б*)

гается при 1 050 с, когда температура составляет 418.5 °C, что почти совпадает с результатами [17].

Кроме того, в работах [18, 19] авторы указывают на то, что влияние давления на поток пиролизных газов внутри твердых материалов можно описать законом Дарси, согласно которому уравнение для скорости газового потока $\boldsymbol{u}$ выглядит следующим образом:

$$\boldsymbol{u} = -\frac{\kappa_D}{\mu}\frac{dp}{dx}, \tag{4}$$

где κ_D — коэффициент фильтрации, μ — вязкость. Как видно из (4), чем больше градиент давления, тем выше скорость газа. Когда давление снижается, градиент давления внутри образца и в воздухе увеличивается, что приводит к увеличению скорости выделения газа изнутри образца, поэтому $\dot{m}''$ увеличивается.

Авторы работы [20] описали связь скорости горения $\dot{m}$ и внешнего давления p следующим образом:

$$\dot{m} \propto p^a, \tag{5}$$

где a — константа, отражающая чувствительность скорости пиролиза к давлению.

В данной работе средняя скорость пиролиза определялась в интервале степеней пиролиза $2 \div 95$ %. Связь между ними можно аппроксимировать линейной зависимостью.

Как видно из рис. 7, для одного и того же образца скорость пиролиза зависит от интенсивности внешнего теплового потока. При $q =$ 18 кВт/м^2 $a = -1.3$, т. е. при низкой интенсивности теплового потока скорость пиролиза более чувствительна к давлению. При большем тепловом потоке ($q = 36$ кВт/м^2) $a = -0.1$, т. е. давление слабо влияет на скорость пиролиза.

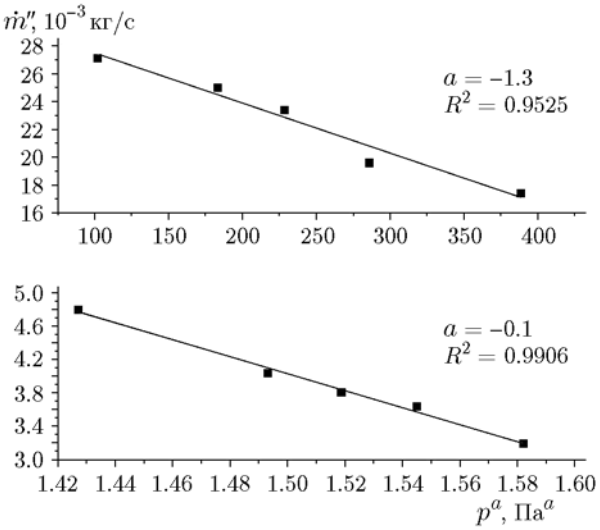

Рис. 7. Зависимость средней скорости потери массы от давления при тепловом потоке 18 (*а*) и 36 кВт/м^2 (*б*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведена серия экспериментов с черным полиакрилонитрилбутадиенстиролом (ABS) в камере пониженного давления с целью изучения пиролиза черных некоксующихся полимеров при различных внешних

тепловых потоках. Температура поверхности и нижней части образца, а также потеря массы измерялись в реальном времени в течение всего процесса. Введен параметр T_p, который описывает влияние давления на температуру поверхности образца. Наблюдалось образование твердого остатка. Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом.

• При малом тепловом потоке коксовый остаток после пиролиза имеет рыхлую структуру, наблюдаются пузырьки в результате выхода пиролизного газа. Однако при большем тепловом потоке коксовый остаток ABS более плотный и не имеет очевидных следов образования пузырей. При малом тепловом потоке размеры пузырьков становятся меньше с уменьшением давления.

• В зависимости от давления и внешнего теплового потока параметр T_p и профиль температуры поверхности ведут себя по-разному. Параметр T_p значительно уменьшается с ростом давления при малом тепловом потоке, а при большем тепловом потоке его изменение пренебрежимо мало. На температуру нижней части образца давление оказывает аналогичное влияние, как и на температуру поверхности.

• При малом тепловом потоке скорость потери массы сильно чувствительна к давлению и уменьшается по мере повышения давления, при большем тепловом потоке зависимость практически отсутствует. Скорость пиролиза $\dot{m}$ пропорциональна внешнему давлению p^a. При $q = 18$ кВт/м^2 $a = -1.3$, при $q = 36$ кВт/м^2 $a = -0.1$.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда естественных наук Китая (проекты № 51576185, 51606092), Национальной программы высокотехнологических исследований и разработок Китая (№ 2016YFC0802101), Фонда фундаментальных исследований, выполняемых в ведущих университетах Китая (№ WK2320000034), а также Открытой программы Государственной лаборатории пожарной безопасности Университета науки и технологий Китая (грант № HZ2016-KF020).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Li J., Stoliarov S. I.** Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers // Combust. Flame. — 2013. — V. 160, N 7. — P. 1287–1297.
2. **Basile L., Tugnoli A., Stramigioli C.** Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis // Fuel. — 2014. — V. 137. — P. 277–284.
3. **Lange K., Perka A., Duffield B.** Bounding the spacecraft atmosphere design space for future exploration missions // NASA/CR-2005-213689.
4. **Mcallister S., Fernandez-Pello C., Urban D.** Piloted ignition delay of PMMA in space exploration atmospheres // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 2453–2459.
5. **Li J., Gong J. H., Stoliarov S. I.** Development of pyrolysis models for charring polymers // Polym. Degrad. Stabil. — 2015. — V. 115. — P. 138–152.
6. **Mok W. S. L., Antal M. J.** Effects of pressure on biomass pyrolysis. 2. Heats of reaction of cellulose pyrolysis // Thermochim. Acta. — 1983. — V. 68, N 2-3. — P. 165–186.
7. **Liang C. J., Cheng X. D., Li K. Y.** Experimental study on flame spread behavior along poly(methyl methacrylate) corner walls at different altitudes // J. Fire Sci. — 2014. — V. 32, N 1. — P. 84–96.
8. **Qie J., Yang L., Wang Y.** Experimental study of the influences of orientation and altitude on pyrolysis and ignition of wood // J. Fire Sci. — 2011. — V. 29, N 3. — P. 243–258.
9. **Hu X.-K., He Y.-P., Li Z.-H.** Combustion and smoke characteristics of circle-pan fire under low pressure and low oxygen concentration // J. Combust. Sci. Technol. — 2011. — V. 2, N 5.
10. **Delichatsios M., Saito K.** Upward fire spread: key flammability properties, similarity solutions and flammability indices // Fire Saf. Sci. — 1991. — V. 3. — P. 217–226.
11. **Hulbert S.** Models for solid-state reactions in powdered compacts — a review // J. Brit. Ceram. Soc. — 1969. — V. 6, N 1. — P. 11–20.
12. **Sharp J., Brindley G., Achar B. N.** Numerical data for some commonly used solid state reaction equations // J. Amer. Ceram. Soc. — 1966. — V. 49, N 7. — P. 379–382.
13. **Giess E. A.** Equations and tables for analyzing solid-state reaction kinetics // J. Amer. Ceram. Soc. — 1963. — V. 46, N 8. — P. 374–376.
14. **Quintiere J.** A theoretical basis for flammability properties // Fire Mater. — 2006. — V. 30, N 3. — P. 175–214.
15. **Mcallister S., Fernandez-Pello C., Urban D.** The combined effect of pressure and oxygen concentration on piloted ignition of a solid combustible // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 9. — P. 1753–1759.
16. **Incropera F. P., De Witt D. P.** Fundamentals of Heat and Mass Transfer. — 1985.
17. **Fereres S., Lautenberger C., Fernandez-Pello C.** Mass flux at ignition in reduced pressure environment // Combust. Flame. — 2011. — V. 158, N 7. — P. 1301–1306.

18. **Kansa E. J., Perlee H. E., Chaiken R. F.** Mathematical model of wood pyrolysis including internal forced convection // Combust. Flame. — 1977. — V. 29. — P. 311–324.
19. **Di Blasi C.** Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels // Prog. Energy and Combust. Sci. — 1993. — V. 19, N 1. — P. 71–104.
20. **Wieser D., Jauch P., Willi U.** The influence of high altitude on fire detector test fires // Fire Saf. J. — 1997. — V. 29, N 2-3. — P. 195–204.

Поступила в редакцию 2/VIII 2017 г.