

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОТИВОТОКЕ ВОЗДУХА

М. Б. Гончикжапов^{1,2}, А. А. Палецкий¹, А. Г. Терещенко¹,
И. К. Шундрин^{2,3}, Л. В. Куйбида^{1,2}, А. Г. Шмаков^{1,2}, О. П. Коробейничев^{1,4}

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В. В. Воеводского, 630090 Новосибирск
munko2010@yandex.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090 Новосибирск

⁴Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток

Подробно изучено горение сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при обдуве потоком воздуха, направленного перпендикулярно поверхности полиэтилена (в противотоке). Измерена скорость горения прессованных образцов СВМПЭ. Методом масс-спектрометрического зондирования пламен впервые определена структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха с учетом тяжелых продуктов. Методом масс-спектрометрии исследован состав основных продуктов пиролиза, а методом газожидкостной хромато-масс-спектрометрии — состав тяжелых углеводородов (C₇—C₂₅) в продуктах, отобранных из пламени на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца СВМПЭ. Измерены профили температуры и концентраций 8 веществ (N₂, O₂, CO₂, CO, H₂O, C₃H₆, C₄H₆, C₆H₆), а также гипотетического вещества со средневзвешенной молекулярной массой более 50 углеводородов C₇—C₂₅. С использованием пакета OPDIFG программы ChemKin II проведено моделирование структуры диффузионного пламени модельной смеси продуктов разложения СВМПЭ в противотоке воздуха. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с данными экспериментов по горению СВМПЭ.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, структура пламени, горение в противотоке, тяжелые углеводороды, моделирование.

DOI 10.15372/FGV20160302

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование полимерных материалов требует повышенного уровня их пожарной безопасности. Одним из самых распространенных полимеров в современном мире является полиэтилен. Сверхвысокомолекулярный (MW ≈ 2.5 · 10⁶) полиэтилен (СВМПЭ) — это перспективный конструкционный полимерный материал с уникальными физико-механическими свойствами, пригодный для применения в разнообразных областях, в том числе в экстремальных условиях [1].

Для понижения горючести СВМПЭ очень важно знание механизма его

горения. Эффективной является методика изучения горения полимеров при обдуве потоком окислителя, направленного перпендикулярно поверхности полиэтилена (в противотоке окислителя) [2–5]. Одним из основных достоинств этой методики является квазиодномерность исследуемого диффузионного пламени, что позволяет численно описывать такое пламя с помощью существующих простых моделей.

В [2] изучалось горение различных полимеров, в том числе высокомолекулярного (MW ≈ 8 · 10⁵ ÷ 10⁶) полиэтилена (ВМПЭ), в противотоке воздуха. Получена зависимость линейной скорости горения ВМПЭ от скорости потока окислителя в диапазоне 75 ÷ 150 см/с. Максимальная температура пламени с учетом радиационной поправки составила 1800 °С. Измерения проводились Pt-PtRh (13 %) термопарой.

В [3] изучалась структура пламени

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 14.Y26.31.0003).

© Гончикжапов М. Б., Палецкий А. А., Терещенко А. Г., Шундрин И. К., Куйбида Л. В., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., 2016.

полиэтилена высокого давления (ПЭВД, $MW \approx 5 \cdot 10^5$) в противотоке со смесью кислород/азот с использованием кварцевого микрозонда для отбора пробы с диаметром отверстия 75 мкм. Скорость потока смеси кислород/азот на срезе сопла диаметром 25.4 см составляла 48 см/с. Образцы изготавливались методом горячего прессования ($p = 3.2$ МПа, $T = 180$ °С) в виде цилиндра диаметром 12.7 мм и длиной более 30 мм. Расстояние между срезом сопла и поверхностью образцов ПЭВД было 12.7 мм. В работе [2] показано, что плоскость полного торможения потоков окислителя и горючего находится между поверхностью полимера и плоскостью пламени. Состав продуктов горения определялся с помощью хроматографа Hewlett Packard 5751. Сканирование зоны пламени проводилось на расстоянии 2 и 4.25 мм от оси образца. В работе варьировалась концентрация кислорода (21.2, 23.2, 25.3 %). При концентрации кислорода 21.2 % расстояние от поверхности образца полимера до святающейся зоны и ее ширина составили 1.36 и 0.7 мм соответственно (на расстоянии 4.25 мм от оси образца), максимальная температура пламени ≈ 1450 °С. Концентрации H_2 и H_2O были рассчитаны с использованием материального баланса. Измерить удалось лишь профили суммарных концентраций $CO + CH_4$ и $C_2H_2 + C_2H_4$. Пламя имело форму купола (толщина пламени увеличивалась к центру) и фактически не было одномерным (по радиусу пламени). Массовая скорость горения при концентрации кислорода 21.2 %, близкой к концентрации в воздухе, в работе [3] не указана, а при концентрации 25.3 % она была 6.6 г/($m^2 \cdot c$) (линейная скорость горения 7.3 мкм/с). Температура поверхности образца при 25.3 % O_2 составила ≈ 630 °С, зона расходования кислорода ≈ 4 мм. Путем расчета градиента концентрации кислорода (для пламени с 25.3 % O_2) вблизи поверхности образца была оценена объемная концентрация кислорода ≈ 0.54 %. Авторы [3] предположили, что при пиролизе полиэтилена образуются мономеры. Оценки показали, что тепло, которое выделяется на поверхности при полном окислении этилена кислородом, составляет ≈ 20 % от тепла, необходимого для пиролиза топлива. При уменьшении концентрации кислорода в потоке окислителя и достижении условий гашения отношение CO/CO_2 незначительно увеличивается,

концентрация кислорода в святающейся зоне пламени уменьшается, температура пламени и расстояние над поверхностью полимера, при котором температура становится максимальной, уменьшаются. В работах [3, 4] показано, что на границе потухания пламени достигается критическое значение отношения CO/CO_2 , при концентрации кислорода 21.2 % оно было равно 0.43.

В работе [5] выполнен термогравиметрический анализ, исследованы пиролиз и структура пламени полиэтилена низкого (ПЭНД, $MW \approx 3 \cdot 10^5$) и высокого давления (ПЭВД, $MW \approx 5 \cdot 10^5$). Пиролиз проводился в вертикальном проточном реакторе с использованием системы сбора газовой и жидкостной (тяжелые продукты) проб. Газовая проба анализировалась на хроматографе Hewlett Packard 5751. Основными газообразными продуктами пиролиза ПЭНД при 700 °С являются насыщенные углеводороды и углеводороды с одной двойной связью: этилен — 7 (об.) %, метан — 5 %, пропилен — 3 %, этан — 2 %, пропан — 0.5 %. Эксперименты по горению полимеров в противотоке окислителя в работе [5] выполнены в постановке, аналогичной примененной в работе [2]. Массовая скорость горения ПЭВД составила 4.6 г/($m^2 \cdot c$), ПЭНД — 6 г/($m^2 \cdot c$). Максимальная температура в пламени ПЭНД равна 1500 °С. В [6] исследовалась кинетика пиролиза ПЭВД в противотоке горячего воздуха, разбавленного парами воды или углекислым газом. Разбавление окислителя использовалось в целях изучения возможности снижения выхода NO_x в промышленной технологии HiTAC [7]. Было показано, что кинетические параметры, получаемые таким методом, сильно отличаются от данных термогравиметрического анализа (ТГА). Рекомендованы следующие кинетические параметры разложения полиэтилена в воздухе: $k_0 = 1.5 \cdot 10^4$, $E_a = 40$ кДж/моль. Измеренная температура поверхности составила 520 °С. Рассчитаны кинетические параметры разложения полиэтилена при разбавлении азотом, парами воды или углекислым газом соответственно: $k_0 = 1.82 \cdot 10^4$, $E_a = 50$ кДж/моль; $k_0 = 1.09 \cdot 10^5$, $E_a = 55$ кДж/моль; $k_0 = 6.84 \cdot 10^4$, $E_a = 55$ кДж/моль.

Для изучения структуры пламени

конденсированных веществ необходима информация о составе продуктов их пиролиза в инертной и окислительной средах. В [8] изучался процесс пиролиза ПЭВД ($MW = 15\,000$) в автоклавном реакторе в инертной среде. Установлено, что в составе газовых продуктов пиролиза C_1-C_4 при температурах 400 и 425 °С преобладают алканы. В жидкой пробе зарегистрированы углеводороды C_5-C_{30} , которые составляют 92 % от массы пробы. Среди них при температуре 425 °С обнаружено 46 % алканов, 19 % циклических углеводородов с алкинами, 12 % алкенов, 12 % ароматических соединений, 2.7 % нафталинов. При увеличении температуры пиролиза до 500 °С резко возрастает доля ароматических соединений. Массовое соотношение жидкость/газ/углеродсодержащий остаток в составе продуктов при температуре 400 °С равно 89.5/10/0.5 %. С ростом температуры увеличивается доля газообразных и твердых продуктов, уменьшается доля жидких продуктов. В [9] изучено влияние скорости нагрева на состав продуктов термического разложения ПЭВД ($MW = 15\,000$) при низкой (1 и 100 К/с) и высокой (20 000 К/с) скоростях нагрева. Разложение полиэтилена при скорости нагрева 100 и 20 000 К/с проводилось на установке для пиролиза под высоким давлением (CDS 5200). Реактор представлял собой тонкостенную кварцевую трубку, нагреваемую металлической обмоткой из платины. Разложение при скорости нагрева 100 К/с проходило при давлении 1 атм, при скорости 20 000 К/с — при давлении 30 атм. В составе продуктов пиролиза при скорости нагрева 100 К/с, давлении 1 атм, температуре 1000 К содержится 24/68/7 % алканов/алкенов/алкадиенов. Самые большие концентрации (в молярных долях) имели пропилен (5.5 %), пропан (5 %), нонен (9.5 %), децен (11.8 %), андецен (6.5 %). При флеш-пиролизе существенно возросло количество легких алкенов: этилена на 63 %, пропилена на 40 %, гексена на 20 %. Авторы [9] показали, что состав продуктов разложения сильно зависит от условий эксперимента (давление, температура, скорость нагрева, состав окружающей атмосферы).

Таким образом, в литературе есть данные по скорости горения, структуре пламени, температуре поверхности при горении полиэтилена с разной молекулярной

массой в противотоке воздуха. При таком режиме горения основным продуктом разложения является этилен или близкие к нему углеводороды. Однако в ряде работ зарегистрирована большая доля тяжелых углеводородов в составе продуктов разложения полиэтилена. Анализ литературы показал, что состав продуктов термического разложения и горения полиэтилена сильно зависит от условий постановки эксперимента и типа полиэтилена (ПЭВД, ПЭВД, ВМПЭ, СВМПЭ).

Структура пламени определялась только в предположении распада полиэтилена через мономер, наличие тяжелых продуктов разложения никак не учитывалось.

Целью данной работы является всестороннее изучение горения СВМПЭ в противотоке воздуха с учетом тяжелых продуктов разложения с помощью масс-спектрометрии, хроматографии, элементного анализа и микротермопар, включая анализ структуры пламени и измерение температурного профиля в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались цилиндрические образцы из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ, Институт катализа СО РАН, $MW \approx 2.5 \cdot 10^6$, температура плавления 142 °С). Образец готовился методом горячего прессования из порошка (размер гранул ≈ 60 мкм) при температуре 140 °С и давлении 100 атм. Диаметр образцов 14 мм, длина $30 \div 40$ мм, плотность 0.94 г/см³.

Исследование проводилось на специально разработанной горелке с параметрами, аналогичными использованным в работах [2, 4, 5]. Горелка включала в себя механизм перемещения образца и сопло специальной формы, с помощью которого формировался поток воздуха, направленный на поверхность образца полимера. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В данной горелке использовались два независимо работающих шаговых двигателя, один из которых отвечал за вращение образца вокруг своей оси, второй — за его линейное перемещение вдоль оси. Во время горения образцы вращались с частотой ≈ 1 Гц внутри термостатируемого (70 °С) металлического стакана. Вращение обеспечивало равномерный прогрев образца при его зажигании

раскаленной спиралью. Верхняя часть образца (≈ 4 мм) была изолирована от стенок металлического стакана фторопластовым кольцом, которое уменьшало охлаждение верхнего расплавленного слоя СВМПЭ во время горения. Расстояние между соплом и поверхностью образца во всех экспериментах составляло 14 мм. Линейная скорость воздуха (при нормальных условиях) на выходе из сопла 43.9 см/с (объемный расход 270 см³/с) устанавливалась с помощью электронного регулятора потоков газов MKS (Type 247, dev-0.3 %), что обеспечивало постоянство скорости воздуха с точностью ± 0.13 см/с. После зажигания образцов нагретой спиралью стабилизация пламени относительно верхнего края металлического стакана осуществлялась путем перемещения образца с помощью второго шагового двигателя с фиксированной скоростью, равной скорости горения. Скорость перемещения образца подбиралась в предварительных экспериментах. Точность стабилизации поверхности горящего образца контролировалась визуально с помощью катетометра и не превышала 50 мкм за время проведения эксперимента (10 ÷ 15 мин). Пробу газа отбирали в режиме молекулярного натекания кварцевым зондом с диаметром отверстия 60 мкм, толщиной стенки 140 мкм и внутренним углом 20°. Минимальное возможное расстояние от отверстия зонда до поверхности образца 700 мкм. Положение зонда относительно поверхности образца

во время эксперимента устанавливалось с помощью трехкоординатного сканирующего механизма и катетометра с точностью ± 10 мкм. С целью минимизации возмущений пламени зондом отбор пробы осуществлялся на расстоянии ≈ 5 мм от оси образца, т. е. из области, где визуально отсутствуют краевые эффекты. Объемный расход газа через зонд составлял 0.5 и 0.24 см³/с при нормальных условиях при 300 и 1400 К соответственно. Проба из пламени доставлялась до входа в систему напуска масс-спектрометра по тефлоновой трубке длиной 1.5 м, внутреннего диаметра 4 мм при комнатной температуре. Анализ газообразных продуктов горения проводился масс-спектрометрическим комплексом Hiden HPR 60 на базе квадрупольного масс-спектрометра. Первая вакуумная ступень комплекса (пространство зонд-скиммер) была модернизирована и откачивалась турбомолекулярным насосом ВМН-500 до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Торр в режиме отбора пробы. Первые эксперименты показали накопление значительного количества конденсированных продуктов (в виде белого налета, предположительно тяжелые углеводороды) на скиммере, которые приводили к забиванию отверстия скиммера. В последующих экспериментах проба доставлялась в масс-спектрометр по той же трубке, но с двумя фильтрами тонкой очистки. В этом случае после серии экспериментов скиммер был практически чистым, т. е. все конденсированные вещества остались на фильтре. Энергия ионизирующих электронов в ионном источнике составляла 70 эВ.

Температура измерялась Pt-PtRh (10 %) термопарой диаметром 50 мкм. Для измерения в газовой фазе термопару покрывали антикаталитическим покрытием SiO₂, длина плеч термопары 8 мм. Термопара устанавливалась на расстоянии 350 мкм от входного отверстия зонда вверх по потоку воздуха. Измерения в отсутствие зонда (рис. 2) показали, что ширина зоны горения 4.3 мм и максимальная температура с учетом радиационной поправки 1380 °С очень близки к измерениям в присутствии зонда. Таким образом, зонд не оказывает заметного влияния на тепловую структуру пламени. Для измерения сигнала от термопары был использован 14-разрядный аналого-цифровой

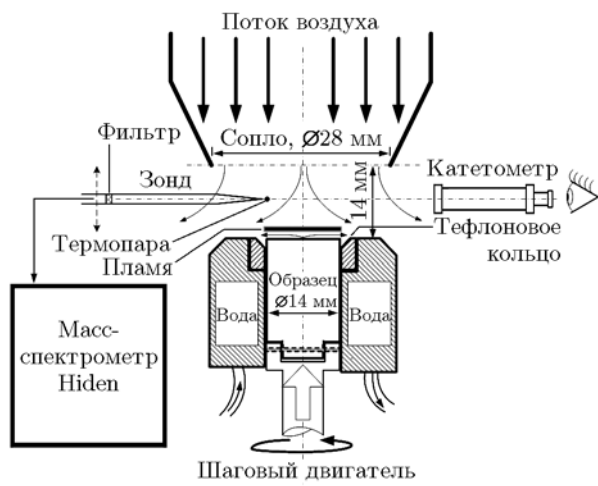


Рис. 1. Схема проведения эксперимента

преобразователь E14-140-M (L-Card), который обеспечивал регистрацию напряжения постоянного тока. Управление работой и питание преобразователя напряжения E14-140-M осуществлялись от персонального компьютера, подключение к которому обеспечивалось посредством стандартного интерфейса USB. Прибор обеспечивал точность измерения $\pm 5^\circ\text{C}$.

Для получения одномерного (плоского) пламени требуется создать встречные потоки горючего и окислителя с равномерным распределением скоростей по сечению (plug flow). Поток горючего с поверхности образца можно считать равномерным, поскольку поверхность образца СВМПЭ во время горения практически плоская. Для обеспечения одномерности потока окислителя использовалось нерегулируемое сужающееся сопло Витошинского, обеспечивающее на выходе поток с П-образным профилем скорости. Для того чтобы убедиться в равномерности потока воздуха, был измерен радиальный профиль скорости в отсутствие пламени с помощью предварительно откалиброванного в диапазоне скоростей $0.1 \div 2$ м/с анемометра на основе платиновой проволоки диаметром 10 мкм. Точность измерения скорости потока составила 1%. На рис. 3 изображен профиль скорости по сечению потока воздуха на расстоянии 5 мм от среза сопла. Видно, что скорость потока воздуха

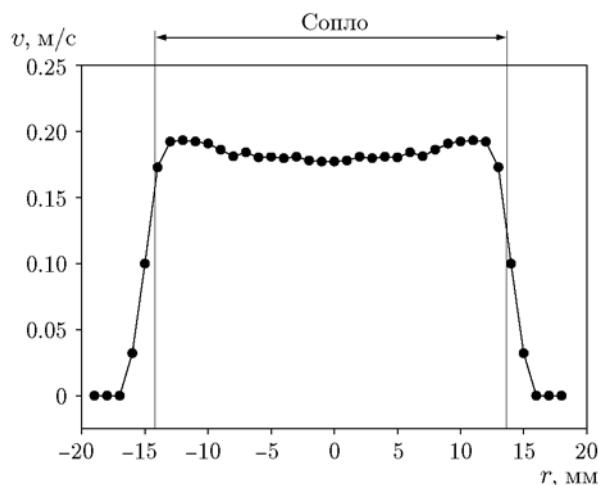


Рис. 3. Радиальный профиль скорости потока воздуха на расстоянии 5 мм от среза сопла

в области расположения образца полимера постоянна.

Для идентификации продуктов вблизи поверхности при горении СВМПЭ использовался метод газожидкостной хромато-масс-спектрометрии. С помощью шприца через металлический капилляр диаметром 0.7 мм отбиралась проба газа объемом ≈ 1 см³ из голубой зоны пламени на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца. После отбора пробы на стенках шприца появлялся белый налет — предположительно, конденсированные продукты пиролиза полиэтилена. Анализ пробы проводился на хромато-масс-спектрометре Agilent HP 6890N/5973N. Использовалась колонка типа DB-1 длиной 30 м, внутреннего диаметра 250 мкм с толщиной покрытия (силоксан $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n$) 0.25 мкм.

Расшифровка масс-спектров выполнялась автоматически с использованием штатного программного обеспечения хромато-масс-спектрометра. Так как колонка DB-1 не позволяет разделить по времени выхода N_2 , CO_2 и CO , был проведен дополнительный анализ газовой пробы на хроматографе Kristall 2000 с цеолитовой и угольной колонками. Пробу из пламени отбирали через кварцевый зонд с диаметром отверстия 60 мкм на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца, объем пробы $90 \div 100$ см³.

Элементный анализ состава поверхности образцов по содержанию С, Н и О до и после горения проводился на анализаторе

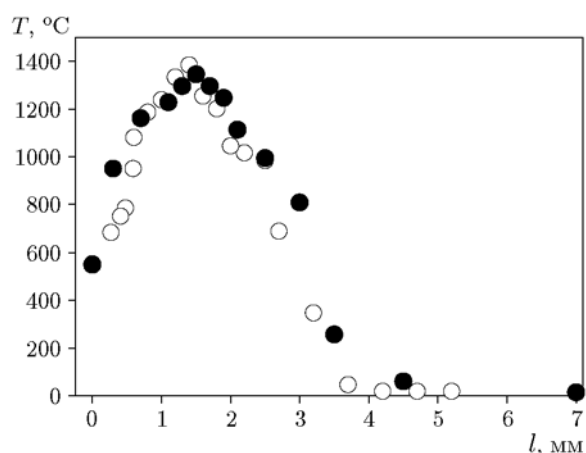


Рис. 2. Профили температуры в пламени чистого СВМПЭ в присутствии зонда (светлые кружки) и без него (темные кружки) (l — расстояние от поверхности образца)

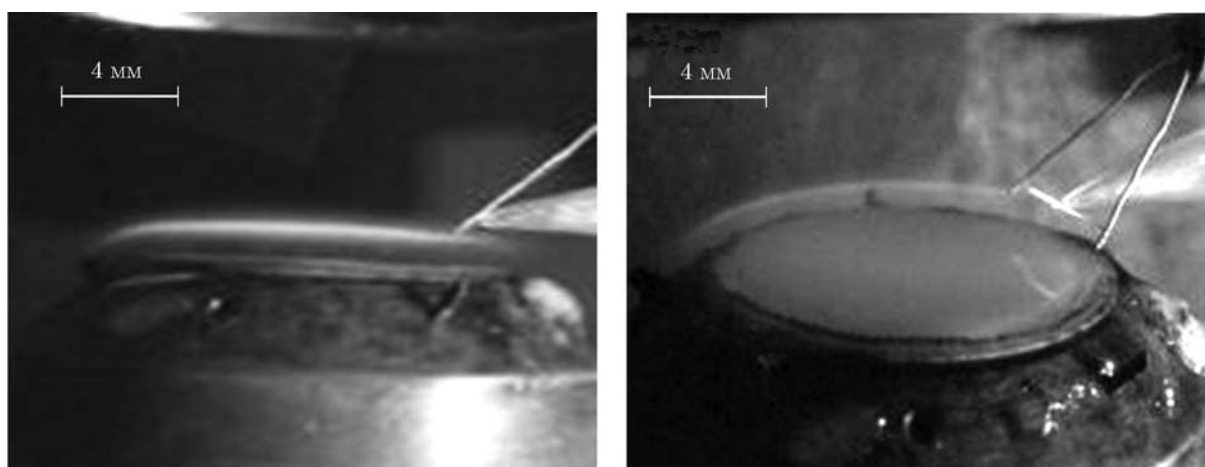


Рис. 4. Фотография пламени СВМПЭ

Eurovector EA 3000. Точность определения С по массе составляла 0.3 %, Н — 0.05 %, О — 0.5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пламя СВМПЭ в противотоке воздуха. Визуальные наблюдения

На рис. 4 показано пламя СВМПЭ в противотоке воздуха. Видно, что пробоотборник при зондировании пламени не вызывает заметных возмущений. Пламя имеет форму диска, который на краях немного искривлен. Расстояние от поверхности образца полиэтилена до середины светящейся зоны — 1.7 мм, ширина светящейся зоны — 1.3 мм, при горении наблюдается стекание расплава полиэтилена с края поверхности образца в виде капель. При уменьшении скорости подачи образца стекание удалось существенно уменьшить. Однако при этом уменьшался диаметр пламени, и при внесении в него зонда пламя быстро затухало. Это можно объяснить тем, что тепла, выделившегося в газовой фазе, не хватало для пиролиза СВМПЭ. Полная массовая скорость горения составила 14.4 ± 1 г/(м²·с), массовая скорость горения за вычетом стекающей с поверхности образца части — 9.9 г/(м²·с), линейная скорость горения — 18 ± 2 мкм/с. Полученное значение массовой скорости горения СВМПЭ выше измеренной в работах [3, 5], что связано с различием молекулярных масс исходного полиэтилена. Линейная скорость горения СВМПЭ близка

к скорости горения высокомолекулярного полиэтилена из работы [2], ≈ 15 мкм/с, полученной путем экстраполяции к значению скорости потока 43 см/с. Линейная скорость горения рассчитана по результатам измерения длины сгоревшего образца.

Анализ элементного состава образца полиэтилена

В табл. 1 показаны результаты анализа элементного состава исходного СВМПЭ, стекших капель, конденсированных продуктов, осевших на фильтрах тонкой очистки внутри линии доставки пробы в масс-спектрометр. Соотношение Н/С равно ≈ 2 только в исходном веществе. В двух других случаях это соотношение уменьшилось, что указывает на частичное разложение полимера с образованием новых продуктов разложения.

Таблица 1
Результаты элементного анализа
исследуемых материалов

Исследуемый материал	С	Н	Н/С (по количеству атомов)
Исходный образец, %	85.6	14.31	2.007
Стекшие капли расплава, %	86	13.98	1.95
Осадок на фильтре, %	86.2	13.85	1.93

Кислород в стекших каплях и осадке на фильтрах не обнаружен. Это означает, что термическое разложение на поверхности образца идет без участия <диффузионного> кислорода [10] или образующиеся продукты окисления имеют высокую летучесть.

Структура пламени СВМПЭ

Согласно результатам работы [10] основными продуктами разложения полиэтилена являются пропилен (C_3H_6), бутadiен (C_4H_6) и бензол (C_6H_6). Идентификация этих соединений в пламени проводилась по их материнским массовым пикам 42, 54, 78, интенсивности которых в первичных масс-спектрах среди 40 измеренных пиков были самыми интенсивными. Концентрацию этих веществ в пламени определяли с использованием калибровочных коэффициентов.

Система отбора пробы не позволяла измерять концентрацию H_2O . Профиль концентрации H_2O был построен по профилю CO_2 , который измерялся в эксперименте. Отношение концентрации H_2O к CO_2 было рассчитано в точке максимума температуры в предположении термодинамического равновесия в этой точке при окислении основных продуктов пиролиза (пропилен (C_3H_6), бутadiен (C_4H_6) и бензол (C_6H_6)) кислородом воздуха.

С помощью газовой хроматографии

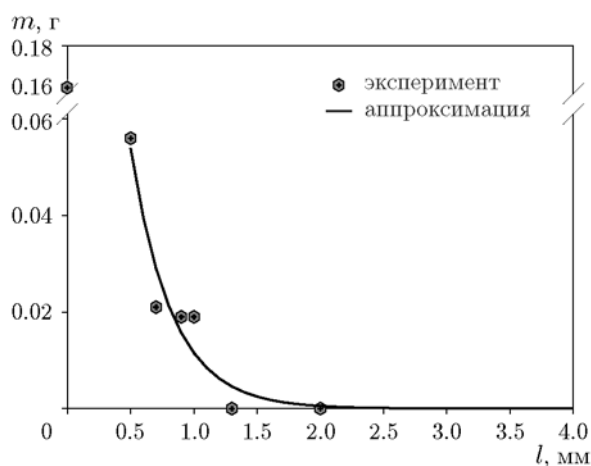


Рис. 5. Масса конденсированных продуктов пиролиза СВМПЭ, осевших на фильтрах тонкой очистки системы отбора пробы (время отбора 600 с)

получены соотношения концентраций для некоторых соединений на расстоянии ≈ 0.8 мм от поверхности образца, которые масс-спектрометрическим методом определить не удалось. В отобранной пробе объемные концентрации CO и CO_2 составляли 3.2 и 9.7 % соответственно, $CO_2/CO \approx 3$. Были также измерены объемные концентрации следующих соединений: H_2 — 0.68 %, CH_4 — 0.18 %, C_2H_4 — 0.92 %. При отборе пробы из пламени на фильтрах тонкой очистки в линии доставки пробы в масс-спектрометр остается белый налет, предположительно состоящий из тяжелых углеводородов, образовавшихся при термическом разложении полиэтилена [8]. Была измерена зависимость массы конденсированных веществ, проходящих через зонд, от расстояния до поверхности образца l . Измерялась разница между массами фильтров до и после отбора пробы из пламени в течение 10 мин. Соответствующая зависимость показана на рис. 5, она была аппроксимирована экспонентой. Концентрация тяжелых углеводородов на расстоянии $l = 1.2$ мм от поверхности образца близка к нулю, что согласно визуальным наблюдениям совпадает с шириной темной зоны пламени. Можно предположить, что на расстоянии от 0.7 мм до 0 (поверхность полимера) масса конденсированных продуктов (тяжелые углеводороды) будет увеличиваться и приблизится к 100 % продуктов, выходящих с поверхности полимера. Предположим, что объем пробы 0.24 см^3 (при $T \approx 1400 \text{ K}$), отбираемой зондом за 1 с, можно представить в виде куба со стороной 0.62 см. Тогда площадь поверхности полимера, с которой выходят продукты пиролиза СВМПЭ, составляет 0.38 см^2 . В таком приближении масса тяжелых углеводородов, выходящих с поверхности образца с массовой скоростью $9.9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при времени отбора пробы 600 с, составит $\approx 0.23 \text{ г}$. Экстраполяция экспоненциальной зависимости массы тяжелых углеводородов (см. рис. 5) к поверхности образца дает значение $\approx 0.16 \text{ г}$, близкое к оцененной величине. Таким образом, оценка не противоречит предположению, что основная часть продуктов пиролиза СВМПЭ в условиях горения выходит с поверхности в виде смеси паров тяжелых углеводородов.

Согласно [8] при температуре пиролиза полиэтилена $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в автоклавном реакторе массовая доля тяжелых углеводородов (C_5 —

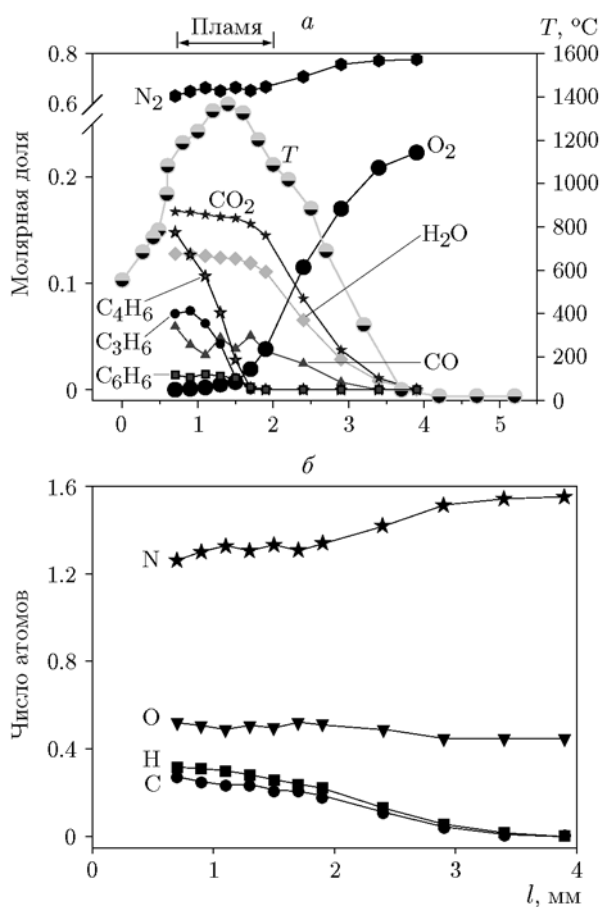


Рис. 6. Структура пламени (а) и материальный баланс (б) в пламени СВМПЭ в противотоке воздуха с учетом воды

C₃₀) составляет 38 %. Недостаточно высокое значение по сравнению с высказанным выше предположением может быть связано с пиролизом полимера в изотермических условиях в течение длительного времени. Это согласуется с нашими данными о наличии большого количества тяжелых углеводородов в продуктах разложения полиэтилена. В этом состоит отличие наших данных от результатов работ [3, 5], в которых были идентифицированы только углеводороды C₁—C₄. Учет тяжелых продуктов позволит получить более корректную структуру пламени СВМПЭ.

На рис. 6 представлена измеренная в эксперименте структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха без учета тяжелых продуктов разложения, а также материальный баланс. Из материального баланса видно, что соотношение Н/С ≈ 1.17 далеко от

исходного соотношения в СВМПЭ (Н/С = 2). Необходимо также заметить, что молярная доля CO₂ постоянно растет при приближении к поверхности образца, а не уменьшается, как можно было бы ожидать. Все это указывает на то, что учтены не все горючие продукты в этой системе.

Белый налет, собранный при отборе пробы из пламени на фильтрах тонкой очистки, вероятно, состоит из тяжелых углеводородов, образовавшихся при термическом разложении полиэтилена.

Состав тяжелых углеводородов вблизи поверхности образца СВМПЭ

В табл. 2 приведен состав тяжелых углеводородов (C₇—C₂₅) в продуктах, отобранных из пламени на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца СВМПЭ, определенный методом газо-жидкостной хромато-масс-спектрометрии при анализе газовой и конденсированной проб. Эти данные являются осреднением по трем экспериментам. Предварительно была проведена калибровка по смеси алканов (C₇—C₄₀), получены время их выхода и коэффициенты чувствительности. Поскольку в газовой части пробы присутствовало большое количество азота, начальный участок хроматограммы был размыт и определить содержание пропилена, бутадиена, бензола в пробе не удалось. Состав продуктов представляет собой широкий набор линейных углеводородов от C₇ до C₂₅. Углеводороды свыше C₂₆ не обнаружены. Этилен и метан также не обнаружены. Близкие результаты по составу продуктов разложения изложены в работах [8, 9]. На рис. 7 представлено распределение тяжелых углеводородов (C₇—C₂₅) в продуктах, отобранных из пламени на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца СВМПЭ, полученное на основе данных табл. 2. Для каждого n (количество атомов углерода в соединении) приведены массовые доли алкана, алкена и алкадиена.

Исходя из распределения продуктов на рис. 7 средневзвешенная молекулярная масса равна 258.7 г/моль. В табл. 2 представлены также данные работы [9] по составу продуктов пиролиза полиэтилена высокого давления при 1000 К при скорости нагрева 100 К/с. Согласно [9] в продуктах пиролиза СВМПЭ

Таблица 2

Состав тяжелых углеводородов (C_7 — C_{25}) в продуктах,
отобранных на расстоянии 0.8 мм ($T \approx 1400$ К) от поверхности образца СВМПЭ

Название	Формула	Массовая доля, %	Триплет (алкадиен/алкен/алкан)	Массовая доля, % [9]	Соотношение в триплете [9]
Гептадиен	C_7H_{12}	0	0/69/31	—	0/7/93
Гептен	C_7H_{14}	1.68			
Гептан	C_7H_{16}	0.76			
Октадиен	C_8H_{14}	0.23	12/60/28	0.89	н/р
Октен	C_8H_{16}	1.14			
Октан	C_8H_{18}	0.53			
Нонадиен	C_9H_{16}	0.38	13/66/21	0	0/71/29
Нонен	C_9H_{18}	1.91		9.52	
Нонан	C_9H_{20}	0.61		3.93	
Децедиен	$C_{10}H_{18}$	0.37	10/71/18	2.64	14/64/22
Децен	$C_{10}H_{20}$	2.56		11.8	
Декан	$C_{10}H_{22}$	0.66		4.01	
Андецедиен	$C_{11}H_{20}$	0.53	17/56/28	1.7	14/52/34
Андецен	$C_{11}H_{22}$	1.76		6.47	
Андекан	$C_{11}H_{24}$	0.88		4.17	
Додецедиен	$C_{12}H_{20}$	0.42	17/50/33	1.25	17/40/43
Додецен	$C_{12}H_{24}$	1.25		2.91	
Додекан	$C_{12}H_{26}$	0.83		3.08	
Тридецедиен	$C_{13}H_{24}$	0.33	17/50/33	1.02	24/42/34
Тридецен	$C_{13}H_{26}$	0.99		1.81	
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	0.66		1.45	
Тетрадецедиен	$C_{14}H_{22}$	0.41	16/47/37	0.73	32/68/0
Тетрадецен	$C_{14}H_{28}$	1.22		1.52	
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	0.95		0	
Пентадецедиен	$C_{15}H_{28}$	0.37	13/53/33	3.06	н/р
Пентадецен	$C_{15}H_{30}$	1.48			
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	0.92			
Гексадецедиен	$C_{16}H_{30}$	0	0/33/67	2.81	н/р
Гексадецен	$C_{16}H_{32}$	1.43			
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	2.85			
Гептадецедиен	$C_{17}H_{32}$	1.08	30/45/24	2.44	н/р
Гептадецен	$C_{17}H_{34}$	1.63			
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	0.87			

Примечание. н/р — не разделенный в хроматограмме пик.

Продолжение таблицы 2

Название	Формула	Массовая доля, %	Триплет (алкадиен/алкен/алкан)	Массовая доля, % [9]	Соотношение в триплете [9]
Октадецидиен	$C_{18}H_{34}$	1.67	14/76/10	2.43	н/р
Октадецен	$C_{18}H_{36}$	8.89			
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	1.11			
Нонадецидиен	$C_{19}H_{36}$	1.97	33/67/0	2.24	н/р
Нонадецен	$C_{19}H_{38}$	3.94			
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	0			
Эйкозадиен	$C_{20}H_{38}$	1.06	8/15/77	3.07	н/р
Эйкозен	$C_{20}H_{40}$	2.11			
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	10.55			
Генэйкозадиен	$C_{21}H_{40}$	0.74	14/29/57	3.46	н/р
Генэйкозен	$C_{21}H_{42}$	1.48			
Генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	2.95			
Докозадиен	$C_{22}H_{42}$	0.92	9/18/73	2.82	н/р
Докозен	$C_{22}H_{44}$	1.83			
Докозан	$C_{22}H_{46}$	7.32			
Трикозадиен	$C_{23}H_{44}$	1.13	20/40/40	2.12	н/р
Трикозен	$C_{23}H_{46}$	2.25			
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	2.25			
Тетракозадиен	$C_{24}H_{46}$	0	0/29/71	0.16	н/р
Тетракозен	$C_{24}H_{48}$	2.42			
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	6.05			
Пентакозадиен	$C_{25}H_{48}$	2.20	29/29/43	0.3	н/р
Пентакозен	$C_{25}H_{50}$	2.20			
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	3.30			

Примечание. н/р — не разделенный в хроматограмме пик.

наблюдается триплет алкан(C_nH_{2n+2})/алкен(C_nH_{2n})/алкадиен(C_nH_{2n-2}). Суммарное массовое соотношение в нем 42/45/13 %. Это соответствует механизму межмолекулярного переноса радикала Н при разрыве цепи полиэтилена [11, 12], по которому предсказывается образование продуктов с достаточно большой молекулярной массой ($C_{18}-C_{25}$).

Из табл. 2 видно, что соотношение между углеводородами в триплете изменяется с ростом числа атомов углерода в соединении. В диапазоне от C_7 до C_{17} в триплете

преобладают алкены, но их концентрация с ростом атомов С падает, а концентрация алканов постепенно растет. Это приводит к тому, что от C_{18} до C_{25} в триплете преобладают алканы. Из сравнения данных этой работы и работы [9] видно, что в распределении углеводородов [9] максимум находится при $C_{10}-C_{11}$, тогда как в данной работе (см. рис. 8) — при $C_{18}-C_{20}$. Смещение максимума распределения можно объяснить тем, что температура пиролиза в работе [9] была выше, чем температура поверхности образца в данной работе. Однако соотношение внутри триплета

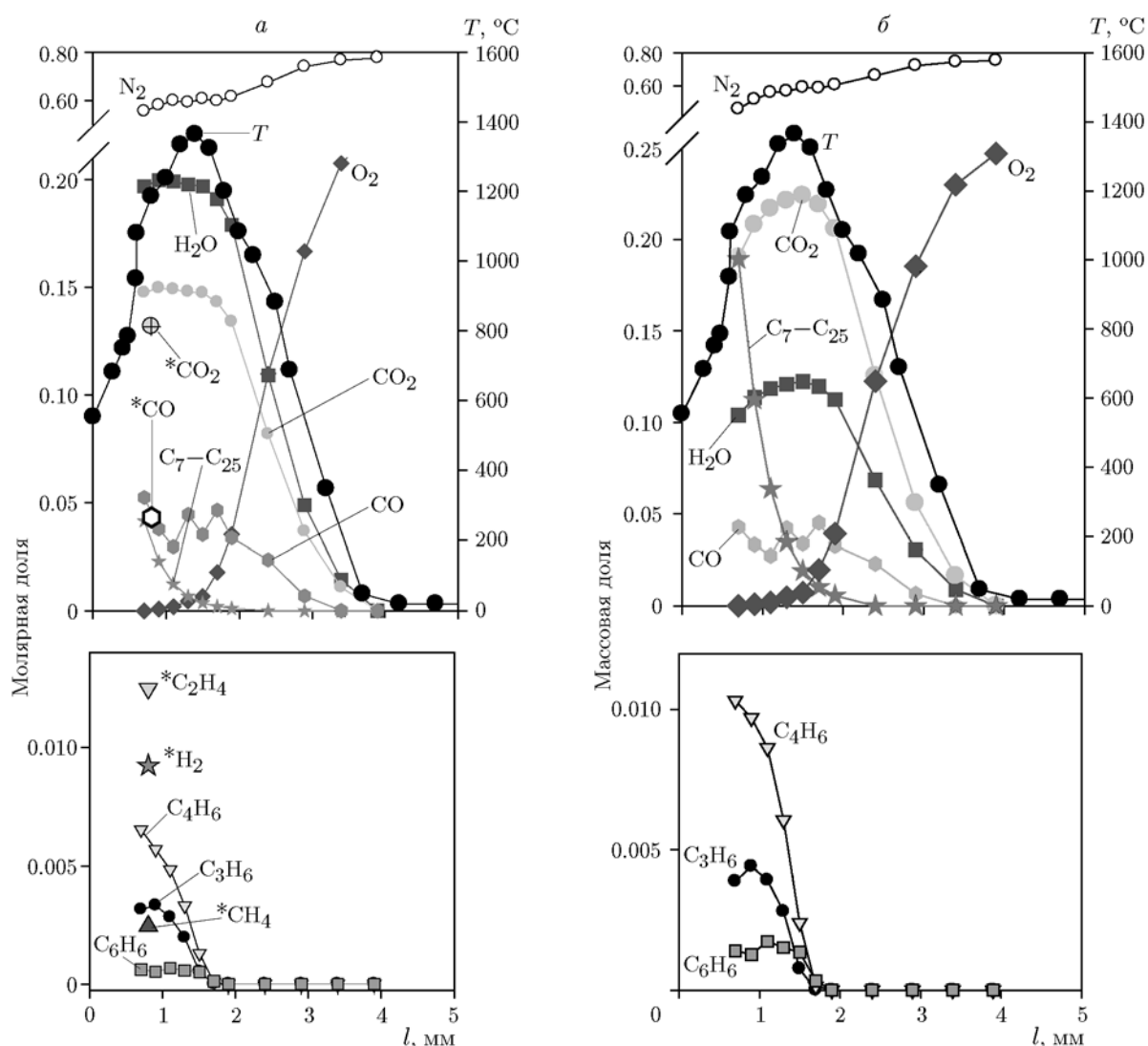


Рис. 8. Структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха:
звездочкой отмечены данные газовой хроматографии при отборе пробы на расстоянии 0.8 мм

для углеводородов C₉—C₁₄ хорошо согласуется с результатами данной работы.

Стоит отметить, что результаты хроматографического анализа растворенного белого налета со скиммера и стекающих с образца капель расплава в гексане дали похожее распределение по молекулярной массе углеводородов в пламени на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца. Отсюда можно сделать вывод, что состав газообразных продуктов деструкции полиэтилена, исходящих с поверхности образца, практически соответствует составу, измеренному в газовой фазе.

Структура пламени СВМПЭ с учетом тяжелых продуктов горения

На рис. 8,а представлена измеренная в эксперименте структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха с учетом тяжелых углеводородов C₇—C₂₅ в виде одного гипотетического вещества со средневзвешенной молекулярной массой 258 г/моль. Профили концентраций легких горючих продуктов пиролиза СВМПЭ, имеющих низкую концентрацию, приведены на отдельном графике внизу. Измерение температуры на расстоянии 0 ÷ 0.7 мм проводилось без зонда. Максимальная температура в зоне пламени составила 1380 °С. Профиль

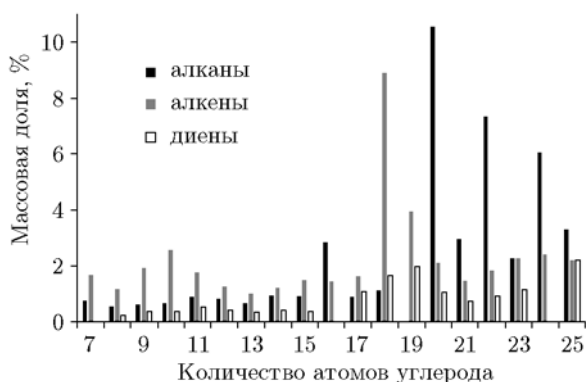


Рис. 7. Распределение тяжелых углеводородов (C₇–C₂₅) в продуктах горения, отобранных из пламени на расстоянии 0.8 мм от поверхности СВМПЭ, по количеству атомов углерода в соединении

молярной доли тяжелых углеводородов получен путем пересчета представленной на рис. 5 зависимости следующим образом. Массу конденсированных продуктов пересчитывали в моли путем ее деления на средневзвешенную молекулярную массу. Молярная доля газообразных продуктов была рассчитана с использованием измеренного расхода газа через зонд.

При добавлении профиля молярной доли тяжелых продуктов в полученную ранее без них структуру пламени (см. рис. 6,а) была проведена перенормировка молярных долей. При приближении к поверхности образца доля конденсированных продуктов возрастает. Зона расходования горючих продуктов разложения составляет 1.7 ÷ 1.8 мм. Концентрация кислорода падает до нуля на расстоянии 1.2 мм от поверхности образца. Точность измерения концентрации кислорода ±0.3 %. Углекислый газ присутствует вплоть до расстояния 0.7 мм от поверхности образца. Отношение максимальных концентраций CO₂/H₂O равно ≈1.33, что близко к стехиометрическому для пламени горючей смеси (0.35 · C₃H₆ + 0.55 · C₄H₆ + 0.1 · C₆H₆). Необходимо заметить, что молярные доли H₂O и CO₂ слабо изменяются при приближении к поверхности образца. Учет тяжелых углеводородов мало повлиял на профили молярных долей веществ, однако привел к заметному понижению массовой доли CO₂ и H₂O (рис. 8,б) при приближении к поверхности образца. Массовая доля тяжелых углеводородов C₇–

C₂₅ на расстоянии 0.7 мм от поверхности составляла около 0.2. Большой градиент концентраций тяжелых углеводородов позволяет предположить их высокую концентрацию (вплоть до 100 %) вблизи поверхности полимера. Анализ структуры пламени показал, что при распаде тяжелых углеводородов на более легкие (например, бутадиен, пропилен и бензол) не наблюдается значительного роста их концентраций в качестве промежуточных, но зато высоки концентрации конечных продуктов сгорания — CO₂ и H₂O. Это может быть связано с тем, что плоскость торможения потоков лежит ближе к поверхности горючего, чем плоскость пламени. Поэтому продукты, образовавшиеся во фронте пламени, диффундируют к поверхности образца. Ниже будет показано, что плоскость торможения потоков лежит между фронтом пламени и поверхностью полимера.

Таким образом, наличие конечных продуктов горения CO₂ и H₂O вблизи поверхности образца обусловлено не химической реакцией на поверхности образца, а диффузией CO₂ и H₂O к поверхности образца. Полученная оценка содержания тяжелых углеводородов является нижней, так как эксперименты показали, что даже при наличии фильтров в линии доставки пробы в масс-спектрометр на скиммере всё равно появляется белый осадок, но в значительно меньших количествах, чем без фильтров. Это означает, что фильтры задерживают не все тяжелые продукты разложения.

Всего в продуктах пиролиза горючего и продуктах их горения определено 11 соединений, включая воду (определенную по материальному балансу) и гипотетическое вещество со средневзвешенной молекулярной массой, описывающее более 50 углеводородов.

В табл. 3 приведены состав продуктов и температура пламени СВМПЭ на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца, установленные в данной работе и в работах [3, 5]. Концентрации H₂, CH₄, C₂H₄ были измерены с помощью газовой хроматографии. Полученные в данной работе концентрации CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄ близки к измеренным в [3]. Однако в [3, 5] обнаружены только легкие углеводороды C₁–C₂. Профили концентрации CO₂ и CO, зарегистрированные методом газовой хроматографии, очень близки к измеренным масс-спектромет-

Таблица 3

Состав продуктов и температура пламени СВМПЭ на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца

Источник	$T, ^\circ\text{C}$	N_2	O_2	CO_2	CO	H_2O	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_4H_6	C_6H_6	$\text{C}_7\text{--C}_{25}$
Данная работа	1180	0.58	0	0.14	0.04	0.2	0.009	0.002	0.012	—	0.003	0.006	0.0001	0.03
[3]	1270	0.72	0.002	0.11	0.05	0.14	0.001	0.004	0.05*	0.012	—	—	—	—
[5]	—	0.72	0.02	0.12	0.03	0.02	—	—	0.012	—	0.003	—	—	—

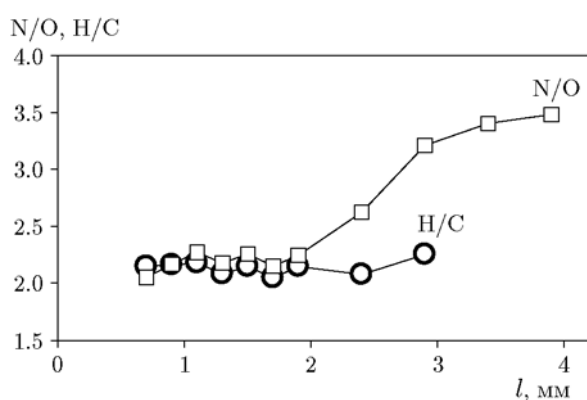
*Сумма C_2H_2 и C_2H_4 (не смогли разделить в экспериментах).

Рис. 9. Зависимость соотношения элементов в продуктах горения СВМПЭ от расстояния до поверхности образца с учетом изменения числа молей (нормированная на максимальную массу 38.6 г)

рическим методом на расстоянии 0.8 мм. Это подтверждает достоверность измерения профиля концентрации CO в пламени.

Увеличение молекулярной массы СВМПЭ по сравнению с полиэтиленом, описанным в литературе, привело к появлению новых углеводородов C_4H_6 , C_6H_6 в составе продуктов пиролиза. C_3H_6 был зарегистрирован в работе [5]. В работе [3] концентрация C_2H_4 отдельно не была измерена, а только в сумме с C_2H_2 . В работе [5] получена концентрация C_2H_4 , близкая к измеренной в данной работе.

Приведенная на рис. 9 зависимость материального баланса от расстояния до поверхности образца показывает, что отношение $\text{H}/\text{C} \approx 2$ с учетом тяжелых продуктов разложения сохраняется в зоне горения на расстоянии до поверхности образца $0.7 \div 3$ мм. При приближении к поверхности образца отношение N/O падает и выходит на постоянное значение в зоне пламени.

Моделирование структуры пламени СВМПЭ в противотоке воздуха

Для выяснения причин большого количества продуктов горения (CO_2 и H_2O) вблизи (на расстоянии 0.7 мм) поверхности полимера проведено моделирование пламени СВМПЭ в противотоке воздуха, качественно описывающее реальную структуру пламени полимера. В качестве модельной смеси продуктов разложения СВМПЭ при горении в противотоке выбрана смесь горючих газов C_3H_6 , C_4H_6 , C_6H_6 . Ширина зоны при свечеобразном горении СВМПЭ [10] в покое газе превышает ширину зоны при горении полимера в противотоке при принудительном обдуве. Однако общий механизм диффузионного горения СВМПЭ одинаков: пиролиз полимера с последующим окислением образующихся продуктов. В обоих типах диффузионного пламени вблизи поверхности полимера концентрация кислорода крайне мала, что позволяет сделать вывод об отсутствии вклада окислительной деструкции (или о ее очень малой доле) в суммарный процесс пиролиза полимера при его горении.

Моделирование диффузионного пламени выполнено с использованием пакета OPDDIFF [13] программы ChemKin II [14]. Расчеты проведены по механизму USC ver. 2.0 (2007) [15]. Соотношение между углеводородами 35 % пропилена, 55 % бутадиена, 10 % бензола выбрано в качестве граничного условия на основе результатов эксперимента [10]. Массовый поток горючего, равный $9.9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, и скорость воздуха $43.9 \text{ см}/\text{с}$ также соответствуют условиям указанных экспериментов. Начальная температура смеси углеводородов $550 \text{ }^\circ\text{C}$, температура воздуха $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Расстояние между соплами 14 мм.

На рис. 10,а представлены

экспериментальные данные для пламени СВМПЭ и результаты моделирования для пламени (C_3H_6 , C_4H_6 , C_6H_6)/воздух. Расчетные профили концентрации кислорода и температуры имеют хорошее согласие с экспериментом. Ширина зоны по CO_2 и H_2O также хорошо совпадает с экспериментами, однако расчетные максимальные концентрации CO_2 и H_2O занижены примерно в два раза, поскольку в расчетах не были учтены тяжелые углеводороды.

Согласно результатам моделирования, концентрации азота, углекислого газа и воды не уменьшаются до нуля у самой поверхности образца. Наличие значительных

концентраций конечных продуктов сгорания вблизи поверхности образца было непонятно. Однако результаты моделирования (рис. 10, б) показали, что плоскость столкновения встречных потоков окислителя и горючего не совпадает с фронтом пламени, в котором достигается максимальное значение температуры, как это обычно наблюдается в газовых пламенах на противотоках. Плоскость столкновения находится намного ближе (≈ 400 мкм) к поверхности образца, чем плоскость фронта пламени в точке максимума температуры (≈ 1.5 мм от поверхности образца), где образуются конечные продукты сгорания. Таким образом, образовавшиеся CO_2 и H_2O после прохождения пламени продолжают движение к поверхности образца до плоскости столкновений, а затем, когда их осевая скорость становится равной нулю, диффундируют к поверхности образца, что и является причиной их высоких концентраций у поверхности образца.

ВЫВОДЫ

Установлена структура диффузионного пламени сверхвысокомолекулярного полиэтилена в противотоке воздуха с учетом тяжелых продуктов. Показано, что разложение полимера на поверхности образца идет без участия кислорода, поскольку его концентрация у поверхности близка к нулю. С помощью детального моделирования структуры пламени модельной смеси продуктов пиролиза СВМПЭ (C_3H_6 , C_4H_6 , C_6H_6) в противотоке воздуха. Получено удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных по структуре пламени, что указывает на то, что пропилен, бутадиен, бензол являются наиболее важными промежуточными продуктами пиролиза СВМПЭ. Проанализирован состав продуктов тяжелых углеводородов на расстоянии 0.8 мм от поверхности образца. Примененный метод и полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для изучения кинетики пиролиза полиэтилена и других полимеров в условиях горения, изучения механизма горения полимеров, а также механизма действия антипиренов.

Авторы выражают благодарность В. А. Захарову за предоставленные образцы СВМПЭ и М. М. Катасову за оказание помощи

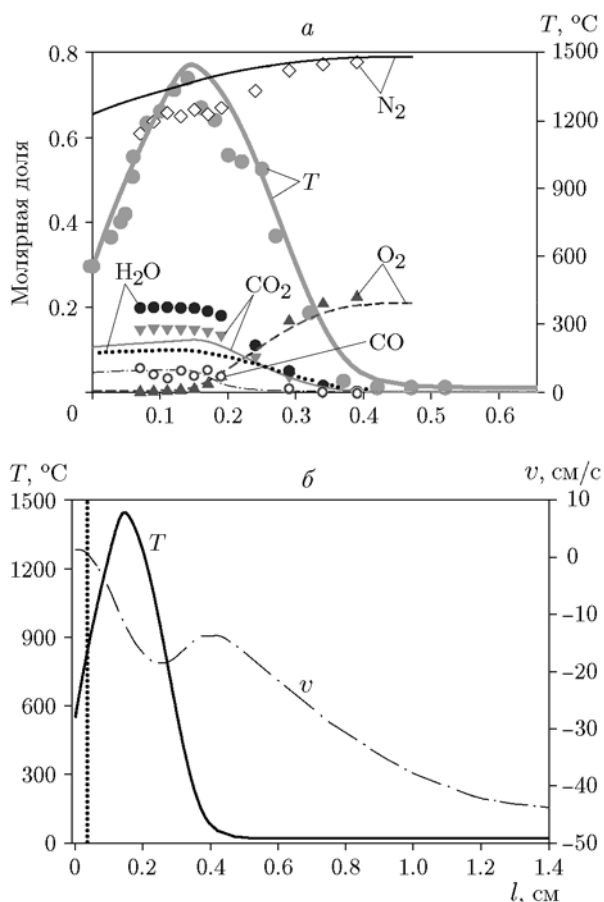


Рис. 10. Зависимости молярных долей веществ от расстояния между соплами (а). Расчетная зависимость осевой скорости потоков окислителя и горючего от расстояния между соплами (б):

точки — экспериментальные данные для пламени СВМПЭ, линии — моделирование пламени (C_3H_6 , C_4H_6 , C_6H_6)/воздух

в анемометрических измерениях профилей скорости потока воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mark H. F., Bikales N. M., Overberger Ch. G., Mendes G.** Encyclopedia of Polymer Science and Technology. — New York: A Wiley Interscience Publ., 1986.
2. **Holve D. J., Sawyer R. F.** Diffusion controlled combustion of polymers // Proc. Combust. Inst. — 1975. — V. 15. — P. 351–361.
3. **Pitz W. J., Brown N. J., Sawyer R. F.** The structure of a poly(ethylene) opposed flow diffusion flame // Proc. Combust. Inst. — 1981. — V. 18. — P. 1871–1879.
4. **Pitz W. J., Brown N. J., Sawyer R. F.** Flame structure measurement of polymer diffusion flames // Proc. West. Stat. Sect. Combust. Inst. — 1979. — LBNL Paper LBL-9567.
5. **Richard J. R., Vovelle C., Delbourgo R.** Flammability and combustion properties of polyolefinic materials // Proc. Combust. Inst. — 1975. — V. 15. — P. 205–216.
6. **Ogami Y., Mori M., Yoshinaga K., Kobayashi H.** Experimental study on polymer pyrolysis in high-temperature air diluted by H₂O and CO₂ using stagnation-point flow // Combust. Sci. Technol. — 2012. — V. 184. — P. 735–749.
7. **Tsuji H., Gupta A. K., Hasegawa T., Katsuki M., Kishimoto K., Morit M.** High Temperature Air Combustion: From Energy Conversion to Pollution Reduction. — Boca Raton: CRC Press LLC, 2003.
8. **Onwudili J. A., Insura N., Williams P. T.** Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time // J. Anal. Appl. Pyrol. — 2009. — V. 86. — P. 293–303.
9. **Gascoïn N., Fava G., Gillard P.** Experimental flash pyrolysis of high density polyethylene under hybrid propulsion conditions // J. Anal. Appl. Pyrol. — 2013. — V. 101. — P. 45–52.
10. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Kuibida L. V., Gonchikzhapov M. B., Shundrina I. K.** Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives // Proc. Combust. Inst. — 2013. — V. 34. — P. 2699–2706.
11. **Ueno T., Nakashima E., Takeda K.** Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene // Polym. Degrad. Stab. — 2010. — V. 95. — P. 1862–1869.
12. **Beyler C., Hirschler M.** Thermal decomposition of polymers // SFPE Handbook of Fire Protection Engineering / P. J. DiNenno (Ed.). — 2001.
13. **Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J. F., Rupley F. M.** Chemkin Collection, Unlimited Release, Sandia National Laboratories. — Livermore, CA, 1997.
14. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. — Livermore, CA, 1989. — Rep. No. SAND89-8009B, Sandia National Laboratories.
15. **Wang H., You X., Joshi V., Davis S., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C.** USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁–C₄ Compounds. — http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, May 2007.

*Поступила в редакцию 1/IV 2015 г.,
в окончательном варианте — 23/IX 2015 г.*