

УДК 622.411.33

**СИНЕРГИЗМ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ГАЗОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ
СМЕСЕЙ**

Фокин Д.Р. , аспирант , младший научный сотрудник каф. «ИЗОС»
Научный руководитель: Ивахнюк Г.К. , д.х.н. , профессор , зав. каф.
«ИЗОС»

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
г. Санкт-Петербург

Аннотация: В статье рассматривается проблема обеспечения взрывобезопасности угольных шахт в условиях изменения состава рудничной атмосферы. Методы оценки взрывоопасности, ориентированные на чистый метан, не учитывают присутствие водорода и тяжелых углеводородов, что снижает эффективность систем промышленной безопасности. Установлено, что совместное присутствие водорода или СУГ приводит к нелинейному снижению нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) метановоздушной смеси.

Введение.

В современном горном деле обеспечение промышленной безопасности является первостепенной задачей, требующей глубокого понимания процессов, протекающих в метановоздушных смесях. Традиционно приоритетным направлением в данном направлении является контроль над концентрацией газов в шахтной атмосфере. Тенденция перехода к разработке глубоких горизонтов сопровождается ростом природной газоносности пластов и изменением состава, что ведет к увеличению содержания примесей. Контроль взрывобезопасности ориентирован на концентрацию метана (CH_4), однако реальная газовая смесь в выработанном пространстве и подготовительных выработках часто включает примеси водорода (H_2) и тяжелых углеводородных газов (этана, изобутан, бутана). Присутствие даже незначительных концентраций водорода и гомологов метана радикально меняет концентрационные пределы распространения пламени (НКПР). Совместное влияние этих газов не просто суммируется, а приводит к непропорциональному снижению НКПР. Данные изменения в концентрациях газов создает дополнительные риски, которые не всегда в полной мере учитываются существующими нормативными методиками оценки пылегазового режима.

Актуальность темы обусловлена необходимостью разработки эффективных методов измерения газов и предотвращения аварийных ситуаций, связанных с окислением метановоздушных смесей.[1] Взрыв метана занимает большой процент причин аварийных ситуаций на горных

предприятиях. Усугубляет положение низкий уровень контроля организационно-технического персонала за неравномерной работой вентиляторов и дегазационных систем [2]. В условиях повышенной концентрации углеводородов и водорода в атмосфере горных выработок, важно понимать, как эти газы влияют на процесс горения и взрыва.

Также в процессе механической добычи угля под воздействием горного давления и разрушения угольного массива происходит интенсивная десорбция газов, содержащихся в пласте [3]. Наряду с метаном из угля выделяются и другие углеводороды и водород, которые ранее находились в сорбированном состоянии. В результате в призабойном пространстве формируется многокомпонентная газовая смесь, взрывоопасность которой не всегда может быть адекватно оценена существующими методами контроля, ориентированными только на метан.

Цель данной работы заключается в изучении механизмов синергетического воздействия, что позволит более точно оценить риски, связанные с горными выработками, и повысить уровень безопасности в данной отрасли.

Объекты и методики

Исследование проводилось в теоретическом и эмпирическом формах. Рассматривались смеси метана с водородом и сжиженным углеводородным газом-СУГ (изобутан, бутан, пропан) в разных концентрациях – однородная газовая смесь, 30%, 50%, 70%. Данные реперные точки были выбраны оптимальными для определения тренда изменения синергизма.

Для расчета НКПР смеси использовалось правило Ле Шателье в формуле [4]:

$$\text{НКПР}_{\text{смеси}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{\varphi_i}{\text{НКПР}_i}},$$

где φ_i - Объемная доля i -го компонента в смеси, выраженная в процентах; НКПР_i - Нижний концентрационный предел распространения пламени для чистого i -го компонента (в % об.).

Полученные расчеты приведены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1 – НКПР смеси метана и водорода по правилу Ле Шателье

Доля метана в смеси, %	Доля водорода в смеси, %	Примерный НКПР смеси, % об. (по формуле Ле-Шателье)
0	100	4
30	70	4,11
50	50	4,19

70	30	4,27
100	0	4,4

Таблица 2 – НКПР смеси метана и СУГ по правилу Ле Шателье

Доля метана в смеси, %	Доля СУГ в смеси, %	Примерный НКПР смеси, % об. (по формуле Ле-Шаталье)
0	100	1,9
30	70	2,33
50	50	2,57
70	30	3,09
100	0	4,4

Получение экспериментальных данных проводилось на установке по определению концентрационных пределов распространения пламени в газоздушных смесях (Рис.1).

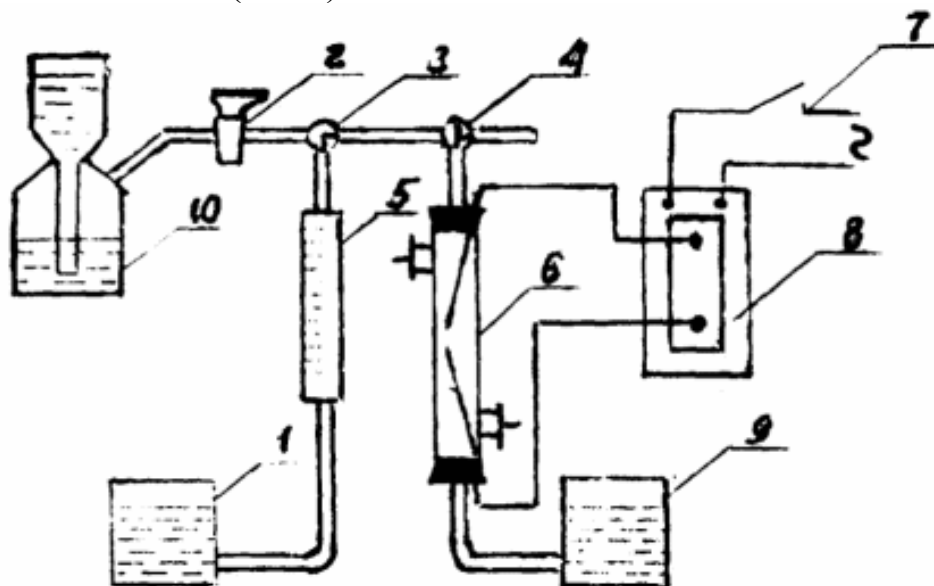


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для определения концентрационных пределов распространения пламени

Сущность метода определения концентрационных пределов распространения пламени заключается в зажигании газоздушной смеси в объеме взрывного цилиндра и установления факта наличия или отсутствия распространения пламени [5]. Изменяя концентрацию горючего в смеси,

устанавливают ее минимальное и максимальное значения, при которых происходит распространение пламени. Установка состоит из взрывного цилиндра 6 с предохранительными клапанами, мерного цилиндра 5 для забора газа, двух аспираторов с водой 1,9 и газометра 10. Мерный цилиндр градуирован на 45 см³. сверху имеет трехходовой кран 3, а снизу резиновым шлангом соединен с аспиратором 1. Взрывной цилиндр 6 объемом 200 см³ изготовлен из пирекса, в верхней и нижней частях плотно закрыт резиновыми пробками, через которые пропущены два медных электрода, соединенных с индуктором ВИ-100 8, предназначенным для создания искрового разряда нажатием кнопки 7. Сверху взрывной цилиндр с помощью крана 4 соединен с мерным цилиндром 5 и атмосферой. Снизу взрывной цилиндр соединен резиновым шлангом с аспиратором 9, предназначенным для забора необходимого количества воздуха.

Для работы использовался водород (установка для электролиза “ЛИГА”) , метан из магистрального газоснабжения и СУГ из универсального газа. Для смешения газов в газометре за счет диффузии выделялось 5-10 минут. При заборе во взрывной цилиндр смеси газов и воздуха устанавливалась выдержка 1-2 минуты для создания равномерной концентрации по всему объему взрывного цилиндра. После зажигания искрового заряда во взрывном сосуде, вне зависимости от результата для удаления остатков газов и возвращению к исходным параметрам к установке подключался компрессор.

Обсуждение результатов.

Для исключения влияния аппаратурных погрешностей (связанных с формой реакционного сосуда) и эффектов, обусловленных присутствием примесей одорантов в газах на итоговые параметры взрывоопасности смесей, на первом этапе были зафиксированы значения НКПР исходных газов. Экспериментально установлено, что в условиях чистого (беспримесного) состояния нижние пределы составили 4,6 % для метана, 4,3 % для водорода и 1,3 % для СУГ. Данные величины приняты за базовые при оценке синергетических эффектов в бинарных системах.

Полученные измерения приведены на рисунке 2 и рисунке 3.

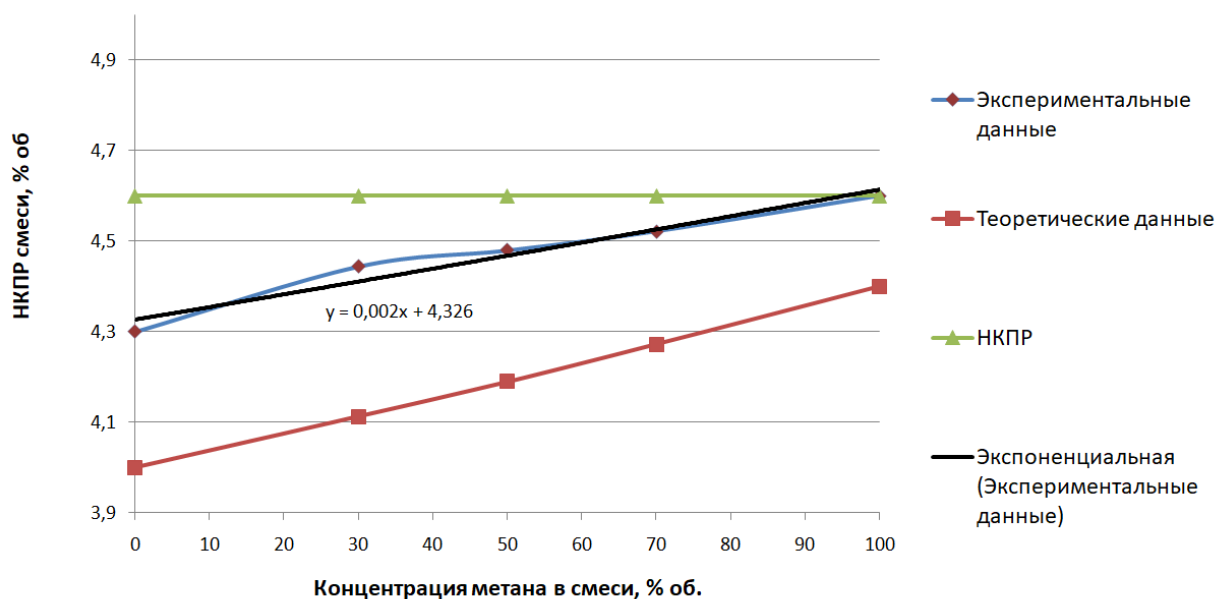


Рисунок 2 – НКПР смеси метана и водорода

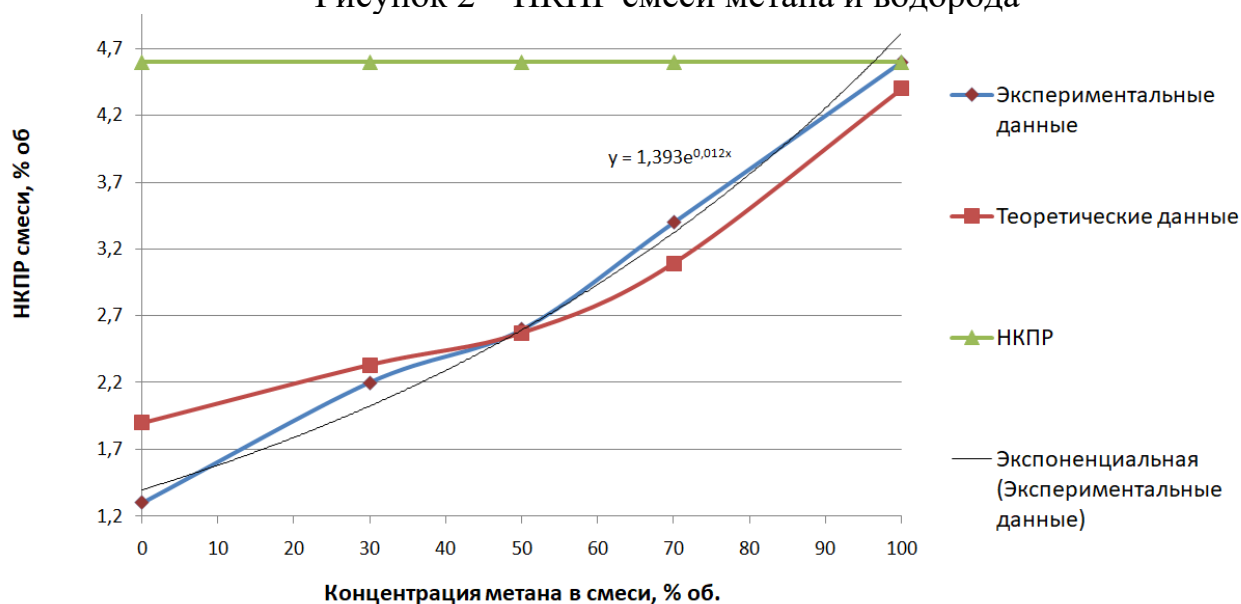


Рисунок 3 – НКПР смеси метана и СУГ

При введении в метановоздушную смесь водорода и СУГ общий НКПР смеси снижается относительно однокомпонентной смеси метана, что также изменяет его стехиометрические концентрации.

Использование классического правила Ле-Шателье для расчета НКПР метаносодержащих смесей приводит к консервативному завышению риска (предсказывает более широкую область воспламенения, чем есть на самом деле). Для проектирования систем взрывобезопасности следует опираться на экспериментальные данные или более совершенные математические модели, учитывающие немонотонность свойств бинарных систем [6, 7].

Системы мониторинга шахтной атмосферы откалиброваны по метану с порогом срабатывания, исходя из его НКПР (4,4-5%). Синергетическое снижение предела взрываемости при наличии примесей создает «зону

нечувствительности» приборов. В условиях, когда реальный НКПР смеси снижается, стандартные параметры защитного отключения электроэнергии (например, на уровне 1% или 2% по метану) могут иметь недостаточный коэффициент резерва, сокращая время на эвакуацию персонала или подавление вспышки.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке нормативной документации по безопасному обращению с метаносодержащими газовыми смесями, а также при проектировании оборудования для транспортировки и хранения.

Выводы

На основе полученных экспериментальных данных определено абсолютное и относительное снижение НКПР метана при введении водорода и сжиженных углеводородных газов в различных соотношениях.

1. Максимальное зафиксированное снижение НКПР относительно метана составляет 2,7 % об. при доле СУГ в горючей смеси 70 %. Данный результат свидетельствует о том, что присутствие примесей даже в незначительных количествах приводит к критическому расширению диапазона взрывоопасных концентраций, что напрямую влияет на оценку рисков при ведении горных работ. Сопоставление полученных данных показывает, что система «метан — СУГ» создает более высокий уровень дополнительной взрывопожароопасности по сравнению с системой «метан — водород»: при одинаковой доле примеси 70 % снижение НКПР для СУГ в 9 раз превышает аналогичный показатель для водорода (2,7 % об. против 0,3 % об.).

2. Экспериментально установлено, что для бинарной системы «метан — водород» при доле водорода 70 % расчетное значение НКПР по правилу Ле-Шателье составило 4,11 % об., тогда как экспериментально зафиксированное значение оказалось равным 4,44 % об. Для системы «метан — СУГ» при доле СУГ 70 % расчетное значение НКПР составило 3,09 % об., а экспериментальное значение приблизилось к 2,2 % об. Данное расхождение свидетельствует о том, что модель Ле-Шателье не описывает синергетические эффекты в многокомпонентных горючих смесях.

3. Сравнение экспериментальных значений НКПР с порогами срабатывания штатных систем газовой защиты (как правило, 1,0–2,0 % об. по метану) показывает, что при наличии в шахтовой атмосфере 30 % СУГ в составе горючих газов реальный НКПР смеси снижается до значений, при которых стандартные пороги безопасности могут оказаться недостаточными. Для системы с участием водорода критическое расширение взрывоопасной области при стандартных настройках газоанализаторов также создает риск несвоевременного отключения электрооборудования.

4. Полученные числовые данные могут быть использованы для корректировки режимов дегазации и вентиляции. Установлено, что при содержании в выделяющемся газе более 50 % СУГ или 70 % водорода область взрывоопасных концентраций смеси с воздухом расширяется

настолько, что требует пересмотра коэффициентов запаса, заложенных в существующие методики расчета проветривания тупиковых выработок.

Дальнейшие исследования целесообразно направить на изучение аналогичных газовых смесей с использованием метана и уменьшением шагом концентраций.

Список литературы:

1. Матвиенко Н. Г. Газобезопасность освоения рудных месторождений // ГИАБ. 2000. №7.
2. Кабанов Е.И., Коршунов Г.И., Корнев А.В., Мяков В.В. Анализ причин взрывов, вспышек и воспламенений метана в угольных шахтах России в 2005—2019 гг. // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2021. — № 2—1. — С. 18–29. DOI: 10.25018/0236-1493-2021-21-0-18-29.
3. Дырдин В. В., Ким Т. Л., Фофанов А. А., Плотников Е. А., Воронкина Н. М. Газовыделение при механодеструкции угля // Известия вузов. Горный журнал. 2019. № 5. С. 44–53. DOI: 10.21440/0536-1028-2019-5-44-53
4. Лесникова Наталья Петровна. Теория горения и взрыва: практикум для студентов направления 20.03.01 (280700.62) «Техносферная безопасность» очной формы обучения / сост. Н. П. Лесникова. – Электрон. дан. – Кемерово: КузГТУ, 2015.
5. Редин В.И., Антоненков А.Г.Определение концентрационных пределов распространения пламени в газозодушных смесях: Методические указания.-СПбГТИ(ТУ),2008. 17 с.
6. Luo Z., Liang H., Wang T., Cheng F., Su B., Liu L., Liu B. Evaluating the effect of multiple flammable gases on the flammability limit of CH₄: Experimental study and theoretical calculation. Process Saf. Environ. Prot. 2021. № 146. Pp. 369-376. DOI:10.1016/j.psep.2020.09.023
7. Корольченко А. Я. Расчет показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. II. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности // Пожаровзрывобезопасность. 2003.