

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МЕТАНА

В.А. Бунев, А.А. Коржавин, П.К. Сеначин

Проведен анализ влияния начальной температуры, давления, концентрации метана и различных добавок на характеристики взрывоопасности метана на основе экспериментальных и расчетных данных, полученных авторами и взятых из литературы.

Ключевые слова: метан, нормальная скорость пламени, пределы распространения пламени, ингибирование, взрывобезопасность шахт.

Обычно взрывы в шахтах связывают с взрывами смесей метана с воздухом. Однако ситуация в шахтах может быть существенно более сложной. Это связано с тем, что воздушная среда в шахте может содержать не только метан, но и другие компоненты, играющие важную роль с точки зрения взрывоопасности. Угольная пыль во взвешенном состоянии сама (без участия метана) является взрывоопасной. Присутствующие в углях летучие также влияют на взрывоопасность метана. Далее, при наличии очагов возгорания угля и при недостатке кислорода может образовываться окись углерода СО. Естественно, ситуация имеет локальный характер. Однако локальное воспламенение (взрыв) газовой смеси, вызванное одними причинами, может вызвать волну горения в режиме быстрого распространения (детонация или турбулентное пламя со скоростью до 200 м/сек) по газо-пылевой смеси, образованной первичным взрывом. Поэтому важно знать влияние различных компонентов, таких как СО, водород, летучие, угольная пыль, на взрывоопасность метана. Кроме того, температура в шахте может превышать 20°C, температуру, при которой обычно измеряют характеристики взрывоопасности газовых смесей в стандартных условиях. Следует отметить, что распределение метана по всему объему не является равномерным - концентрация метана в шахте в различных местах может быть от 0 до 100%, т.е. перекрывать весь диапазон возможных значений. Соответственно, значения нормальной скорости распространения пламени также перекрывают весь диапазон значений от минимальных на пределах распространения до максимального для смесей вблизи стехиометрического состава.

В работе представлены экспериментальные данные по нормальным скоростям распространения пламени в смесях метана с воздухом и зависимости бедного и богатого

пределов распространения пламени от начальной температуры, приведены данные о влиянии СО и Н₂ на характеристики взрывоопасности метана, полученные численными и экспериментальными методами. Численное моделирование проводилось с помощью программы Chemkin для полной кинетической схемы окисления метана GRI Mech-3, содержащей 325 элементарных реакций и оптимизированной на большой базе экспериментальных данных.

В литературе приводятся данные о свойствах метана (СН₄). Метан – это бесцветный газ без запаха. Температура плавления и кипения (-182,48°C и -161,49°C), температура критическая (-82,4°C), критическое давление и плотность (4,6 МПа и 160,4 кг/м³), $\Delta H_{обр}^0$ и $\Delta H_{сгор}^0$ (84,9 и -882 кДж/моль), $S_{298}^0 = 186,2$ Дж/(моль К), $c_p = 2,22$ кДж/(кг К), $\Delta G_{обр}^0 = -50,6$ кДж/моль. С воздухом метан образует взрывоопасные смеси. Температура вспышки (-187,9°C).

Пределы распространения пламени

В справочной литературе приводятся значения нижнего концентрационного предела 5% об. [1], 5,27% об. [2]. Эти значения получены для стандартных условий распространения пламени в вертикальной трубе диаметром 5 см и длиной 150 см с нижним поджиганием. Эти точки приведены на рисунке 1, на котором показана зависимость бедного концентрационного предела распространения пламени в смесях метана с воздухом от начальной температуры при начальном давлении 1 атм. Данные получены не в стандартных условиях, а в сферическом сосуде объемом 3 л с центральным зажиганием электрической искрой. Смесь готовилась в отдельном сосуде при низких температурах. Затем она, с помощью электромагнитного

клапана, перепускалась в нагретый сосуд и через определенный промежуток времени, поджигалась электрической искрой. Такая процедура позволяла избежать окисления топлива во время приготовления смеси при высоких температурах до момента поджигания. Считалось, что смесь способна распространять пламя, если после поджигания в сосуде давление поднималось на величину более 0,01 МПа. Предел определялся с точностью $\pm 0.1\%$ об. Полученные значения предела немного ниже известных литературных данных, но соответствуют справочным данным для начальной температуры 20°C. Прямая проведена в соответствии с результатами обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Пересечение этой прямой с температурной осью происходит не при температуре 1300°C, что следует из правила Берджесса и Уиллера [1, 3], а при гораздо более низкой температуре 897°C.

Существенные отклонения от правила Берджесса и Уиллера были получены для 18 веществ в работе [4]. Приведенные в [4] данные по зависимости нижнего концентрационного предела распространения пламени $f_{\text{нп}}$ от начальной температуры для 18 веществ показывают, что в формулах для $f_{\text{нп}}$ в [1, 5] должна использоваться характерная температура не 1300 или 1250°C. Анализ данных по $f_{\text{нп}}$ из [4] показывает, что предел линейно зависит от начальной температуры, однако линии пересекают температурную ось в точках от 547°C (5-о-толил-2-пентене) до 897°C (метанол). Таким образом, максимальное значение характерной температуры равно 897°C, минимальное 547°C. Максимальные значения относятся к веществам с чистотой более 99%. Эти значения далеки от 1300°C, что предлагается правилом Берджесса и Уиллера для оценки $f_{\text{нп}}$ при повышенных температурах. Минимальные значения относятся к веществам, содержащим примеси. При этом данные [4] не дают значений характерной температуры выше 897°C.

На рисунке 2 приведены зависимости нижнего концентрационного предела при распространении пламени снизу вверх в смесях метанола, формальдегида и водорода с воздухом от начальной температуры при начальном давлении 0,1 МПа. На рисунке 3 представлена зависимость нижнего концентрационного предела при распространении пламени сверху вниз в смесях метан-воздух от начальной температуры при начальном давлении 0,1 МПа.

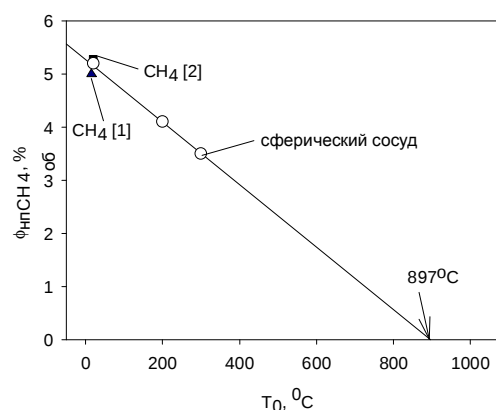


Рисунок 1 - Зависимость нижнего концентрационного предела при распространении пламени снизу вверх в смесях метан-воздух от начальной температуры при начальном давлении 0,1 МПа

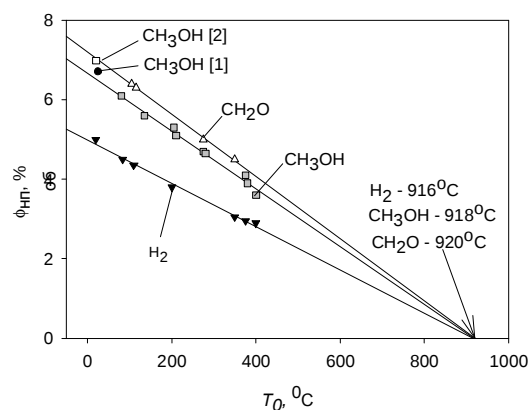


Рисунок 2 - Зависимость нижнего концентрационного предела при распространении пламени снизу вверх в смесях метанола, формальдегида и водорода с воздухом от начальной температуры при начальном давлении 0,1 МПа

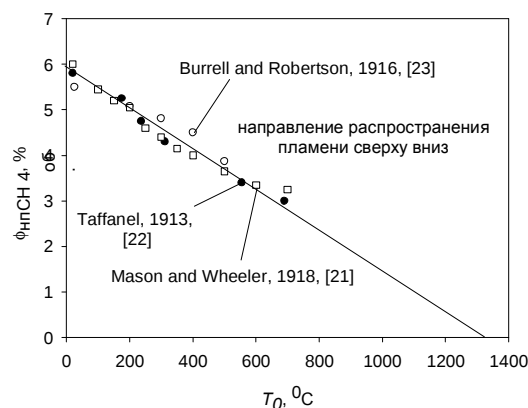


Рисунок 3 - Зависимость нижнего концентрационного предела при распространении пламени сверху вниз в смесях метан-воздух от начальной температуры при начальном давлении 0,1 МПа

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МЕТАНА

Согласно нашим экспериментальным данным для водорода, метилового спирта, формальдегида и метана (рисунки 1-4) в широком диапазоне начальных температур $f_{\text{нп}}$ линейно зависит от температуры. Линия пересекает ось температуры при $900^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, а не при 1300°C в соответствии с модифицированным правилом Берджесса и Уиллера.

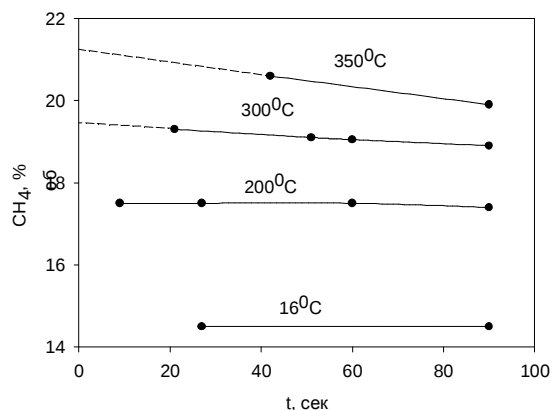


Рисунок 4 - Влияние времени выдержки смеси в реакторе на верхний концентрационный предел распространения пламени при разных начальных температурах при начальном давлении 0,1 МПа (настоящая работа)

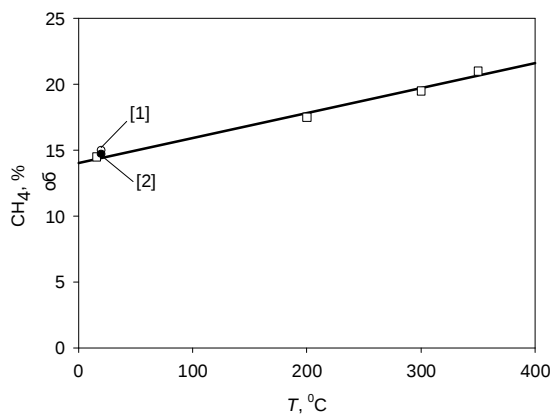


Рисунок 5 - Зависимость верхнего концентрационного предела при распространении пламени снизу вверх в смесях метан-воздух от начальной температуры при начальном давлении 0,1 МПа

Эти результаты являются достаточно важными, поскольку вычисленные по правилу Берджесса и Уилера нижние концентрационные пределы распространения пламени имеют завышенные по сравнению с экспериментом значения и не отражают истинные условия взрывобезопасности.

В работе [5] приведена формула для нижних концентрационных пределов пламени

$$(f_{\text{нп}})_T = (f_{\text{нп}})_{25^{\circ}} \left(1 - \frac{T - 25}{1250}\right).$$

Если известен предел не при 25°C , а при другой температуре, в формулу вместо 25°C необходимо поставить T_0 . В работе [5] нет ограничений на использование этих формул для различных типов горючих газов. Рекомендованную в [5] формулу для расчета нижнего предела при повышенных температурах применять нельзя, в том числе и для метана. Для каждого вещества необходимо использовать свое значение характерной температуры. Для метана по нашим данным эта характерная температура равна $900^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$.

При распространении пламени сверху вниз область взрывоопасных концентраций меньше. Значения нижнего предела в этом случае выше. На рисунке 3 приведены данные для метана. Видно, что прямая линия пересекает температурную ось в точке около 1300°C , что противоречит правилу Берджесса и Уиллера. Правило Берджесса и Уиллера предлагает характерное значение 1300°C не для случая распространения пламени сверху вниз в вертикальных трубах, а для случая распространения пламени снизу вверх.

При экспериментальном исследовании зависимости пределов от начальной температуры в условиях реакционных сосудов небольшого объема или в стандартной вертикальной трубе диаметром 5 см возникает вопрос об изменении состава смеси в промежутке времени между приготовлением смеси и ее поджиганием. Если этот промежуток достаточно большой, то смесь может частично прореагировать. Соответственно, полученное значение предела может оказаться либо завышенным, либо заниженным. На рисунке 4 представлены данные о влиянии времени выдержки смеси перед поджиганием на значение верхнего концентрационного предела распространения пламени. Видно, что при температурах выше 250°C время выдержки начинает влиять на экспериментально определяемое значение предела. По-видимому, и на нижнем пределе влияние этого времени может оказаться существенным.

При достаточно большом промежутке времени значение предела может отклоняться от линейной зависимости от температуры. Для богатых пределов при высоких температурах необходимо брать значения при нулевом времени выдерживания смеси в реакторе перед поджиганием. В этом случае получаем зависимость верхнего предела распространения пламени от начальной температуры, представленную на рисунке 5 при распро-

странении пламени снизу вверх в смесях метан-воздух при начальном давлении 0,1 МПа. На этом же рисунке приведены данные по пределу из [1,2] при стандартных условиях.

Нормальная скорость распространения пламени

Рисунок 6 демонстрирует точность экспериментального определения нормальной скорости распространения пламени в стехиометрических смесях метана с воздухом в различные годы 20 века [6]. Максимальное значение нормальной скорости распространения пламени S_u в смесях метана с воздухом по последним данным, с учетом растяжения пламени, не превышает 40 см/с [6].

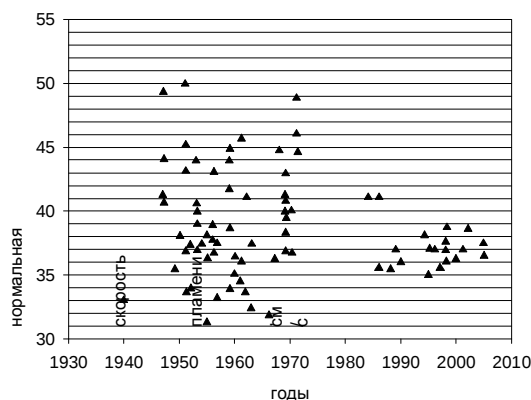


Рисунок 6 - К точности экспериментального определения нормальной скорости распространения пламени в стехиометрических смесях метана с воздухом [6]

Как отмечено в [6], в более ранних работах максимальные экспериментальные значения S_u имеют разброс от 30 до 50 см/с. Разброс современных данных меньше, от 35 до 40 см/с со средним значением 37,5 см/с [6]. Что касается численного моделирования, то механизм GRI Mech-3 достаточно хорошо описывает зависимость S_u от концентрации метана в воздухе [6] при начальных давлениях 1-20 атм. На рисунке 7 приведены экспериментальные данные и численное моделирование для давлений 0,1, 0,2, и 0,5 МПа. Видно, что максимум скорости немного смещен от стехиометрических смесей ($f=1$, 9,5% CH_4) в область более богатых смесей.

а) влияние начального давления

На рисунке 7 приведены данные для трех значений начального давления 0,1, 0,2 и 0,5 МПа. С ростом начального давления максимальное значение скорости S_u падает. На

рисунке 8 приведена обработка данных из [6]. Видно, что зависимость максимальной скорости S_u от начального давления можно представить в виде $S_u = S_{u,0}(P)^{-0,44}$. Для бедной (7,5%) и богатой (12,5%) смесей зависимость скорости от начального давления можно представить в виде $S_u = S_{u,0}(P)^{-0,52}$.

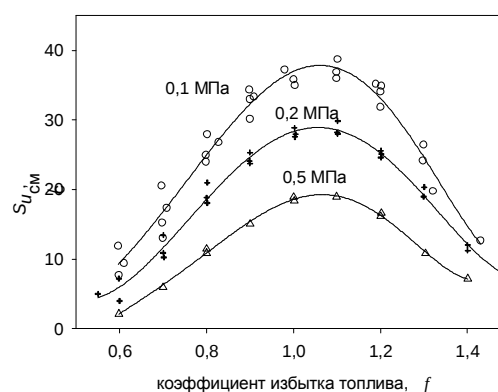


Рисунок 7 - Зависимость нормальной скорости распространения пламени в смесях метана с воздухом от состава смеси при начальных давлениях 0,1, 0,2, 0,5 МПа [6]

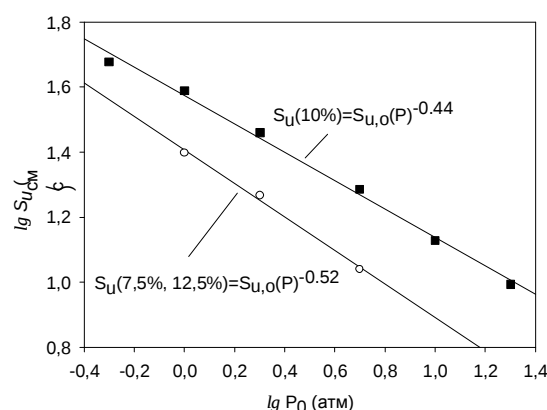


Рисунок 8 - Зависимость нормальной скорости распространения пламени в смесях метана с воздухом от начального давления при комнатной температуре [6]

б) влияние начальной температуры

По данным [6] увеличение начальной температуры смеси приводит к увеличению значения нормальной скорости распространения пламени (рисунк 9). На этом рисунке приведены данные для стехиометрических смесей (линия). Для S_u можно записать выражение $S_u = S_{u,0}(T/T_0)^{1,75}$. Оно достаточно хорошо описывает зависимость S_u от начальной температуры (показано точками).

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МЕТАНА

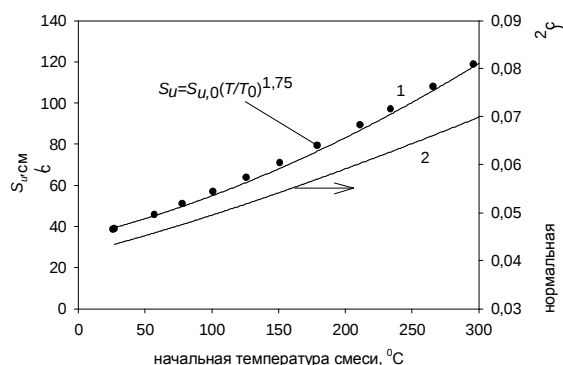


Рисунок 9 - Зависимость нормальной и массовой скорости распространения пламени в стехиометрических смесях метана с воздухом от начальной температуры (1) при давлении 0,1 МПа и массовой скорости (2) [6]

Богатые смеси метана с воздухом

На рисунке 10 приведены значения $T_{b,max}$ и $T_{b,eq}$, полученные численными методами, в зависимости от концентрации метана в смеси с воздухом. На богатой стороне максимальное значение температуры $T_{b,max}$ пламени превышает равновесное значение $T_{b,eq}$. Это превышение не очень большое. Численное моделирование показывает, что степень сверхадиабатичности пламени богатых смесей $CH_4/воздух$ $h = (T_{b,max} - T_{b,eq}) / (T_{b,eq} - T_0)$ существенно ниже по сравнению с пламенем $C_3H_8/воздух$. Здесь $T_{b,max}$, $T_{b,eq}$, T_0 – максимальная расчетная температура пламени, равновесная температура пламени, начальная температура смеси. Максимальное превышение максимальной температуры пламени над адиабатическим значением вблизи предела распространения составляет всего 40 К. Сверхадиабатические температуры имеют место для смесей от 13% CH_4 до предельной концентрации 15% CH_4 .

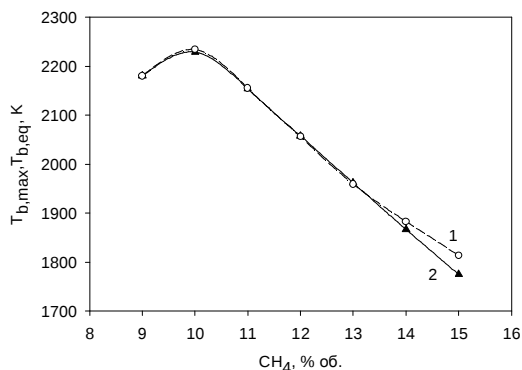


Рисунок 10 - Зависимость адиабатической (2) и максимальной температур пламени (1) от состава смеси при начальных давлениях 0,1 МПа (численное моделирование)

Влияние водорода на характеристики взрывоопасности метана

Добавки водорода в смеси метана с воздухом могут повлиять на его характеристики взрывоопасности. Поэтому важно знать область распространения пламени в сложной смеси метан – водород – воздух. На рисунке 11 представлены экспериментальные данные для нижнего концентрационного предела в этих смесях сверху вниз (1, [7]) и снизу вверх по правилу Ле-Шателье (2, настоящая работа) [7]. Видно, что при распространении пламени в стандартной трубе сверху вниз правило Ле-Шателье выполняется. Пунктиром на этом рисунке приведены данные для случая распространения пламени снизу вверх, вычисленные по правилу Ле-Шателье. С точки зрения взрывоопасности необходимо ориентироваться на эту границу области распространения пламени.

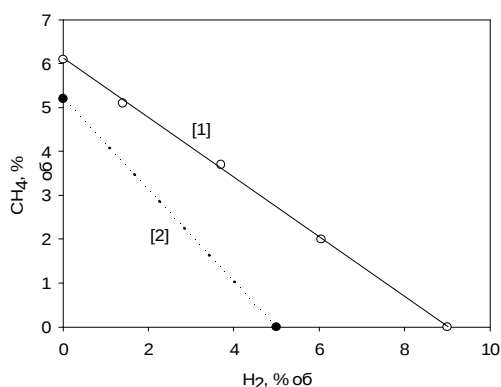


Рисунок 11 - Нижний концентрационный предел распространения пламени сверху вниз в смесях метана и водорода с воздухом (1, [7]) и снизу вверх по правилу Ле-Шателье (2, данная работа)

Различный характер зависимостей относительно линии Ле-Шателье указывает на то, что расширение области распространения пламени определяется дополнительным процессом, приводящим наряду с ингибированием к расширению области распространения. Энтальпия в самом фронте пламени меняется таким образом, что в результате максимум температуры во фронте пламени достигается до момента прихода системы в равновесное состояние. Расчеты для около предельной смеси 21% H_2 -10,5% CH_4 -воздух показывают, что максимум температуры достигается до прихода системы в равновесное состояние. Затем температура медленно снижается до температуры равновесного состояния. Однако этот процесс снижения идет существенно медленнее по сравнению с процессом, приводящим систему в состояние с максимальной

ной температурой. Равновесный состав продуктов отличается от состава в продуктах пламени в момент достижения максимального значения температуры. В продуктах имеется больше воды, чем в равновесном состоянии. За счет этого температура пламени выше по сравнению с равновесным случаем. Дальше концентрация воды уменьшается, а концентрация CO и CO_2 увеличивается. Если отклонение от правила Ле-Шателье связано со сверхадиабатическими температурами пламени, то состав продуктов в пламени метана или водорода в момент достижения максимальной температуры должен быть более равновесным, а степень сверхадиабатичности должна нелинейным образом зависеть от соотношения между водородом и метаном. Естественно, что сверхадиабатичность пламени приводит к расширению предела распространения по сравнению с равновесным пламенем.

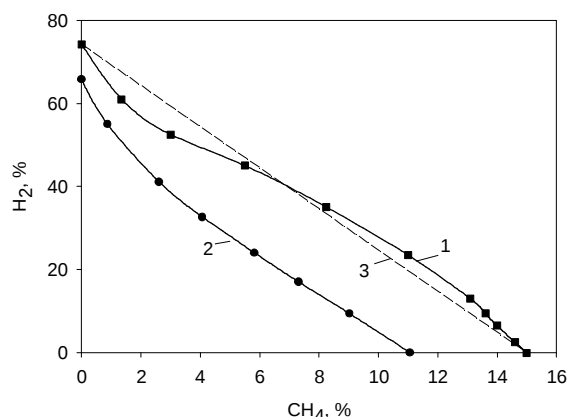


Рисунок 12 - Верхний концентрационный предел распространения пламени в смесях метана и водорода с воздухом [8]. 1 – в сферическом сосуде, 2 – метод проскока, 3 – Правило Ле-Шателье

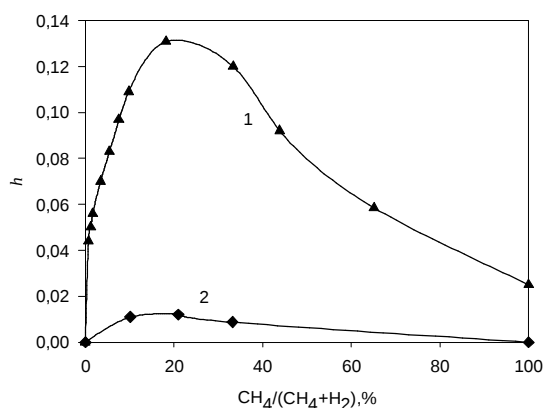


Рисунок 13 - Зависимость степени сверхадиабатичности пламени от соотношения между метаном и водородом. 1 – на пределах (рис. 12, кривая 1), 2 – на пределах (рис. 12, кривая 2)

На рисунке 13 представлена зависимость степени сверхадиабатичности пламени от соотношения между метаном и водородом. 1 – на пределах (рисунок 12, кривая 1), 2 – на пределах (рисунок 12, кривая 2.). Отсюда следует вывод о том, что степень сверхадиабатичности в пламени водород/метан/воздух зависит от соотношения между метаном и водородом нелинейным образом. И наибольшее значение h соответствует соотношению между метаном и водородом $\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{H}_2) = 0,25$. Поэтому критические условия на пределе достигаются в более богатых смесях при увеличении доли метана в смеси с водородом. Соответственно, пределы будут шире по сравнению с рассчитанными пределами по правилу Ле-Шателье.

В богатых смесях метана с воздухом степень сверхадиабатичности пламени не превышает значения 0,025. Видно, что при добавлении водорода в метано-воздушные смеси степень сверхадиабатичности растет и наибольшего значения h достигает не в пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$, а в пламени с достаточным содержанием водорода.

Таким образом, анализ данных численного исследования пламени в богатых смесях водород – метан – воздух показывает, что в этом пламени достигается температура, превышающая равновесные значения. Превышение над равновесным значением может достигать величину 40 K и приводит к значительному увеличению скорости реакции в пламени. Естественно, что это сказывается на способности смесей поддерживать распространение пламени в более широкой области концентраций метана. Поэтому в богатых смесях $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{воздух}$ характер границы области распространения пламени зависит, по крайней мере, от двух факторов. Первый – это ингибирование, т.е. сужение области распространения пламени. Второй – это увеличение сверхадиабатических температур в зоне пламени, приводящее к расширению области распространения пламени сравнению с правилом Ле-Шателье.

Анализ данных моделирования, с помощью метода меченых атомов в численном моделировании, показал [8], что в пламени богатых гомогенных смесей водорода, метана и воздуха имеет место селективное окисление исходного молекулярного водорода. Образование сверхравновесных концентраций меченой и немеченой воды приводит к сверхадиабатичности рассматриваемых пламен, которая расширяет область распространения пламени и определяет нелинейность

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МЕТАНА

зависимости богатого предела при небольших добавках водорода (рисунок 14).

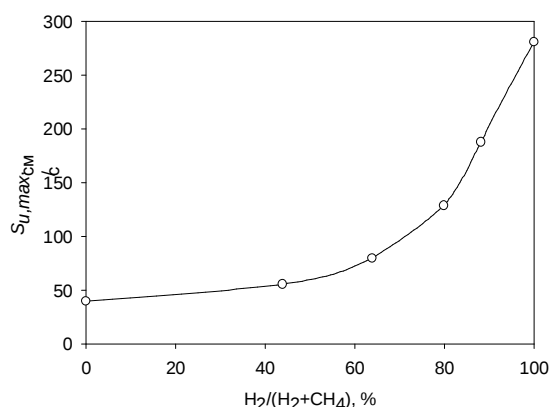


Рисунок 14 - Зависимость максимального значения нормальной скорости пламени от соотношения между концентрациями водорода и метана в смеси с воздухом при начальном давлении 0.1 МПа и комнатной температуре [9]

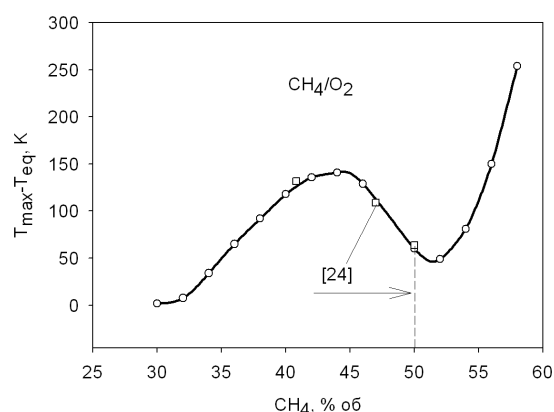


Рисунок 15 - Зависимость превышения максимальной температуры над равновесной от состава метано-кислородной смеси. Кружки - настоящая работа, квадраты - по данным [24]

Что касается смесей метана с кислородом, то превышение максимальной температуры над адиабатической может достигать 250-300 К вблизи предела распространения пламени. На рисунке 15 представлена зависимость $T_{max} - T_{eq}$ от концентрации метана в смеси, полученная численным моделированием. Видно, что эта зависимость имеет сложный характер, и она существенно отличается от такой же зависимости для смесей метана, пропана и диметилового эфира с воздухом [25, 26]. Природа такой зависимости пока не совсем ясна. В работе [24] приводятся данные для смесей только до 50% CH_4 (квадратные точки). При самовоспламенении этих смесей также имеют место сверхадиабатические температуры и характер зависимости их от концентрации метана такой же, как при распространении пламени.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3/1 2012

На рисунке 17 приведены линии постоянной нормальной скорости пламени для смесей метана и водорода с воздухом по экспериментальным данным [9]. Прямая $S_u = 25 \text{ см/с} = \text{const}$ касается предельной кривой для богатого предела в точке с координатами 59% H_2 и 2% CH_4 . Отсюда можно сделать вывод о том, что добавление 2% метана в смесь 59% водорода с воздухом снижает нормальную скорость пламени со 190 см/с до 25 см/с.

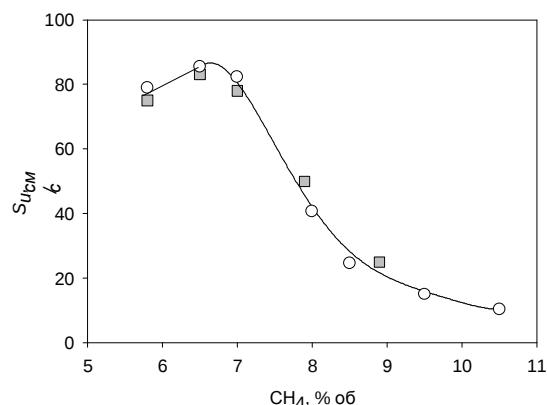


Рисунок 16 - Зависимость нормальной скорости распространения пламени от концентрации метана в смеси 21% H_2 + 10.5% CH_4 + воздух (квадраты - эксперимент [9] и кружки - численное моделирование)

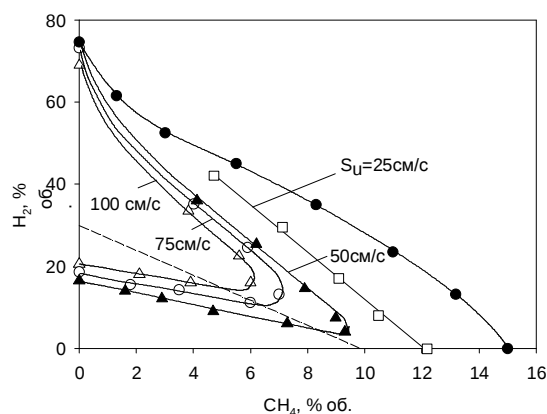


Рисунок 17 - Линии постоянных значений нормальной скорости распространения пламени в смесях метана и водорода с воздухом (по [9]).
1 - предельная кривая

Эта цифра показывает эффективность метана в качестве ингибитора для процесса распространения пламени в смесях водорода с воздухом. Чтобы понизить максимальное значение S_u для смеси 42% водорода с воздухом до 25 см/с необходимо добавить почти 5% метана. Рисунок 17 полезен для оценки скоростей S_u для произвольных смесей метана и водорода.

Влияние СО на характеристики взрывоопасности метана

На рисунке 18 приведены линии постоянной нормальной скорости распространения пламени для смесей метана и СО с воздухом (по экспериментальным данным [9]). Отметим две существенные особенности. Во-первых, максимальное значение S_u превышает почти в два раза максимальное значение скорости в чистой смеси метана с воздухом. Во-вторых, линия максимальных скоростей расположена в области богатых смесей далеко от линии стехиометрических составов. Это свидетельствует о том, что добавление СО в смеси метана с воздухом приводит к появлению сильно разветвленных цепных реакций, аналогичных разветвленным цепным реакциям в смесях водорода с воздухом. Добавление СО существенно увеличивает реакционную способность смесей метана с воздухом, так же как добавление метана в смеси СО с воздухом существенно увеличивает реакционную способность этих смесей. Если максимальное значение нормальной скорости пламени в чистой смеси СО с воздухом составляет всего 13,6 см/с [9], то добавка 2% метана приводит к ее увеличению до 70-80 см/с [9] (рисунок 19). Смесь из 10% метана и 90% СО имеет наибольшее значение $S_{u,max}$.

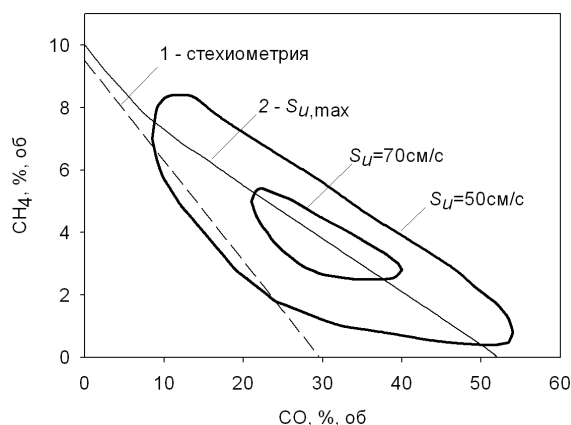


Рисунок 18 - Линии постоянных значений нормальной скорости распространения пламени в смесях метана и СО с воздухом (по [9]). 1 — линия стехиометрических составов, 2 — линия с максимальным значением S_u

На рисунке 20 приведен пример зависимости нормальной скорости от состава с участием СО. Этот результат численного моделирования согласуется с полученными в работе [9] экспериментальными данными по нормальным скоростям для смесей метана и СО с воздухом. Малая добавка метана к СО существенно повышает значение $S_{u,max}$. То же

самое имеет место и с добавлением водорода. Содержание 0,5% об H_2 в СО повышает $S_{u,max}$ с 13,6 см/с до 24,2 см/с [9].

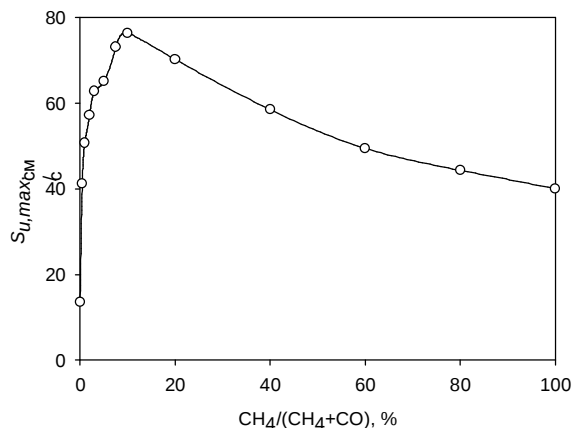


Рисунок 19 - Зависимость максимального значения нормальной скорости распространения пламени от соотношения между концентрациями СО и метана в смеси с воздухом при начальном давлении 0,1 МПа и комнатной температуре [9]

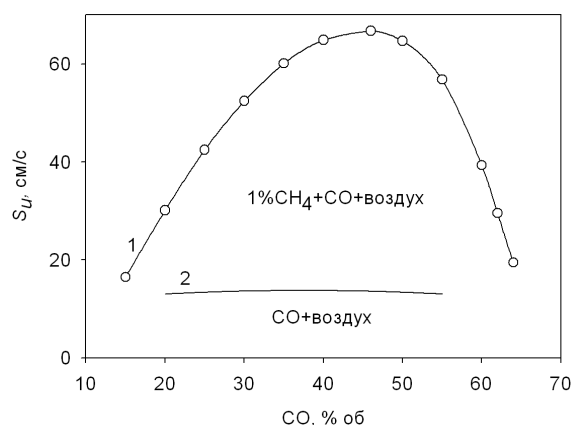


Рисунок 20 - Зависимость нормальной скорости распространения пламени от концентрации СО в смеси 1% CH_4 +СО+воздух (численное моделирование, кривая 1, 2 — по [9])

Результаты численного моделирования показывают, что максимальная температура пламени богатых смесей метана с воздухом превышает равновесное адиабатическое значение. Поэтому оказывается возможным устойчивое горение богатых смесей, равновесная температура горения которых гораздо ниже, чем для бедных смесей. Добавление небольших количеств СО в богатые смеси метана с воздухом, как показывают результаты численного моделирования, приводит к увеличению разницы между максимальным значением температуры пламени и ее адиабатическим значением (рисунок 21). Это служит прямым указанием на то, что правило Ле-

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МЕТАНА

Шателье для богатых пределов распространения пламени для метана и СО не выполняется - область взрывоопасных концентраций шире предсказанной правилом области.

Следовательно, если мы смешиваем богатую предельную смесь метана с богатой предельной смесью СО в любом соотношении, то получим смесь, способную распространять пламя, то есть взрывоопасную смесь. Добавление водорода в богатые смеси метана приводит к такому же эффекту, как и СО [6].

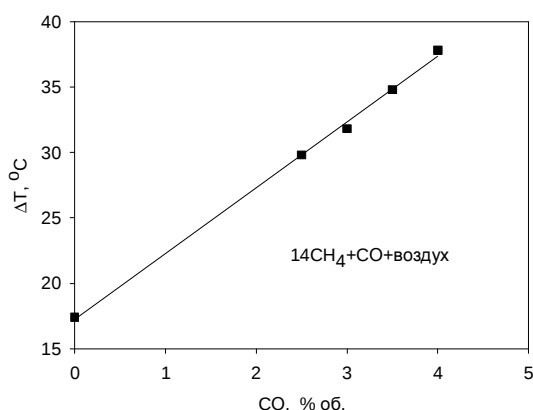


Рисунок 21 - Влияние добавок СО на степень сверхadiaбатичности в богатом пламени метана (численное моделирование)

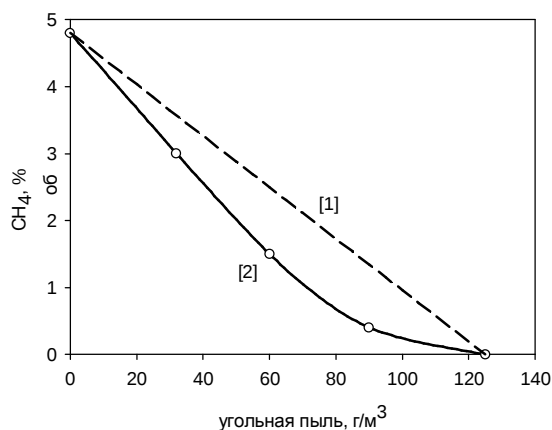


Рисунок 22 - Нижний предел распространения пламени в смесях метана и угольной пыли с воздухом (по [13]). 1 – по правилу Ле-Шателье, 2 – эксперимент

Влияние угольной пыли на характеристики взрывоопасности метана

Как видно из рисунка 22 наличие угольной пыли существенно расширяет концентрационную область взрывоопасности метана. В этом случае также не выполняется правило Ле-Шателье для бедных концентрационных пределов метана и угольной пыли [13].

По-видимому, это правило не выполняется для бедного предела распространения пламени для газопылевых смесей многих веществ [13]. Ясно, что предел должен зависеть от размера частиц угольной пыли, от ее дисперсности, влажности и зольности. Найденный для одной дисперсности он не может быть распространен на пыль другой дисперсности [14]. Рисунок 22 показывает нижний предел для конкретного случая. Следует отметить, что распространение пламени в ограниченном объеме может привести к появлению в шахте угольной пыли, способной распространять пламя без участия метана.

Самовоспламенение смесей с воздухом

Сразу отметим, что температура самовоспламенения, сообщаемая в справочниках по характеристикам взрывоопасности веществ, не является физико-химической константой. Значение предельной температуры зависит от формы реакционного сосуда, в котором происходит определение этого параметра, его размеров, материала стенок и т.д. Поэтому значение температуры самовоспламенения определяется по соответствующему ГОСТу. На рисунке 23 приведена зависимость температуры самовоспламенения от количества атомов углерода в молекуле углеводорода и его структуры [2].

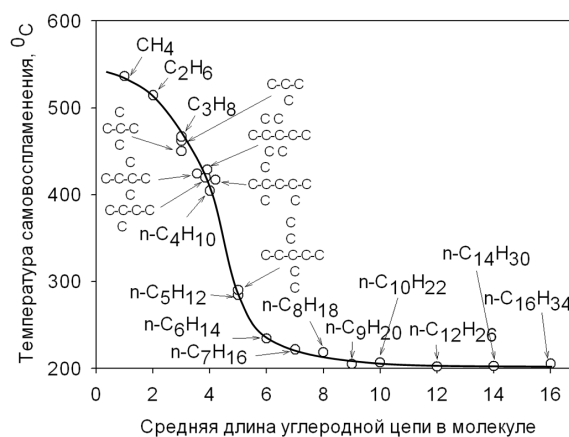


Рисунок 23 - Зависимость температуры самовоспламенения от числа атомов углерода в молекуле углеводорода (по [2])

Для метана значение температуры самовоспламенения равно 535°C. Видно, что с увеличением числа атомов углерода в углеводороде температура самовоспламенения резко падает с 535°C до значения около 200°C. С другой стороны, известно, что на глубинах свыше 400 м при разработке пластов с мало метаморфизированными углями

обнаруживается высокое содержание тяжелых предельных и непредельных углеводородов [15]. Выделяющиеся вместе с метаном тяжелые углеводороды могут образовывать взрывоопасные смеси с соотношением метана и тяжелых углеводородов 3:1 или 4:1. Такие метано-воздушные смеси становятся более опасными с точки зрения возникновения самовоспламенения. Наблюдается снижение периода индукции и понижение температуры самовоспламенения. Летучие играют существенную роль в создании взрывоопасной ситуации в шахтах. Следует обратить внимание на работу [17], в которой приведены данные по концентрационным пределам для метана в зависимости от типа углей (рисунок 24). Видно, что для тощих углей, имеющих наибольший выход летучих, предельная концентрация метана равна не 5%, а всего около 1-2%. Другими словами, чем больше летучих содержится в угле, тем меньше требуется метана для того, чтобы сделать смесь взрывоопасной. Даже для антрацита присутствие до 3% об. метана во невзрывоопасной пыли антрацитов делает эту пыль взрывоопасной.

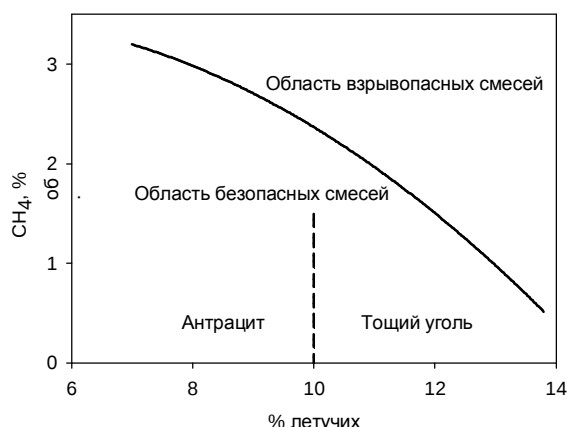


Рисунок 24 - Зависимость нижнего предела распространения пламени в смесях метана с воздухом от процента летучих в угле (по [17])

Ингибирование процессов горения смесей метана с воздухом

В литературе имеется достаточно много экспериментальных данных по влиянию различных добавок на процессы горения смесей метана с воздухом. Это касается ингибирования. К сожалению, на сегодня нет достаточно убедительного газового компонента, который бы эффективно ингибировал распространение пламени. Практически все наиболее эффективные ингибиторы нельзя использовать в шахтах, в которых находятся люди. С другой стороны, чтобы зафлегматизировать стехиометрическую смесь метана с воздухом

хладомом 1301, необходимо добавить его около 8%. Это достаточно много. Поэтому можно согласиться с выводом [16], что химическое подавление может быть менее важно, чем считается в настоящее время (по крайней мере, это касается CF_3Br). В этом отношении вода более предпочтительна. Большие концентрации ингибиторов, необходимые для надежного предотвращения взрывов, обусловлены тем, что действие ингибитора можно разделить на две составляющие: химическое воздействие и теплофизическое воздействие. Первое приводит к сокращению уровня радикалов в пламени, второе – к изменению его температуры. Понижение уровня радикалов происходит до определенного значения при достаточно низких концентрациях добавки. При этом нормальная скорость распространения пламени снижается значительно. Дальнейшее повышение концентрации ингибитора приводит только к теплофизическому воздействию на пламя, которое менее эффективно по сравнению с химическим воздействием на концентрацию радикалов. Наиболее известным двухкомпонентным ингибитором является ингибитор «3,5%». Он состоит из химически активного составляющего и CO_2 . Диоксид углерода в качестве инертного флегматизатора уменьшает температуру пламени.

Действие порошковых огнегасителей практически аналогично действию газообразных ингибиторов. С введением в горючую смесь взвеси солей до определенной концентрации происходит заметное снижение скорости распространения пламени. Однако при более высоких концентрациях солей наблюдается практическая независимость скорости распространения пламени от их концентрации [18]. Эти данные получены для смесей метана с воздухом. Для пламени пропана также наблюдается быстрое снижение нормальной скорости распространения пламени при малых концентрациях солей и затем более медленное ее уменьшение с увеличением концентрации порошковых добавок [19].

При ингибировании пламен бинарными смесями неорганических солей наблюдаются эффекты синергизма, аддитивности, антагонизма [20]. При аддитивности компоненты смеси воздействуют на пламя независимо друг от друга. В случае синергетического эффекта действие одного компонента усиливают действие другого компонента. В случае антагонизма действие одного компонента препятствует действию другого компонента и двухкомпонентный порошок действует менее

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МЕТАНА

эффективно. В [20] в качестве активного компонента в огнетушащих порошках предлагается использовать смеси карбоната калия с фторидом натрия или с гидрокарбонатом натрия. Наиболее активной смесью, обладающей синергизмом, по данным [20], является тройная смесь из оксалатов калия $K_2C_2O_4$, натрия $Na_2C_2O_4$ и парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

Направление, развитие которого может дать существенное повышение уровня пожарной безопасности в шахтах, является внедрение автоматических систем противопожарной защиты (АС ППЗ) или взрывоподавления (ВП). Любая АС ППЗ и ВП состоит из двух главных элементов:

- технических средств обнаружения очага пожара или взрыва, обеспечивающих максимально раннюю регистрацию возникновения очага горения или взрыва;

- исполнительных устройств пожаротушения или взрывоподавления, обеспечивающих своевременную подачу огнетушащего вещества к очагу. Основное условие успешного применения этих устройств состоит в том, чтобы характерное время их срабатывания было меньше характерного времени взрывного процесса.

Анализ показывает, что ключевые вопросы по данной теме так и не получили достаточно надежного решения. К ним относятся: оценка эффективности действия различных добавок, локализация места наиболее эффективного действия ингибитора во фронте пламени, оценка эффективности совместного действия нескольких ингибиторов (синергетические эффекты), стадийность действия смесевых ингибиторов, природа различного действия одной и той же добавки на процесс распространения пламени и самовоспламенение для одних и тех же горючих смесей. Некоторые из этих вопросов могут быть исследованы с помощью численного моделирования процессов горения с полной кинетикой, включающей сотни и тысячи элементарных реакций, включая метод меченых атомов в численном моделировании.

Источники инициирования взрывов метана в шахтах

Исключение источников, которые могут быть причиной возникновения взрывов в шахтах, является одной из важных задач в обеспечении безопасности шахтных работ. Однако следует обратить внимание на тот факт, что при внезапных выбросах метана происходит и выброс угольных частиц. При

этом в облаке метана и частиц появляется распределение электрических зарядов, что обусловлено трением частиц о воздух. При этом возможны разряды, достаточные по мощности для инициирования процесса взрывного горения метанового облака. От такого источника избавиться практически невозможно. Статическое электричество может оказаться причиной воспламенения в вентиляционной системе шахт. К наиболее сильно электризующимся материалам относятся вещества с удельным объемным электрическим сопротивлением более 10^{11} Ом·м (Предотвращение опасной электризации мелкодисперсных материалов, Обзорная информация, ВНИИТБХП, 1977). Например, уголь каменный марки Т имеет удельное объемное электрическое сопротивление $0.8 \cdot 10^{11}$ Ом·м.

Основные выводы

Взрывоопасная ситуация в шахтах обусловлена не только метаном. Наличие водорода, СО, летучих, угольной пыли может существенно понизить допустимое содержание метана. При выбросе метана его локальная концентрация варьирует от 0 до 100%. Поэтому для предотвращения взрыва необходимо либо обеспечить надежное отсутствие источников зажигания, в том числе и разрядов статического электричества, либо в атмосфере шахты постоянно должна быть достаточно большая концентрация газообразного ингибитора. Подавление начавшегося взрывного процесса возможно с использованием газообразного или порошкового ингибитора при определенной технологии его применения. Основное условие успешного применения ингибиторов состоит в том, чтобы характерное время срабатывания системы взрывоподавления было меньше характерного времени взрывного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zabetakis, M.G. Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors / M.G. Zabetakis // Bulletin 627, U.S. Bureau of Mines, 1965.
2. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. / Ред. А.Н.Баратов, А.Я. Корольченко и др. // М.: Химия, 1990.
3. Burgess, M.J. The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air. / M.J. Burgess, R.V. Wheeler // Trans. Chem. Soc. 1911, 99, 2013-2030.
4. Rowley Jeffrey R. Experimental Determination and Re-examination of the Effect of Initial Temperature on the Lower Flammability Limit of Pure Liquids / R. Jeffrey Rowley, Richard L. Rowley, W. Vin-

cent Wilding // J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 3063-3067

5. Справочник Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. М.: Химия, 1987.

6. Law Chung K. Combustion at a crossroads: Status and prospects / Chung K. Law // Proceedings of the Combustion Institute, 31 (2007), 1-29.

7. White, A.G. Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Gas-Air Mixtures. Part II. Mixtures of More than One Gas and Air / A.G. White // J. of the Chem. Society, Transaction articles, 1925, **127**, 48-61

8. Бунев, В.А. Селективное окисление водорода в пламени богатых смесей водород-метан-воздух / В.А. Бунев, В.С. Бабкин, А.В. Бакланов, В.В. Замашников, И.Г. Намятов // Физика горения и взрыва 2007, 43, № 5, с. 3-11.

9. Scholte, T.G. Burning Velocities of Mixtures of Hydrogen, Carbon Monoxide and Methane with Air. / T.G. Scholte, P.B. Vaags // Comb. Flame, 1959, 3, 511-524.

10. Kee, R.J. PREMIX / R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller/ Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240.

11. Kee, R.J. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics / R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller // Sandia National Laboratories SAND 89-8009B.

12. Smith, G. P. GRI Mech 3.0 / G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C.Jr. Gardineer, V.V. Lissianski, Z. Qin, // (1999), http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

13. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли / А.Я. Корольченко // М.: Химия, 1986. 216 с.

14. Демидов, П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.С. Саушев // Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, М. 1975.

15. Кравцов, А.И. Газы угольных месторождений и основные закономерности распределения их в угольной толще на примере Донбасса и Кузбасса / А.И. Кравцов // Углетехиздат, 1950.

16. Драйздейл, Д. Введение в динамику пожаров / Д. Драйздейл // Стройиздат, М. 1990

17. Reeh, D. Das Explosionsverhalten von Staud/Gas-/Luft-Gemischen / D. Reeh // Erdol und Kohle Ergas-Petrochem., 1979, Bd. 32, № 1, s. 38-42

18. Гоголь, Л.А. Ингибирование горения пропана аэрозолями солей металлов / Л.А. Гоголь, К.М. Кононенко, Д.С. Однорог, Б.Я. Колесников, Г.И. Ксандопуло // Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций Алма-Ата, 1971, с. 205-213.

19. Баратов, А.Н. Обзор сведений по применению порошков для подавления горения и механизму их огнегасительного действия / А.Н. Баратов, Л.П. Вогман // Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций, Алма-Ата, 1971, с. 182-204.

20. Анцупов, Е.В. Синергизм и антагонизм в смесях порошковых ингибиторов в пропановоздушных пламенах / Анцупов Е.В. // Химическая физика, 2010, т. 29, № 1, с. 64-69.

21. Walter, M. The Effect of Temperature and Pressure on the Limits of Inflammability of Mixture of Methane and Air / Mason Walter, Richard Vernon Wheeler // J. Chem. Soc. 1918, CXIII, p. 45-56.

22. Taffanel, Compt. Rend., 1913, **157**, 593.

23. Burrell and Robertson, United States Bureau of Mines, Technical Paper No. 121, 1916.

24. Liu, F. Effects of H₂ and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames / F. Liu, O.L. Gulder // Combust. Flame. 2005. V. 143. P. 264-281.

25. Бунев, В.А. Основные опасности применения диметилового эфира в качестве топлива / В.А. Бунев // Экологическая химия, 2007, 16(20): 107-124.

26. Бабкин, В.С. Характеристики сверхадвационных углеводородных пламен / В.С. Бабкин, В.А. Бунев, В.В. Замашников, И.Г. Намятов // Горение и плазмохимия, 2005, 3(1): 1-13.

Работа выполнена при частичной поддержке интеграционного гранта СО РАН с участием НАН Украины № 60 «Комплексные междисциплинарные исследования факторов генезиса и прогноза внезапных выбросов и взрывов метана в угольных шахтах России и Украины» и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00836-а.

Бунев В.А., ст. научный сотрудник¹,

e-mail: bunev@kinetics.nsc.ru

Коржавин А.А., д.т.н.; доц.,

зав. лабораторией¹, профессор каф. ДВС²,

e-mail: korzh@kinetics.nsc.ru

Сеначин П.К., д.т.н., проф.,

профессор каф. ДВС²,

e-mail: senachinpk@mail.ru

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск,

²Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул