

УДК 622.281:533.6

ДАТЧИКИ АЦЕТИЛЕНА В СИСТЕМЕ УТАС

Канин В. А., Тиркель М. Г., Тараник А. А.

(УкрНИМИ НАНУ, г. Донецьк, Україна)

Брюм В. З., Моргунов Ю. Ю., Хороших Л. В.

(ГП «Петровский завод угольного машиностроения»,
г. Донецьк, Україна)

За результатами виконаних досліджень щодо діагностики входу гірничої виробки в аномальну по виділенню газу зону вибрано ацетилен. Для автоматичного контролю вмісту ацетилену в шахтній атмосфері запропоновано конструкцію датчика для системи УТАС.

By the results of the carried out investigations related to diagnostics of mine working entrance in the anomalous gas emission zone acetylene was selected. For automatic control of acetylene content in mine atmosphere a sensor design for UTAS system (universal telecommunication automated system) is proposed.

Актуальность вопроса.

Многолетними исследованиями, выполненными на шахтах Донбасса, в том числе и УкрНИМИ НАН Украины, установлено [1], что основным источником аномальных выделений горючих газов в горные выработки и местами инициирования газодинамических явлений являются тектонические нарушения. Заблаговременное прогнозирование этих нарушений и возможных последствий при их вскрытии является сложной задачей, которая к настоящему времени не имеет комплексного решения. Поэтому наряду с развитием геофизических методов прогноза тектоники необходимо развивать и геохимическое направление исследований по опреде-

лению компонентного и изотопного состава рудничных газов для установления их генезиса и путей миграции в горные выработки.

Выявленные УкрНИМИ и ИГМР НАН Украины закономерности распределения изотопного состава рудничного газа в тектонических нарушениях [2-7] подтвердили идею глубинного генезиса части углеводородов, выделяющихся в угольных шахтах (рис. 1).

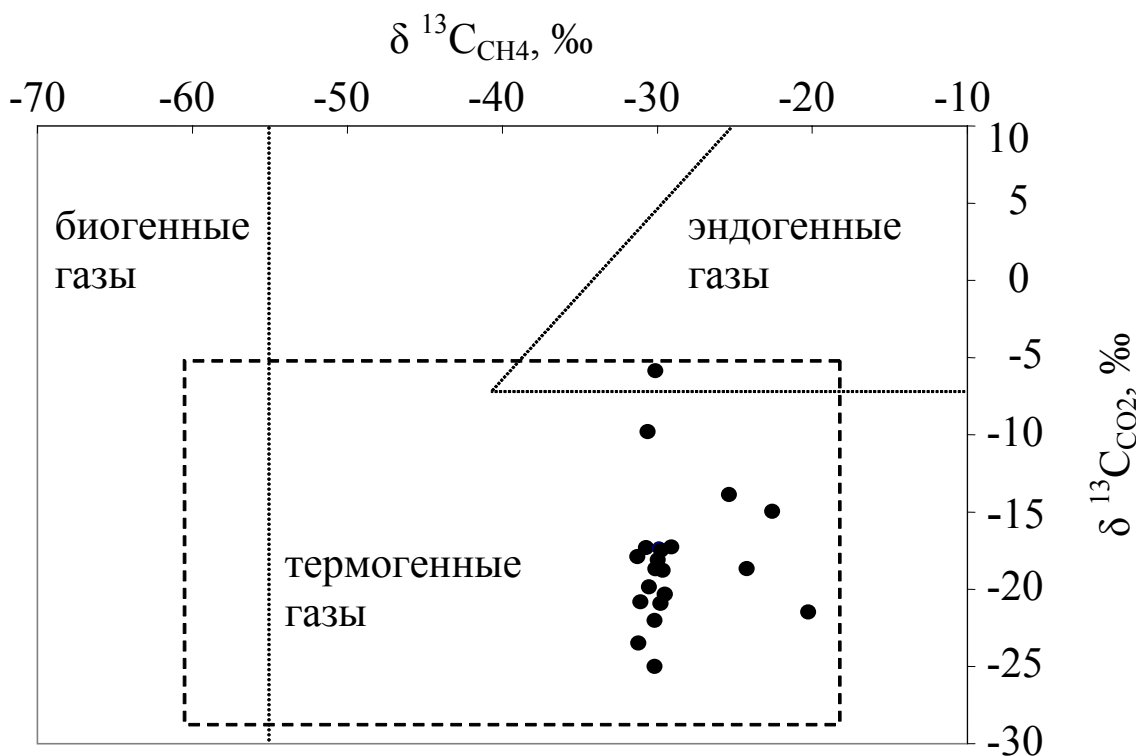


Рис. 1. Классификационная диаграмма генезиса газов по результатам исследований на шахте им. А. Ф. Засядько

Установлено, что в аномальных по газовой выделению зонах, приуроченных к тектоническим нарушениям, которые связаны с разломами кристаллического фундамента, происходит утяжеление изотопного состава углерода метана ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) и углекислого газа $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, уменьшается разница ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), возрастает концентрация гелия (He) и водорода (H_2), понижается количественное соотношение H_2/He , возрастает суммарная концентрация тяжелых углеводородов. Все это указывает на генетическую

разобщенность исследованных газов и присутствие в них газов глубинного (возможно мантийного) происхождения [6].

Поскольку определение изотопного состава углерода метана и углекислого газа требует длительного времени и сложного оборудования, в качестве диагностического признака входа выработки в аномальную зону можно использовать результаты совместного определения концентрации в рудничной атмосфере тяжелых углеводородов и гелия.

Разработанная ГП «Петровский завод угольного машиностроения» совместно с фирмой TROLEX Ltd (Великобритания) система УТАС, в отличие от других систем управления безопасностью на угольных шахтах, имеет в своем составе датчики тяжелых углеводородов. Но, к сожалению, гелий в настоящее время можно определять только хроматографическим методом, а концентрация тяжелых углеводородов в рудничной атмосфере в отрыве от других газов не может однозначно свидетельствовать о генезисе наблюдаемой аномалии.

В последние годы, в связи с участвовавшими случаями аварий в угольных шахтах, связанных со вспышками и взрывами рудничного газа, стал проявляться интерес к изучению содержания в горном массиве непредельных углеводородов (ацетилен, этилен и пропилен), главными свойствами которых являются высокая молекулярная энергоемкость и метастабильность [8-10].

Изучение распространения в горном массиве непредельных углеводородов особенно интересно с позиций познания принципов миграции газов в горные выработки. Известно, что синтез молекул непредельных углеводородов возможен только в условиях высоких температур. Они образуются при пиролизе метана при температуре 1500° С или из карбида кальция, получение которого осуществляется энергетической мощностью в 1600° С. Совершенно очевидно, что такие условия существуют значительно ниже глубины разработки угольных пластов.

Следовательно, непредельные углеводороды можно характеризовать как адвентивные газы, занявшие свое современное положение в газовой составляющей угольно-породного массива путем миграции по тектоническим трещинам из глубинных горизонтов к приповерхностным. Появление этих газов в угольно-

породном массиве или атмосфере горной выработки наряду с тяжелыми углеводородами свидетельствует о ведении горных работ в зоне тектонического нарушения, связанного с глубинными разломными структурами, которые длительное время могут подпитывать выработку горючими газами.

Все вышеизложенное послужило аргументацией для включения в систему УТАС датчика ацетилена.

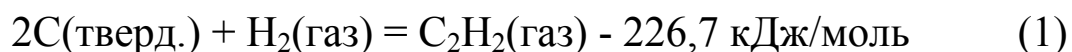
Основные свойства ацетилена.

Ацетилен (C_2H_2) считается родоначальником гомологического ряда непредельных (ненасыщенных) углеводородов – алкинов, содержащих в молекуле одну тройную связь и имеющих общую формулу C_nH_{2n-2} .

Природный ацетилен – бесцветный газ, без запаха. Технический ацетилен имеет неприятный запах, из-за присутствия различных примесей. Молекулярный вес ацетилена – 58,080, вес относительно воздуха – 0,905. Чистый ацетилен при охлаждении сжижается при $-83,8^\circ C$, а при дальнейшем понижении температуры быстро затвердевает. Он умеренно растворим в воде (1150 мл в 1 л воды при $15^\circ C$ и атмосферном давлении) и хорошо в органических растворителях, особенно в ацетоне (25 л в 1л ацетона при тех же условиях и 300 л – под давлением 12 атм). Ацетилен обладает слабым наркотическим действием, ПДК $0,3 \text{ мг/м}^3$. Температура самовоспламенения ацетилена – $335^\circ C$.

Тройная углеродная связь ($-C \equiv C-$) ацетилена непрочна и легко разрушается под действием разных веществ и факторов, что является причиной его чрезвычайной химической активности.

Высокая эндотермичность реакции образования ацетилена из углерода и водорода ($\Delta H_{298}^0 = 226,7 \text{ кДж/моль}$)



делает ацетилен одним из самых богатых энергией углеводородов и самым взрывоопасным из всех известных газов [11, 12]. Соответственно велика вероятность инициирования цепного разложения ацетилена на элементы по реакции, обратной (1), с выделением тепла, которое и лежит в основе взрыва, детонации и самовоспламенения ацетилена. Количество тепла, выделяемого

при разложении 1 кг ацетилена, примерно в 1,5 раза больше, чем при разложении 1 кг нитроглицерина, и вдвое больше, чем для такого же количества тротила. При достаточной плотности молекул (при повышении давления) начало распада ацетилена на элементы (сажу и водород) в одной из частей объема приводит к последовательному его распаду во всем объеме, которое сопровождается взрывом с ростом давления в 100-200 раз [11].

Ацетилен взрывается при содержании его в воздухе от 2,3 до 83 % в случае повышения температуры до 500° С при атмосферном давлении или при обычной температуре в случае повышения давления свыше 0,15 МПа, а также при указанных концентрациях и атмосферном давлении от искры, пламени, сильного местного нагрева. При 100 %-ной концентрации и при давлениях ниже 0,65 Па взрыв ацетилена не вызывается при любых энергиях инициирования взрыва. Если ацетилен помещать в узкие каналы, то его способность к взрыву в случае повышения давления значительно понижается. Взрывоопасность ацетилена уменьшается также при разбавлении его другими газами, например азотом, метаном или пропаном.

В природных газах ацетилен встречается редко и в малых количествах. В угольных шахтах ацетилен может образовываться еще и в процессе термического разложения каменных углей при пожарах.

При рассмотрении свойств и природы образования ацетилена, применительно к безопасности работ в угольных шахтах, нельзя не отметить результаты фундаментальных исследований, выполненных в последние годы в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН (Новосибирск). В этом институте методами физико-математического моделирования поведения газовых реакционно-способных смесей под ударно-волновой нагрузкой был исследован гомогенный газофазный пиролиз метана в этилен и ацетилен в ударной трубе [13]. Результаты моделирования показали, что под действием ударной волны, которая отражается от торца трубы, процесс пиролиза метана является эндотермическим. Из-за эндотермичности реакции температура за отраженной ударной волной быстро падает. Вследствие этого химические превращения в процессе пиролиза останавливаются на

суммарной массовой концентрации этилена и ацетилен порядка 15 %. Для более глубокой конверсии метана в этилен и ацетилен требуется дополнительный подогрев газа.

Анализируя эти результаты, можно сделать несколько практических выводов. Во-первых, хотя для условий угольных шахт данный вопрос еще не изучался, в принципе не исключено, что в процессе производства взрывных работ в подготовительных выработках в результате пиролиза метана, содержащегося в рудничной атмосфере, под действием ударной волны может происходить образование ацетилен и этилена. Во-вторых, если для промышленного производства ацетилен выход продукта в объеме 15 % представляется незначительным, то образование такого количества ацетилен на ограниченном участке горной выработки может приводить к аварийным ситуациям. В-третьих, ударная волна в горных выработках, которая формируется и при взрывах метано-воздушной смеси, может усугублять последствия взрыва за счет участия в нем новообразующегося ацетилен.

Таким образом, помимо контроля содержания ацетилен в рудничной атмосфере с целью выявления аномальных зон, приуроченных к тектоническим нарушениям, ацетилен необходимо контролировать также и при производстве взрывных работ.

Опыт изучения содержания ацетилен в шахтах Донбасса.

Пионерами изучения непредельных углеводородов в Донбассе в рассматриваемом направлении являются Радзивилл А. Я. и Сукачев А. Н.

Первоочередным объектом изучения насыщенности горного массива ацетиленом ими была выбрана наиболее активная в тектоническом отношении зона Ветковского и Григорьевского надвигов, в которой расположены поля шахт Донецко-Макеевского района Донбасса. В этой зоне Еленовская магмотермальная аномалия и Амвросиевский купол могли служить энергетическим источником деструкции низших и синтеза непредельных углеводородов. Еленовская магмотермальная аномалия размещается в узле пересечения бортовых разломов складчатого Донбасса и Украинского щита, а Амвросиевский купол и гипотетическая интрузия под ним на глубине 5 км в зоне Еланчик-Ровеньковского глу-

бинного разлома [8, 9]. Говоря о наличии в газовой составляющей угольных пластов и вмещающих пород трансформированных биогенных ненасыщенных углеводородов, авторы [8, 9] не исключают возможность насыщения угольного массива непредельными углеводородами, которые мигрируют глубинными разломами из верхней мантии в более высокие горизонты осадочных пород. Однако, отсутствие анализа изотопного состава элементов, составляющих непредельные углеводороды, не позволило им разделить эти углеводороды на биогенные и абиогенные типы.

Произведенные рекогносцировочные исследования углей Донецко-Макеевского района дали авторам основание утверждать, что ацетиленопроявления приурочены, в основном, к нарушениям, оперяющим Григорьевский и Первомайский надвиги. Непредельные углеводороды в сорбированных углем газах были выявлены на шахтопластах от k_5 до n_1 , однако процентное содержание ацетилена было почти повсеместно выше в юго-восточных зонах, где оно достигало 2-3 % (в отдельных случаях 5 %) от общего количества низших углеводородов. На северо-западных крыльях доля непредельных углеводородов обычно не превышала 1,0 %.

Системное площадное опробование основных рабочих пластов шахты им. А. Ф. Засядько – l_1 и m_3 подтвердило [10] тенденцию максимального ацетиленопроявления в юго-восточных апофизах крупных надвиговых структур. Газоаналитическими исследованиями проб газов, десорбированных из угля, отобранного в пределах 16-й западной лавы пласта m_3 , установлена ацетиленонасыщенность углей в зоне апофизы № 4 в юго-западной части Ветковского надвига. Протяженность этой зоны от линии надвига составляла около 700 м при ширине 120 м. Наряду с ацетиленом во всех пробах были обнаружены также этилен (до 0,1 %) и пропилен (0,1-0,3 %). Вторая ацетиленонасыщенная зона была установлена в пределах 11-й и 12-й западных лав пласта l_1 . Протяженность этой зоны составляла 400 м при ширине 150-200 м.

На участках угольных пластов l_1 , m_3 и k_5 , примыкающих к северо-западной периферии Григорьевского надвига, в исследованных пробах десорбированного газа отмечалось присутствие этилена и пропилена, а ацетилен во всех пробах отсутствовал. На основании этого авторы сделали вывод, что северо-западные

крылья Ветковского, Григорьевского и Первомайского надвигов насыщались комплексом низших углеводородов и непредельными углеводородами, исключая ацетилен, а на юго-восточных крыльях, массив насыщался и ацетиленом.

В ходе исследований [8-10] установлено также, что этилен и пропилен сопутствуют ацетиленопроявлениям. При этом, контуры распространения этилена и пропилена часто на 50-70 м превосходят контуры распространения ацетилена. Причины такого взаимоотношения параметров распространения непредельных углеводородов в настоящее время не установлены.

Определение содержания ацетилена в рудничной атмосфере до настоящего времени производилось в НИИГД «Респиратор» исключительно с одной целью – для выявления в угольных шахтах эндогенных пожаров. По их данным концентрация ацетилена в рудничной атмосфере не превышает $1,9 \cdot 10^{-4}$ % и этилена $1,1 \cdot 10^{-2}$ %.

Следует, однако, отметить, что пробы для этих анализов отбирались на различных расстояниях от забоя выработок без контроля времени обнажения массива и, следовательно, характеризуют стационарное состояние рудничной атмосферы. При отсутствии эндогенного пожара такие данные соответствуют фоновым значениям содержания ацетилена в атмосфере выработки.

Динамические процессы, при которых в атмосферу выработки происходят залповые (аномальные) выбросы различных газов, в том числе и ацетилена, можно обнаружить только в случае непрерывного контроля содержания этих газов.

Аномальные выделения газа в выработки имеют место при производстве взрывных работ, вскрытии угольных пластов, вскрытии тектонических нарушений, разрушении угля и вмещающих пород под действием горного давления, внедрении разведочных или дегазационных скважин в газонасыщенный массив и в других подобных случаях.

Как показали результаты исследований компонентного состава газов, выделяющихся в шпуровые и скважины, пробуренные по угольным пластам и вмещающим породам [3-7], концентрация гелия, водорода и тяжелых углеводородов в зонах тектонических нарушений может возрастать относительно их фоновых значений

на два порядка. Если такое положение принять и для ацетилена, то можно, в принципе, ожидать содержание ацетилена в рудничной атмосфере при входе в аномальную зону в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ %, а в зонах тектонических нарушений, связанных с разломами кристаллического фундамента – и до 1,0 %.

Конструкция датчиков ацетилена.

Для контроля содержания горючих газов в угольных шахтах в настоящее время широко используются датчики, основанные на теплоте термокаталитического сгорания (каталитического окисления горючего газа). Принцип работы такого датчика заключается в том, что при сгорании газа на измерительном резисторе сенсора происходит нагрев материала резистора (платины) и как следствие – изменение его удельной электропроводности. Линейное изменение сопротивления, пропорциональное концентрации газа, преобразуется в унифицированный сигнал в виде постоянного тока, изменяющегося в диапазоне от 4 до 20 мА.

Термокаталитические датчики чувствительны к большинству горючих углеводородных газов, поэтому при необходимости измерять концентрацию конкретного углеводородного газа следует калибровать датчик на конкретный газ. Но, вместе с тем, термокаталитические датчики имеют значительную перекрестную чувствительность, что затрудняет определение концентрации конкретного газа при небольшом его содержании в общем объеме газовой смеси. Существующие термокаталитические датчики для определения непредельных углеводородов (ацетилен, этилен) имеют высокую перекрестную чувствительность к водороду и оксиду углерода. Поскольку в зонах тектонических нарушений содержание водорода в атмосфере горной выработки может быть соизмеримым и даже превышать содержание ацетилена, то ошибка в определении последнего может быть весьма существенной. Кроме того, рудничная атмосфера, в которой должен работать датчик ацетилена содержит горючий метан, концентрация которого на два порядка превышает ожидаемую концентрацию ацетилена.

Следует также отметить, что измерения, основанные на принципе теплоты термокаталитического сгорания, являются неоднозначными еще и при высоких концентрациях газов, когда на

сенсор поступает недостаточное количество кислорода, необходимого для процесса окисления. А это может иметь место при аномальном выделении горючих газов в рудничную атмосферу.

Перечисленные недостатки, свойственные термокаталитическим датчикам, в значительно меньшей степени относятся к датчикам на оптико-абсорбционном принципе работы.

Действие инфракрасных датчиков основано на использовании инфракрасного излучения, не воспринимаемого глазом человека (длина волны от 0,77 мкм до 1 мм). Интенсивность инфракрасного излучения изменяется в зависимости от концентрации анализируемого газа. Твердотельный приемник воспринимает это излучение и преобразует в электрический сигнал, который затем обрабатывается микропроцессором и заносится в базу данных в соответствующих единицах концентрации примеси газа. Инфракрасные датчики способны определять ничтожные концентрации контролируемого газа и не имеют значительной перекрестной чувствительности.

Как следует из анализа измерений содержания ацетилена в угольных пластах и рудничном воздухе, и установленных закономерностей изменения компонентного состава газов в аномальных зонах, концентрация ацетилена в атмосфере горной выработки при вскрытии тектонических нарушений и производстве взрывных работ может изменяться от $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \%$ до 1,0 %.

В связи с этим инфракрасные датчики должны обеспечивать диапазон измерений объемной доли ацетилена 0 – 1,0 %. В интервале диапазона измерений от 0 до $1 \cdot 10^{-1} \%$ датчики должны обладать более высокой чувствительностью.

Исходя из вышеизложенного, ГП «Петровский завод угольного машиностроения» приобрел газоанализаторы (датчики) ТХ6363 с чувствительными инфракрасными элементами E2V IR14BD фирмы TROLEX Ltd (Великобритания), калиброванные для определения ацетилена в диапазоне от 0 до 1,0 %.

Газоанализатор ТХ6363 прошел государственную метрологическую аттестацию в ГП Укрметртестстандарт и допущен к применению согласно эксплуатационной документации.

Принимая во внимание, что ацетилен весьма склонен к реакциям присоединения, и в свободном виде существовать долго

не может, датчики ТХ6363 стационарной аппаратуры контроля содержания ацетилена с целью выявления аномальных по газо-выделению зон должны устанавливаться:

в призабойном пространстве тупиковой выработки, движущейся в направлении тектонического нарушения, – под кровлей на высоте, равной $\frac{2}{3}$ высоты выработки, на расстоянии от забоя не менее 3 м и не более 5 м, на стороне, противоположной вентиляционному трубопроводу;

в местах бурения дегазационных скважин из подготовительных выработок – на высоте, равной $\frac{2}{3}$ высоты выработки, на расстоянии 2-3 м от устья скважины по ходу движения вентиляционной струи, на стороне расположения скважины;

в подготовительных выработках в местах вскрытых разрывных тектонических нарушений – на высоте, равной $\frac{2}{3}$ высоты выработки, на расстоянии 2-3 м от плоскости сместителя по ходу движения вентиляционной струи, на стороне наибольшего раскрытия трещин в породном массиве.

При установке датчиков ацетилена необходимо исключать их нахождение вблизи водораспылительных завес и систем орошения во избежание попадания воды на чувствительный элемент датчика.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Газоносность угольных месторождений Донбасса / А. В. Анциферов, М. Г. Тиркель, М. Т. Хохлов, В. А. Привалов, А. А. Голубев, А. А. Майборода, В. А. Анциферов. Под ред. чл.-кор. НАН Украины Н. Я. Азарова. – К.: Наукова думка, 2004. – 231 с.
2. Анциферов А. В., Канин В. А., Тараник А. А. Новые представления об источниках выделения горючих газов в горные выработки // Вторая международная научно-практическая конференция «Пути повышения безопасности горных работ в угольной отрасли». Тезисы докладов. 1-2 ноября, г. Макеевка, 2007 г. – с. 91-93.
3. Тараник О. О., Ємець О. В., Канін В. О. Характеристика вугільних газів Донбасу у зонах тектонічної порушеності за

- даними ізотопних досліджень на прикладі шахти ім. А. Ф. Засядька та Червонолиманська // Проблеми екології / Гол. ред. Мінаєв О. А. – Донецьк: ДонНТУ, № 1-2. – 2007. – С. 85-89.
4. Емец А. В., Луговая И. П., Канин В. А., Тараник А. А. Происхождение метана угольных газов Донбасса по данным изотопных исследований // Сб. тез. XVIII Симпозиума по геохимии изотопов (Москва, октябрь 2007), – С. 92-93.
 5. Тараник А. А., Тихолиз А. М. Исследование химического состава рудничных газов с целью определения их генезиса в угольном пласте I₁ шахты им. А. Ф. Засядько // Материалы XVII Международной научной школы им. академика С. А. Христиановича "Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках". – Симферополь. – 2007. – С. 288-290.
 6. Ємець О. В., Лугова І. П., Канін В. О., Таранік О. О., Мороз В. С. Генезис вугільних газів з відкладів карбону території шахти ім. А. Ф. Засядька (Донбас) // Доповіді НАН України. – 2008. - № 4. – С. 120-124.
 7. Таранік О. О., Канін В. О., Тихоліз О. М. Дослідження складу і шляхів міграції газів в гірничі виробки шахт ім. О. Ф. Засядька та «Щеглівської-Глибокої» // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Випуск 2 / Під заг. Ред. А. В. Анциферова. – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2008. – С. 146-155.
 8. Майданович И. А., Радзивилл А. Я. Особенности тектоники угольных бассейнов Украины – Киев: Наукова думка, 1984. – 120 с.
 9. Опыт исследования ацетиленосности угольных пластов шахт Донецко-Макеевокого района / А. Н. Сукачев, А. Я. Радзивилл, В. В. Касьянов, А. И. Сусло. Киев, 1992. – 55 с. (Препринт АН Украины, Ин-т геологических наук).
 10. Звягильский Е. Л., Сукачев А. Н., Бокий Б. В. Опыт исследования низкоуглеродистой газовой составляющей шахтопластов шахты им. А. Ф. Засядько с целью безопасной добычи угля. – Севастополь: «Вебер», 2004. – 40 с.

11. Кононов Н. Ф., Островский С. А., Устинюк Л. Ф. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена. – М.: Недра. – 1977. – 171 с.
12. Темкин О. Н., Шестаков Г. К., Трегер Ю. А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
13. Численное исследование процесса пиролиза метана в ударных волнах / Бедарев, И. А.; Пармон, В. Н.; Федоров, А. В.; Федорова, Н. Н.; Фомин, В. М. // Физ. горения и взрыва. - 2004. - Т. 40, N 5. - С. 91-101.