

В.И. Голинько, д-р. техн. наук

(Украина, Днепрпетровск, Национальный горный университет),

А.В. Белоножко

(Украина, Конотоп, НИПКИ «Автоматуглерудпром»)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В РУДНИЧНОЙ АТМОСФЕРЕ

Среди технических средств, предназначенных для контроля состава и параметров рудничной атмосферы, важное место занимают приборы для определения содержания метана. Среди известных методов контроля концентрации метана, наиболее широкое применение нашел термокatalитический метод, основанный на беспламенном сжигании метана на катализаторах, для которого характерна высокая избирательность и чувствительность к измеряемому компоненту [1,2]. В последнее время исследования ученых Национального горного университета и ОАО «Красный металлист», выполненные в этой области [3], позволили существенно улучшить метрологические и эксплуатационные характеристики средств контроля метана, повысить надежность и стабильность их работы, в значительной мере решить вопросы обеспечения однозначности измерения содержания метана во всем диапазоне его возможных концентраций.

Однако проведенные исследования влияния высоких концентраций рудничных газов на работу термокatalитических датчиков метана после их длительной эксплуатации [4] показали, что в них происходит постепенное накопление продуктов термической деструкции углеводородов на поверхности сравнительного элемента, а это приводит к увеличению его кatalитической активности. При высоких концентрациях метана, когда лимитирующим агентом в смеси становится кислород, в результате увеличения активности сравнительного элемента кatalитическая реакция окисления метана на нем может переходить с кинетической в диффузионную область, что вызывает дополнительный разогрев сравнительного элемента и резкое снижение выходного сигнала измерительного моста, приводящее к нарушению работоспособности существующих термокatalитических газоанализаторов и отказу средств автоматической газовой защиты. Кроме того, наличие в рудничном газе высших гомологов метана и водорода способствует увеличению скорости кatalитической реакции окисления метана на сравнительном элементе и вероятности возникновения сбоев в работе газоанализаторов при аварийных загазированиях шахт до высоких концентраций метана.

Целью настоящей работы является поиск путей дальнейшего совершенствования термокatalитического метода контроля, позволяющих исключить случаи неоднозначной работы газоанализаторов после длительной эксплуатации и при наличии в рудничном газе высших гомологов метана и водорода.

В современной стационарной и переносной аппаратуре контроля метана наибольшее распространение получили однокамерные термокatalитические датчики метана, состоящие из кatalитически активного (рабочего) и компенса-

ционного (сравнительного) термоэлементов. Элементы помещают в реакционную камеру, находящуюся внутри пористого керамического или металлокерамического фильтрэлемента [2]. Датчики, как правило, включаются в мостовые измерительные схемы с последовательным расположением рабочего и сравнительного элемента.

Размещение рабочего и сравнительного элементов в одной камере незначительно упрощает конструкцию анализаторов и несколько уменьшает мощность, расходуемую на предварительный нагрев элементов. Последнее было существенно для обеспечения искробезопасности аппаратуры при применении термоэлементов, изготовленных в виде полых цилиндров со спиралью из платиновой проволоки, со значительным энергопотреблением. В современных анализаторах используются термоэлементы с малым энергопотреблением, изготовленные в виде миниатюрного шарика из γ -оксида, нанесенной на спираль из платиновой микропроволоки, и поэтому вопросы энергопотребления являются несущественными.

С другой стороны, в однокамерном датчике наблюдается взаимное влияние термоэлементов друг на друга, что приводит к появлению зависимости выходного сигнала от пространственного расположения датчика. Для уменьшения этой зависимости между термоэлементами устанавливают теплоизоляционный экран. Наличие экрана увеличивает теплообмен между элементами и корпусом датчика и несколько снижает его чувствительность. Кроме того, в однокамерном датчике затруднен подбор пар термоэлементов с идентичными электротепловыми характеристиками и отсутствует возможность отдельного управления газодиффузионными потоками, поступающими к элементам.

При небольшой концентрации метана и протекании реакции окисления на рабочем элементе в диффузионной области поток метана Q_m к его поверхности линейно зависит от концентрации метана в реакционной камере и эффективной диффузионной проводимости элемента [3], т.е.

$$Q_m = \gamma_{pэ} C_{mk}, \quad (1)$$

где $\gamma_{pэ} = 10^{-2} K_{эф} \beta_m F_э$ – эффективная диффузионная проводимость рабочего элемента, м³/с; C_{mk} – концентрация метана в реакционной камере; $K_{эф}$ – коэффициент эффективности окисления метана; β_m – коэффициент массопередачи, м/с; $F_э$ – площадь поверхности элемента, м².

В таком случае количество тепла, выделяющегося на рабочем элементе, пропорционально концентрации метана в реакционной камере и низшей теплоте сгорания метана:

$$P_m = Q_{mn} \gamma_{pэ} C_{mk}, \quad (2)$$

где Q_{mn} – низшая теплота сгорания метана, Дж/м³.

Температура рабочего элемента определяется суммарной мощностью, выделяемой на элементе от источника электроэнергии $P_{эл}$ и окисления метана,

и может быть записана так [2]:

$$P_{эл} + P_M = K(t_{pэ} - t_2), \quad (3)$$

где K – тепловая проводимость элемента, Вт/°С; $t_{pэ}$ – температура рабочего элемента, °С; t_2 – температура газа, °С;

Температура сравнительного элемента определяется мощностью, выделяемой на элементе от источника электроэнергии,

$$P_{эл} = K(t_{сэ} - t_2), \quad (4)$$

где $t_{сэ}$ – температура сравнительного элемента, °С;

Тогда, при равенстве тепловой проводимости элементов, с учетом выражений (2) – (4) разница температур рабочего и сравнительного элементов, определяющая выходной сигнал мостовой измерительной схемы,

$$\Delta t = t_{pэ} - t_{сэ} = \frac{Q_{мн} \gamma_{pэ} C_{мк}}{K}. \quad (5)$$

Зависимость величины сопротивления платинового термоэлемента $R_э$ от температуры в диапазоне температур, характерных для работы термокаталитического датчика, обычно представляют в виде

$$R_э = R_{э0}(1 + \beta_э t_э), \quad (6)$$

где $R_{э0}$ – сопротивление элемента при 0 °С; $\beta_э$ – температурный коэффициент сопротивления элемента, 1/°С.

В таком случае при равенстве начального сопротивления элементов выходное напряжение измерительного моста с однокамерным термокаталитическим датчиком при невысоких концентрациях метана линейно зависит от концентрации метана в реакционной камере, т.е.

$$U_{вых} = \frac{R_{э0} I_э \beta_э Q_{мн} \gamma_{pэ} C_{мк}}{2K}, \quad (7)$$

где $I_э$ – величина тока, протекающего через элементы, А.

Концентрация метана в реакционной камере связана с концентрацией метана в рудничной атмосфере соотношением

$$C_{мк} = C_{ма} \frac{\gamma_{ф}}{\gamma_{ф} + \gamma_{pэ}}, \quad (8)$$

где γ_{ϕ} – диффузионная проводимость фильтра, м³/с; $C_{ма}$ – концентрация метана в атмосфере.

С учетом выражений (7) и (8) получим

$$U_{вых} = \frac{R_{э0} I_{э} \beta_{э} Q_{мн} \gamma_{рэ} \gamma_{\phi} C_{ма}}{2K(\gamma_{\phi} + \gamma_{рэ})}. \quad (9)$$

При наличии в рудничном газе высших гомологов метана, водорода и оксида углерода, которые при температуре первоначального разогрева термоэлементов анализаторов метана более 360 °С интенсивно окисляются как на рабочем, так и сравнительном элементе, концентрация горючих газов в камере будет определяться выражением

$$C_{мк} = C_{ма} \frac{\gamma_{\phi}}{\gamma_{\phi} + \gamma_{рэ} + \gamma_{сэ}}, \quad (10)$$

где $\gamma_{сэ}$ – эффективная диффузионная проводимость сравнительного элемента, м³/с.

Кроме того, разница температур рабочего и сравнительного элементов, от которой зависит выходной сигнал мостовой измерительной схемы в уравнении (5), будет определяться не величиной эффективной диффузионной проводимости рабочего элемента, а разностью проводимостей рабочего и сравнительного элементов. В этом случае уравнение (9) принимает следующий вид:

$$U_{вых} = \frac{R_{э0} I_{э} \beta_{э} Q_{мн} \gamma_{\phi} (\gamma_{рэ} - \gamma_{сэ}) C_{ма}}{2K(\gamma_{\phi} + \gamma_{рэ} + \gamma_{сэ})}. \quad (11)$$

Как видим, присутствие в рудничном газе высших гомологов метана, водорода и оксида углерода ведет к снижению выходного сигнала мостовой измерительной схемы с однокамерным термokatалитическим датчиком и уменьшению надежности работы средств взрывозащиты горных выработок шахт, поскольку присутствие указанных примесей расширяет пределы взрывчатости газовой смеси в область меньших концентраций.

Аналогичная ситуация наблюдается и при длительной эксплуатации газоанализаторов, когда вследствие карбонизации сравнительного электрода несколько повышается его каталитическая активность, что вызывает его дополнительный разогрев, снижает концентрацию метана в реакционной камере и в некоторых случаях приводит к нарушению работоспособности существующих термokatалитических газоанализаторов и отказу средств автоматической газовой защиты.

Исключить указанные явления при применении однокамерных термokatалитических датчиков можно путем снижения температуры предварительного

разогрева элементов, однако при этом возникает существенный гистерезис показаний анализаторов [3], что обуславливает неоднозначность их работы.

Рассмотрим, существует ли возможность исключить указанные недостатки газоанализаторов при выполнении термокаталитических датчиков двухкамерными. В отличие от однокамерных при применении двухкамерных датчиков существует возможность раздельного управления величиной диффузионной проводимости фильтров при одновременном сохранении электротепловой аналогии элементов. Для обеспечения высокой чувствительности и малой постоянной времени анализаторов диффузионная проводимость фильтра первой камеры датчика, в которой установлен рабочий элемент, должна быть соизмеримой с эффективной диффузионной проводимостью рабочего элемента. Диффузионная проводимость фильтра второй камеры датчика, в которой установлен сравнительный элемент не влияет на чувствительность и быстродействие анализатора и может быть выбрана на несколько порядков меньше предыдущей. Минимальное ее значение ограничивается только условиями обеспечения компенсации изменений давления и содержания неконтролируемых газовых компонент рудничной атмосферы. Для такого случая можно записать

$$\gamma_{pf} \gg \gamma_{cf}, \quad (12)$$

где γ_{pf} , γ_{cf} - соответственно диффузионная проводимость фильтров камер датчика с рабочим и сравнительным элементом, м³/с.

При выполнении условия (12) количество тепла, выделяющегося на рабочем элементе при присутствии в рудничном газе метана, его высших гомологов, водорода и оксида углерода, будет определяться концентрацией горючих компонентов, их теплотворной способностью и соответствующими диффузионными проводимостями фильтра и рабочего элемента. С некоторым приближением можно считать, что величина этого тепловыделения пропорциональна суммарной концентрации горючих газов в воздухе. Количество тепла, выделяющегося в этом случае на сравнительном элементе, практически не зависит от каталитической активности элемента по отношению к водороду и другим примесям, способным окисляться на сравнительном элементе, а определяется диффузионной проводимостью фильтра камеры датчика со сравнительным элементом. С учетом выражения (12), величина тепловыделения от окисления указанных газов будет на несколько порядков меньше величины тепловыделения, обусловленного окислением этих газов на рабочем элементе. Пренебрегая тепловыделением на сравнительном элементе, уравнение (9) для многокомпонентной смеси можно представить так:

$$U_{вых} = \frac{R_{э0} I_{э} \beta_{э}}{2K} \sum_{i=1}^n Q_{in} \gamma_i C_{ia}, \quad (13)$$

где $\gamma_i = \frac{\gamma_{ipэ} \gamma_{if}}{\gamma_{if} + \gamma_{ipэ}}$ - суммарная диффузионная проводимость фильтра и рабоче-

го элемента для i -го горючего газа, $\text{м}^3/\text{с}$; C_{ia} , Q_{in} , $\gamma_{ipэ}$, γ_{if} - соответственно концентрация в воздухе, низшая теплота сгорания i -го горючего газа, эффективная диффузионная проводимость элемента и диффузионная проводимость фильтра для i -го горючего газа.

Повышение активности сравнительного элемента вследствие карбонизации его поверхности при длительной эксплуатации анализатор в данном случае практически не вызывает дополнительного разогрева этого элемента при высоких концентрациях метана в рудничном газе, так как количество тепла, выделяемого от окисления метана на сравнительном элементе, при выполнении условия (12) незначительно. Это исключает случаи нарушения работоспособности термокatalитических газоанализаторов и отказы средств автоматической газовой защиты при аварийных загазованиях горных выработок шахт.

Следует также отметить, что рассмотренный двухкамерный датчик может работать при повышенных температурах предварительного разогрева элементов, что увеличивает чувствительность анализаторов, исключает гистерезис показаний анализаторов и препятствует карбонизации поверхности сравнительного элемента. К достоинствам такого датчика следует отнести и отсутствие взаимного теплового влияния термоэлементов друг на друга и, следовательно, его нечувствительность к пространственному расположению.

На основании проведенных исследований термокatalитического метода контроля можно сделать вывод, что выполнение термокatalитических датчиков двухкамерными с диффузионной проводимостью фильтра камеры, в которой установлен сравнительный элемент значительно меньшей диффузионной проводимости фильтра камеры с рабочим элементом, позволяет существенно улучшить метрологические и эксплуатационные характеристики анализаторов метана, исключить случаи неоднозначной их работы после длительной эксплуатации и при наличии в рудничном газе высших гомологов метана и водорода.

Список литературы

1. Щербань А.Н., Фурман Н.И. Методы и средства контроля рудничного газа. – К.: Наук. думка, 1965. - 411 с.
2. Карпов Е.Ф., Биренберг И.Э., Басовский Б.И. Автоматическая газовая защита и контроль рудничной атмосферы. – М.: Недра, 1984. – 285 с.
3. Голинько Н.И., Котляров А.К., Белоножко В.В. Контроль взрывоопасности горных выработок шахт. – Д.: Наука и образование, 2004. – 207 с.
4. Голинько В.И., Белоножко А.В. Исследование работоспособности термокatalитических датчиков метана после их длительной эксплуатации / Наук. вісник НГУ. – 2006. – №10. – С. 72-75.