

УДК 536. 46

Аспекты устойчивого развития в решении проблем пожаро- и взрывоопасных производств

В. С. БАБКИН¹, В. А. БУНЕВ¹, В. И. ГРИЦАН²¹Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: babkin@ns.kinetics.nsc.ru

²ЗАО "Современные химические технологии",
ул. Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, Новосибирск 630088 (Россия)

(Поступила 23.04.2001; после доработки 30.05.2001)

Аннотация

На конкретных примерах показаны возможности и некоторые пути достижения технологических целей при минимизации затрат на пожаро- и взрывобезопасность, а в ряде случаев – с получением дополнительных прямых или косвенных выгод. Такой подход предполагает тесное взаимодействие технологов и специалистов по безопасности и наличие развитой научной базы.

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивое развитие мирового сообщества – это тонкий баланс позитивных и негативных процессов, происходящих в техногенной сфере. Освоение атомной энергии и радиационное загрязнение, освоение космоса и загрязнение космическим мусором, жилищное строительство и вырубка лесов. Эти и другие подобные примеры отражают дуализм развития общества. Перевес негативных факторов способствовал осознанию и формулированию проблемы устойчивого развития [1]. Как отклик на эту проблему появляются соответствующие программы и концепции: энергосбережение, безотходные производства, сокращение выбросов на транспорте и в промышленности и др. Однако динамика развития последних лет показала, что негативные процессы должны элиминироваться повсеместно, в любых формах, во всех аспектах деятельности человека, включая проблему пожаро- и взрывоопасности.

Одна из главных особенностей пожаро- и взрывоопасности – химическая природа по-

жаров и взрывов. Основой этих явлений являются высокотемпературные химические реакции, диапазон характерного времени которых может составлять в зависимости от конкретных условий более 10 порядков – от микросекунд до суток и более. Это обстоятельство, с одной стороны, обуславливает многообразие пожаров и взрывов, непредсказуемость сценариев их развития, включая разные режимные переходы типа дефлаграция – детонация, эффекты "домино", тяжелые осложнения, такие как токсичные выбросы. С другой стороны, трудности в прогнозировании возникновения и развития пожаров и взрывов создают большие проблемы в их предупреждении и нейтрализации.

Хорошо известна и другая особенность обсуждаемых разрушительных явлений – большое число жертв и большие материальные потери. В прошлом пожары полностью и не раз уничтожали такие крупные города, как Москва, Лондон и др. В последние годы произошли Уфимская катастрофа на железной дороге, Чернобыльская катастрофа на АЭС (1986 г.), пожар в Останкинской телебашне (2000 г.).

Обеспечение безопасности людей, материальных ценностей, произведений искусства, исторических памятников стоит очень дорого. Любая безопасность – радиационная, военная, химическая и т.д. – по своей сути относится к затратным статьям бюджета. В этом аспекте безопасности проявляется негативная сторона проблемы устойчивого развития. Для оптимального решения задач как с локальной, так и с глобальной точки зрения необходимо, во-первых, рассматривать аспекты пожаро- и взрывобезопасности как неотъемлемую часть защищаемой от пожаров и взрывов технологии, во-вторых, знать и минимизировать возникающие при этом негативные факторы. Первое условие означает, что вопросы безопасности и технологии получения целевого продукта рассматриваются совместно и одновременно на всех стадиях от проектирования до эксплуатации предприятия. Второе условие заключается в том, что безопасность рассматривается не только как социальная, но и как экономическая категория. Это позволяет говорить о компенсации затрат на безопасность, заключающейся не в компенсировании потерь страховыми компаниями или из общего положительного баланса предприятия, а в прибыли, получаемой при решении данной задачи безопасности. В настоящей статье мы попытались на конкретных примерах показать возможность такого междисциплинарного подхода, включающего активное взаимодействие химиков-технологов и специалистов по взрывобезопасности и обеспечивающего по крайней мере частичную компенсацию потерь, обусловленную мерами безопасности и выполнением сопутствующих функций, направленных на получение иной выгоды (например, повышение производительности реактора, улучшение качества производства, экологической обстановки и т.д.).

ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛИНА

Процессы и аппараты на оксидных и серебряных катализаторах

Производство формалина – один из важнейших крупнотоннажных процессов химической промышленности. Формальдегид находит широкое применение в различных отраслях

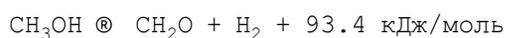
промышленности благодаря сравнительно низкой себестоимости и высокой реакционной способности. Большая часть производимого формальдегида используется в синтезе поликонденсационных смол с фенолом, карбамидом, крезолом, резорцином, фурфуролом, в производстве синтетического изопренового каучука, в лакокрасочной промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Промышленное производство формальдегида получило бурное развитие в 30–40-е гг. двадцатого столетия. Основным методом производства стал процесс окислительного дегидрирования метанола на серебряном катализаторе, а основным товарным продуктом является формалин – 37 %-й водный раствор формальдегида, стабилизированный метанолом. Формальдегидпотребляющие производства выдвигали требование увеличения концентрации формальдегида в формалине до 50 % и выше. Процесс производства концентрированного формалина путем его ректификации увеличивает себестоимость продукта.

В конце 50-х гг. прошлого века появилась информация о промышленной реализации технологии производства формальдегида на оксидных катализаторах фирмой Du Pont Nemours, а затем и фирмами Reich Hold Chemical, Montecatini, Lummus и др. Данная технология позволяет получить концентрированный 50–55%-й формалин при высоких технико-экономических показателях процесса. В этом процессе использован изотермический реактор в виде кожухотрубчатого теплообменника, а оксидный катализатор загружается непосредственно в трубках. За рубежом данный процесс получил широкое распространение.

В России исследования в данной области проводились Институтом катализа СО РАН (Новосибирск). Работы завершились освоением опытно-промышленного производства 37%-го формалина на основе адиабатического 4-слойного реактора с единичной мощностью 60 тыс. т/год.

Образование формальдегида из метанола в присутствии металлического (серебряного на носителе) катализатора происходит в результате протекания параллельных реакций дегидрирования и окислительного дегидрирования:



$\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 147 \text{ кДж/моль}$
 Образующийся по реакции обычного дегидрирования водород окисляется до воды:

$\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 241.8 \text{ кДж/моль}$

Выделяющееся при этом тепло в условиях адиабатического процесса вызывает увеличение температуры реакционной смеси и соответственно ее объема за счет теплового расширения. Температура реакции окислительного дегидрирования метанола имеет предел (720–730 °С), выше которого резко снижается активность катализатора. Вторым ограничением технологических параметров процесса является возможное образование взрывоопасной концентрации метаноловоздушной смеси, объемная доля метанола в которой в зависимости от температуры составляет 4–40 %.

Промышленные производства используют обычно не чистый метанол, а его 65–75%-й водный раствор. При испарении этой смеси в присутствии воздуха образуется спиртоводно-воздушная смесь, что сужает область взрывоопасной концентрации. В результате появляется возможность увеличения мольного соотношения кислород/метанол с 0.2–0.25 до 0.3–0.35 и, как следствие, общей конверсии метанола с 60–65 до 85–90 %. Снижение концентрации метанола в воде ниже 60 % приводит к увеличению содержания воды в контактных газах по отношению к формальдегиду выше 60 %, что не позволяет получить формалин с содержанием формальдегида выше 35–36 %.

И в том, и в другом случае производство обладает рядом недостатков, связанных с ограничениями, необходимыми с точки зрения пожаровзрывозащиты. При использовании серебряного катализатора концентрация метилового спирта должна превышать богатый концентрационный предел распространения пламени. В результате получается метанольный формалин. При использовании оксидного катализатора исходная смесь должна содержать метиловый спирт меньше бедного концентрационного предела. Это обстоятельство принципиально ограничивает производительность процесса. Необходимо отметить, что в данной работе под термином "взрывобезопасная концентрация" понимается концен-

трация горючего компонента, соответствующая составу смеси вне области распространения пламени, которая определяется экспериментально. Очевидно, что реальная взрывобезопасная концентрация горючего компонента в смеси, используемой для промышленных целей, должна соответствовать составу смеси на некотором удалении от экспериментально найденной границы области распространения пламени (запас безопасности). Степень удаления определяется нормативными документами.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, характеризующие зависимость нижнего концентрационного предела распространения пламени в смесях метиловый спирт – воздух от температуры при начальном давлении 0.1 МПа [2–7]. Зависимость бедного концентрационного предела распространения пламени снизу вверх в трубе или в сферическом сосуде для смесей метанол – воздух от начальной температуры можно представить в виде

$$p = 6.86 - 7.84 \times 10^{-3} T$$

Здесь T – температура смеси, °С, p – объемная доля метанола на бедном пределе распространения пламени, %. Отсюда видно, что для реактора с адиабатическими слоями оксидных катализаторов входная смесь метилового спирта с воздухом при температуре 230–240 °С по соображениям взрывобезопасности должна содержать не более 4.9 % метанола,

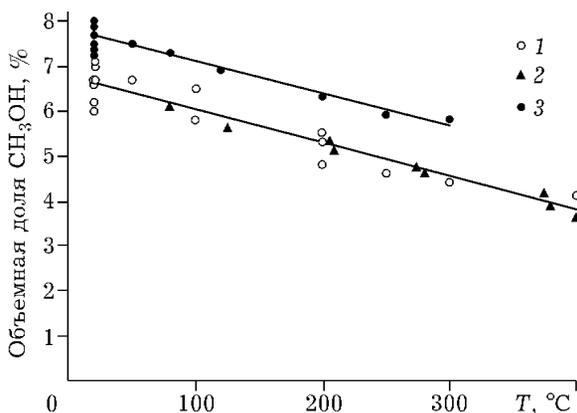


Рис. 1. Зависимость бедного предела распространения пламени в смесях метиловый спирт – воздух от начальной температуры при давлении 0.1 МПа. Распространение пламени: снизу вверх по стандартной трубе [2–4] (1), в сферическом сосуде [7] (2), сверху вниз и горизонтально по стандартной трубе [2, 5, 6] (3).

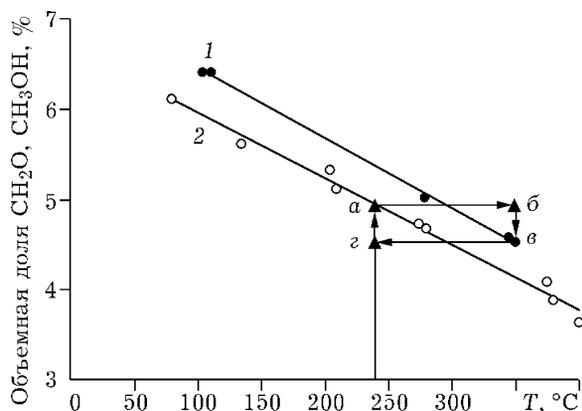


Рис. 2. Зависимость бедного предела распространения пламени в смесях формальдегида (1) [8] и метанола (2) [7] с воздухом от начальной температуры при давлении 0.1–0.12 МПа.

т.е. процесс будет иметь относительно низкую производительность.

Второе ограничение уровня производительности возникает из-за того, что газовая смесь на выходе содержит формальдегид и имеет более высокую температуру, чем входная смесь. Зависимость бедного концентрационного предела распространения пламени от начальной температуры для смесей формальдегид – воздух и метанол – воздух приведена на рис. 2. Ниже прямых линий расположены негорючие, выше – горючие смеси. Максимальная взрывобезопасная концентрация метанола в смеси с воздухом, нагретой до 230–240 °С, на входе в слой катализатора равна 4.9 % (точка а). В этом случае на выходе из реактора получится смесь, содержащая 4.9 % формальдегида и нагретая до 350 °С (точка б). Приведенные на рис. 2 данные указывают на то, что эта смесь находится во взрывоопасной области. Чтобы выходящая из слоя катализатора смесь была взрывобезопасной, необходимо на входе в слой подавать смесь с объемной долей метанола на 0.4 % ниже максимально взрывобезопасной, т.е. входная смесь должна содержать не 4.9, а 4.5 % метанола (точка г). Только в этом случае выходящая из слоя катализатора смесь не будет взрывоопасной (точка в). Таким образом, чтобы обеспечить взрывобезопасность на выходе из реактора, необходимо входную концентрацию метилового спирта уменьшить.

По ходу реакции окисления метанола образуется формальдегид и состав смеси как в

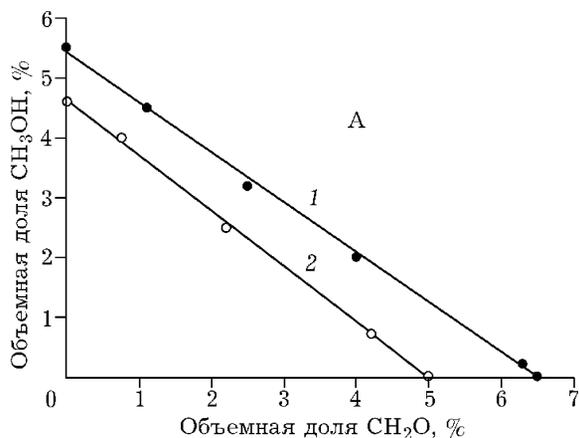


Рис. 3. Предельные концентрации метанола и формальдегида в бедных воздушных смесях при давлении 0.1 МПа. Температура, °С: 110 (1), 280 (2). А – область взрывоопасных концентраций метанола и формальдегида, ограниченная снизу линиями 1 и 2 соответственно.

самых слоях, так и в полостях между ними изменяется. В данной ситуации необходимо выяснить, как влияет появление формальдегида в смеси на пределы распространения пламени. На рис. 3 приведены данные о влиянии добавок формальдегида на бедные пределы распространения пламени в смесях метанол – воздух [8]. Видно, что известное правило Ле Шателье [9] для пределов в этом случае выполняется. В соответствии с этим правилом смешивание предельных смесей метанол – воздух и формальдегид – воздух в любой пропорции дает также предельную смесь. В координатах метанол – формальдегид при выполнении правила должна быть прямая линия, соединяющая точки с предельными концентрациями в смесях метанол – воздух и формальдегид – воздух. Из этого следует, что добавки формальдегида не промотируют и не ингибируют процессы, происходящие в пламени метанол – воздух, и не расширяют область концентраций, в которой имеет место распространение пламени. Отсюда можно сделать вывод о том, что существование сложных смесей, содержащих метанол и формальдегид в слое катализатора, не приводит к необходимости уменьшать взрывобезопасную концентрацию метилового спирта на входе в реактор и в то же время не дает возможности увеличить входную взрывобезопасную концентрацию метилового спирта с целью повышения производительности реактора.

Обеспечение взрывобезопасности с помощью добавок метана

Применение известных методов обеспечения взрывобезопасности, например разбавление смеси инертными газами, может привести к снижению качественных показателей реактора на оксидных катализаторах. На рис. 4 представлена область распространения пламени в смесях метиловый спирт – кислород – азот [7]. Область взрываемости А для начальной температуры 277 °С ограничена прямыми 1, взрывобезопасные смеси находятся левее и ниже прямых 1. Стрелкой аБ указано снижение взрывобезопасной концентрации кислорода при добавлении азота в смесь метанол – воздух, при этом концентрация метанола не меняется и не превышает 4.9 %. Видно, что нужно добавить много азота, чтобы появилась возможность увеличения концентрации метилового спирта в смеси. Это достигается при стехиометрическом соотношении кислород/метанол, равном 1.5 (точка б). Далее концентрацию кислорода можно не уменьшать, но появляется возможность увеличения взрывобезопасной концентрации метанола (стрелка бВ).

Если же оптимальное соотношение кислорода и метанола на входе в реактор более 1.5, то добавление азота в исходную смесь вообще не решает проблему увеличения произ-

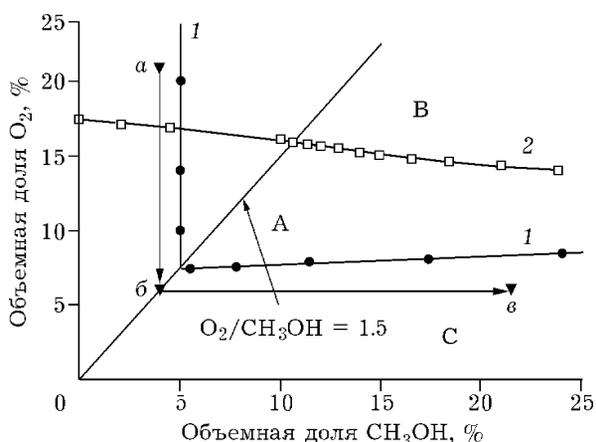


Рис. 4. Область взрывобезопасного проведения процесса на оксидных катализаторах: 1 – граница области распространения пламени в смесях метанол-кислород-азот (А), 2 – граница области распространения пламени в смесях метанол-метан-кислород-азот (В), С – область безопасного проведения процесса (граничит либо с областью А, либо с областью В). Температура 277 °С, давление 0.12 МПа.

водительности реактора при одновременном обеспечении взрывобезопасности, поскольку взрывобезопасная концентрация метанола в этом случае ограничена вертикальной прямой 1. Это соответствует тому, что концентрация метилового спирта должна быть не выше концентрационного предела для воздушных смесей. Добавление азота в этом случае является лишней операцией. Увеличить входную концентрацию метанола можно только при соотношении кислорода и метанола менее 1.5 (указано стрелкой бВ).

Оксидные молибденсодержащие катализаторы устойчиво работают при соотношении кислород/метанол более 1.2. При меньшем соотношении происходит сильное восстановление катализаторов и их избирательность резко падает. При избытке кислорода по сравнению с метанолом формальдегид окисляется с большей скоростью, чем метанол [10]. Из рис. 4 видно, что оптимальное соотношение между кислородом и метанолом имеет место вблизи мыса области распространения пламени (вблизи точки б), и это определяет возможность варьирования доли как кислорода, так и метанола. Отсюда следует, что при разбавлении смеси азотом концентрацию метанола можно увеличить только за счет уменьшения соотношения кислород/метанол ниже 1.2.

Следовательно, задача повышения производительности аппарата на оксидных катализаторах сводится к увеличению предельной концентрации метилового спирта в смеси при одновременном росте концентрации кислорода. Это можно осуществить добавлением в рабочую смесь третьего компонента, который был бы инертен по отношению к процессу превращения метилового спирта на катализаторе. Наилучшей можно считать добавку любого углеводорода, который не претерпевал бы превращения на катализаторе. В этом случае можно было бы наряду с сохранением оптимального соотношения кислород/метанол реализовать более высокую концентрацию метанола, т.е. повысить производительность реактора.

Экспериментальные исследования показали [11], что предельные углеводороды метан, этан, пропан и бутан инертны в этом процессе на оксидном катализаторе, используемом при производстве формальдегида. Добавление

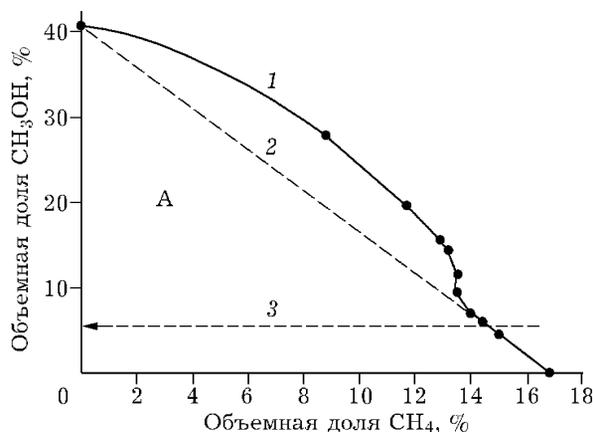


Рис. 5. Зависимость богатого концентрационного предела распространения пламени в смесях метанол – воздух от добавки метана: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по правилу Ле Шателье, 3 – бедный концентрационный предел распространения пламени в смесях метанол – воздух. Давление 0.12 МПа, температура 150 °С. А – область взрывоопасных концентраций метанола, ограниченная сверху линией 1.

метана в состав исходной смеси, таким образом, не повлияет на конечный продукт. Чтобы рассчитать количество добавки углеводорода в исходную смесь, необходимо экспериментально определить границы области распространения пламени в смесях метиловый спирт – метан (или пропан) – азот – кислород при начальном давлении и температуре, реализующихся в аппарате по производству формальдегида. На рис. 5 приведена зависимость богатого концентрационного предела распространения пламени в смесях метанола с воздухом от концентрации метана в газовой фазе при давлении 0.12 МПа и температуре 150 °С. При концентрациях метанола и метана, расположенных выше кривой 1, их смеси с воздухом неспособны поддерживать распространение пламени. Штриховой линией обозначены предельные концентрации, рассчитанные по правилу Ле Шателье. Аномальный характер зависимости предела распространения пламени в смеси метанол – воздух от концентрации метана определяется тем, что метан при концентрациях метанола выше бедного концентрационного предела частично выполняет роль инертного компонента и имеет место селективное окисление метанола [13].

Данные рис. 5 можно представить в координатах метиловый спирт – кислород (см. рис. 4). Область распространения пламени (В) ограничена снизу линией 2. Ниже линии 2

находятся смеси метанола, метана, кислорода и азота, неспособные поддерживать распространение пламени, т.е. являющиеся взрывобезопасными. Из рис. 4 видно, что взрывобезопасные концентрации метанола можно существенно увеличить с одновременным увеличением концентрации кислорода, не нарушив их оптимального соотношения. В результате удается повысить производительность реактора по формальдегиду в 2.2 раза по сравнению с уже известным способом. С этой целью в метанольную смесь надо добавлять 10–25 % метана (по объему). Такой процесс получения формальдегида из метанола можно провести на молибденсодержащих катализаторах при температуре 130–400 °С и соотношении кислорода и метанола более 0.6 [14]. При этих концентрациях метана максимальная объемная доля метанола в смеси, при которой она будет взрывобезопасной, составляет 23 %.

Обеспечение взрывобезопасности с помощью добавок пропана или этана

С увеличением концентрации метанола в исходной смеси возникает ограничение другого рода – перегрев слоя катализатора. Это приводит к необходимости теплосъема из слоя катализатора для предотвращения его перегрева. Однако перегрев можно предотвратить, заменив метан на пропан или бутан, которые имеют большую удельную теплоемкость по сравнению с метаном. Добавка в исходную реакционную смесь этана или пропана в объемной доле до 65 % повышает теплоемкость реакционной смеси, что способствует снижению ее адиабатического разогрева и позволяет осуществлять процесс во взрывобезопасных условиях. Замена воздуха на кислород и пропан или кислород и этан повышает теплоемкость смеси в 1.9 и 1.4 раза соответственно и в таком же соотношении снижает адиабатический разогрев [15]. При этом смеси при температурах ниже 400 °С не самовоспламеняются и не поджигаются, т.е. пожаровзрывобезопасны [11]. В условиях реакции превращения метанола в формальдегид пропан и этан практически не претерпевают изменений. В продуктах реакции обнаружены лишь следы водорода и олефинов при почти пол-

ном превращении метанола. Эта замена не оказывает влияния также на активность и избирательность по формальдегиду железомолибденовых и хроможелезомолибденовых катализаторов [11].

Взрывобезопасность двустадийного процесса окисления метанола

Из рис. 6 видно, что если на вход в реактор с серебряным катализатором подавать смесь метанол – воздух, то входная концентрация метанола по условию взрывобезопасности при температуре 70–80 °С не должна быть ниже 35 %. При этом концентрация кислорода не превышает 14 %. Для увеличения отношения кислород/метанол в этих условиях необходимо уменьшить концентрацию метанола. На рис. 7 видно, как это можно сделать, не входя в область распространения пламени. Эта область находится правее линии 3 и выше линии 4. Из точки б надо двигаться вдоль линии 4, как показано стрелкой, находясь ниже ее. При этом будет увеличиваться соотношение кислород/метанол.

Для отвода тепла реакции, вывода смеси из области взрывоопасности и поддержания мольного соотношения кислород/метанол в области 0.38–0.45 предлагается спиртовоздушную смесь разбавлять парами воды или парами воды с каким-либо инертным газом. С

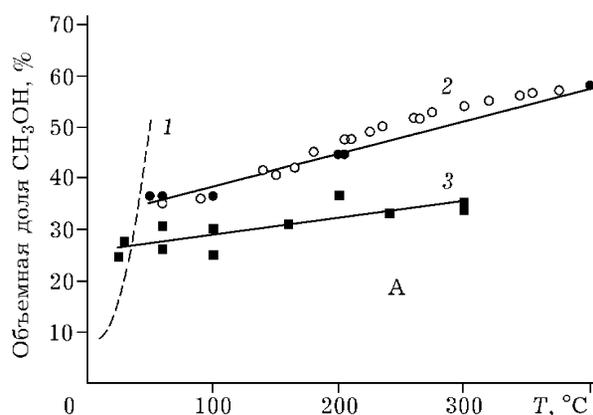


Рис. 6. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях метанол – воздух от начальной температуры при давлении 0.1–0.12 МПа: 1 – линия насыщенных паров метанола, 2 – распространение пламени по стандартной трубе снизу вверх (○) и в сферическом сосуде (○), 3 – распространение пламени сверху вниз и горизонтально (■) по трубе [2–7, 12]. Область взрывоопасных концентраций метанола (А) находится ниже линии 2.

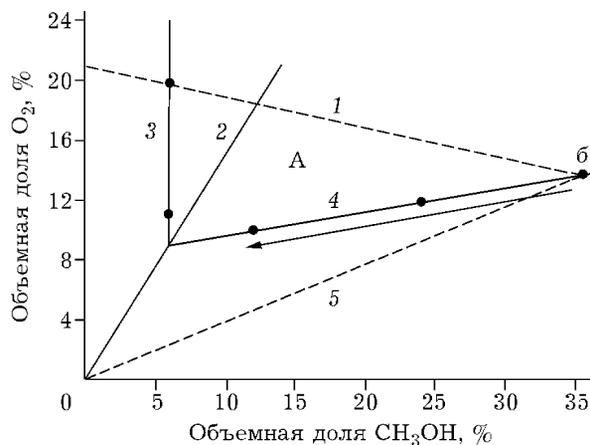


Рис. 7. Область распространения пламени в смесях метанол – кислород – азот при начальных давлении 0.12 МПа и температуре 80 °С: 1 – воздушные смеси метанола, 2 – смеси стехиометрического состава с соотношением кислород/метанол 1.5; 3 – бедный предел распространения пламени, 4 – богатый предел распространения пламени, 5 – составы с соотношением кислород/метанол 0.38. Область взрывоопасных смесей метанола (А) ограничена прямыми 3 и 4. Точка б – богатый предел распространения пламени в смесях с воздухом.

точки зрения катализа наиболее целесообразно разбавлять исходную смесь парами воды, поскольку теплоемкость смеси и эффект снижения температуры поверхности катализатора при этом выше. С другой стороны, испарение воды связано с повышенными энергозатратами; кроме того, чем больше воды будет введено в процесс, тем менее концентрированным будет раствор формальдегида. При разбавлении исходной смеси предварительно очищенными отходящими газами также требуются дополнительные энергозатраты. Во избежание вредного воздействия оксида углерода (II) на катализатор предлагается отходящие газы обрабатывать соединениями основного характера либо окисляющими агентами.

Наибольший интерес представляет предложение разбавлять спиртовоздушную смесь смесью отходящих газов производства формалина и паров воды в следующей пропорции (в пересчете на 1 моль метанола): вода 0.3–0.5, воздух 1.9–2.86, в том числе кислород 0.4–0.6, отходящие газы 1.05–1.59. В этих условиях достигается концентрация формалина 50–55 % с содержанием метанола менее 1 %, а технологический процесс идет вне области взрывоопасности.

В связи с проблемой получения безметанольного формалина исследовалась возмож-

ность реализации комбинированного реактора, содержащего каталитические слои серебряного и оксидного катализаторов. Было показано, что полное превращение метанола достигается при мольном соотношении кислород/метанол 0.68–0.7, селективность процесса получения формальдегида в области мольного соотношения 0.3–0.4 постоянна, затем резко снижается в области 0.7–0.8. Поскольку в условиях полного превращения метанола селективность заметно снижалась, было предложено проводить процесс в комбинированном реакторе с промежуточной закалкой реакционных газов и дополнительной добавкой воздуха между слоями катализатора. В таких условиях возникала опасность воспламенения смеси.

Эта проблема была изучена экспериментально применительно к условиям действующего реактора на серебряных катализаторах [10]. Полученные данные позволяют подобрать необходимую концентрацию кислорода, которая обеспечила бы взрывобезопасность доокисления на молибденсодержащих катализаторах оставшегося после проведения процесса на серебряном катализаторе метанола. Исследование процесса доокисления метанола в формальдегид показывает, что можно достичь полного превращения метанола. Метод с использованием комбинированного реактора целесообразно использовать в том случае, когда требуется получить формальдегид без примеси метилового спирта.

Обеспечение взрывобезопасности с помощью пористых сред

Достаточно эффективный способ, снимающий многие ограничения и расширяющий возможности аппарата, заключается в том, что внутрь аппарата помещается пористая среда, которая препятствует развитию взрывного процесса даже в том случае, если распространение пламени не локализовано. Эффективность действия пористой среды определяется ее структурой, объемной теплоемкостью и геометрическими свойствами реактора (чем больше размер реактора, тем эффективнее действие заполнения).

Примером успешного применения пористых сред для обеспечения пожаро- и взрыво-

безопасности является устранение локальных очагов перегрева реакционной смеси, где температура достигает 450 – 500 °С вместо допустимых 360 °С [16]. Такие перегревы возникают в последовательно расположенных адиабатических слоях катализатора в реакторах для получения формальдегида окислением метанола и приводят к “хлопкам” и остановам реактора. Расположение зон перегрева носит случайный характер. Причиной возникновения локальных неоднородностей потока в слое катализатора являются локальные неоднородности структуры слоя, обусловленные способом загрузки катализатора, и они не могут быть устранены последующим воздействием на структуру слоя. В условиях каталитического процесса неоднородность структуры слоя вызывает появление локальных “горячих” или “холодных” пятен, усиливающих неоднородность газораспределения внутри слоя и резко снижающих технологические показатели работы аппарата.

Устранение взрыво- и пожароопасности процесса достигается помещением под каждый слой катализатора специальной инертной насадки, препятствующей проникновению “горячих” пятен в свободные объемы реактора и возможному воспламенению газовой смеси. Специальная насадка должна выполнять две функции: во-первых, огнепреградителя, во-вторых, охладителя (она должна “размазать” горячее пятно). Экспериментально определены условия огнепреграждения для смесей формальдегид – воздух и метанол – воздух и значения критического диаметра канала пористой среды, препятствующей распространению пламени в диапазоне концентраций реагентов и температур, которые соответствуют условиям ведения промышленного процесса. В результате экспериментальных и теоретических исследований была разработана специальная насадка [17].

ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ДОБЫЧИ УГЛЯ

Как известно, при добыче каменного угля выделяется метан. Метанообильность угля зависит от многих факторов и составляет 5–30 м³/т [18]. Поэтому в шахтах нередко случаются метановых взрывов с большими челове-

ческими жертвами. Именно метановые взрывы на рубеже XVIII–XIX веков послужили сильным стимулом развития науки о горении и взрыве и основ взрывобезопасности.

Из современных методов предотвращения метановых взрывов важное значение имеют дегазация угольных пластов и вентиляция (проветривание) выработок. Бедный предел распространения пламени в метановоздушных смесях при нормальных условиях равен объемной доле метана 5 %. Реально допустимое содержание метана с учетом “запаса безопасности” – 2 %. Концентрация метана в вентиляционном воздухе обычно сильно изменяется при среднем значении 0.5–2 % CH_4 . Хотя такие смеси действительно безопасны, так как не способны поддерживать обычное горение и детонацию, они тем не менее содержат достаточно много химической энергии: теплосодержание 1%-й смеси эквивалентно 1/10 теплосодержания смеси стехиометрического состава. По современным данным, при добыче угля выход метана оценивается в 45 Тг/год, что составляет 10 % общей эмиссии метана из всех действующих источников [19]. Таким образом, шахтный метан представляет собой существенный потенциальный источник энергии.

С точки зрения экологии, метан – “тепличный” газ. Он поглощает тепловое излучение Земли в ИК-диапазоне на длине волны 7.66 мкм. Количество метана в атмосфере Земли увеличивается ежегодно на 0.8–1.2 %, или на 45 Тг. Есть серьезные основания считать, что увеличение концентрации метана обусловлено антропогенным фактором [19]. Это обстоятельство вызывает беспокойство не только потому, что метан – “тепличный” газ, но и из-за непредсказуемых последствий, которые могут вызвать присутствие метана, его транспорт и физико-химические взаимодействия в атмосфере Земли.

В связи с развитием теории горения в пористых средах [20] в последние годы открылись новые возможности утилизации низкокалорийных топлив, в том числе шахтного метана. Для этих целей, в частности, может быть использовано явление концентрации энергии в волнах горения [21]. Это явление в искусственных условиях реализовано, например, в реверс-процессах различного типа: с

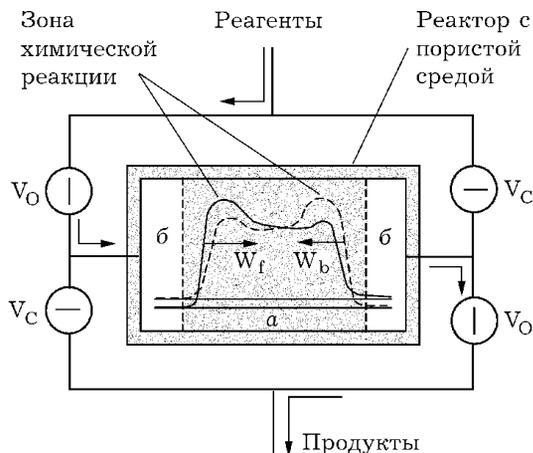


Рис. 8. Схема реверс-процесса: а – слой пористого катализатора, б – слой инертной пористой среды, W_f , W_b – волны, движущиеся в прямом и обратном направлениях; V_0 , V_c – вентили в открытом и закрытом положениях.

внешними теплообменниками [22], с каталитической [23] и газовой [21] реакциями. Схема каталитического реверс-процесса для конверсии химической энергии в тепловую приведена на рис. 8. Конвертор представляет собой симметричную относительно входа и выхода конструкцию, в центре которой находится пористый слой катализатора (а). С обеих сторон катализатора размещены слои инертной пористой среды, играющие роль теплообменников (б). Схема управления газовыми потоками такова, что позволяет посредством переключения вентилей (V) периодически изменять направление движения газа в реакторе. После зажигания катализатора волна химического превращения в форме П-образного импульса движется в направлении газового потока (W_f). При этом химическая реакция локализована не на переднем фронте волны (фронт нагрева), а на заднем фронте (фронт охлаждения). Спустя половину периода работы реактора t_h направление потока реакционной смеси изменяется и волна движется в обратном направлении (W_b). При этом химическая реакция локализована, как и раньше, на заднем фронте П-образной волны. Эксплуатация каталитических реверс-процессов показывает, что на установках этого типа можно сжигать очень обедненные топливом смеси (с адиабатическим разогревом менее 100 °С). Таким образом, проблема взрывобезопасности шахтного метана при оптималь-

ном решении может быть трансформирована в многоцелевую проблему шахтного метана, включающую аспекты безопасности, экологии и энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы не привели технико-экономические обоснования предлагаемых решений конкретных задач пожаро- и взрывобезопасности с получением компенсирующей затраты выгоды и не обсуждали детали самих защищаемых аппаратов и технологий. Главная задача сообщения – показать возможность нетрадиционного подхода к проблеме пожаро- и взрывобезопасности с позиций ее роли в достижении технологических целей и минимизации затрат, в том числе путем получения дополнительных, иных выгод. Подход имеет системный характер и включает рассмотрение наряду с задачами безопасности проблем собственно защищаемого производства и применяющихся энергетических, экологических и других задач.

Указанный подход, во-первых, предполагает тесное взаимодействие специалистов из разных областей – химиков, технологов, энергетиков, экологов и т.д. Это взаимодействие, естественно, должно происходить уже на стадии проектирования, а не после очередной аварии, демонстрирующей необходимость пожаро- и взрывозащиты, как это часто бывает. Во-вторых, подразумевается, что разработчики систем безопасности осознают сущность и принимают обсуждаемый подход ввиду его перспективности. Возможно, необходимо обсуждение подхода, как аспекта современной концепции пожаро- и взрывобезопасности с принятием соответствующих директивных документов. Наконец, данный подход предполагает наличие развитой научной базы, поскольку решение современных смежных задач не

бывает простым и требует, как правило, знания последних достижений науки и техники.

Работа выполнена при частичной поддержке Комиссии ЕС в рамках программы INCO-Copernicus-2 (контракт ICA2-СТ-2000-10038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. А. Коптук, *Химия в интересах устойчивого развития*, 1 (1993) 309.
- 2 Н. Ф. Coward, G. W. Jones, Limits of Flammability of Gases and Vapors, U.S. Dept. of the Interior, Bur. of Mines, Washington, 1952, Bull. 503.
- 3 А. Fimura, *Riv.combust.*, 25 (1971) 327.
- 4 М. G. Zabetakis, Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, U.S. Dept. of the Interior, Bur. of Mines, Washington, 1965, Bull. 627.
- 5 А. Н. Баратов, *Журн. хим. физики*, 33 (1959) 1184.
- 6 W. H. Wiser, G. R. Hill, 5th Symp. (Intern.) on Combustion, Reinhold, New-York, 1955, p. 553.
- 7 В. А. Бунев, *Физика горения и взрыва*, 8 (1972) 279.
- 8 В. А. Бунев, Р. С. Тюльпанов, Там же, 2 (1966) 136.
- 9 А. И. Розловский, Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами, *Химия*, Москва, 1980.
- 10 Б. И. Попов, Н. Г. Скоморохова, В. А. Бунев и др., *Кинетика и катализ*, 27 (1986) 1248.
- 11 В. И. Попов, Н. Г. Скоморохова, В. С. Бабкин и др., Там же, 25 (1984) 856.
- 12 В. А. Бунев, *Физика горения и взрыва*, 8 (1972) 82.
- 13 А. G. White, *J. Chem. Soc.*, 121 (1922) 1244.
- 14 В. А. Бунев, В. С. Бабкин, *Физика горения и взрыва*, 9 (1973) 605.
- 15 В. А. Бунев, В. С. Бабкин, Б. И. Попов, Г. К. Боресков, А.с. 502864 СССР, 1972.
- 16 Г. К. Боресков, В. И. Попов, Н. Г. Скоморохова и др., А.с. 804628 СССР, 1979.
- 17 Г. К. Боресков, Ю. Ш. Матрос, В. И. Луговской и др., А.с. 793983 СССР, 1978.
- 18 А. А. Мясников, Л. Д. Колотовкин, В сб.: Вопросы безопасности в угольных шахтах, Под ред. Н. И. Лянденау, т. 9, Недра, Москва, 1969, с.22.
- 19 Н. М. Бажин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 1 (1993) 381.
- 20 Распространение тепловых волн в гетерогенных средах, Под ред. Ю. Ш. Матроса, Наука, Новосибирск, 1988.
- 21 В. С. Бабкин, И. Вержба, Г. А. Карим, *Физика горения и взрыва*, 2001 (в печати).
- 22 R&D Digest, *British Gas*, 8 (1985/86) 16.
- 23 А. С. Носков, В. А. Чумаченко, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2 (1994) 623.