

Общероссийский математический портал

А. А. Васильев, Взрывоопасность метаногидратов, *Вестн. НГУ. Сер. матем., мех., информ.*, 2013, том 13, выпуск 2, 21–27

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.86

19 февраля 2025 г., 07:33:23



А. А. Васильев

## ВЗРЫВООПАСНОСТЬ МЕТАНОГИДРАТОВ\*

Для метаногидрата как гипотетического вещества «метан-вода» рассчитаны параметры горения и детонации в смеси с кислородом и воздухом, включая критические энергии зажигания смеси и инициирования детонации. Установлено, например, что смесь, соответствующая метаногидрату CS-1 структуры, способна не только легко воспламеняться и гореть в атмосфере кислорода, но даже детонировать при соответствующих масштабах метаногидратного заряда и энергиях инициирования. В воздухе метаногидраты способны гореть, но требуют нереально больших зарядов для инициирования детонации.

*Ключевые слова:* горение, детонация, взрывоопасность, газогидраты.

### Введение

В результате геологических исследований в недрах Земли и на дне Мирового океана были открыты огромные запасы топлива в виде газовых гидратов (открытие последних лет — гидраты на дне озера Байкал). Запасы углеводородного сырья (в основном метана) в газогидратном состоянии оцениваются в  $2 \cdot 10^{16}$  м<sup>3</sup>, что заметно превышает все до сих пор известные запасы газа, нефти и угля вместе взятые.

Газовые гидраты — твердые кристаллические соединения, внешне напоминающие снег или рыхлый лед. Они образуются из молекул воды и какого-либо индивидуального газа  $G$  при сочетании высоких давлений и достаточно низких температур [1–3]. Общая формула гидрата —  $G \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \geq 5,67$ ).

Молекулы воды за счет водородных связей формируют пространственный каркас (кристаллическую решетку «хозяина») с внутренними полостями. Основными геометрическими фигурами, из которых формируется поверхность каркаса, являются сопряженные друг с другом четырех-, пяти- и шестиугольники. Внутри решетки «хозяина» могут размещаться молекулы индивидуальных газов  $G_i$  (молекулы-«гости»), удерживаемые в полостях за счет слабых межмолекулярных взаимодействий (ван-дер-ваальсовых сил) между компонентом-гостем и компонентом-хозяином.

Пространственные решетки «хозяина» объединяются друг с другом с формированием 6 газогидратных структур: кубическая, тетрагональная, гексагональная и ромбическая (см., например, [2–3]). Заполнение тех или иных полостей зависит от размера молекулы-«гостя». Простые углеводородные газы метан, этан, пропан, этилен, изобутан образуют индивидуальные и смешанные гидраты. Большие углеводородные молекулы с числом атомов углерода  $C$  больше пяти или размером молекул, максимальный диаметр которых превышает размер больших полостей, гидратов вообще не образуют (исключе-

---

\* Работа поддержана РФФИ (грант 11-01-00634), ведущей научной школой РФ «Механика ударных и детонационных процессов», Программой РАН № 26 «Горение и взрыв».

чение — неопентан). В результате такой компоновки объем газа в гидратном состоянии оказывается во много раз меньше объема того же газа при нормальных условиях (в  $1 \text{ м}^3$  гидрата «зажато» около  $165 \text{ м}^3$  метана).

Углеводородные газовые гидраты привлекают пристальное внимание исследователей своими необычными свойствами — как перспективное топливо, как химическое сырье, как серьезный «нарушитель» экологии за счет выделения метана в атмосферу (парниковый эффект).

В природе газовые гидраты существуют вблизи границы своей фазовой стабильности, и потому они весьма чувствительны к изменению термодинамических условий. Даже относительно небольшие изменения термобарических условий (природного или искусственного происхождения) могут привести к разложению природных газовых гидратов и к неконтролируемым выбросам больших количеств гидратного метана в атмосферу с образованием огромных облаков метано-воздушной смеси. Подобные облака могут возникнуть в аварийных ситуациях за счет легкости извлечения газа из гидрата. Проблема пожаро- и взрывоопасности получаемого из гидратов метана при его смешении с воздухом является одной из важнейших с точки зрения безопасной добычи и эксплуатации газогидратных месторождений.

В данной работе изложены расчетные параметры горения и детонации смесей  $\text{СН}_4$ –воздух (кислород)– $\text{Н}_2\text{О}$ . Наиболее важным параметром безопасности горючих смесей является энергия возбуждения характерного процесса (горения или детонации): чем меньше энергия, тем более опасна смесь. Взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей наиболее интересна с практической точки зрения, а гидратно-кислородных — с точки зрения лабораторных исследований.

## 1. Предположения

Строго говоря, задачу о горении или детонации монолитного гидратного заряда необходимо вести в рамках моделей, используемых для твердых (кристаллических) ВВ с соответствующим уравнением состояния (неизвестным для гидратов). Возможным механизмом реакции твердофазного заряда является его предварительное разрушение (например, ударной волной) и переход из монолитного состояния в дискретную мелкопористую среду типа насыпного ВВ; последующее проникновение окислителя в поровое пространство и поверхностное горение мелкодисперсных частиц гидрата. Выделяющаяся при этом энергия, в свою очередь, будет поддерживать распространение процесса вдоль заряда. К сожалению, современные данные о взрывных характеристиках гидратов все еще достаточно скудны и противоречивы, потому выполнить корректные расчеты горения или детонации монолитного гидратного заряда на сегодняшний день невозможно. В то же время взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей представляет значительный интерес с практической точки зрения.

Можно сделать прогнозные оценки для двух вариантов гипотетического гидрата как смеси простейшего углеводорода (метана) и воды, причем вода рассматривается: в виде водяного пара либо как мелкодисперсный гидратный лед, распыленный в виде одно-

родного «пылевого» облака в воздушной или кислородной атмосфере. В первом случае модель идеального газа можно использовать как для исходных компонент, так и для продуктов реакции, во втором случае — лишь для продуктов реакции. Для оценочных расчетов можно считать пренебрежимо малыми характерные размеры частиц-снежинок распыленного в воздухе (кислороде) углеводородного гидрата. При таком предположении можно пренебречь всеми физическими релаксационными процессами (ускорение и дробление частиц, срыв погранслоя. . .), которые имеют место в действительности. Такой распыленный гидрат можно представить в виде гипотетического газа, если энтальпию и энтропию гидратной воды в исходном веществе «подправить» на величины, соответствующие фазовому переходу, например, по уравнению: метаногидрат  $\Rightarrow$  метан + H<sub>2</sub>O (газ). Частичным подтверждением данного подхода может служить экспериментальный факт об относительной малости энергии образования метаногидрата: для разложения гидрата на воду и газ требуется примерно 6 % от энергии, выделяющейся при сгорании содержащегося в гидрате метана [2–3]. В последней постановке часть химической энергии смеси будет затрачена на фазовый переход, что повлечет за собой изменение основных параметров горения и детонации (в той или иной мере, заранее трудно предсказуемой).

В данной работе представлены некоторые результаты подобных расчетов при стехиометрическом соотношении топливо-окислитель и изменении количества H<sub>2</sub>O от нуля до такой величины, когда мольная доля топлива в смеси достигает нижнего концентрационного предела. Давление  $P_0 = 0,1$  МПа и температура  $T_0 = 273$  К выбраны в качестве начальных параметров.

Расчеты выполнены с помощью компьютерной программы «Безопасность», возможности которой подробно описаны в [4–6]. Величины критической энергии зажигания смеси и критической энергии инициирования детонации определялись по формулам, приведенным в работе [4], а также полученным в последнее время в [7]:

$$E_{v^*} = B_v P_0 (Pe^*)^{\nu-1} b_{th}^{\nu}, \quad (1)$$

$$E_{v^*} = B_v \rho_0 D_0^2 b^{\nu}. \quad (2)$$

Здесь  $b_{th}$  — характерный тепловой масштаб зоны реакции во фронте пламени,  $Pe^* = d_q/b_{th} = \text{const}$  — число Пекле,  $d_q$  — критический диаметр гашения пламени,  $\nu$  — индекс симметрии (1, 2, 3 — плоское, цилиндрическое, сферическое течения соответственно),  $P_0$  — начальное давление,  $B_v$  — коэффициент (для воспламенения и инициирования детонации коэффициенты  $B_v$  в формулах (1) и (2) разные),  $E_{v^*}$  в (1) — критическая энергия зажигания; в (2)  $E_{v^*}$  — критическая энергия инициирования детонации,  $\rho_0$  — начальная плотность смеси,  $D_0$  — скорость детонации,  $b$  — характерный размер структуры детонационного фронта (размер ячейки).

## 2. Основные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены данные о критической энергии точечного зажигания (выше линии II) и инициирования сферически расходящейся детонации (выше линии I) для метано-кислородных и метано-воздушных смесей ( $c$  — мольная концентрация метана в

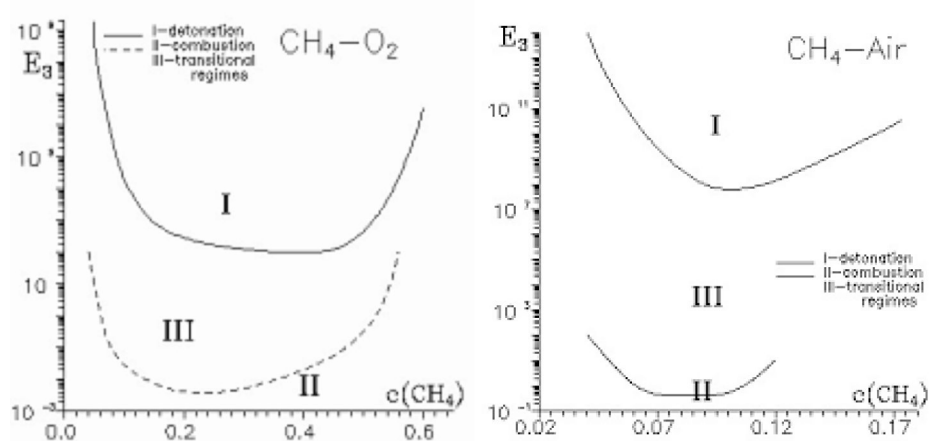


Рис. 1. Зависимости критической энергии зажигания сферического пламени и инициирования сферической детонации от мольной доли метана в смеси

смеси). Видно, что энергии зажигания и инициирования детонации ( $E_3$  в Дж) различаются на несколько порядков, типичные значения для зажигания — доли джоуля, для детонации — сотни килоджоулей. Легко зажечь смесь, но трудно возбудить детонацию (метано-воздушные смеси являются наиболее трудновозбуждаемыми по отношению к детонационному процессу). Качественное поведение линий типично и для других смесей. Область III характеризует возбуждение режимов, промежуточных между дозвуковым (низкоскоростным) горением и сверхзвуковой (высокоскоростной) детонацией, включая режимы перехода горения в детонацию.

В таблице представлены некоторые важнейшие параметры детонации для отдельных смесей, в том числе соответствующих гидратам CS-I структуры при идеальном заполнении всех полостей: скорость детонации  $D_0$  (м/с), температура  $T$  (К) и безразмерное давление  $p = P/P_0$  продуктов, размер детонационной ячейки  $a$  (мм), критические энергии инициирования для плоской  $E_1$  (Дж/см<sup>2</sup>), цилиндрической  $E_2$  (Дж/см) и сферической  $E_3$  (Дж) симметрии, а также максимальная скорость дефлаграции  $D_f$  (м/с). Напомним, что максимальная скорость дефлаграции определяется законами сохранения массы импульса и энергии для трубки тока постоянного сечения и условием касания прямой Михельсона к нижней ветви адиабаты Гюгонио для продуктов реакции (в  $P$ - $V$  координатах). Максимальная скорость дефлаграции и скорость нормального горения являются верхней и нижней теоретическими границами скоростей распространения пламени в смеси.

|   | $D$ ,<br>м/с | $T$ , К | $P$  | $a$ , мм | $E_1$ ,<br>Дж/см <sup>2</sup> | $E_2$ ,<br>Дж/см | $E_3$ , Дж | $D_f$ ,<br>м/с |
|---|--------------|---------|------|----------|-------------------------------|------------------|------------|----------------|
| CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub>  | 2395         | 3739    | 32,1 | 2,5      | 337E-01                       | 535E-01          | 161E+01    | 41,1           |
| CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> +5.75H <sub>2</sub> O(g)                       | 2010         | 2620    | 18   | 200      | 310E+01                       | 305E+03          | 930E+06    | 61,9           |
| CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> +5.75H <sub>2</sub> O(s)                       | 1795         | 2152    | 14,2 | 1870     | 194E+02                       | 170E+05          | 417E+09    | 71,2           |
| CH <sub>4</sub> +2(O <sub>2</sub> +3.76N <sub>2</sub> )                         | 1805         | 2774    | 18,8 | 190      | 308E+01                       | 277E+03          | 891E+06    | 54,3           |
| CH <sub>4</sub> +2(O <sub>2</sub> +3.76N <sub>2</sub> )+5.75H <sub>2</sub> O(g) | 1638         | 2072    | 13,4 | 145E+02  | 225E+03                       | 144E+07          | 458E+12    | 70,2           |
| CH <sub>4</sub> +2(O <sub>2</sub> +3.76N <sub>2</sub> )+6H <sub>2</sub> O(s)    | 1418         | 1594    | 9,2  | 303E+04  | 316E+04                       | 402E+09          | 254E+16    |                |

На рис. 2–3 дополнительно к табличным данным представлены расчетные линии критической энергии сферического инициирования детонации  $E_3$  (Дж) в зависимости

от мольной доли  $c$  метана в смеси. Ближние к началу координат пунктирные линии на всех рисунках соответствуют топливно-кислородным или топливно-воздушным смесям (ТКС или ТВС) без  $H_2O$ ; сплошные линии соответствуют расчетам случая 1 — постепенное разбавление стехиометрических смесей парами газообразной воды; наконец дальние от начала координат пунктирные линии — расчеты случая 2 с подправленными энтальпией и энтропией гидратной воды. Вертикальными пунктирными линиями представлены концентрации топлива, соответствующие типичным гидратным структурам, а также линии для нижнего концентрационного предела распространения пламени в соответствующих ТКС и ТВС.

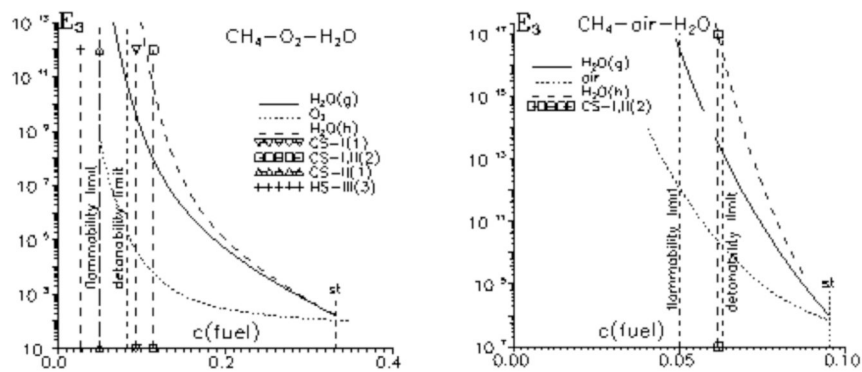


Рис. 2. Зависимости критической энергии инициирования сферической детонации  $E_3$  (Дж) от мольной концентрации  $c$  топлива в смеси при разбавлении стехиометрических ТКС и ТВС водяным паром. Индексы: st — стехиометрическая концентрация;  $H_2O(g)$  и  $H_2O(h)$  — вода в газовой (gas) или гидратной (hydrate) форме; пунктирные вертикальные линии с символами на краях — концентрации, соответствующие типичным структурам гидратов

Отметим, что концентрационные пределы распространения пламени и детонации, как правило, определяются экспериментально. При этом величины нижнего и верхнего концентрационных пределов горения и детонации зависят, кроме прочих параметров, и от энергии источника: увеличение энергии источника расширяет область концентраций, при которой наблюдается данный процесс (в силу характерной U-образной зависимости энергии зажигания или инициирования детонации от концентрации топлива, например, рис. 1). Существующий в статьях разброс в величинах концентрационных пределов как для горения, так и для детонации обусловлен не только методиками измерения, но и другими причинами, среди которых необходимо выделить две весьма существенные: а) недостаточные размеры экспериментального оборудования; б) недостаточную энергию источника, особенно при возбуждении процесса вблизи концентрационных пределов (анализ для детонации см., например, [4]). Вблизи пределов необходимые размеры оборудования и величины энергий источника должны очень сильно возрастать, что делает практически невозможным проведение корректных исследований в лабораторных условиях, особенно для детонации ТВС.

Из представленных в таблице и на рисунках данных следует, что при разбавлении водой стехиометрических смесей метана с кислородом или воздухом те концентрации, которые соответствуют типичным структурам гидратов располагаются по обе сторо-

ны от нижнего концентрационного предела воспламенения смесей. Следует подчеркнуть, что некоторая неопределенность в величине нижнего концентрационного предела воспламенения (минимальное или усредненное значение) не меняет вышеприведенного вывода о двухстороннем взаимном расположении линий, соответствующих гидратным структурам, относительно линии концентрационного предела. Часть структур с малыми  $n$  попадает внутрь концентрационных пределов, что свидетельствует о возможности распространения пламени в таких смесях. Структурам с большими значениями  $n$  соответствуют концентрации вне области концентрационных пределов, т. е. невозможности стационарного распространения пламени [8].

Поскольку для метана характерной является CS-I структура гидрата, то расчеты подтверждают возможность горения этих гидратов не только в атмосфере кислорода, но и в атмосфере воздуха. Отметим еще раз, что величина нижнего концентрационного предела и его расположение на оси концентраций принципиально важны для гидратных структур с большими  $n$  (CS-II(1), GS-III (3)...), когда соответствующие этим гидратным формам линии  $c = \text{const}$  располагаются вблизи линии предела и в зависимости от величины предела могут либо попадать внутрь концентрационного диапазона, либо оказаться снаружи. При любом численном значении нижнего предела линия  $c = \text{const}$ , соответствующая структуре CS-I, максимально удалена от линии предела [9].

Такие параметры, как скорость детонации, температура и давление продуктов уменьшаются по мере увеличения концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ , в то же время размер ячейки  $a$  и критические энергии инициирования заметно возрастают. Уменьшение скорости детонации приводит к соответствующему увеличению максимальной скорости дефлаграции. Замена газообразной  $\text{H}_2\text{O}$  на жидкую или кристаллическую приводит к дополнительному уменьшению  $D_0$ ,  $T$ ,  $p$  и возрастанию  $a$  и  $E_i$  (по сравнению с расчетными данными для газообразной воды) [8].

Метано-кислородная смесь без воды имеет относительно небольшие энергии инициирования. Однако разбавление ТКС водой сильно увеличивает  $E$ . Например, для возбуждения сферической детонации в ТКС с газообразной  $\text{H}_2\text{O}$ , соответствующей формуле метаногидрата, требуется свыше 22 кг ВВ, а с учетом фазового перехода — масса ВВ увеличивается до 10 тонн. Что касается воздушных смесей, то даже стехиометрическая метано-воздушная смесь требует для инициирования детонации около 21 кг ВВ. При добавлении воды эти величины значительно возрастают (до  $10^4$  тонн для газообразной воды и до  $10^{13}$  тонн для реального метаногидрата), что делает процесс возбуждения детонации в таких смесях практически нереальным. Отметим, что кроме огромной энергии инициатора требуется еще и соответствующий масштаб метаногидратного заряда.

Для размера ячейки  $a$  (мм) в зависимости от мольной концентрации топлива в смеси расчетная линия имеет типичную U-форму, подобную линиям критической энергии.

### Заключение

Представлены расчетные параметры горения и детонации смесей метан-кислород- $\text{H}_2\text{O}$  и метан-воздух- $\text{H}_2\text{O}$ . Оценены величины критической энергии зажигания смесей и

инициирования детонации применительно к гидратам метана. Данные свидетельствуют о возможности горения углеводородных гидратов в атмосфере кислорода и воздуха. Что касается детонации, то можно говорить о том, что метаногидраты требуют нереально больших инициирующих детонацию зарядов.

Расчетные данные могут рассматриваться в качестве оценочных при прогнозировании взрывобезопасности углеводородных газогидратов.

### Список литературы

1. *Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И.* Газовые гидраты. М.: Химия, 1980.
2. *Истомин В. А., Якушев В. С.* Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992.
3. *Родионова Т. В., Солдатов Д. В., Дядин Ю. А.* Газовые гидраты в экосистеме Земли // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6, № 1. С. 51–74.
4. *Васильев А. А.* Околокритические режимы газовой детонации. Новосибирск, 1995.
5. *Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В., Топчийн М. Е.* Детонационная опасность метановых смесей // Опыт и перспективы наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса: Материалы науч.-техн. конф. (24–25 февраля 1998, Кемерово) / Ин-т угля и углехимии СО РАН. Кемерово, 1998. С. 86–98.
6. *Vasil'ev A. A.* Detonation Hazards of Gaseous Mixtures // In "Prevention of Hazardous Fires and Explosions. The Transfer to Civil Applications of Military Experiences" / Eds. V.E. Zarko, V. Weiser, N. Eisenreich, A. A. Vasil'ev. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 93–108.
7. *Vasil'ev A. A.* Estimations of the Critical Conditions for Ignition, Deflagration-to-Detonation Transition and Detonation // CD: Proceedings of the 21<sup>st</sup> ICDERS, Poitiers, France, 2007. No. 14.
8. *Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А.* Оценка параметров горения и детонации углеводородных газогидратов // ФГВ. 2000. Т. 36, № 6. С. 119–125.
9. *Когарко С. М.* Детонация метано-воздушных смесей и пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубе большого диаметра // ЖТФ. 1958. Т. 38, № 9. С. 2072–2083.

Материал поступил в редколлегию 01.07.2012

#### Адреса авторов

ВАСИЛЬЕВ Анатолий Александрович  
Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090, Россия  
Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия  
e-mail: gasdet@hydro.nsc.ru