



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: 18.97.14.83

23 января 2025 г., 03:51:15



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 воспламениться 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 $2 \cdot 10^{16}$ м³, 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 м^3 гидрата «зажато» около 165 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 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 + H₂O (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 H₂O 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, ν — 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, ρ_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

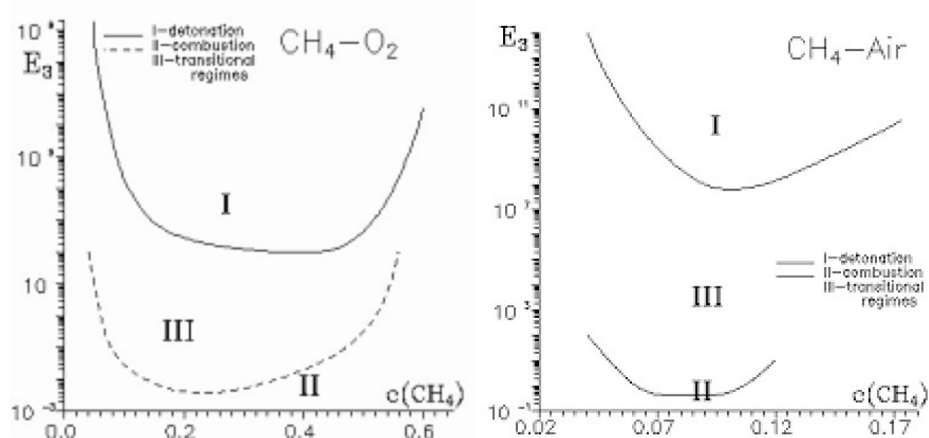


Рис. 1. Зависимости критической энергии зажигания сферического пламени и инициирования сферической детонации от мольной доли метана в смеси

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/см²), 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 , м/с | T , К | P | a , мм | E_1 , Дж/см ² | E_2 , Дж/см | E_3 , Дж | D_f , м/с |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------|------|----------|-------------------------------|------------------|------------|----------------|
| CH ₄ +2O ₂ | 2395 | 3739 | 32,1 | 2,5 | 337E-01 | 535E-01 | 161E+01 | 41,1 |
| CH ₄ +2O ₂ +5.75H ₂ O(g) | 2010 | 2620 | 18 | 200 | 310E+01 | 305E+03 | 930E+06 | 61,9 |
| CH ₄ +2O ₂ +5.75H ₂ O(s) | 1795 | 2152 | 14,2 | 1870 | 194E+02 | 170E+05 | 417E+09 | 71,2 |
| CH ₄ +2(O ₂ +3.76N ₂) | 1805 | 2774 | 18,8 | 190 | 308E+01 | 277E+03 | 891E+06 | 54,3 |
| CH ₄ +2(O ₂ +3.76N ₂)+5.75H ₂ O(g) | 1638 | 2072 | 13,4 | 145E+02 | 225E+03 | 144E+07 | 458E+12 | 70,2 |
| CH ₄ +2(O ₂ +3.76N ₂)+6H ₂ 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.

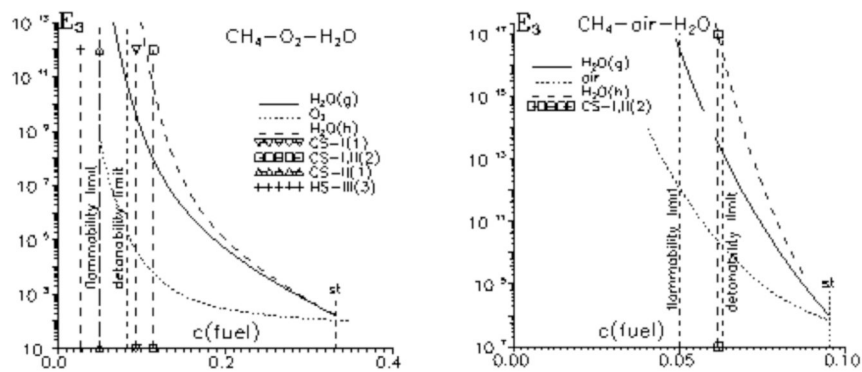


Рис. 2. Зависимости критической энергии инициирования сферической детонации E_3 (Дж) от мольной концентрации c топлива в смеси при разбавлении стехиометрических ТКС и ТВС водяным паром. Индексы: st — стехиометрическая концентрация; $H_2O(g)$ и $H_2O(h)$ — вода в газовой (gas) или гидратной (hydrate) 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 H_2O , 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 H_2O 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 H_2O , 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- H_2O и метан-воздух- H_2O . 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. Бых 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 21st 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