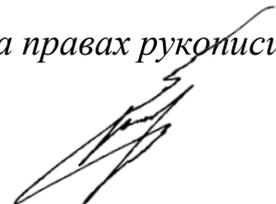


МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ  
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

**Академия Государственной противопожарной службы**

*На правах рукописи*



**Тетерин Иван Александрович**

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЗРЫВА  
ГАЗОВОЗДУШНОГО ОБЛАКА ПРИ АВАРИЙНЫХ ВЫБРОСАХ  
СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА С УЧЕТОМ ЕГО СОСТАВА**

Специальность: 2.10.1. Пожарная безопасность  
(технические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук, доцент  
Сулименко Владимир Анатольевич

Москва – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЗРЫВА ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ.....	11
1.1 Анализ пожаров и взрывов сжиженных углеводородных газов и сжиженного природного газа.....	11
1.2 Анализ взрывоопасности сжиженного природного газа исходя из положений нормативных документов и научной литературы.....	22
1.3. Анализ возможности применения расчётных методик для определения взрывоопасности сжиженного природного газа.....	26
1.4 Теоретические предпосылки определения давления взрыва смеси газов.....	36
1.5 Теоретические предпосылки определения концентрационных пределов распространения пламени сжиженного природного газа.....	39
Выводы по первой главе.....	44
ГЛАВА 2 АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ГОРЮЧИХ КОМПОНЕНТОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	45
2.1 Теплофизические и химические особенности горения легких алканов.....	45
2.2 Построение вероятностной схемы горения метана.....	52
2.3 Построение вероятностной схемы горения этана.....	66
2.4 Построение вероятностной схемы горения пропана и бутана.....	81
2.5 Выявление химического влияния легких алканов на горение метана.....	93
Выводы по второй главе.....	97
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	99
3.1 Обоснование модельного состава для проведения эксперимента.....	99
3.2 Постановка эксперимента.....	101
3.3 Определение избыточного давления взрыва.....	103

3.4	Определение концентрационных пределов распространения пламени различных смесей легких алканов .....	110
3.5	Описание методики определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава .	113
3.5.1	Применение методики .....	115
	Выводы по третьей главе.....	122
ГЛАВА 4	ВЛИЯНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ НА ДАВЛЕНИЕ ВЗРЫВА ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	124
4.1	Теоретические предпосылки проведения эксперимента .....	124
4.2	Экспериментальное изучение турбулизации газоздушной смеси.....	132
4.3	Определение дальнейших направлений исследования.....	141
	Выводы по четвертой главе .....	145
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	146
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147
	Приложение А (обязательное) Акты внедрения .....	170
	Приложение Б (обязательное) Таблица предэкспоненциальных множителей.....	174

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В современном мире изменяются центры потребления энергии. Согласно большинству прогнозов в ближайшие десятилетия увеличится спрос на природный газ, при этом сжиженная форма расширяет возможности его применения. Правительством Российской Федерации в 2021 г. утверждена долгосрочная программа развития производства сжиженного природного газа (СПГ) до 2035 года [1]. Для достижения целей программы в 2021 г. утверждена «Дорожная карта» по развитию рынка малотоннажного СПГ и газомоторного топлива [2], в которой поставлены задачи перед МЧС России по проведению дополнительных исследований в области пожарной безопасности, направленных на смягчение требований к максимально допустимому объему хранения СПГ на малотоннажных объектах и автозаправочных станциях.

В соответствии со статьей 6 Федерального закона от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [3] пожарная безопасность объекта защиты считается обеспеченной при выполнении в полной мере требований данного Федерального закона, а также одного из пяти условий, в число которых входит отсутствие превышения пожарного риска, разработка специальных технических условий, стандартов организации. Оценка пожарного риска на производственных объектах до 1 января 2025 г. производилась по «Методике определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах» [4], утвержденной приказом МЧС России № 404 от 10 июля 2009 г. Однако в указанной методике отсутствовала классификация СПГ по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов, что не позволяло корректно определять давление взрыва при аварийном выбросе сжиженного природного газа.

Несмотря на то, что наиболее содержательным горючим компонентом СПГ является метан, согласно ГОСТ Р 57431-2017 (ИСО 16903:2015) «Газ природный сжиженный. Общие характеристики» для вычисления характеристик СПГ не

следует использовать параметры чистого метана. Анализ литературных данных показал, что свойства СПГ, в частности, при определении детонационной стойкости газового моторного топлива, рассматривают по четырем основным горючим компонентам природного газа: метану, этану, пропану, бутану. Однако метан и его гомологи относятся к различным классам по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов, а их содержание может варьироваться в зависимости от назначения СПГ по ГОСТ 34894–2022 «Газ природный сжиженный. Технические условия».

Таким образом, актуальной стала задача по разработке методики, которая позволяет определять давление взрыва для различных смесевых композиций основных горючих компонентов СПГ.

**Степень разработанности темы исследования.** Значение избыточного давления взрыва газоздушных смесей зависит от физико-химических и газодинамических свойств рассматриваемых смесей.

В литературе встречается предположение, что природный газ в открытом пространстве не взрывается [5,6], однако в данном случае не учитываются особенности перехода СПГ из сжиженного состояния в газообразное. Тем не менее мировая практика показывает реальные аварийные сценарии, которые демонстрируют разрушительные последствия от взрыва СПГ [7,8].

Экспериментальные зависимости давления взрыва от расстояния при взрыве конденсированных веществ были получены Садовским М.А. [9] зависимости для газообразных веществ определены Дорофеевым С.Б. [10-17], которые и легли в основу нормативной методики [4]. Научные основы внешних взрывов рассмотрены в монографии Гельфанда Б.Е. [18].

В работе Хуснутдинова Д.З., Комарова А.А. [5] аналитическое решение Дж.И. Тейлором систем дифференциальных уравнений Навье–Стокса дополнено уравнением, учитывающим время, что позволяет определять параметры взрыва в определенный момент времени с использованием программного комплекса.

Вопросы турбулизации фронта пламени изучали Абдурагимов И.М.[19], Мольков В.В.[20], Горев В.А.[21], Wang T.[22]. Рассматривать турбулизацию как

фактор увеличения фронта пламени предложил Щелкин К.И. [23]. Соколик А.С.[24] рассматривал турбулентное горение как распространение пульсирующего самовоспламенения, а Щетинков Е.С. [25] как горение в объеме молей.

Теорию протекания физико-химической реакции в пламени при его распространении формировали Семенов Н.Н. [26], Кондратьев В.Н. [27], Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А. [28], Lewis В., Elbe G. [29], Gardiner Jr. [30] Wenson S.W. [31]. Теория цепно-теплового распространения пламени развита в трудах Азатьяна В.В. [32-34], Копылова С.Н. [35], Williams В.А. [36].

Процессам горения смеси алканов посвящены работы Арутюнова В.С. [37], Парфенова Ю.В. [38], Никитина А.В. [39], Watson G [40].

Экспериментально взрывы природного газа в открытом пространстве изучали Карпов В.Л. [41], Wang К. [42] Непосредственно аварийные выбросы СПГ изучали Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н. [43, 44], Marshall V.C. [8], Yang S. [45], Planas E. [46], Wen J. [47]. Аналитический обзор аварий на объектах производства, хранения и перевозки СПГ, а также методик их оценки выполнен Сафоновым В.С. [48].

Разработкой экспериментальных установок, позволяющих изучать взрывы горючих газов, в Академии ГПС МЧС России занимались Бегишев И.Р. [49], Сулименко В.А. [50].

Однако до настоящего времени, несмотря на обширные исследования в области теории горения и взрыва, не разработана методика, позволяющая рассчитать давление взрыва газоздушного облака при аварийном выбросе СПГ с учетом его состава.

**Цель диссертационной работы** – разработка методики определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава.

Для достижения цели в работе ставились и решались следующие **задачи**:

1. Выполнить анализ существующих методик определения давления взрыва газоздушных смесей, выявить их недостатки, предложить теоретические

пути решения проблем.

2. Проанализировать физико-химические особенности горения основных горючих компонентов СПГ.

3. Экспериментально исследовать влияние соотношения основных горючих компонентов СПГ на концентрационные пределы распространения пламени и давление взрыва газозвдушного облака.

4. На основании проведённых теоретических и экспериментальных исследований разработать методику определения давления взрыва газозвдушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава, а также обосновать возможность применения методики с учетом турбулизации пламени.

**Объектом исследования** является процесс сгорания паров сжиженного природного газа при его аварийном выбросе.

**Предмет исследования:** давление взрыва газозвдушного облака при аварийном выбросе сжиженного природного газа.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

– экспериментально установлена линейная зависимость изменения концентрационных пределов распространения пламени в смеси основных горючих компонент СПГ;

– экспериментально установлен аддитивный вклад основных горючих компонент СПГ на давление взрыва в близкой к стехиометрической смеси с воздухом.

**Теоретическая и практическая значимость работы заключается в:**

– получении зависимости изменения концентрационных пределов распространения пламени паров СПГ при различных соотношениях метан/этан/пропан/бутан/воздух;

– получении зависимостей изменения давления взрыва модельного состава паров СПГ при различных соотношениях метан/этан/пропан/бутан/воздух;

– экспериментальном подтверждении возможности применения правила Ле Шателье для определения концентрационных пределов распространения

пламени паров СПГ с учетом его состава;

– разработке методики определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава;

– обосновании 3 класса по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов для наиболее взрывоопасного по составу сжиженного природного газа.

**Методология и методы исследования.** В процессе выполнения работы использовались методы математического моделирования и моделирования кинетики химических реакций, наблюдения, анализа, сравнения, определения эмпирических зависимостей на основе обработки экспериментальных данных, описания, обобщения.

**Положения, выносимые на защиту:**

– экспериментальные данные по аддитивному вкладу основных горючих компонент СПГ на давление взрыва в близкой к стехиометрической смеси с воздухом;

– линейная зависимость изменения концентрационных пределов распространения пламени различных смесевых композиций метан/этан/пропан/бутан/воздух;

– обоснование применения правила Ле Шателье для определения концентрационных пределов распространения пламени паров СПГ в смеси с воздухом;

– основные положения методики определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава.

**Степень достоверности полученных результатов** подтверждается использованием в экспериментальных исследованиях современных поверенных измерительных приборов и оборудования, обеспечивающих достаточную точность измерений. Внутренней непротиворечивостью результатов исследования и их согласованностью с данными других источников.

**Материалы диссертации реализованы при:**

– разработке «Методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах» (Приказ МЧС России от 26 июня 2024 г. № 533). М.: ВНИИПО МЧС России, 2025 г.;

– проведении экспертной оценки риска для принятия ПАО НОВАТЭК работы по подготовке стандарта организации в части определения избыточного давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа. М.: ООО «ГИПРОНИИГАЗ-МП», 2024 г.;

– проведении практических занятий и лабораторных работ по дисциплинам «Теория горения и взрыва» и «Теоретические основы процессов горения и тушения пожара». М.: Академия ГПС МЧС России, 2024 г.

**Основные результаты работы доложены на:**

I Всероссийской научно-практической конференции «Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы» (г. Москва, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2021 г.), VI Международной научно-практической конференции «Гражданская оборона на страже мира и безопасности» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2022 г.), VIII Международной научно-практической конференции «Пожаротушение: проблемы, технологии, инновации» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2022 г.), XIV Научно-практической конференции «Экологические проблемы XXI века» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2022 г.), 31-й международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2022» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2022 г.), II Всероссийской научно-практической конференции «Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы» (г. Москва, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2022 г.), VII Международной научно-практической конференции «Гражданская оборона на страже мира и безопасности» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2023 г.), XV Научно-практической конференции «Экологические проблемы XXI века» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2023 г.), XXXV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности» (г. Москва, ВНИИПО, 2023 г.), 10th International Seminar on Flame Structure (г. Новосибирск, ИХКГ СО РАН, 2023 г.),

III Всероссийской научно-практической конференции «Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы» (г. Москва, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2023 г.), VIII Международной научно-практической конференции «Гражданская оборона на страже мира и безопасности» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2024 г.), IX Международной научно-практической конференции «Пожаротушение: проблемы, технологии, инновации» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2024 г.), XVI Научно-практическая конференции «Экологические проблемы XXI века» (г. Москва, АГПС МЧС России, 2024 г.), IV Всероссийской научно-практической конференции «Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы» (г. Москва, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2024 г.), 18-й Научной конференции по горению и взрыву (г. Москва, ФИЦ ХФ РАН, 2025 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 28 научных работ, из них 7 – в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК России, в том числе 2 – в изданиях, индексируемых в наукометрической базе Scopus.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, двух приложений. Содержание работы изложено на 177 страницах текста, включает в себя 97 таблиц, 46 рисунков, список литературы из 202 наименований.

# ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЗРЫВА ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

## 1.1 Анализ пожаров и взрывов сжиженных углеводородных газов и сжиженного природного газа

Во введении было отмечено, что существующая методика не позволяет учитывать особенности состава сжиженного природного газа, значит, необходимо разработать новую или усовершенствовать существующую методику. Для определения возможности совершенствования существующих методик расчета давления взрыва горючих газов применительно к СПГ необходимо провести детальный анализ физико-химических и газодинамических особенностей горения основных горючих компонентов сжиженного природного газа в смеси с воздухом, а также учесть особенности протекания аварий на объектах СПГ.

Основной проблемой при проведении анализа аварий на объектах эксплуатации СПГ является отсутствие достаточной информации, которая позволяла бы судить о том, с каким топливом произошла авария: сжиженный природный газ (СПГ) или сжиженный углеводородный газ (СУГ). Представленные сжиженные горючие газы содержат в себе схожие компоненты, однако они отличаются в процентном отношении. СУГ состоит преимущественно из пропана и бутана, а также содержит примеси и других углеводородов [51]. Сжиженный природный газ в зависимости от марки состоит на 75 – 99 % из метана и является технологически более чистым чем СУГ, поэтому основные примеси СПГ: этан, пропан, бутан [52], процентное содержание которых изменяется в зависимости от марки (таблица 1.1).

Компонентный состав СПГ и СУГ определяет свойства данных газов. Сжиженный природный газ имеет температуру сжижения минус 161,5 °С, а сжиженный углеводородный газ около минус 20 °С. В связи с чем при аварийной

утечке СПГ переходит в газообразное состояние быстрее чем СУГ. Плотность СПГ при нормальных условиях  $0,7168 \text{ кг/м}^3$ , СУГ –  $1,9\text{-}2,58 \text{ кг/м}^3$ . Поэтому пары СПГ будут распространяться вверх, а СУГ – стелиться по земле. Исходя из данных особенностей рассмотрим аварии с выбросом сжиженных углеводородов.

Таблица 1.1 – Состав СПГ согласно ГОСТ 34894–2022 [52]

Наименование показателя, единицы измерения	Норма					
	Марка А		Марка Б		Марка В	
	min	max	min	max	min	max
1 Молярная доля компонентов (компонентный состав), %	Не нормируют, определение обязательно					
2 Молярная доля метана, %	99,0	—	80,0	—	75,0	—
3 Молярная доля азота, %	Не нормируют, определение обязательно		—	5,0	—	5,0
4 Молярная доля диоксида углерода, %	—	0,005	—	0,015	—	0,030
5 Молярная доля кислорода, %	—	0,020	—	0,020	—	0,020
6 Молярная доля негорючих компонентов (суммарная), %	Не нормируют, определение не проводят		—	7,0	Не нормируют, определение не проводят	
7 Массовая концентрация сероводорода, $\text{г/м}^3$	—	0,007	—	0,020	—	0,020
8 Массовая концентрация меркаптановой серы, $\text{г/м}^3$	—	0,016	—	0,036	—	0,036
9 Массовая концентрация общей серы, $\text{г/м}^3$	—	0,030	Не нормируют, не проводят		Не нормируют, определение не проводят	

14 июня 2021 года на газовой автозаправочной станции в Новосибирске произошел взрыв [53]. Это типичная авария с выбросом СУГ, которому предшествует длительный нагрев от внешнего пожара. В результате нагрева давление внутри емкости превышает расчетное и сжиженный газ выбрасывается, формируя огненный шар. В первые моменты выброса в связи с высокой концентрацией газа его воспламенение не происходит, но через короткий промежуток пары СУГ перемешиваются с воздухом, достигая концентрации в

области воспламенения (рисунок 1.1). Так как перемешивание с воздухом происходит постепенно, то скорость выгорания определяется скоростью перемешивания воздуха с газом, что приводит к высоким тепловым потокам от огненного шара, но отсутствию избыточного давления.



Рисунок 1.1 – Взрыв на газовой автозаправочной станции

При отсутствии тепловых потоков, воздействующих на емкость со сжиженным углеводородным газом, высокая плотность пропана и бутана по сравнению с воздухом не приведет к выбросу газа. В данном случае сжиженный углеводородный газ стелется по земле, а при воспламенении происходит его послойное горение.

В России индустрия СПГ только развивается (рисунки 1.2 –1.4) [54], поэтому не накоплено достаточной статистики, позволяющей анализировать взрывы паров сжиженного природного газа. Однако данный сегмент экономики широко представлен в других странах мира и содержит прецеденты с авариями, что еще раз подтверждает возможность увеличения риска аварий с развитием СПГ на отечественном рынке и требует принятия заблаговременных мер безопасности.

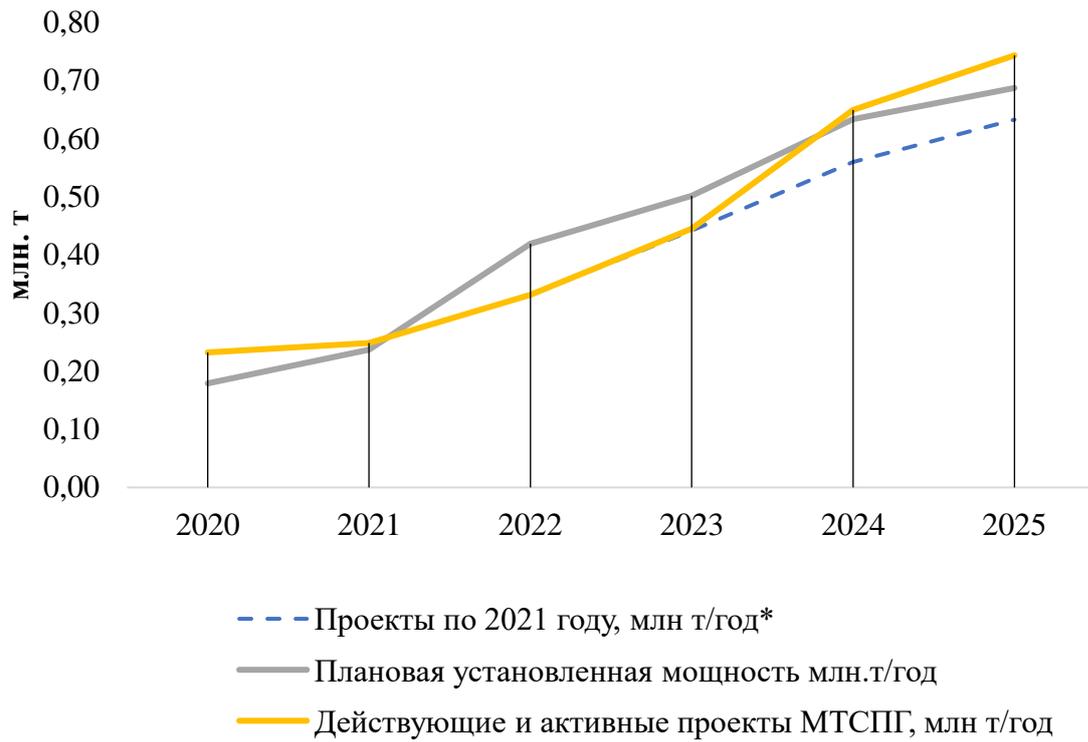


Рисунок 1.2 – Установленные мощности малотоннажных СПГ проектов [54]

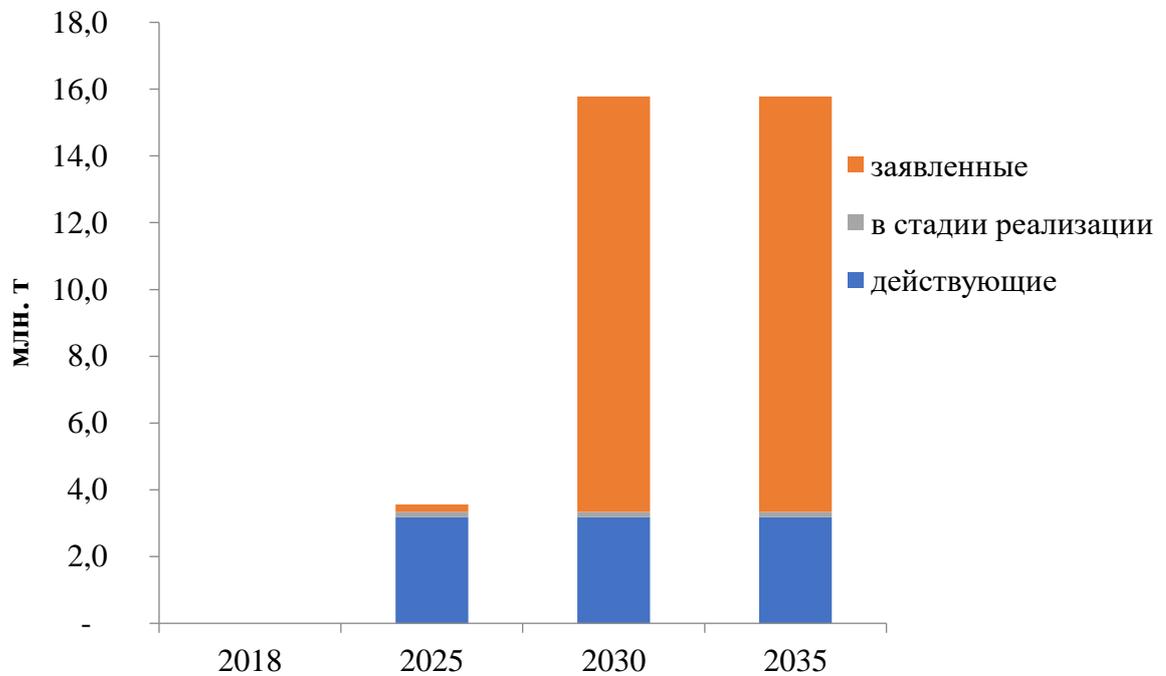


Рисунок 1.3 – График ввода среднетоннажных СПГ проектов [54]

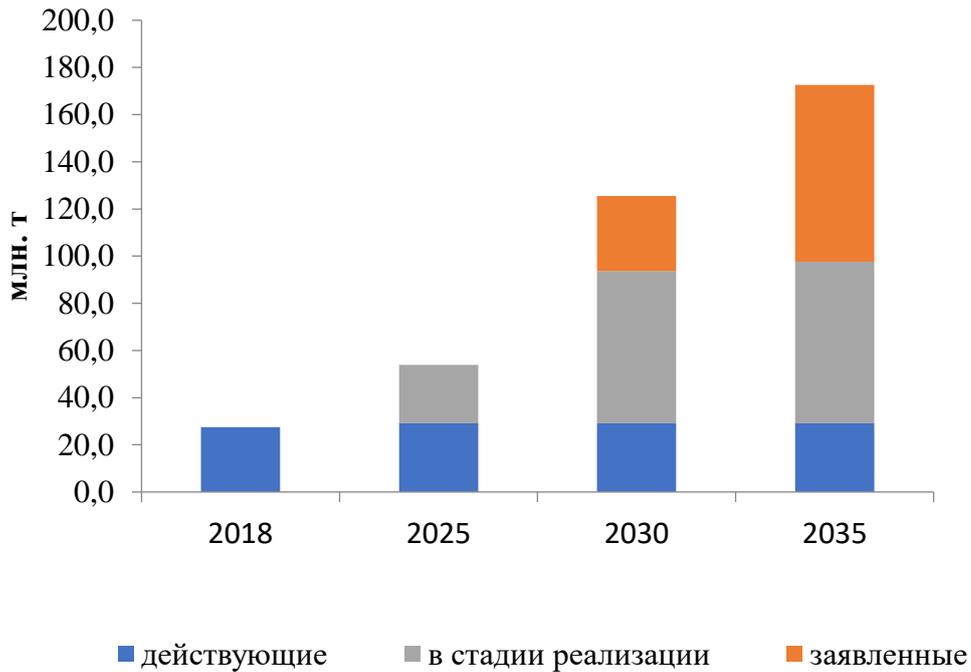


Рисунок 1.4 – График ввода крупнотоннажных СПГ проектов [54]

Об опасности СПГ позволяют судить следующие чрезвычайные ситуации:

- 20.10.1944 г. на газовом заводе в городе Кливленд (штат Огайо, США) – воспламенение утечки СПГ при разгерметизации оболочки резервуара (1900 т СПГ). Пожар уничтожил газовый завод, 90 зданий. Погибло 128 чел. Ущерб - 6,8 млн. долларов [7, 55];
- 21.08.1971 г. в Ла Специя (Италия) – разрушение резервуара объемом 2000 т. СПГ- закачка из танкера тяжелого СПГ под слой более легкого, в результате чего произошло резкое увеличение объема СПГ [7];
- 1979 г. Ков Пойнт, Мэриленд (США) – взрыв в здании электроподстанции приемного терминала. Один оператор погиб, второй травмирован. Экономический ущерб - около 3 млн. долларов [7];
- 22.06.2002 г. Тивисса, Каталония (Испания) – взрыв СПГ при потере управления автоцистерной. Столб голубого пламени, взрыв цистерны, огненный шар. Зона барического воздействия – 125 м, высота облака – 113 м. Интенсивность теплового воздействия – 260 кВт/м<sup>2</sup>. Водитель погиб [7];
- 19.01.2004 г. Скикда (Алжир) – взрыв облака паров СПГ в котельной

завода СПГ и на территории завода. Погибло 27 человек, 74 человека травмировано. Ущерб - 800 млн. долларов [7];

– 30.06.2009 г. Виареджо (Италия) - взрыв СПГ при транспортной аварии. Пять вагонов цистерн с СПГ взорвались. Обрушились два здания вокзала. Погибло 13 человек, ранены около 50 человек [7];

– 31.03.2014 г. – завод г. Плимут (штат Вашингтон, США) - утечка СПГ с последующим взрывом. Осколками повреждено одно из двух хранилищ СПГ (1,2 млрд. м<sup>3</sup>), в результате чего произошла утечка СПГ. Травмировано 4 рабочих. Взрыв был слышен на расстоянии 32 км [7];

– 8.11.2023 г. – провинция Сычуань, расположенная на юго-западе Китая, взрыв сжиженного газа при утечке из автоцистерны. По предварительным данным, жертвами происшествия стали два человека, еще двое – пострадали [56];

– 24.01.2024 г. – Монголия, Улан-Батор, взрыв сжиженного природного газа при перевозке контейнер-цистерной стал причиной шести смертей и разрушений [57].

Тем не менее достаточной информации для экспертизы представленных аварий нет, что не позволяет определить действительные причины, вызвавшие разрушение. Необходимо отметить, что в данной диссертации будет рассмотрено возникновение избыточного давления вследствие быстрой физико-химической реакции, протекающей при горении паров СПГ. На практике возможно также возникновение волн сжатия вследствие быстрого фазового перехода и физического взрыва емкости с СПГ.

Особенности формирования облака паров СПГ отображены в нормативном документе [58]. При утечке из сосудов, работающих под давлением, или трубопроводов СПГ будет распыляться в виде струйных потоков в атмосфере с одновременным дросселированием (расширением) и испарением. Этот процесс сопровождается интенсивным перемешиванием паров СПГ с окружающим воздухом. Первоначально большая часть СПГ в паровом облаке будет содержаться в виде аэрозоля. В результате дальнейшего перемешивания СПГ с воздухом произойдет полное испарение мелких капель жидкости [58].

Достаточно детально вопросы формирования парового облака СПГ рассмотрено в работах [43,44]. Так как основным компонентом СПГ является метан, авторы статьи [44] возможные варианты пролития сжиженного природного газа демонстрируют с помощью термодинамического состояния метана. В упрощении предполагается, что СПГ хранится при 1,0 МПа (рисунок 1.5).

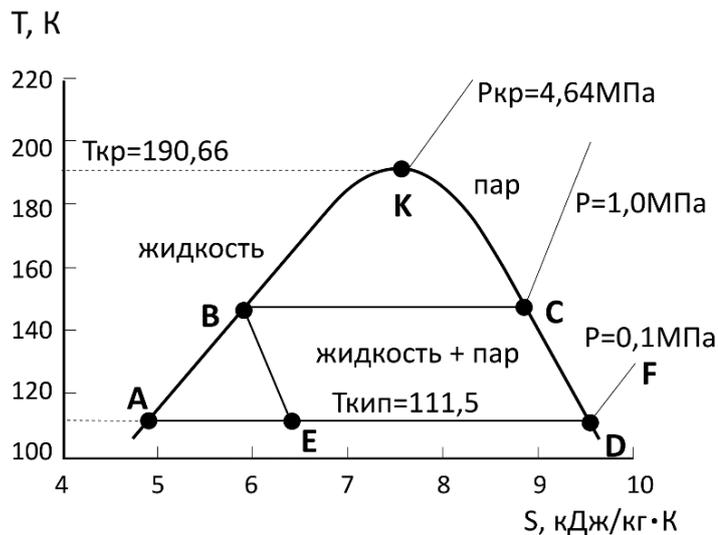


Рисунок 1.5 – Термодинамическое состояние метана

АЕ-ЕД-ДФ – направление процесса испарения при проливе жидкости, хранящейся при  $P = 0,1$  МПа; ВЕ-ЕД-ДФ – направление процесса испарения при выбросе жидкости, хранящейся под давлением  $P = 1,0$  МПа [44]

В случае аварийного разлива СПГ формирование пожаровзрывоопасного облака характеризуется процессами испарения с поверхности жидкости. Различают два режима кипения жидкости с поверхности. Пузырьковое кипение наблюдается при разности температур поверхности и разлитой жидкости  $\Delta T \leq 40$  °С, в данном случае пар образуется локально по нагретой поверхности и поднимается в виде пузырьков. При разности температур  $\Delta T = 40$  °С и выше происходит пленочное кипение, когда пар образуется по всей нагретой поверхности и создается сплошная паровая подушка. Так как разница температур при разливе достигает при нормальных условиях 181 °С, то на практике будет наблюдаться два представленных режима кипения сжиженного природного газа. Сначала пленочное кипение, а в процессе захлаживания поверхности режим

перейдет в пузырьковый [44].

При хранении сжиженного газа под давлением, состояние определяется точкой В на графике. В случае мгновенной разгерметизации емкости происходит скачкообразный спад давления, сопровождающийся снижением температуры. Данный процесс идет от точки В к Е. Освободившийся в результате запас энергии системы идет на испарение жидкости, процесс носит взрывной характер и длится доли секунды. Доля мгновенно образовавшегося пара равна отношению отрезков АЕ/АD [44] или ее можно найти исходя из соотношения, закрепленного в нормативной методике [4]:

$$\delta = 1 - \exp\left(-\frac{C_p \cdot (T_a - T_b)}{L_g}\right), \quad (1.1)$$

где  $C_p$  – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К);

$T_a, T_b$  – температура окружающего воздуха и кипения жидкости при атмосферном давлении, К;

$L_g$  – удельная теплота парообразования жидкости, Дж/кг.

Процесс спонтанного испарения сопровождается вовлечением части жидкости, которая переходит в аэрозольное состояние, масса захваченной жидкости по порядку сопоставима с массой мгновенно испарившейся жидкости. Поэтому при  $\delta \geq 0,5$  вся масса сжиженного газа перейдет в парокпельное облако. В работе [8] принимается, что при  $\delta \geq 0,35$  вся масса жидкости перейдет в парокпельное состояние, данное значение принято за нормативное в [4].

В мировой практике существует опыт крупномасштабных исследований с выбросом СПГ объёмом 24,2–39,4 м<sup>3</sup> [8], в результате которых были достигнуты границы распространения паров СПГ, соответствующие нижнему пределу воспламенения (НПВ) на расстоянии 200–420 м от места утечки. Проведение таких исследований требует существенных финансовых вложений и создания специальных полигонов [59], поэтому вопрос пожаровзрывоопасности СПГ исследователи изучают, в основном, с помощью численного моделирования, результаты которого апробируют по данным существующих экспериментов [60,

61], либо проводят собственные эксперименты с небольшим объёмом СПГ. В работе [62] полученную модель сопоставляли с экспериментом, где производился выброс СПГ объёмом 4 м<sup>3</sup>. Однако все эксперименты не учитывали наличие избыточного давления внутри сосуда, что ограничивает применимость результатов и построения по ним моделей [63].

Наиболее полное представление о возможном процессе протекания взрыва облака паров СПГ дает авария в Китае 6 октября 2012 года, которая произошла в результате переворота контейнер-цистерны со сжиженным природным газом [64]. Согласно [65] вероятность мгновенного выброса СПГ существует и на производственных объектах.

На рисунке 1.6 видно отсутствие воздействия тепловых потоков. Разгерметизация контейнер-цистерны привела к тому, что газ импульсно выбросило вверх. При транспортировке СПГ сложно поддерживать температуру внутри резервуара на уровне сжижения, поэтому давление внутри емкости повышают до 0,5-0,6 МПа, что позволяет поддерживать температуру внутри грузовой ёмкости на уровне минус 135 °С [66]. Данная особенность хранения СПГ приводит к тому, что возможно формирование расширяющегося облака паров СПГ над местом аварии без предварительного внешнего теплового воздействия на цистерну в отличие от СУГ [67].



Рисунок 1.6 – Взрыв расширяющегося облака паров СПГ [64]

Отсутствие условия наличия тепловых потоков позволяет парам СПГ перемешаться с воздухом и создать опасные стехиометрические концентрации, а при достижении высокотемпературных источников – воспламениться. В данном случае процесс сгорания газовойоздушного облака также будет отличаться от СУГ тем, что скорость горения не лимитируется скоростью перемешивания паров газа с воздухом и приводит к взрыву, а не образованию огненного шара.

В результате взрыва в Китае погибли пожарные и гражданские люди, разрушены автотранспортные средства (рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 – Последствия взрыва облака паров СПГ [64]

По словам очевидцев, на расстоянии около четырехсот метров их отбросило ударной волной, передние стекла автомобилей были разбиты. Это характеризует мощность взрыва. На кадрах отчетливо видно, что воспламенение произошло во всем объеме смеси и привело к возникновению волны сжатия (рисунок 1.8).

Следует отметить отличие огненного шара от химического взрыва расширяющихся паров вскипающей жидкости. Огненный шар не сопровождается нарастанием давления в отличии от последнего [68]. Образование огненного шара возможно в том случае, если воспламенение паров СПГ произойдет в момент выброса, когда концентрация паров в объеме облака выше верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР), что имело место при аварии в Бразилии [69] (рисунок 1.9).



Рисунок 1.8– Формирование волны сжатия при взрыве [64]



Рисунок 1.9 – Воспламенение расширяющегося облака паров СПГ [69]

В иностранных источниках взрыв расширяющихся паров вскипающей жидкости называется BLEVE (от Boiling liquid expanding vapour explosion) [44] и характеризует процесс до воспламенения. Низкая температура сжижения метана по сравнению с пропан-бутаном приводит к возникновению BLEVE в случае аварии с СПГ без внешнего теплового потока, что является характерным отличием СПГ от СУГ и делает сжиженный природный газ более опасным.

Для ударных волн, которые возникают вследствие контакта СПГ с поверхностью, что обуславливает интенсивное парообразование, применяется соответствующий термин – быстрый фазовый переход (БФП). БФП возможен при пролитии СПГ на водную поверхность [70].

Таким образом, определено, что характер сформированного облака паров сжиженного природного газа может быть различным и зависеть от условий хранения, характера окружающей среды и сценария разгерметизации. В настоящей диссертации оценка взрывоопасности СПГ будет выполняться исходя из наиболее взрывоопасного сценария формирования газоздушного облака.

## **1.2 Анализ взрывоопасности сжиженного природного газа исходя из положений нормативных документов и научной литературы**

Различные документы определяют по-разному опасность сжиженного природного газа. ГОСТР 57431—2017 «Газ природный сжиженный. Общие характеристики» [58] определяет, что в свободном пространстве природный газ горит медленно с низким перепадом давления (менее 5 кПа), поэтому не представляет опасности от избыточного давления взрыва, что, видимо, связано с исследованиями, которые проводились во ВНИИПО в 2000-х годах по воспламенению природного газа в открытом пространстве. Результаты исследований отображены в диссертации [41]. Эксперименты проводились для условий истечения природного газа в открытое пространство в виде свободной, настильной или рассеянной струи. Расход варьировался от 6 до 52 м<sup>3</sup>/с, зажигание осуществлялось с задержкой от 5 до 300 секунд от момента выхода на заданный режим. Для воспламенения использовали перемещающееся поджигающее устройство.

Условия проведения эксперимента по воспламенению природного газа, отмеченные в [41] (рисунок 1.10), не соответствуют условиям, которые

проанализированы в предыдущем параграфе настоящей диссертации. При выбросе СПГ процесс формирования газовой воздушной облака отличается от процесса истечения природного газа, изначально находящегося не в сжиженном состоянии.

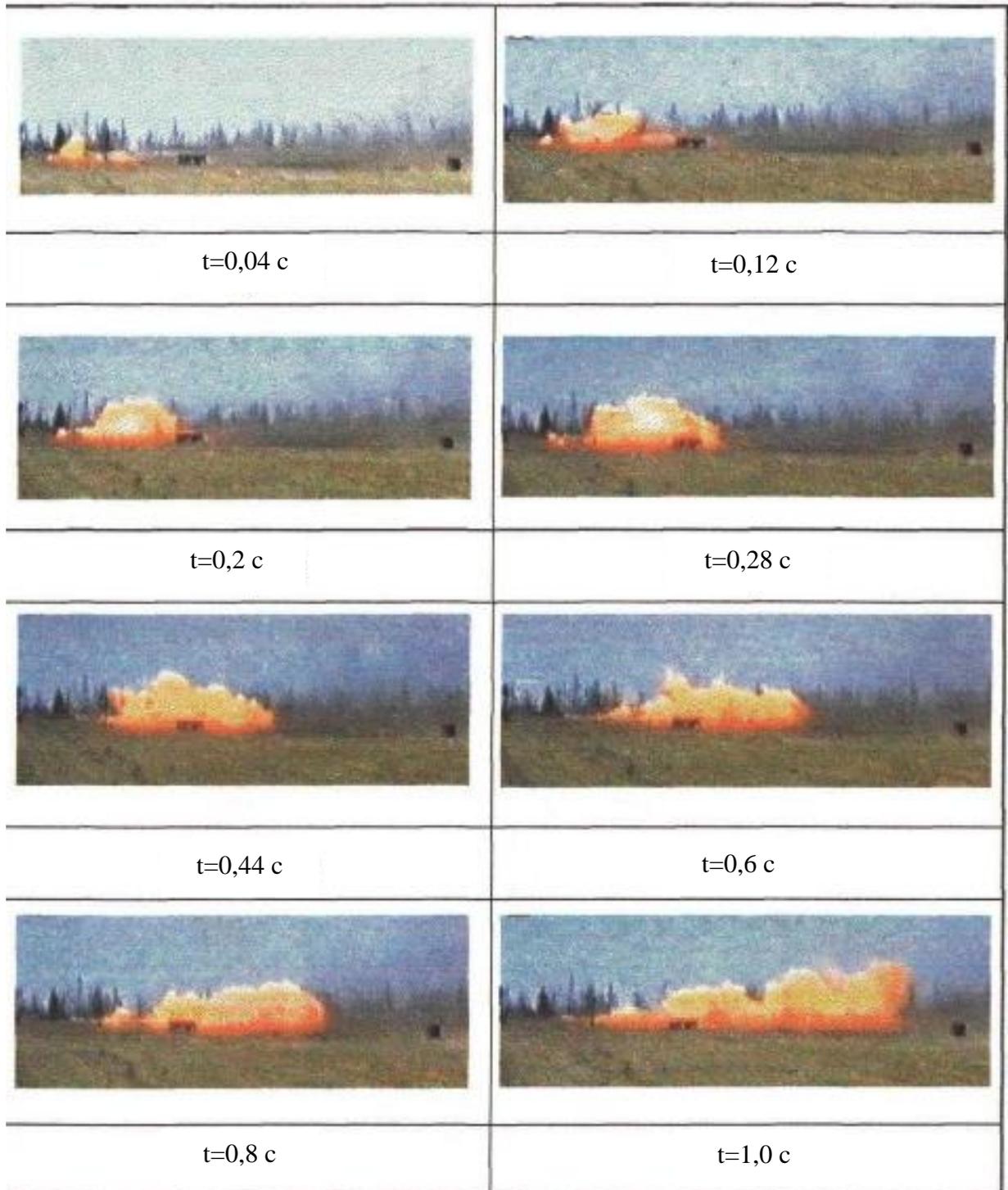


Рисунок 1.10 – Экспериментальное исследование воспламенения природного газа в открытом пространстве по данным диссертации [41]

В диссертации [41] на основании анализа литературных источников теоретически предполагалось, что турбулентные струи вблизи места утечки могут приводить к более высокому нарастанию избыточного давления. Однако экспериментально данный факт не был подтверждён. Так как условия эксперимента не учитывали процессы турбулизации, возникающие при выбросе сжиженного природного газа, то данный факт должен исследоваться дополнительно. Тем более, что реальные аварийные взрывы паров СПГ демонстрируют высокое давление взрыва.

Более того, характер источника воспламенения при выбросе изначально не сжиженного газа и сжиженного может отличаться. Сжиженные углеводороды являются диэлектриками, поэтому при их выбросе существует вероятность возникновения статического электричества, которое представляет собой источник воспламенения [43].

Также справочник по СПГ [5], подготовленный специалистами из США, Канады, Британии, делает выводы на основании данных о невзрывоопасности природного газа в незагромождённом пространстве о том, что пары СПГ не являются взрывоопасными.

В справочнике [71] отмечается, что у метана низкая склонность к детонации по отношению с другими углеводородо-воздушными смесями. Продемонстрировано, что требуется затратить больше энергии для инициирования горения и для перехода к детонации, тем не менее возможность возникновения высоких взрывных нагрузок не исключается. Для проведения расчетов в справочнике представлена мульти-энергетическая модель аналогом которой является модель, представленная в отечественном нормативном документе [48].

Стандарт производства, хранения и обращения сжиженного природного газа [72] содержит в себе положения, которые не отрицают взрывоопасность СПГ. Более того, натурные эксперименты по взрыву природного газа объемом 80000 м<sup>3</sup>, выброшенного в открытое пространство из протяженной трубы, показывают достижение избыточного давления взрыва порядка 0,263 МПа на расстоянии

100 м [42]. Однако в данных экспериментах воспламенение производилось авиационным снарядом, что характеризует влияние источника инициирования горения на процесс распространения пламени.

В методике, разработанной в Московском государственном университете [5] также опираются на экспериментальные данные, отмеченные в диссертации [41]. Однако методика позволяет выполнять расчеты избыточного давления взрыва метана в открытом пространстве. Методика [5] получена путем дополнения аналитического решения Тейлора Дж. И. систем дифференциальных уравнений Навье – Стокса выражением, учитывающим время, что позволяет определять параметры взрыва в конкретный момент времени. Решённая система уравнений позволила создать базу данных, на основе которой построены графики с подобранными аппроксимирующими зависимостями, что упростило процесс вычисления [5].

Рекомендация ВНИИПО [73] предусматривает выполнять расчет параметров избыточного давления взрыва паров СПГ на основе методики, утверждённой приказом МЧС России № 404 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах» [4]. Аналогичная методика представлена в руководстве по безопасности «Методические основы по проведению анализа опасностей и оценки риска аварий на опасных производственных объектах» [74], утверждённой федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору.

Целесообразно рассматривать применимость методики, лежащей в основе нормативов [4], но энергетический подход, который используется в данной методике, часто критикуется за высокие расчётные значения избыточного давления взрыва [75], для сравнения будет рассмотрена альтернативная методика, предложенная МГСУ [5]. Поэтому рассмотрим возможность применения нормативной методики МЧС России [4] и методики, разработанной в Московском государственном строительном университете [5]. Следует отметить, что в нормативной методике применяется признанный на мировом уровне мультиэнергетический подход [76], усовершенствованный отечественными

специалистами [10-17].

### 1.3. Анализ возможности применения расчётных методик для определения взрывоопасности сжиженного природного газа

Согласно методике [5] давление взрыва на определенном расстоянии может быть найдено из соотношения:

$$\Delta P_m = \frac{\Delta P_{max}}{1 + B(R^0 - 1)^C}, \quad (1.2)$$

где  $\Delta P_{max}$  – максимальное давление взрыва, Па;

$B, C$  – зависят от величины скорости распространения пламени и определяются экспериментально, представлены в методике [5];

$R^0$  - приведённое расстояние:

$$R^0 = \frac{R}{R_r}, \quad (1.3)$$

где  $R$  – расстояние, на котором определяется давление взрыва, м;

$R_r$  – радиус облака продуктов сгорания, м.

Определение максимального давления взрыва при видимой скорости распространения пламени менее 140 м/с по [5] выполняется согласно выражению:

$$\Delta P_{max} = 24,22 \left( \frac{W_{max}}{140} \right)^{1,822}, \quad (1.4)$$

где  $W_{max}$  – максимальная видимая скорость распространения пламени, м/с.

Избыточное давление взрыва согласно методике МЧС России [4] определяется по следующей формуле:

$$\Delta P = P_x \cdot P_0, \quad (1.5)$$

где  $P_x$  – безразмерное давление;  $P_0$  – атмосферное давление, Па.

Безразмерное давление для 2-6 классов режима сгорания облака определяется исходя из следующего выражения:

$$P_x = \left(\frac{u^2}{C_0^2}\right) \cdot \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma}\right) \cdot \left(\frac{0,83}{R_x} - \frac{0,14}{R_x^2}\right), \quad (1.6)$$

где  $u$  – видимая скорость фронта пламени, м/с;

$C_0$  – скорость звука в воздухе, м/с.

$\sigma$  – степень расширения продуктов сгорания;

$R_x$  – безразмерное расстояние, которое находится по формуле:

$$R_x = R \cdot \sqrt[3]{\frac{P_0}{E}}, \quad (1.7)$$

где  $R$  – расстояние от центра облака, м;

$E$  – эффективный энергозапас смеси, Дж.

В основе данных методик лежат формульные зависимости, которые достаточно схоже описывают распространение волны сжатия в пространстве при одинаковой видимой скорости распространения пламени (ВСПП) за область протекания реакции горения (рисунок 1.11).

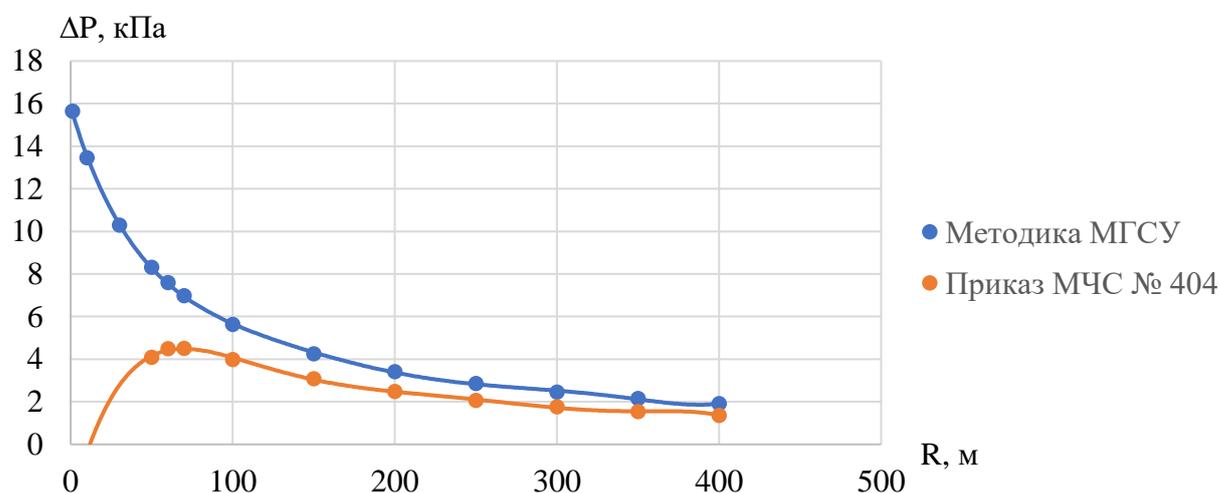


Рисунок 1.11 – Зависимость давления взрыва от расстояния при одинаковой видимой скорости распространения пламени (70 м/с)

Формулы (1.3) и (1.7) являются критериями подобия, в методике МГСУ необходимо выполнить дополнительно расчет радиуса облака продуктов сгорания, однако физический смысл данных критериев одинаковый.

Приказ Ростехнадзора [74] содержит возможность определения избыточного давления взрыва с помощью конечно-разностных схем численного решения уравнений газодинамики в одномерной постановке, однако применение численного решения предполагает вычисления видимой скорости пламени по той же методике, что и скорость в формуле (1.5). Более того, при решении уравнений в форме Лагранжа требуется знание большого количества переменных, численные значения которых в документе не представлены. Таким образом, численное решение требует проведения дополнительных экспериментальных исследований и апробации. Важным параметром для определения волны сжатия, применяемым в этом случае, является скорость тепловыделения и время индукции [77], которые не отображены в документе. В данном случае экспериментальная методика учитывает все химические и теплофизические особенности взрыва, поэтому является наиболее объективной.

Внутри области горения две методики существенно различаются при определении избыточного давления взрыва. Приказ МЧС [4] России предполагает постоянство давления при достижении максимума. Методика МГСУ [5] предполагает увеличение давления вплоть до центра газоздушного облака.

В методиках [4] и [5] используется различный подход для определения ВСРП, что дает в конечном итоге различные значения давления взрыва.

В [5] максимальная ВСРП определяется как:

$$W_{max} = K_1 K_2 W_{нв}, \quad (1.8)$$

где  $K_1, K_2$  – экспериментальные коэффициенты,  $K_1$  учитывает интенсивность инициирования взрывного горения и имеет постоянные значения для того или иного вида инициирования, а  $K_2$  зависит от вида препятствия перед фронтом пламени;

$W_{нв}$  – видимая скорость пламени, которая определяется как:

$$W_{нв} = W_{min} \left( 1 + A \sqrt{\frac{R_p}{\Delta}} \right), \quad (1.9)$$

где  $W_{min}$  – минимальное значение видимой скорости распространения пламени,

$W_{min} = \varepsilon U_H$ ;  $\varepsilon$  – коэффициент расширения горючей смеси;  $U_H$  – нормальная скорость горения газовой смеси, м/с;  $A$  – функция от минимальной скорости распространения пламени, которая для метана равна 0,56;  $\Delta$  – размер детонационной ячейки, м;  $R_p$  – длина пути разгона пламени от места воспламенения, м.

Длина пути разгона пламени определяется исходя из соотношения радиуса облака взрывоопасной смеси ( $R_{об}$ ) к высоте подъема верхней границы взрывоопасной концентрации газа. Для горючих газов методика [5] предлагает высоту равной 7 м, а радиус определяется исходя из массы высвобожденного газа. Анализ реальных аварийных выбросов показывает, что при выбросе СПГ формируется облако подобное сфере с соотношением радиуса к высоте приблизительно 1:1 (рисунок 1.6). В данном случае длина пути разгона пламени равняется единице.

На рисунке 1.11 отображен график изменения давления взрыва при использовании в методиках одинаковых ВСРП. Однако, как было отмечено ранее, выбор видимых скоростей распространения пламени в методиках различается. Так как по данным очевидцев на расстоянии 400 метров было ощутимо воздействие волны сжатия от взрыва, то произведём расчет на данном расстоянии для облака, содержащего 18 м<sup>3</sup> СПГ. Расчет будет выполняться по метану.

В таблице 1.2 представлены исходные данные и результаты расчета по методике МГСУ [5].

Из таблицы 1.2 видно, что давление взрыва на расстоянии 400 метров составило 0,28 кПа, а давление на границе области горения 1,02 кПа. Для того, чтобы сопоставить полученные давления взрыва с последствиями аварийного взрыва воспользуемся таблицей П4.1 методики МЧС России [4], где определена степень повреждения при различных избыточных давлениях взрыва (таблица 1.3).

Сравнение результатов расчета по методике [4] с критериями повреждения волной давления показывают, что полученные данные плохо согласуются с реальными последствиями. Следует отметить, что при расчетах использовали степень участия горючего равную одному, то есть рассматривали наиболее

опасный случай. Коэффициент воспламенения также выбрали более опасный, отвечающий турбулизирующему инициированию горения. Коэффициент, зависящий от препятствий, выбрали равный двум. Несмотря на заданные параметры, не было достигнуто избыточного давления, которое могло привести к наблюдаемым последствиям.

Таблица 1.2 – Исходные данные и расчет по методике МГСУ

Параметр	Значение	Единица измерения
$W_{нв}$	4,39	м/с
$W_{min}$	2,11	м/с
$U_H$	0,28	м/с
$\epsilon$	7,55	
A	0,56	
$R_p$	1	
$\Delta$	0,27	м
$R^0$	5,52	
$R_{ош}$	72,47	м
R	400	м
e	1,96	
$R_{об}$	36,94	м
M	7380	кг
$C_m$	70	г/м <sup>3</sup>
$W_{max}$	24,59	м/с
K1	2,8	
K2	2	
$\Delta P_{max}$ (72 м)	1,02	кПа
$\Delta P$	0,28	кПа
B	0,57	
C	1	

Таблица 1.3 – Степень повреждения волной давления [4]

Степень поражения	Избыточное давление, кПа
Полное разрушение зданий	100
50%-ное разрушение зданий	53
Средние повреждения зданий	28
Умеренные повреждения зданий (повреждение внутренних перегородок, рам, дверей и т.п.)	12
Нижний порог повреждения человека волной давления	5
Малые повреждения (разбита часть остекления)	3

Как было сказано ранее, методика [5] является полуэмпирической, она содержит в себе теоретические предпосылки для определения ВСРП, которая может увеличиваться при наличии турбулизации и в зависимости от способа инициирования.

Расчет по методике МЧС России продемонстрировал хорошую согласованность с критериями степени повреждения (таблица 1.4). Однако хорошая согласованность была получена при выборе коэффициента участия во взрыве горючих веществ равного 1. Методика рекомендует выбирать при отсутствии экспериментальных данных коэффициент равный 0,1. Таким образом для дальнейших расчетов может быть рекомендовано выбирать  $Z=1$ .

Таблица 1.4 – Исходные данные и расчет по методике МЧС России [4]

Параметр	Значение при $Z=0,1$	Значение при $Z=1$	Единица измерения
R	400	400	м
Z	0,1	1	
C	340	340	м/с
E	74036160000	7,40362E+11	Дж
k	26	26	
u	114,7	114,7	м/с
$\sigma$	7	7	
$R_x$	4,44105	2,061353	
$P_x$	0,017545686	0,03607816	
$\Delta P_{\max}$ (72 м)	8,1	12	кПа
$\Delta P$	1,78	3,66	кПа

Методика [4] является эмпирической, зависимости и формулы выведены на основании лабораторных и маломасштабных экспериментов [10-17]. Следует отметить, что в основе методики лежит принцип подобия, сформулированный Хопкинсоном и Кранцем, и нашедший развитие в работах Сахса для конденсированных взрывчатых веществ [78]. Принцип энергетического подобия отображен в формуле 1.7, он демонстрирует, что при взрыве подобных веществ по энергосодержанию наблюдается подобное давление взрыва на одинаковом расстоянии, а изменяться данное расстояние будет пропорционально изменению

энергозапаса вещества. Для газообразных веществ, в отличие от конденсированных, имеет значение турбулизация фронта пламени, что было детально изучено Дорощевым в своих работах [14-16] и на сегодняшний день отображено в методике МЧС России. Поэтому данная методика является наиболее приемлемой для прогнозирования давления взрыва паров СПГ. Видимая скорость распространения пламени по [4] для 5 класса сгорания газоздушного облака находится согласно выражению:

$$u = k_1 \cdot M^{1/6}, \quad (1.10)$$

где  $k_1$  – константа, равная 43;

$M$  – масса горючего вещества, содержащегося в облаке, кг.

Для 6 класса сгорания видимая скорость распространения пламени газоздушного облака находится согласно выражению:

$$u = k_2 \cdot M^{1/6}, \quad (1.11)$$

где  $k_2$  – константа, равная 26;

Для классов сгорания 2-4 выбирается скорость из представленного в документе диапазона, если скорость не ниже рассчитанной по формуле 1.7.

Ожидаемый режим сгорания облака определяется с помощью таблицы ПЗ.3 [4], в зависимости от класса горючего вещества и класса загроможденности окружающего пространства. Согласно Таблице ПЗ.2 [4] (таблица 1.5) классы горючих веществ представлены только для индивидуальных веществ. В свою очередь сжиженный природный газ включает в свой состав и более тяжелые гомологи метана. При оценке аварии с участием СУГ пропан и бутан соответствуют одному классу горючих веществ, поэтому их можно рассматривать по одному веществу. Метан и его гомологи относятся к различным классам, поэтому рассмотрение взрывоопасности только по метану занижает пожарную опасность СПГ. В аналогичной методике Ростехнадзора [74] СПГ относится к 3 классу, однако экспериментальные данные по подтверждению данного класса отсутствуют. При отсутствии экспериментальных данных необходимо рассматривать СПГ по классу наиболее опасных компонент – 2 классу. Такая

классификация не позволяет дифференцировать опасность СПГ в зависимости от состава.

Аналогично можно отметить и переменные для методики МГСУ формулы (1.8). Нормальная скорость горения газовой смеси ( $U_n$ ), размер детонационной ячейки ( $\Delta$ ) определены для индивидуальных газов, но не представлены для различных смесей легких алканов.

Таблица 1.5 – Классификация наиболее распространенных в промышленном производстве горючих веществ [4]

Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Ацетилен	Акрилонитрил	Ацетальдегид	Бензол
Винилацетилен	Акролеин	Ацетон	Декан
Водород	<b>Бутан</b>	Бензин	о-Дихлорбензол
Гидразин	Бутилен	Винилацетат	Додекан
Изопропилнитрат	Бутадиен	Винилхлорид	<b>Метан</b>
Метилацетилен	1,3-Пентадиен	Гексан	Метилбензол
Нитрометан	<b>Пропан</b>	Изооктан	Метилмеркаптан
Окись пропилена	Пропилен	Метиламин	Метилхлорид
Окись этилена	Сероуглерод	Метилацетат	Окись углерода
Этилнитрат	<b>Этан</b>	Метилбутилкетон	Этиленбензол

В методике [4] классификация веществ осуществляется по размеру детонационной ячейки, однако при такой классификации метан должен относиться к 3 классу по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов. Изначально в мультиэнергетическом подходе классификация веществ была основана на величине нормальной скорости пламени [71]. В свою очередь, детонационная ячейка использовалась Дорофеевым как масштабная характеристика перехода дефлаграции в детонацию. Более того, в работе Дорофеева отмечено, что размер детонационной ячейки не может быть строгой количественной характеристикой перехода дефлаграции в детонацию [12]. Поэтому в настоящей диссертации изменение свойств различных смесевых

композиций основных горючих компонентов СПГ будет изучаться напрямую в экспериментах по определению давления взрыва.

Методика [5] также как и [4] определяет связь ВСПП с коэффициентом участия горючих газов во взрыве ( $Z$ ), которая зависит от концентрационных пределов распространения пламени (КПР), и входит в выражение для определения радиуса взрывоопасной смеси:

$$R_{об} = 0,782 \sqrt[3]{\frac{M \cdot Z}{C_m}}, \quad (1.12)$$

где  $M$  – масса горючей компоненты в смеси, кг;

$Z$  – доля горючего, действительно участвующая во взрыве;

$C_m$  – массовая концентрация горючей компоненты в газопаровоздушном облаке, кг/м<sup>3</sup>.

Известное правило Ле Шателье показывает изменение КПР для различных составов СПГ, что должно учитываться при расчетах. Нормативный документ также содержит в себе коэффициент участия горючих газов во взрыве ( $Z$ ), однако он не влияет на скорость, связан с дальностью получения избыточного давления взрыва (рисунок 1.12)

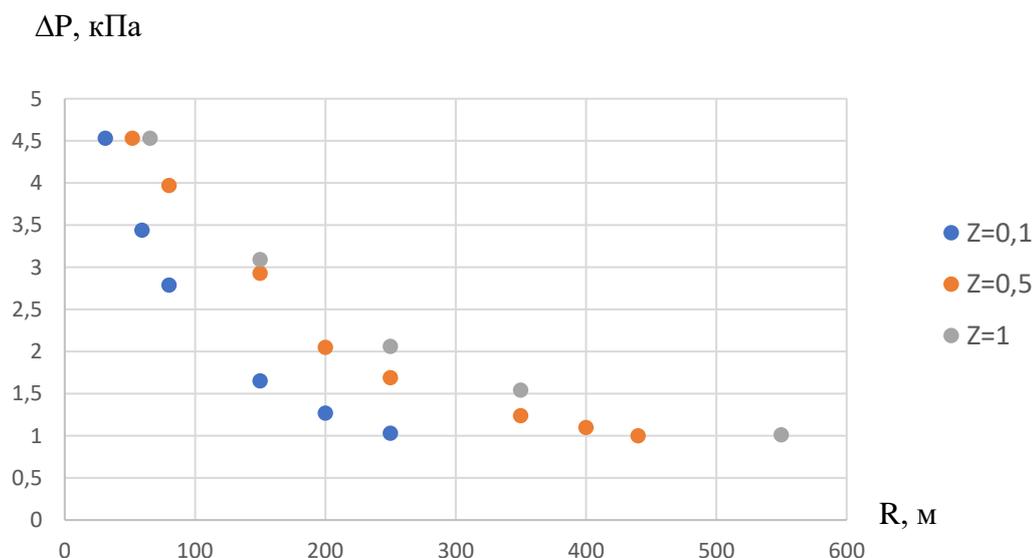


Рисунок 1.12 – Изменение избыточного давления взрыва в пространстве в зависимости от коэффициента участия ( $Z$ ) горючего вещества во взрыве (70 м/с)

На рисунке 1.12 продемонстрировано изменение давления взрыва в зависимости от расстояния его определения при использовании различных коэффициентов участия.

Авария (рисунок 1.6) показывает сложный характер перемешивания паров СПГ с воздухом. За счет турбулентных потоков газ быстро перемешивается с воздухом [79,78], что способствует формированию концентраций паров СПГ, способных вступить в физико-химическую реакцию горения с воздухом во всем объеме облака. Таким образом, нельзя исключать вероятность того, что коэффициент ( $Z$ ) будет равен 1.

Более того, конвективные потоки при выбросе газа могут приводить к возникновению турбулизации фронта пламени, тем самым интенсифицируя горение и увеличивая давление взрыва. О влиянии турбулизации можно судить по степени загроможденности в нормативном документе [4] (таблица 1.6). Однако отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие судить о влиянии конвективных потоков, образующихся при выбросе СПГ, на избыточное давление взрыва.

Таблица 1.6 – Классификация окружающего пространства по степени загроможденности [4]

Класс	Характеристика пространства
I	Наличие длинных труб, полостей, каверн, заполненных горючей смесью, при сгорании которой возможно ожидать формирование турбулентных струй продуктов сгорания, имеющих размеры не менее трех размеров детонационной ячейки данной смеси.
II	Сильно загроможденное пространство: наличие полузамкнутых объемов высокая плотность размещения технологического оборудования, лес, большое количество повторяющихся препятствий;
III	Средне загроможденное пространство: отдельно стоящие технологические установки, резервуарный парк;
IV	Слабо загроможденное и свободное пространство

Единственный критерий, который можно связать с интенсификацией горения за счет возникновения турбулентных потоков при выбросе СПГ – это

турбулентные струи, которые относятся к наиболее опасному классу I. Поэтому наряду с изучением влияния компонентного состава на избыточное давление взрыва должны быть изучены газодинамические процессы, возникающие при горении паров СПГ.

#### 1.4 Теоретические предпосылки определения давления взрыва смеси газов

В статье [80] проанализирован характер изменения давления взрыва при различных соотношениях основных горючих компонент СПГ. Так как движение среды вызывается экзотермической химической реакцией, то для определения давления взрыва необходимо решить систему уравнений закона сохранения массы, импульса и энергии. На практике численное решение поставленной задачи затруднено уже на этапе определения кинетики протекания реакции [77] (что будет детально отображено во второй главе). Численный метод при определении давления взрыва присутствует в методике Ростехнадзора [74]. Однако для выполнения численных расчетов отсутствуют многие переменные. Поэтому на современном этапе эмпирическая методика является наиболее прозрачной и перспективной для дальнейшего развития основ пожаровзрывобезопасности. На основании данного вывода рассмотрим возможность совершенствования существующей методики.

Исходя из закона Дальтона давление смеси идеальных газов равняется сумме парциальных давлений составляющих ее газов:

$$P_{\text{смеси}} = P_1 + P_2 + P_3 + P_n. \quad (1.13)$$

Формула 1.13 демонстрирует возможность определения давления взрыва, которое будет создано каждым индивидуальным газом, но не учитывает особенностей распространения волны сжатия в пространстве и требует дополнительного анализа.

Для учета специфики внешнего взрыва рассмотрим детальнее закон Дальтона, который следует из уравнения Менделеева-Клайперона:

$$PV = \nu RT, \quad (1.14)$$

где  $P$  – давление, Па;  $V$  – объем, м<sup>3</sup>;  $\nu$  – количество вещества, моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  – температура, К.

Соответственно, давление по уравнению (1.14) выражается как:

$$P = \frac{\nu RT}{V}. \quad (1.15)$$

Тогда для смеси газов уравнение (1.14) принимает вид:

$$P_{\text{смеси}} = \frac{\nu_{\text{смеси}} RT}{V}. \quad (1.16)$$

Количество молей смеси газов можно расписать как сумму компонентов:

$$P_{\text{смеси}} = \frac{RT(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_n)}{V}. \quad (1.17)$$

Раскрытием скобок в уравнении (1.17) получается уравнение (1.13). Таким образом, можно проанализировать зависимость изменения давления взрыва при изменении состава горючей смеси.

Воспользуемся уравнением (1.17) для СПГ. Так как основными горючими компонентами СПГ являются низкомолекулярные углеводороды, то состав смеси будет в основном представлен этими газами. Температура газа зависит от теплосодержания на один моль вещества, который незначительно, но отличается для метана и его гомологов, что отмечено в таблице 1.7.

В уравнении (1.14)  $R$  и  $V$  являются постоянными величинами, отличие заключается в количестве продуктов сгорания и теплосодержании на 1 моль продуктов сгорания. Тогда уравнение (1.17) принимает вид:

$$P_{\text{смеси}} = \frac{R}{V}(\nu_{C1} T_{C1} + \nu_{C2} T_{C2} + \nu_{C3} T_{C3} + \nu_{C4} T_{C4}). \quad (1.18)$$

При рассмотрении изменения состояния продуктов сгорания в открытом пространстве объем ( $V$ ) будет изменяться с течением времени, что приведет к снижению давления. То есть на давление взрыва будет влиять не только соотношение теплоприхода и теплоотвода (что определит температуру ( $T$ )), но и

скорость расширения продуктов сгорания. Данные особенности давления взрыва учтены в эмпирической зависимости (1.5). Тогда из предположения аддитивности влияния основных горючих компонентов на газодинамические и теплофизические особенности процессов горения метана и его гомологов можно предположить, что давление взрыва смеси газов в открытом пространстве равно сумме давлений взрыва (1.5) в процентном соотношении смеси.

Таблица 1.7 – Параметры горючих компонентов сжиженного природного газа

Химическая формула	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Количество продуктов сгорания на один моль горючего, (моль)	10,52	18,16	25,8	33,44
Теплота сгорания 1 моль горючего, (кДж)	802,8	1428,8	2045,6	2660,3
Теплосодержание 1 моль продукта сгорания, (кДж/моль)	76,3	78,7	79,3	79,6

Безразмерный комплекс Сахса, представленный формулой (1.7), отражает связь дальности распространения волны сжатия (расстояние достижения пикового давления взрыва) и общего объема смеси. Поэтому при расчете давления каждого газа необходимо учитывать энергетический запас всей смеси. Для этого целесообразно рассчитывать избыточное давление взрыва для каждого газа отдельно, предполагая, что его объем занимает всю смесь, а затем складывать полученные результаты в процентном соотношении.:

$$\Delta P_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n \Delta P_i \cdot \varphi_i / 100, \quad (1.19)$$

где  $\Delta P_i$  – избыточное давление взрыва  $i$ -го горючего газа, найденного по формуле (1.5) нормативной методики МЧС России, Па;  $\varphi_i$  – процентное содержание  $i$ -го горючего в составе СПГ, % об.

Тем не менее, применение этой формулы ограничено законами теплофизики и не учитывает процессы химической кинетики, связанные с взаимодействием метана и его гомологов. Чтобы понять, насколько эта формула подходит для описания реального горения, учитывающего его цепной и тепловой характер, необходимо выполнить теоретические и экспериментальные исследования.

Несмотря на то, что основным компонентом газозовдушной смеси выступает воздух, также будут исследованы газодинамические свойства различных смесевых композиций.

Следует отметить, что аддитивный подход был предложен ранее для определения свойств многокомпонентных взрывчатых веществ коллективом авторов [81], однако в статье решалась физическая задача без учета химического взаимодействия компонентов взрывчатого вещества. Таким образом, решение задачи о влиянии химического взаимодействия компонентов горючей смеси на давление взрыва является основополагающей.

### **1.5 Теоретические предпосылки определения концентрационных пределов распространения пламени сжиженного природного газа**

Как было сказано ранее, взрывоопасным будет являться только та газозовдушная смесь, концентрация горючего в которой находится между верхним и нижним концентрационными пределами распространения пламени. Таким образом, концентрационные пределы распространения пламени (КПР) являются одним из основополагающих показателей при определении избыточного давления взрыва горючих газов. В статье [82] теоретически оценена концентрация паров СПГ в воздухе, при которой возможно воспламенение. Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению концентрационных пределов распространения пламени [83-87], наблюдается расхождение значений КПР в различных литературных источниках. Данный факт объясняется различными условиями проведения эксперимента, геометрическими размерами установки [88], а также разными подходами к анализу результатов исследования. Ошибки могут возникать из-за акцента на исключительно тепловых механизмах при определении пределов воспламенения [28], хотя в настоящее время развитой является и цепно-тепловая теория

распространения пламени [83]. Различия в значениях концентрационных пределов распространения пламени для отдельных веществ способны вносить значительные погрешности при оценке КПП газовых смесей.

Нормативными документами закреплён нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПП) паров СПГ в смеси с воздухом 4,4 % об., верхний (ВКПП) – 17,0 % об. по метану [52]. Отмеченные значения пределов воспламенения метана соответствуют значениям, полученным по методике стандарта DIN 51649 [89], где используется цилиндрический сосуд 6 см в диаметре и 30 см в высоту. Для определения концентрационных пределов распространения пламени в открытых пространствах наиболее подходящими являются цилиндрические сосуды диаметром не менее 30 см и высотой не менее 60 см, что подтверждается данными работы [86]. А.Н. Баратовым с сотрудниками было установлено, что объективные данные для использования могут быть получены в сосудах диаметром не менее 20 см [84]. Из чего следует, что экспериментальные значения КПП, полученные не в соответствующих лабораторных условиях, могут отличаться от тех значений, которые будут образовываться в открытом пространстве.

Для того, чтобы продемонстрировать существенный вклад гомологов метана на его горение определим КПП паров сжиженного природного газа для различных марок СПГ по правилу Ле Шателье, которое имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{кпр.с}} = \frac{100}{\sum \left( \frac{\varphi_i}{\varphi_{\text{нкпр.}i}} \right)}, \quad (1.20)$$

где  $\varphi_{\text{нкпр.с}}$  – НКПП смеси газа, % об.;

$\varphi_i$  – концентрация  $i$ -го индивидуального газа в смеси, % об.;

$\varphi_{\text{нкпр.}i}$  – НКПП  $i$ -го индивидуального газа, % об.

Нормами определены минимальные значения метана для марки А – 99 %, марки Б – 80 %, В – 75 %, однако процентное содержание более тяжелых алканов не прописано в документе [52], поэтому расчет проводился для модельного состава СПГ (таблица 1.8), более детально о котором будет сказано в главе 3.

Таблица 1.8 – Модельный состав горючих компонентов сжиженного природного газа

Наименование индивидуального газа	Процентное содержание газа, % об.		
	Метан	75	85
Этан	16	10	1
Пропан	4,5	2,5	0
Бутан	4,5	2,5	0

Результаты расчетов продемонстрированы в таблицах 1.9 – 1.11. Необходимо отметить, что НКПР и ВКПР в справочных данных не всегда согласуются с результатами исследований, в расчетах использовались международные карты химической безопасности [90], значения которых согласуются с экспериментальными данными для индивидуальных веществ, что отмечено в главе 3 настоящей диссертации. Концентрационные пределы распространения пламени по метану получены путем умножения НКПР(ВКПР) на процентное содержание метана в горючей смеси для соответствующей марки.

Расчеты демонстрируют, что НКПР и ВКПР для марок В и Б по метану имеют значительно более низкие показатели, например, для марки В – 2,88 % об. против 4,4 % об. приведенных в [52], то есть практически в 1,5 раза. Такая неточность оценки пределов распространения пламени может привести к неверному определению степени участия паров СПГ во взрыве, а значит, недооценки давления взрыва. Только для марки А, практически полностью состоящей из метана (модельный состав которой составляет: метан – 99,0% об., этана – 1% об.), оценка будет верной.

Таблица 1.9 – НКПР и ВКПР марки В согласно модельному составу

Индивидуальный газ	НКПР газа [90]	ВКПР газа [90]	Марка В				
			содержание газа, % об.	НКПР, % об.		ВКПР, % об.	
				смеси	по метану	смеси	по метану
Метан	5	15,5	75	3,84	2,88	14,03	10,52
Этан	2,5	12,5	16				
Пропан	2,1	9,5	4,5				
Бутан	1,8	8,4	4,5				

Таблица 1.10 – НКПР и ВКПР марки Б согласно модельному составу

Индивидуальный газ	НКПР газа [90]	ВКПР газа [90]	Марка Б				
			содержание газа, % об.	НКПР, % об.		ВКПР, % об.	
				смеси	по метану	смеси	по метану
Метан	5	15,5	85	4,24	3,6	14,61	12,42
Этан	2,5	12,5	10				
Пропан	2,1	9,5	2,5				
Бутан	1,8	8,4	2,5				

Таблица 1.11 – НКПР и ВКПР марки А согласно модельному составу

Индивидуальный газ	НКПР газа [90]	ВКПР газа [90]	Марка А				
			содержание газа, % об.	НКПР, % об.		ВКПР, % об.	
				смеси	по метану	смеси	по метану
Метан	5	15,5	99	4,95	4,9	15,46	15,31
Этан	2,5	12,5	1				
Пропан	2,1	9,5	0				
Бутан	1,8	8,4	0				

Наглядно можно проследить изменение КПР на рисунках 1.13 и 1.14, где отображены линии тренда по расчетным и нормативным данным. Значения концентрационных пределов по метану, рассчитанные для модельных составов СПГ (красная линия), имеют значительные расхождения с нормативным значением (серая линия). Отклонения были бы не такими значительными, если бы нормативный документ [52] предполагал определение значений концентрационных пределов для смеси горючих газов, входящих в состав СПГ (синяя линия).

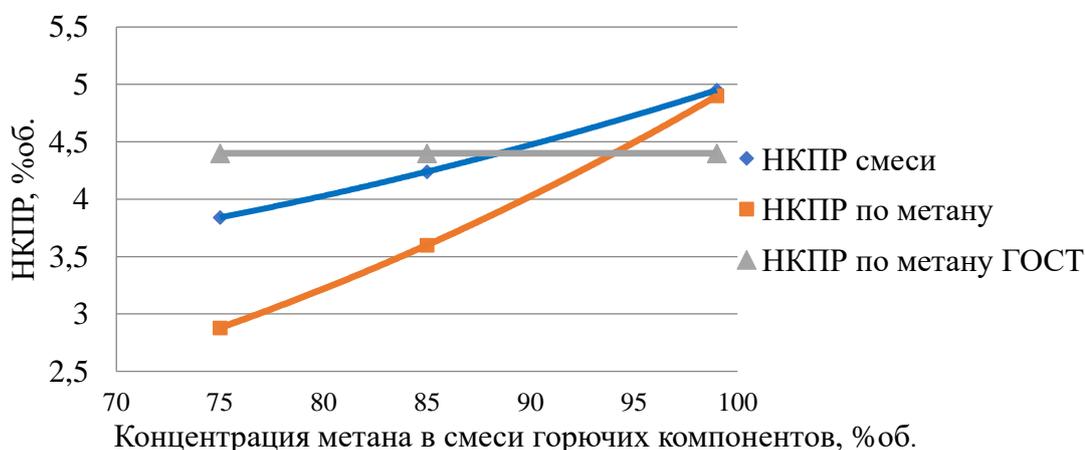


Рисунок 1.13 – График зависимости НКПР от состава смеси

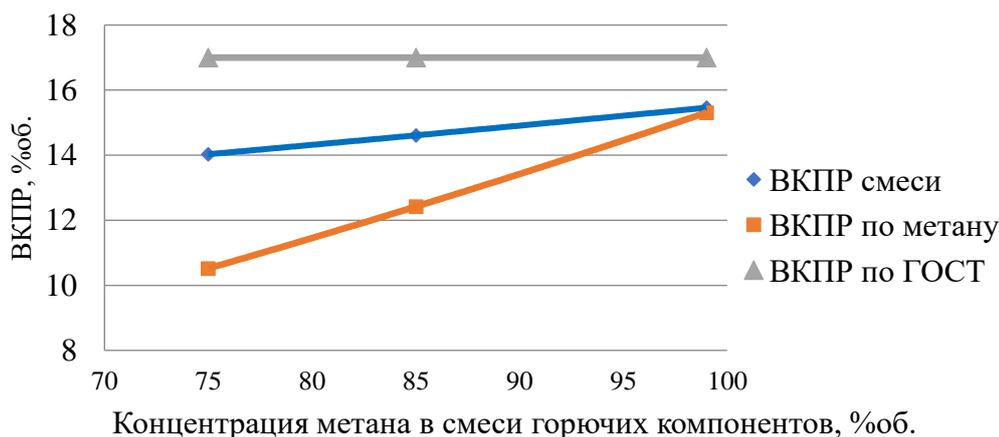


Рисунок 1.14 – График зависимости ВКПР от состава смеси

Таким образом, рассмотрение СПГ относительно постоянного показателя по метану вносит погрешности при прогнозировании взрывопожарной обстановки, что может приводить к запаздыванию действий, направленных на предотвращение возникновения негативного сценария, а также не позволяет правильно оценить возможные сценарии выброса СПГ, что искажает разрабатываемый план ликвидации аварии.

Важно отметить, что использование правила Ле Шателье для оценки пределов распространения пламени смеси основных горючих компонентов сжиженного природного газа необходимо подтвердить экспериментально, так как отмеченное правило изначально предполагалось для нижнего концентрационного предела, а в дальнейшем экстраполировано на верхний предел [91]. Кроме того, относительное среднеквадратическое отклонение расчета по данному правилу может достигать 30 % [87], что следует учитывать при его применении. Нелинейность концентрационных пределов распространения пламени для смесей горючих газов также была упомянута в работе [91].

Следует отметить, что в работе [92] продемонстрировано ингибирующие влияние пропилен-пропана на горение метана на верхнем пределе распространения пламени. Таким образом, существует вероятность нелинейности КПР при горении метана с примесью пропан-бутана.

## Выводы по первой главе

1. В результате анализа методик расчета избыточного давления взрыва и реальных аварий показано, что методика, которая лежит в основе приказа МЧС России, является наиболее приемлемой для дальнейшего совершенствования.

2. Недостатками нормативной методики является отсутствие возможности расчета избыточного давления взрыва для смеси основных горючих газов СПГ. Данное обстоятельство требует разработки методики определения давления взрыва газоздушного облака при аварийном выбросе СПГ с учетом его состава.

3. Теоретически предложена формула для определения избыточного давления взрыва паров СПГ, основанная на гипотезе аддитивности влияния компонентов сжиженного природного газа на давление взрыва.

4. Для подтверждения правомерности применения аддитивного подхода влияния процентного содержания основных горючих компонентов СПГ на давление взрыва необходимо выполнить физико-химический и газодинамический анализ взрывного горения различных соотношений метан/этан/пропан/бутан/воздух.

## **ГЛАВА 2 АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ГОРЮЧИХ КОМПОНЕНТОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Основные горючие компоненты СПГ – это низкомолекулярные алканы, поэтому детальный физико-химический анализ его горения выполнен как для смеси метана с этаном, пропаном и бутаном. Представленный анализ обусловлен необходимостью обоснования проведения экспериментальных исследований с горючими газами одного гомологического ряда. Наибольшей трудностью проведения анализа является изучение химической кинетики, которая требует учитывать сотни элементарных реакций, многие из которых еще не полностью изучены, а отдельные реакции являются несущественными, применение программных продуктов может приводить к существенным погрешностям. Так как согласно теории ошибок неточности параметров (среднеквадратичные ошибки) суммируются, то в схеме из ста реакций, где каждая константа известна с точностью даже до одного процента, что на порядок выше реальной точности их определения, погрешность вычислений может достигать 100 % [37,92].

Для того, чтобы построить приближенную схему к реальному процессу горения, выявлялись наиболее вероятные реакции, которые вносят существенный вклад в разветвление цепи. Таким образом, представленные кинетические схемы носят ориентировочный характер и не могут быть использованы для прогнозирования реальных сценариев неконтролируемого горения, но для постановки эксперимента имеют важное значение, демонстрируя условия, которые должны быть проверены экспериментально.

### **2.1 Теплофизические и химические особенности горения легких алканов**

В монографии [37] отмечена цитата одного из видных исследователей

углеводородов Дж. Гриффитса: «процессы окисления углеводородов могут быть отнесены к самым сложным природным явлениям за исключением сферы биологических процессов». Данный факт находит свое отражение уже в первых четырех легких алканах. Несмотря на то, что метан, этан, пропан и бутан находятся в одном гомологическом ряду их строение отличается. Метан не содержит в себе связей между углеродами, так как атом углерода один в его составе, а этан не содержит структурных групп  $\text{CH}_2$ , наиболее схожими в этом ряду являются пропан и бутан. Еще в начале 30-х годов прошлого века замечена различная зависимость задержки самовоспламенения для метана и пропан-бутана. При температурах 700-750 °С задержка самовоспламенения для метана сокращается с обеднением смеси, а для пропана и бутана – с обогащением [93]. В бедной смеси наблюдается сходство нормальной скорости горения отмеченных газов, однако в обогащенной области нормальная скорость для метана значительно ниже, чем у пропана при одинаковом процентном недостатке окислителя. При турбулизации различие проявляется более существенно и отражается также в бедной области [93]. Данные особенности отражаются на теплофизических свойствах легких алканов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Теплофизические показатели в ряду легких алканов

	НКПР	$Q_{н}$ , кДж/моль	$V_{пг}$ , моль	$H_{ср}$ , кДж/моль	$T_{потухания}$ , °С (НКПР)	$T_{самовосп}$ , °С
$\text{CH}_4$	5	802,8	20	40,15	1139,77	537
$\text{C}_2\text{H}_6$	2,5	1428,8	40,49	35,29	1064,62	472
$\text{C}_3\text{H}_8$	2,1	2045,6	48,61	42,08	1240,04	450
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1,8	2660,3	57,04	46,64	1353,74	365

Можно заметить, что температура потухания в ряду алканов имеет тенденцию к увеличению. Следует отметить, что этан не подчиняется данной зависимости. Несмотря на обозначенную тенденцию, температура самовоспламенения в ряду алканов снижается, что говорит о различной природе концентрационных пределов распространения пламени и самовоспламенении

алканов. Поэтому при изучении распространения пламени от высокотемпературного источника недостаточно опираться на данные по самовоспламенению смеси, что предлагается в работе [94]. Отмечается различие механизма разветвления цепи при высокотемпературном самовоспламенении углеводородов и при распространении пламени [93].

Более сложный процесс распространения пламени можно наблюдать и при сравнении НКПР алканов с НКПР водорода. Таблица 2.2 демонстрирует, что теплосодержание 1 моль водорода на нижнем концентрационном пределе намного меньше, чем теплосодержание для алканов, а температура самовоспламенения для водорода находится в диапазоне легких алканов.

Таблица 2.2 – Теплофизические показатели водорода

Газ	НКПР	$Q_n$ , кДж/моль	$V_{пр}$ , моль	$H_{ср}$ , кДж/моль (НКПР)	$T_{потух}$ , °C	$T_{самов}$ , °C
H <sub>2</sub>	4	286,6	24,5	23,39	673,72	510

Отдельно стоит отметить резкое различие в теплосодержании на верхнем и нижнем пределах распространения пламени алканов (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Теплосодержание алканов и H<sub>2</sub> на верхнем и нижнем концентрационных пределах распространения пламени и при стехиометрии

Газ	$H_{ср}$ , кДж/моль (НКПР)	$H_{ср}$ , кДж/моль (стехиометр)	$H_{ср}$ , кДж/моль (ВКПР)
CH <sub>4</sub>	40,15	76,31	71,25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	35,29	78,68	73,12
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	42,08	79,29	74,93
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	46,64	79,55	75,41
H <sub>2</sub>	23,39	99,48	48,14

Согласно данным [95,96] в области стехиометрии температура горения метан-воздушной смеси равна 1978 К, на верхнем пределе – 1753 К, нижнем – 1160 К. Для водорода такое различие присутствует, но теплосодержание на

верхнем концентрационном пределе для алканов не имеет существенного различия со стехиометрией, что может быть объяснено с позиции акта самоингибирования в теории разветвленно-цепного горения.

В цепно-тепловой природе концентрационных пределов углеводородов можно убедиться на примере расчета, который основан только на тепловой природе предельного значения горения. Теплофизический расчет, выполненный по Методике [87], в которой при вычислении ВКПР учитываются только структурные и теплофизические свойства горючего вещества, приводит к завышенным значениям концентрационных пределов, согласно формуле из раздела 2.1.2. [87]:

$$\varphi_{\text{в}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n h_i n_i + \sum_{k=1}^m g_k}, \quad (2.1)$$

где  $\varphi_{\text{в}}$  – ВКПР вещества,  $n_i$  – число  $i$ -х химических связей (С-С, С-Н, С-О и т. д.) в молекуле горючего,  $h_i$  – параметр  $i$ -й связи (для связи С-С  $h_i = -0,84$ , для С-Н  $h_i = 1,39$  [87]),  $g_k$  – коэффициент, учитывающий особенности строения молекулы горючего (наличие циклов, эпокси групп и т. п.). По формуле (2.1) получаем, что для горения  $\text{CH}_4$  в воздухе  $\varphi_{\text{в}} = 18,0$  % об., что не соответствует известным пределам распространения пламени [90].

Таким образом, простое использование теплофизического подхода для определения взрывопожароопасных свойств паров сжиженного природного газа может быть некорректным.

Исследование процессов самовоспламенения низкомолекулярных углеводородов выполнено в работах [37,97-101]. Было показано, что наличие 1% примеси легких алканов к метану приводит к существенному уменьшению задержки времени самовоспламенения. А задержка самовоспламенения при добавлении различных легких гомологов метана до 10 % не зависела от вида гомолога, а изменялась в зависимости от процентного содержания в смеси, что объясняется с позиции цепного и теплового процессов протекания реакции.

На международной конференции по структуре пламени с коллективом соавторов представлена работа по изучению цепно-теплового взрыва (ЦТВ) для

пределов распространения пламени [102].

Согласно теории цепно-теплого взрыва, предложенной В.В. Азатыном в статье [32] и развитой в его дальнейших публикациях [33,34,35], горючая газовая смесь сначала воспламеняется при выполнении условия:

$$f \geq g - 2(w_0k)^{0,5}, \quad (2.2)$$

где  $f$  - скорость размножения активных промежуточных частиц; моль/с;  $g$  - скорость их гибели, моль/с;  $w_0$  - скорость зарождения цепей, моль/с;  $k$  - константа скорости реакции нелинейного разветвления цепей,  $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ .

По мере развития цепной лавины усиливается саморазогрев и выполняется условие:

$$\dot{q}_+ \geq \dot{q}_-, \quad (2.3)$$

где  $\dot{q}_+$  - скорость теплоприхода, кДж/с;  $\dot{q}_-$  - скорость теплоотвода, кДж/с;

и при выполнении условий (2.3) и (2.4):

$$d\dot{q}_+/dT \geq d\dot{q}_-/dT, \quad (2.4)$$

где  $T$  – температура, К;

происходит тепловой взрыв [102].

Отсюда следует наличие двух различных кинетических режимов цепного газофазного горения, разделяемых скачкообразным переходом: первый, возникающий при одновременном выполнении условий (2.2) и (2.3), с относительно невысоким ростом давления  $\Delta P_{\max}$ , развиваемого при горении, и второй, имеющий место при одновременном выполнении (2.2), (2.3), (2.4), когда  $\Delta P_{\max}$  значительно больше, а процесс протекает интенсивнее [102].

На Международном Симпозиуме по горению 1991 г. продемонстрировано сравнение экспериментальных и расчетных данных для широкого спектра горючих систем. Отмечается, что для верхний и нижний пределы распространения пламени определяются конкуренцией реакций разветвления и обрыва реакционных цепей [103]. Исключение составляют лишь очень широкие пламени, для которых концентрационные пределы можно количественно определить только с учетом радиационных теплотерь, что подтверждает

правильность теории ЦТВ. Далее в исследовании [103] показано, что реакция  $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$  является доминирующей реакцией разветвления для всех бедных и богатых смесей, реакция обрыва цепей  $\dot{H} + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  доминирует в бедных смесях, а в богатых основная реакция обрыва может быть иной в зависимости от состава горючей системы. Исходя из ключевой роли конкуренции разветвлений и обрыва реакционных цепей, в работе [103] было проанализировано влияние давления на верхний предел распространения пламени и на существование предельной температуры горения. Выводы, сделанные в [103], были подтверждены в исследованиях [104, 105] в контексте НКПР горючих газовых сред при атмосферном и более высоких давлениях [102].

В последнее время было опубликовано множество расчетных исследований, в которых подчеркивается ключевая роль цепного механизма реакции в процессе газофазного горения при начальных давлениях, равных или превышающих атмосферное. В работе [106] при помощи программного обеспечения CHEMKIN были вычислены такие параметры, как время задержки воспламенения и скорость распространения ламинарного пламени. Кроме того, проведена оценка границ перехода к детонационному режиму горения для природного газа и метана с воздухом. В [107] выполнено моделирование горения метана в кислороде в диапазоне начальных давлений от атмосферного до 10 МПа. Работа [108] посвящена расчету нормальной скорости распространения пламени при различных концентрациях и давлениях метана с кислородом. В [109] изучено влияние водяного пара на горение метана. Численными методами показано, что небольшие примеси водорода в системе промотирует горение основного горючего за счет увеличения концентрации атомарного водорода и гидроксильного радикала [110]. Исследовано горение метановоздушных околопредельных смесей при повышенных давлениях и начальных температурах, характерных для бурения газовых скважин [111]. В [40, 112] отмечена необходимость учета цепно-тепловой природы распространения пламени в смесях алканов с воздухом при оценке значений концентрационных пределов распространения пламени отмечена [102].

В диссертации [92] рассмотрено влияние пропилена на горение метана,

показано, что добавки пропилена сужают концентрационные пределы распространения пламени метана (рисунок 2.1).

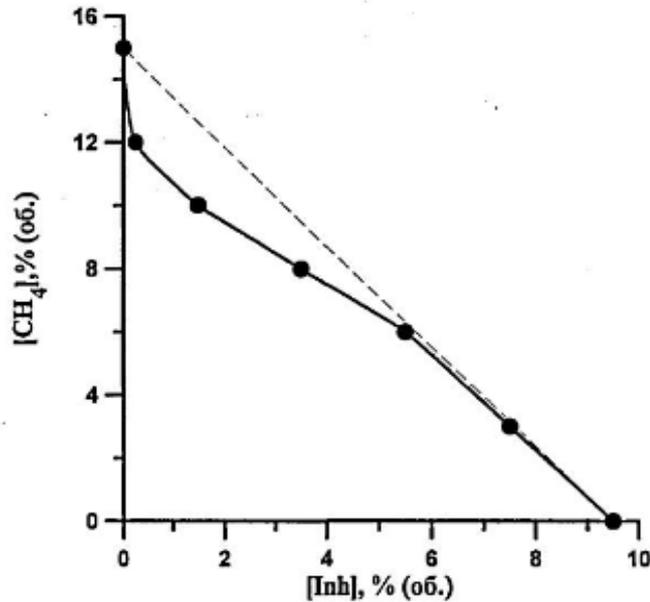


Рисунок 2.1 – Влияние примесей пропан-пропилена на горение метана [92]

Для учета влияния цепно-тепловых особенностей горения сжиженного природного газа проведён кинетический анализ скоростей элементарных реакций для легких алканов и определены наиболее вероятные.

Используемое в расчетах выражение для константы скорости химической реакции имеет вид, представленный в базе данных NIST [113]:

$$k(T) = A(T/298)^n e^{E_a/RT} \quad (2.5)$$

где  $k(T)$  первого порядка –  $\text{с}^{-1}$ , второго порядка –  $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ , третьего порядка –  $\text{см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$ ;  $A$  – предэкспоненциальный множитель, размерность которого для бимолекулярных реакций –  $\text{молек}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$ , для тримолекулярных реакций –  $\text{молек}^2/(\text{см}^6 \cdot \text{с})$ ;  $T$  – температура, К;  $n$  – показатель степени;  $R$  – газовая постоянная, равная  $8,314472 \cdot 10^{-03}$  кДж/моль·К,  $E_a$  – энергия активации элементарной реакции, кДж/моль [113].

В первую очередь выполним расчет на каждой стадии горения метана, сравнивая между собой скорости данных реакций внутри стадии, тем самым

определяя наиболее вероятные реакции:

$$P = \frac{k_a(T) \cdot [R_x] \cdot [R_a]}{\sum_i k_i(T) \cdot [R_x] \cdot [R_i]} \cdot 100 (\%), \quad (2.6)$$

где  $k_a(T)$  – константа скорости соответствующего радикала;  $[R_x]$  – концентрация горючего компонента на соответствующей стадии расходования (% об.),  $[R_a]$  – концентрации соответствующего радикала в реакции ( $\dot{H}/\dot{O}H/\ddot{O}$ ) (% об.) по данным [36],  $[R_i]$  – концентрации  $i$ -го радикала ( $\dot{H}/\dot{O}H/\ddot{O}$ ) (% об.),  $k_i(T)$  – константа скорости  $i$ -го радикала.

После чего выявлялось влияние примесей алканов на данные вероятные реакции. Поиск исходных данных выполнялся в международной базе данных NIST [113], предэкспоненциальные множители представлены в приложении Б. Несмотря на большое количество возможных реакций, представленных в базе данных, не все содержат необходимую информацию для расчетов. Поэтому расчет произведен для реакций, по которым имеются данные кинетических параметров. Так как радикалы  $\ddot{O}$ ,  $\dot{H}$ ,  $\dot{O}H$  являются наиболее реакционноспособными, то принимали во внимание реакции с этими радикалами.

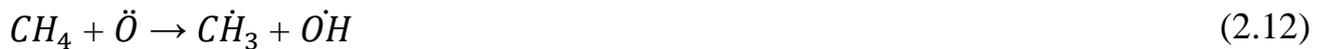
Особое место при расчете занимает изучение изменения характера протекания реакции при переходе из области низких температур в область высоких (переход из области разогрева в область цепно-теплового взрыва). Данный переход был зафиксирован как резкое изменение характера нарастания давления, что отмечается в работах [33,114].

## 2.2 Построение вероятностной схемы горения метана

### Стадия расходования $CH_4$

При изучении международной базы данных кинетических реакций NIST

были определены основные реакции, участвующие на первой стадии разветвления реакционных цепей при горении метана, которые представлены ниже:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

-для реакции (2.8)  $A_{2,8} = 6,71 \cdot 10^{-11}$ ,  $n_{2,8} = 0$ ,  $E_{a2,8} = 238$  кДж/моль [115];

-для реакции (2.9)  $A_{2,9} = 4,01 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2,9} = 1,96$ ,  $E_{a2,9} = 365$  кДж/моль [116];

-для реакции (2.10)  $A_{2,10} = 3,01 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2,10} = 0$ ,  $E_{a2,10} = 77,740$  кДж/моль [115];

-для реакции (2.11)  $A_{2,11} = 4,73 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2,11} = 0$ ,  $E_{a2,11} = 20,786$  кДж/моль [117];

-для реакции (2.12)  $A_{2,12} = 8,75 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2,12} = 1,50$ ,  $E_{a2,12} = 36,002$  кДж/моль [115];

-для реакции (2.13)  $A_{2,13} = 5,83 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2,13} = 3,00$ ,  $E_{a2,13} = 33,590$  кДж/моль [118].

Предэкспоненциальные множители всей диссертации вынесены в приложение Б, источники данных соответствуют ссылке для реакции по тексту.

Результаты расчета по формуле 2.6 представлены в таблицах 2.4 – 2.6.

Таблица 2.4 – Вероятность вклада реакций (2.11) – (2.13) в расходование  $\text{CH}_4$  при горении стехиометрической метан-воздушной смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.11)	$\text{OH}$	99 %	59 %	19 %	7 %
реакция (2.12)	$\ddot{\text{O}}$	0 %	2 %	3 %	4 %
реакция (2.13)	$\dot{\text{H}}$	1 %	39 %	78 %	89 %

Таблица 2.5 – Вероятность вклада реакций (2.11) – (2.13) в расходование  $\text{CH}_4$  при горении богатой метан-воздушной смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.11)	$\text{OH}$	67 %	2 %	0 %	0 %
реакция (2.12)	$\ddot{\text{O}}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.13)	$\dot{\text{H}}$	33 %	98 %	100 %	100 %

Таблица 2.6 – Вероятность вклада реакций (2.11) – (2.13) в расходование  $\text{CH}_4$  при горении бедной метан-воздушной смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.11)	$\dot{O}H$	100 %	96 %	82 %	59 %
реакция (2.12)	$\dot{O}$	0 %	4 %	15 %	34 %
реакция (2.13)	$\dot{H}$	0 %	0 %	3 %	7 %

Кинетический анализ показал, что для стехиометрической метановоздушной смеси на стадии расходования  $\text{CH}_4$  в области средних температур (1200К) преобладающей реакцией является реакция с радикалом  $\dot{H}$ , но при снижении температуры вероятность данной реакции снижается и при 600 К основная реакция проявляется с радикалом  $\dot{O}H$ .

В области богатых смесей наблюдается аналогичная тенденция, как и для стехиометрии, однако вклад  $\dot{O}H$  относительно  $\dot{H}$  в области низких температур не является таким выраженным. При рассмотрении процесса горения бедной метановоздушной смеси основным радикалом, отвечающим за разветвление во всех рассмотренных температурных диапазонах является  $\dot{O}H$ , также отмечается вклад атомарного кислорода в области средних температур. Вклад атомарного водорода в данной области является несущественным и лишь незначительное проявление можно наблюдать в области средних температур.

### Стадия расходования $\dot{C}H_3$

Рассмотрим следующую стадию горения метана, она представлена окислением одновалентного радикала метана  $\dot{C}H_3$ . Наиболее распространенными реакциями являются реакции, представленные ниже (2.14-2.19).





Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.14) значения энергии активации варьируется от 1 кДж [119] до 11 кДж [120], а значение предэкспоненциального множителя от порядка  $10^{-11}$  [119] до  $10^{-30}$  [120];

для реакции (2.15)  $A_{2.15} = 2,81 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.15} = 0$ ,  $E_{a2.15} = 41,406$  кДж/моль [121];

для реакции (2.16)  $A_{2.16} = 9,86 \times 10^{-9}$ ,  $n_{2.16} = -7,13$ ,  $E_{a2.16} = 22,366$  кДж/моль [122];

для реакции (2.17)  $A_{2.17} = 1,0 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.17} = 0$ ,  $E_{a2.17} = 63,190$  кДж/моль [118];

для реакции (2.18)  $A_{2.18} = 6,45 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.18} = 1,01$ ,  $E_{a2.18} = 49,995$  кДж/моль [123];

для реакции (2.19)  $A_{2.19} = 1,25 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.19} = -0,03$ ,  $E_{a2.19} = 0,150$  кДж/моль [122].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.7 – 2.9.

Таблица 2.7 – Вероятность вклада реакций (2.17) – (2.19) в расходование  $CH_3$  при горении стехиометрической смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.17)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.18)	$\dot{OH}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.19)	$\ddot{O}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Таблица 2.8 – Вероятность вклада реакций (2.17) – (2.19) в расходование  $CH_3$  при горении богатой смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.17)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.18)	$\dot{OH}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.19)	$\ddot{O}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Таблица 2.9 – Вероятность вклада реакций (2.17) – (2.19) в расходование  $CH_3$  при горении бедной смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.17)	H	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.18)	OH	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.19)	O	100 %	100 %	100 %	100 %

Реакции 2.17 – 2.19 являются наиболее реакционноспособными, что можно определить сразу без расчетов по энергии активации и предэкспоненциальным множителям. Так как значения в таблицах являются вероятностными, то нельзя отрицать возможность протекания реакций с вероятностью 0%, но их вклад настолько незначительный, что их влияние не будет заметно проявляться. При любых температурах и концентрациях метиловый радикал стремится вступить в реакцию с радикалом  $\dot{O}$ . Поэтому данная реакция является основной на стадии расходования  $C\dot{H}_3$ .

В литературе встречается большое количество исследований, где демонстрируется возможность образования этана в результате реакции 2.14, кинетический анализ показывает малую вероятность ее протекания, но следует отметить, что в области низких температур предполагается ее ответственность за возникновение отрицательного температурного коэффициента [124].

### Стадия расходования $C\dot{H}_2O$

Так как основная реакция на предыдущей стадии приводила к возникновению формальдегида (метаналь), то на следующем этапе будет рассмотрено расходование данного вещества. Анализ литературных источников и базы данных NIST [113] позволил найти полные данные для расчетов только следующих представленных реакций:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.20)  $A_{2.20} = 1,5 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.20} = 1,05$ ,  $E_{a2.20} = 13,72$  кДж/моль [118];

для реакции (2.21)  $A_{2.21} = 3,99 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.21} = 1,05$ ,  $E_{a2.21} = 17,20$  кДж/моль [125].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.10 – 2.12.

Таблица 2.10 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\text{CH}_2\text{O}$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.20)	$\dot{H}$	76 %	75 %	76 %	77 %
реакция (2.21)	$\dot{H}$	24 %	25 %	24 %	23 %

Таблица 2.11 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\text{CH}_2\text{O}$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.20)	$\dot{H}$	76 %	75 %	76 %	77 %
реакция (2.21)	$\dot{H}$	24 %	25 %	24 %	23 %

Таблица 2.12 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\text{CH}_2\text{O}$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.20)	$\dot{H}$	76 %	75 %	76 %	77 %
реакция (2.21)	$\dot{H}$	24 %	25 %	24 %	23 %

Так как анализ на данной стадии был представлен только взаимодействием с атомарным водородом, то продолжение цепи в вероятностной схеме будет осуществляться за счет радикала  $\dot{H}$ . Однако реакция с атомарным водородом может приводить к возникновению различных продуктов. С большей вероятностью это радикал  $\dot{HCO}$ . С меньшей вероятностью продолжение цепи будет происходить по пути возникновения радикала метокси группы  $\text{CH}_3\dot{O}$ .

### Стадия расходования $\dot{HCO}$

Расходование  $\dot{HCO}$  происходит по следующим реакциям:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.22)  $A_{2.22} = 8,6 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.22} = 0,18$ ,  $E_{a2.22} = 2,037$  кДж/моль [126];

для реакции (2.23)  $A_{2.23} = 9,94 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.23} = 0,32$ ,  $E_{a2.23} = 0,540$  кДж/моль [127];

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблице 2.13.

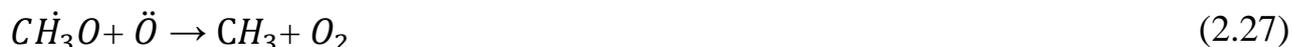
Таблица 2.13 – Вероятность вклада реакций в расходе  $\dot{HCO}$  при любых соотношениях

		600	800	1000	1200
реакция (2.22)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.23)	$\dot{H}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Так как для реакций взаимодействия  $\dot{HCO}$  с атомарным кислородом отсутствует энергия активации в базе данных, то они рассматривались. Реакция с молекулярным кислородом является высокоэнергетичной и предэкспоненциальный множитель для данной реакции значительно ниже, чем с атомарным водородом. Поэтому с вероятностью 100 % продолжение цепи будет проходить через реакцию 2.23.

### Стадия расходования $CH_3O$

Реакции с радикалом метокси группы представлены следующими окислительными процессами:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.24)  $A_{2.24} = 1,59 \times 10^{10}$ ,  $n_{2.24} = 0,24$ ,  $E_{a2.24} = 217$  кДж/моль [123];

для реакции (2.25)  $A_{2.25} = 6,9 \times 10^{-1} \pm 3,0 \times 10^{-1}$ ,  $n_{2.25} = 0,16$ ,  $E_{a2.25} = \text{нет}$  Дж/моль [128];

для реакции (2.26)  $A_{2.26} = 7,42 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.26} = -3,35$ ,  $E_{a2.26} = -115$  кДж/моль [129];

для реакции (2.27)  $A_{2.27} = 3,55 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.27} = 0$ ,  $E_{a2.27} = 1,987$  кДж/моль [130].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.14 – 2.16.

Таблица 2.14 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3O$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.24)	$\dot{H}$	0%	0 %	0 %	0 %
реакция (2.26)	$\dot{OH}$	28 %	5 %	1 %	0 %
реакция (2.27)	$\ddot{O}$	72 %	95 %	99 %	100 %

Таблица 2.15 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3O$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.24)	$\dot{H}$	0%	0 %	0 %	0 %
реакция (2.26)	$\dot{OH}$	28 %	5 %	1 %	0 %
реакция (2.27)	$\ddot{O}$	72 %	95 %	99 %	100 %

Таблица 2.16 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3O$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.24)	$\dot{H}$	0%	0 %	0 %	0 %
реакция (2.26)	$\dot{OH}$	28 %	5 %	1 %	0 %
реакция (2.27)	$\ddot{O}$	72 %	95 %	99 %	100 %

Определено, что с атомарным водородом  $CH_3O$  взаимодействует наименее вероятно. Основное продолжение цепи происходит через реакцию 2.27 с атомарным кислородом в среднетемпературной области для любых концентраций. При снижении температуры вклад в продолжение цепи добавляет реакция с гидроксильным радикалом. Одинаковые процентные соотношения для всех концентрационных соотношений обусловлены округлением до целых чисел. В действительности отличие можно наблюдать в тысячных, однако данное отличие несущественно, поэтому им пренебрегаем. Отсутствие энергии активации для реакции 2.25 не позволяет рассматривать продолжение цепи по данному пути.

## Стадия расходования $\dot{CO}$

Одной из окончательных стадий горения углеводородов является окисление оксида углерода, представленное реакциями:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.28)  $A_{2.28} = 5,29 \times 10^{-34}$ ,  $n_{2.28} = 0$ ,  $E_{a2.28} = 3,076$  кДж/моль [120];

для реакции (2.29)  $A_{2.29} = 1,7 \times 10^{-33}$ ,  $n_{2.29} = 0$ ,  $E_{a2.29} = 12,555$  кДж/моль [115];

для реакции (2.30)  $A_{2.30} = 3,75 \times 10^{-14}$ ,  $n_{2.30} = 1,55$ ,  $E_{a2.30} = -3,342$  кДж/моль [131].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.17– 2.19.

Таблица 2.17 – Вероятность вклада реакции в расходование  $\dot{CO}$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.28)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.29)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.30)	$\dot{OH}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Таблица 2.18 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{CO}$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.28)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.29)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.30)	$\dot{OH}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Таблица 2.19 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{CO}$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.28)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.29)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.30)	$\dot{OH}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Для всех температурных областей и концентрационных соотношений

горючего с окислителем с вероятностью около 100 % реакция протекает с гидроксильным радикалом  $\dot{O}H$ , что приводит к возникновению конечного продукта реакции в виде двуокиси углерода, а также образованию атомарного водорода, который может приводить к возникновению новых центров окисления, тем самым способствуя распространению пламени.

### Стадия расходования $CH_3OOH$

В международной базе данных имеется различных 23 реакции с метил пероксидом, наиболее полно представлена реакция



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.31)  $A_{2.31}=1,79 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.31}=0$ ,  $E_{a2.31}= -1,83$  кДж/моль [118].

Также встречаются реакции с получением  $CH_3O_2$ , однако дальнейшее продолжение цепи по этому пути представлено набором из 11 реакций с  $\dot{O}H$ ,  $\ddot{O}$ ,  $\dot{H}$ , которые ограничены данными, что не позволяет произвести расчеты и получить количественные результаты. Изучение представленной стадии показало большое количество возможных элементарных реакций, тем не менее данные имеют ограниченную область исследований. Наиболее полная информация только для реакции (2.31). Как показал анализ, все реакции показывают нестабильность  $CH_2\dot{O}OH$ , что приводит к его распаду.

Таким образом, рассмотрение окислительных процессов через метил пероксид ограничено данными, поэтому требует дальнейших исследований.

### Вероятностная схема горения метана

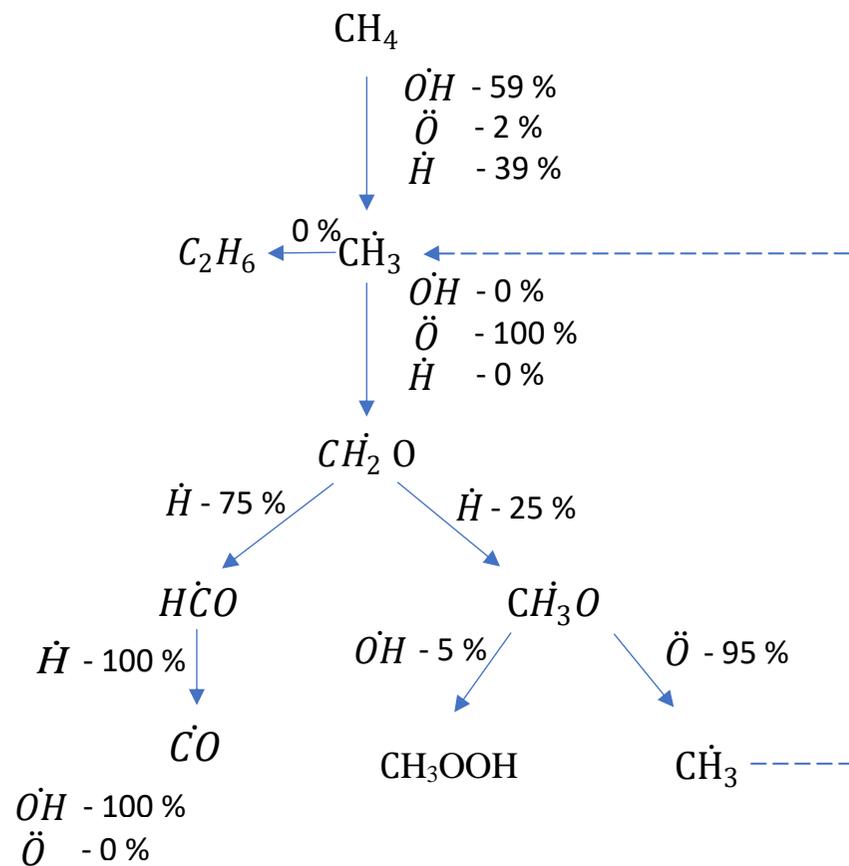
Результаты проведённых расчетов позволили построить вероятностные

схемы горения метана. Для стехиометрической смеси разветвлённо-цепной процесс продемонстрирован на рисунке 2.2., где для 800 К отображена схема под буквой (а), для 1200 К – под буквой (б). Аналогично для бедной и богатой смеси отображены схемы на рисунках 2.3 и 2.4. Видно, что в богатой смеси расщепление метана происходит за счет атомарного водорода как в области средних (1200 К) так и низких температур (800 К), но по мере уменьшения процентного содержания горючего компонента увеличивается вклад в продолжение цепи гидроксильного радикала, особенно сильно отмечается вклад радикала  $\dot{O}H$  в области бедных смесей. Атомарный кислород на данной стадии оказывает существенное влияние только в области бедных смесей при температуре 1200 К.

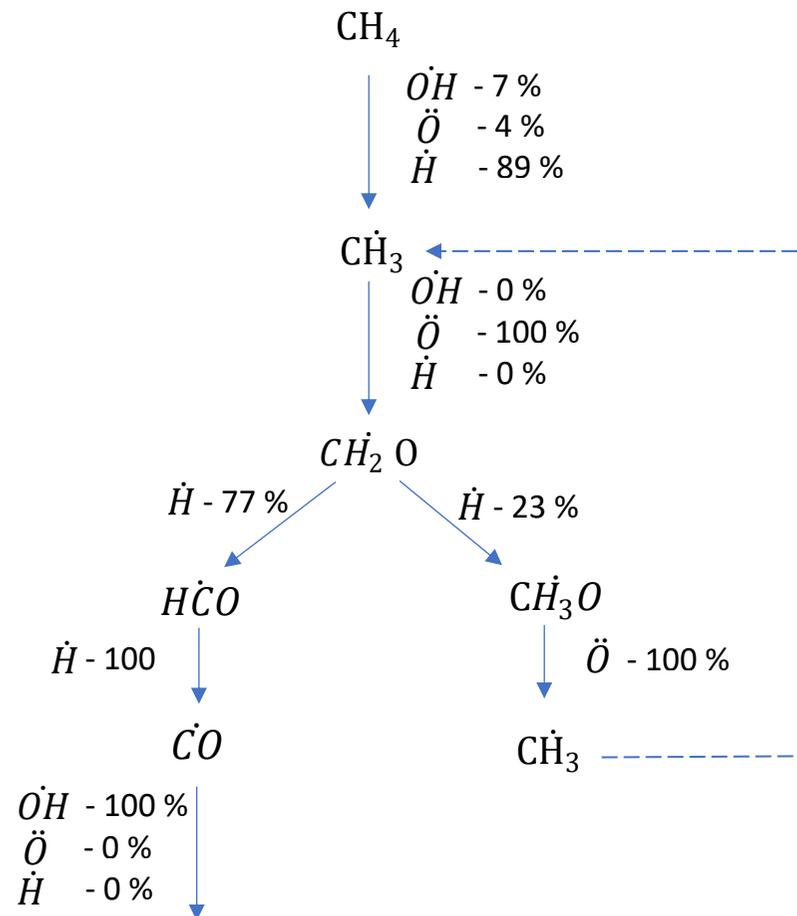
Все представленные реакции приводят к возникновению только одного радикала – метила. Таким образом, за продолжение цепи отвечает одновалентный радикал метана, который при любых условиях с наибольшей вероятностью (порядка 100 %) вступает во взаимодействие с атомарным кислородом, продуктом реакции чего выступает альдегид метаналь.

Дальнейшее продолжение цепи будет протекать с атомарным водородом, однако ориентировочно на 75% это приведет к возникновению радикала  $H\dot{C}O$  и, реагируя с радикалом  $\dot{H}$ , к возникновению оксида углерода, далее к конечным продуктам сгорания. А на 25 % к возникновению радикала метокси группы  $C\dot{H}_3O$ , который на 95 % – 100 % реагирует с атомарным кислородом и приводит к восстановлению метила, а значит, данный путь может быть идентифицирован как акт самоингибирования горения метана.

Также на схеме отмечена для низких температур реакция рекомбинации метильного радикала, несмотря на то, что она маловероятна, но отмечается возможность ее вклада в литературных источниках [124]. Именно данная реакция может быть ответственна за возникновение отрицательного температурного коэффициента в области низких температур.



а)



б)

Рисунок 2.2 – Вероятностная схема горения метана, стехиометрия

а) при 800 К; б) при 1200 К

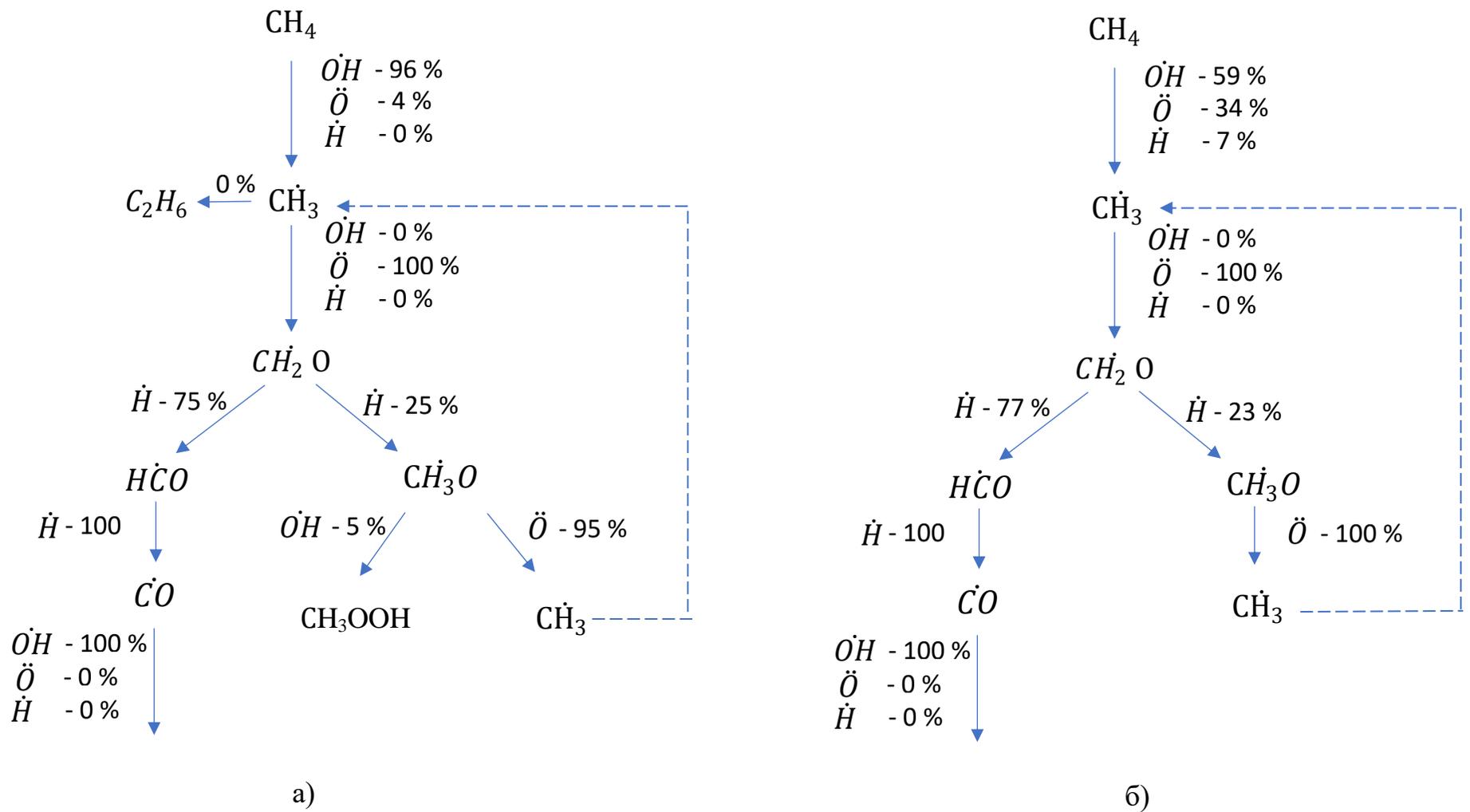
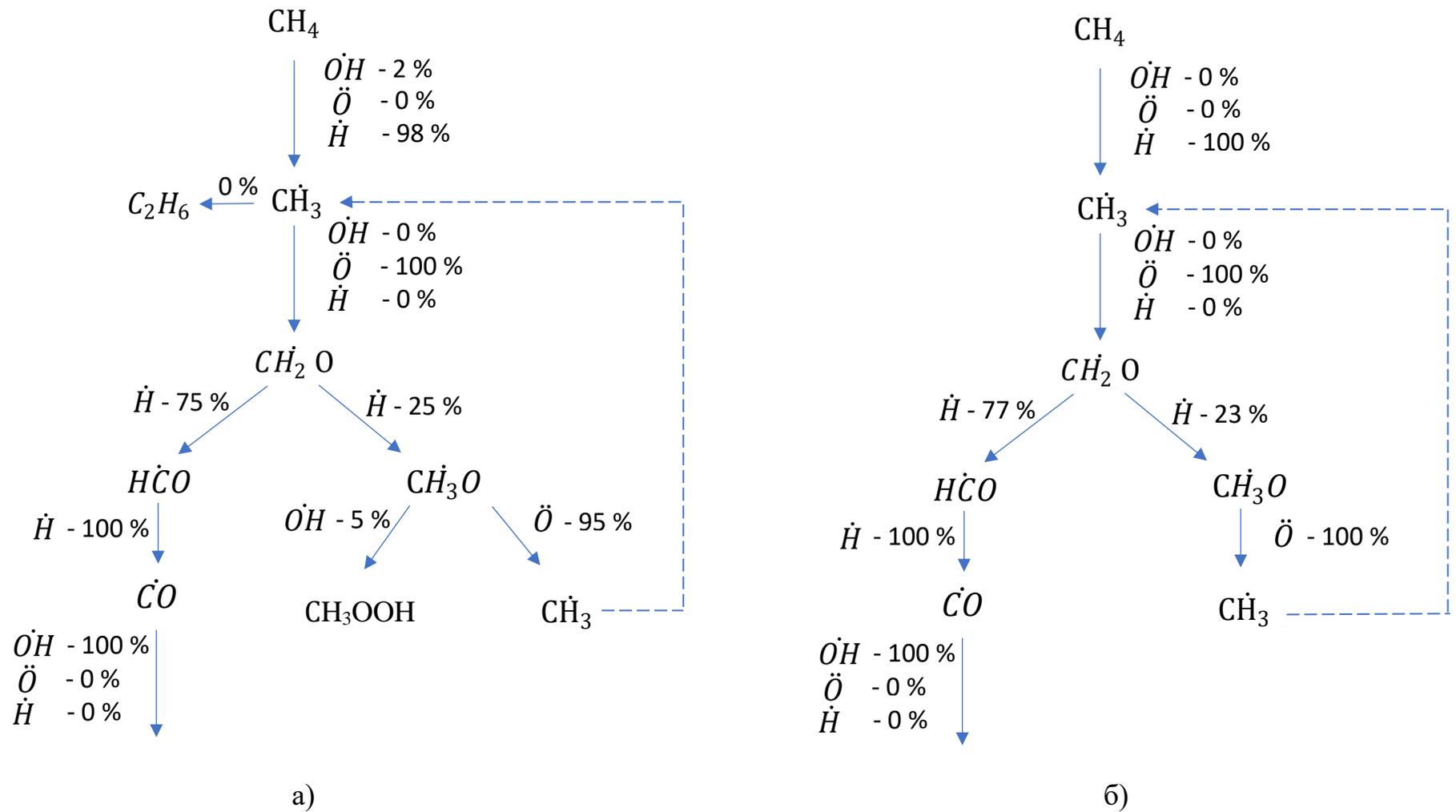


Рисунок 2.3 – Вероятностная схема горения метана, бедная смесь

а) при 800 К; б) при 1200 К



а)

б)

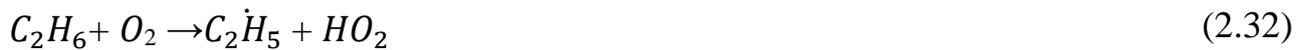
Рисунок 2.4 – Вероятностная схема горения метана, богатая смесь

а) при 800 К; б) при 1200 К

### 2.3 Построение вероятностной схемы горения этана

#### Стадия расщепления $C_2H_6$

Анализ литературных данных позволил выделить следующие реакции, ответственные за расщепление этана:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.32)  $A_{2.32} = 6.71 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.32} = 0$ ,  $E_{a2.32} = 213$  кДж/моль [115];

для реакции (2.33)  $A_{2.33} = 6.09 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.33} = 0.60$ ,  $E_{a2.33} = 30,60$  кДж/моль [115];

для реакции (2.34)  $A_{2.34} = 5.5 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.34} = 1.04$ ,  $E_{a2.34} = 7,59$  кДж/моль [115];

для реакции (2.35)  $A_{2.35} = 4.9 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.35} = 0$ ,  $E_{a2.35} = 62,52$  кДж/моль [115];

для реакции (2.36)  $A_{2.36} = 4.2 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.36} = 3.50$ ,  $E_{a2.36} = 21,62$  кДж/моль [115].

Из представленных реакций 2.32 и 2.35 отличаются высоким энергетическим барьером и очень низким предэкспоненциальным множителем по отношению к оставшимся трём реакциям, поэтому сравнение выполняли между 2.33, 2.34, 2.36. Результаты расчета по формуле 2.6 представлены в таблицах 2.20 – 2.22.

Таблица 2.20 – Вероятность вклада реакций в расщепление  $C_2H_6$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.33)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.34)	$\dot{O}H$	99 %	51 %	16 %	7 %
реакция (2.36)	$\dot{H}$	1 %	49 %	84 %	93 %

Таблица 2.21 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_6$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.33)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.34)	$\dot{O}H$	54 %	1 %	0 %	0 %
реакция (2.36)	$\dot{H}$	46 %	99 %	100 %	100 %

Таблица 2.22 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_6$  при горении бедной смеси

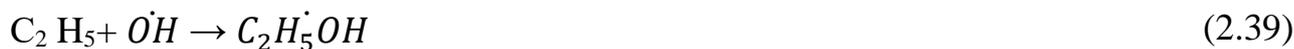
Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.33)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	1 %	3 %
реакция (2.34)	$\dot{O}H$	100 %	99 %	94 %	86 %
реакция (2.36)	$\dot{H}$	0 %	1 %	5 %	11 %

Для стехиометрической смеси средних температур отмечается высокая вероятность реакции с радикалом  $\dot{H}$ , однако снижение температуры увеличивает вероятность реакции с гидроксильным радикалом  $\dot{O}H$ . В области богатой смеси наибольшая вероятность реакции с  $\dot{H}$ , за исключением 600 К. В области бедной смеси наибольший вклад в продолжение цепи дает гидроксильный радикал.

Все представленные реакции приводят к возникновению этила.

### Стадия расходования $C_2\dot{H}_5$

Расходование этила протекает по следующим реакциям:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.37)  $A_{2.37} = 3.01 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.37} = 0$ ,  $E_{a2.37}$  = отсутствует [115];

для реакции (2.38)  $A_{2.38} = 2.25 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.38} = 0.16$ ,  $E_{a2.38}$  = отсутствует [132];

для реакции (2.39)  $A_{2.39} = 8.25 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.39} = -0.61$ ,  $E_{a2.39} = -0,32 \text{ кДж/моль}$  [133];  
 для реакции (2.40)  $A_{2.40} = 9.85 \times 10^{-19}$ ,  $n_{2.40} = 8.80$ ,  $E_{a2.40} = 2,08 \text{ кДж/моль}$  [133];  
 для реакции (2.41)  $A_{2.41} = 6.31 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.41} = 0.03$ ,  $E_{a2.41} = -1,65 \text{ кДж/моль}$  [134];  
 для реакции (2.42)  $A_{2.42} = 1.33 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.42} =$ ,  $E_{a2.42} =$  отсутствует [115].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.23 – 2.25.

Таблица 2.23 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_5$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.39)	$\dot{O}H$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.40)	$\dot{O}H$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.41)	$\ddot{O}$	100 %	100 %	100 %	100 %

Таблица 2.24 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_5$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.39)	$\dot{O}H$	2 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.40)	$\dot{O}H$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.41)	$\ddot{O}$	98 %	100 %	100 %	100 %

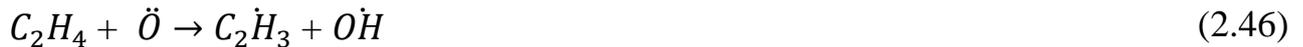
Таблица 2.25 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_5$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.39)	$\dot{O}H$	2 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.40)	$\dot{O}H$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.41)	$\ddot{O}$	98 %	100 %	100 %	100 %

Из представленных реакций были исключены 2.37, 2.38, 2.42 так как отсутствуют энергии активации для анализа. Для всех температурных областей и концентрационных соотношений горючий/окислитель за продолжение цепи отвечают реакции с атомарным кислородом. В результате окислительного процесса образуется этилен. Лишь для низкотемпературной области (600 К) наблюдается небольшой процент реакций с гидроксильным радикалом с получением этилового спирта.

### Стадия расходования $C_2H_4$

Стадия расходования этилена представлена реакциями 2.43 – 2.47.



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.43)  $A_{2.43}=6.79 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.43}=1.49$ ,  $E_{a2.43}=4149$  Дж/моль [115];

для реакции (2.44)  $A_{2.44}=4.0 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.44}=2.53$ ,  $E_{a2.44}=51217$  Дж/моль [115];

для реакции (2.45)  $A_{2.45}=2.02 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.45}=2.03$ ,  $E_{a2.45}=-7950$  Дж/моль [135];

для реакции (2.46)  $A_{2.46}=1.33 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.46}=1.91$ ,  $E_{a2.46}=15631$  Дж/моль [136];

для реакции (2.47)  $A_{2.47}=1.5 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.47}=1.55$ ,  $E_{a2.47}=1788$  Дж/моль [115].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.26 – 2.28, за исключением реакций 2.44 и 2.46, так как расчеты для данных реакций во всех областях показали вероятность близкую к нулю.

Таблица 2.26 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_4$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.43)	$\dot{H}$	10 %	64 %	67 %	62 %
реакция (2.45)	$\dot{OH}$	83 %	31 %	27 %	29 %
реакция (2.47)	$\ddot{O}$	6 %	5 %	6 %	8 %

Таблица 2.27 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_4$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.43)	$\dot{H}$	92 %	99 %	99 %	99 %
реакция (2.45)	$\dot{OH}$	7 %	1 %	1 %	1 %
реакция (2.47)	$\ddot{O}$	1 %	0 %	0 %	0 %

Таблица 2.28 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_4$  при горении бедной смеси

T, K		600	800	1000	1200
реакция (2.43)	$\dot{H}$	0 %	2 %	2 %	2 %
реакция (2.45)	$\dot{OH}$	93 %	85 %	79 %	75 %
реакция (2.47)	$\ddot{O}$	7 %	13 %	18 %	20 %

В области высоких температур для богатой и стехиометрической смесей наибольший вклад в расходование этилена производит радикал  $\dot{H}$ , для стехиометрической смеси наблюдается небольшой сдвиг в сторону реакции с радикалом  $\dot{OH}$ , снижение температуры приводит к увеличению вклада гидроксильного радикала в продолжение цепи, отмечается незначительное влияние атомарного кислорода. В области бедных смесей вклад гидроксильного радикала становится значительнее и наиболее вероятным для всех температурных областей, увеличивается влияние радикала  $\ddot{O}$ .

### Стадия расходования $HO\dot{C}H_2\dot{C}H_2$

Расходование  $HO\dot{C}H_2\dot{C}H_2$  представляет собой термическую деструкцию:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.48)  $A_{2.48} = 1.33 \times 10^{15}$ ,  $n_{2.48} = -2.02$ ,  $E_{a2.48} = 86818$  Дж/моль [125];

для реакции (2.49)  $A_{2.49} = 4.32 \times 10^6$ ,  $n_{2.49} = 1.51$ ,  $E_{a2.49} = 63514$  Дж/моль [137].

С вероятностью 100 % распад будет протекать по пути реакции 2.48 (таблица 2.29). Примеры окислительных реакций с данным веществом ограничены температурными режимами исследования.

Таблица 2.29 – Вероятность распада  $HO\dot{C}H_2\dot{C}H_2$  по двум следующим реакциям

		600	800	1000	1200
реакция (2.48)	$CH_2O + \dot{C}H_3$	100 %	100 %	100 %	100 %
реакция (2.49)	$\dot{C}_2H_4 + O\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %

### Стадия расходования $\dot{C}_2H_3$

Винил радикал продолжает цепь посредством реакций:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.50)  $A_{2.50} = 5.5 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.50} = 0.2$ ,  $E_{a2.50} = -1787$  Дж/моль [134];

для реакции (2.51)  $A_{2.51} = 2.88 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.51} = -1.85$ ,  $E_{a2.51} = 4166$  Дж/моль [138];

для реакции (2.52)  $A_{2.52} = 8.9 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.52} = 0$ ,  $E_{a2.52} = 4107$  Дж/моль [139];

для реакции (2.53)  $A_{2.53} = 1.6 \times 10^{-10}$ ,  $E_{a2.53} =$  отсутствует Дж/моль [115].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.30 – 2.32. Наиболее вероятной является реакция 2.52 для всех температурных областей богатых смесей и смесей стехиометрического состава, для бедной смеси наиболее вероятна реакция с атомарным кислородом.

Таблица 2.30 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{C}_2H_3$  при горении стехиометрической смеси

T, K		600	800	1000	1200
реакция (2.50)	$\ddot{O}$	97 %	8 %	8 %	10 %
реакция (2.51)	$O\dot{H}$	3 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.52)	$\dot{H}$	Нет данных	92 %	92 %	90 %

Таблица 2.31 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_3$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.50)	$\ddot{O}$	97 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.51)	$\dot{O}H$	2 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.52)	$\dot{H}$	Нет данных	100 %	100 %	100 %

Таблица 2.32 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_3$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.50)	$\ddot{O}$	97 %	88 %	89 %	92 %
реакция (2.51)	$\dot{O}H$	23%	1 %	0 %	0 %
реакция (2.52)	$\dot{H}$	Нет данных	11 %	11 %	8 %

### Стадия расходования $C_2H_2$

При рассмотрении горения ацетилена необходимо отметить, что при высоких температурах (порядка 1800 К [140]) он склонен к взрывному превращению с образованием молекулярного водорода и сажи, однако данный процесс сильно энергозатратный. При рассмотрении окислительных процессов можно выделить следующие реакции:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.54)  $A_{2.54}=3,49 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.54}= 1,5$ ,  $E_{a2.54}= 7067$  Дж/моль [141];

для реакции (2.55)  $A_{2.55}=9,13 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.55}= 0$ ,  $E_{a2.55}= 10144$  Дж/моль [142];

для реакции (2.56)  $A_{2.56}=1,03 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.56}= 2,68$ ,  $E_{a2.56}= 50386$  Дж/моль [115];

для реакции (2.57)  $A_{2.57}=5,31 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.57}= 0$ ,  $E_{a2.57}= 209525$  Дж/моль [143].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.33 – 2.35, за исключением реакции 2.56, так как нулевая вероятность во всех областях.

Таблица 2.33 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_2$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.54)	$\ddot{O}$	91 %	74 %	86 %	94 %
реакция (2.55)	$\dot{H}$	9 %	26 %	14 %	6 %

Таблица 2.34 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_2$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.54)	$\ddot{O}$	10 %	3 %	6 %	13 %
реакция (2.55)	$\dot{H}$	90 %	97 %	94 %	87 %

Таблица 2.35 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_2H_2$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.54)	$\ddot{O}$	100 %	100 %	100 %	100 %
реакция (2.55)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %

В области богатых смесей наиболее вероятны реакции с атомарным водородом, в области стехиометрии – с атомарным кислородом, как и в области бедных. Вероятность реакции с гидроксильным радикалом стремится к нулю.

### Стадия расходования $C\dot{H}_2$

Расходование метилена протекает посредством следующих реакций:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.58)  $A_{2.58} = 1,0 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.58} = 0$ ,  $E_{a2.58} = 7483$  Дж/моль [118];

для реакции (2.59)  $A_{2.59} = 9,99 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.59} = 0,99$ ,  $E_{a2.59} = -1125$  Дж/моль [144];

для реакции (2.60)  $A_{2.60} = 2,1 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.60} = 2,42$ ,  $E_{a2.60} = 6711$  Дж/моль [144].

Из которых только реакция с атомарным водородом представлена всеми кинетическими параметрами, необходимыми для расчетов, результаты отображены в таблице 2.36.

Таблица 2.36 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{C}H_2$  при горении стехиометрической, богатой и бедной смеси

		600	800	1000	1200
реакция (2.58)	H	100 %	100 %	100 %	100 %

### Стадия расходования $\dot{C}H$

Расходование радикала  $\dot{C}H$  протекает через реакции 2.63 и 2.64, для реакций с молекулярным кислородом кинетические параметры отсутствуют, однако реакция с атомарным кислородом будет менее энергетически затратна.



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.63)  $A_{2.63}=6.5 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.63}=0.01$ ,  $E_{a2.63}=22329$  Дж/моль (теория) [145];

для реакции (2.64)  $A_{2.64}=2.52 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.64}=0$ ,  $E_{a2.64}=19788$  Дж/моль (теория) [146];

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.37 – 2.39.

Таблица 2.37 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{C}H$  при горении стехиометрической смеси

T, K		600	800	1000	1200
реакция (2.63)	H	90 %	99 %	99 %	98 %
реакция (2.64)	O	10 %	1 %	1 %	2 %

Таблица 2.38 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{C}H$  при горении богатой смеси

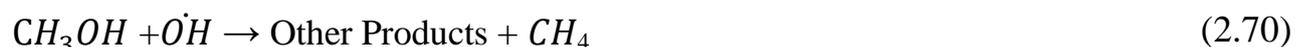
T, K		600	800	1000	1200
реакция (2.63)	H	100 %	100 %	100 %	100 %
реакция (2.64)	O	0 %	0 %	0 %	0 %

Таблица 2.39 – Вероятность вклада реакций в расходование  $\dot{C}H$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.63)	H	9 %	45 %	42 %	33 %
реакция (2.64)	O	91 %	55 %	58 %	67 %

### Стадия расходования $CH_3OH$

В подразделе 2.2 показано, что на стадии расходования  $CH_3O$  наблюдается возникновение метанола с вероятностью, стремящейся к нулю. Если учитывать продолжение цепи по данному пути, то получится еще 6 вариантов продолжения реакции:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.65)  $A_{2.65} = 1.66 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.65} = 0$ ,  $E_{a2.65} = 7.10$  кДж/моль [142];

для реакции (2.66)  $A_{2.66} = 1.1 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.66} = 1.44$ ,  $E_{a2.66} = 470$  Дж/моль [147];

для реакции (2.67)  $A_{2.67} = 2.42 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.67} = 2.00$ ,  $E_{a2.67} = 18874$  Дж/моль [148];

для реакции (2.68)  $A_{2.68} = 6.64 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.68} = 0$ ,  $E_{a2.68} = 25525$  Дж/моль [142];

для реакции (2.69)  $A_{2.69} = 1.66 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.69} = 0$ ,  $E_{a2.69} = 19622$  Дж/моль [142];

для реакции (2.70)  $A_{2.70} = 5.13 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.70} = 1.50$ ,  $E_{a2.70} = 41572$  Дж/моль [149].

Результаты расчета по формуле 2.6 для реакций 2.65-2.68 отображены в таблицах 2.40 – 2.42. Реакции 2.69-2.70 показывают нулевую вероятность во всех областях.

Так как вероятность возникновения метанола стремится к нулю, то учет

дальнейшего продолжения цепи в данном направлении увеличивает погрешность измерения. Таким образом, стадию расходования метанола для снижения погрешности целесообразно исключать из рассмотрения, что было сделано при рассмотрении разветвления цепи горения метана.

Таблица 2.40 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3OH$  при горении стехиометрической смеси

T, К		600	800	1000	1200
реакция (2.65)	$\dot{O}H$	12 %	9 %	6 %	4 %
реакция (2.66)	$\dot{O}H$	88 %	76 %	62 %	53 %
реакция (2.67)	$\dot{H}$	0 %	14 %	31 %	42 %
реакция (2.68)	$\dot{H}$	0 %	1 %	1 %	1 %

Таблица 2.41 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3OH$  при горении богатой смеси

T, К		600	800	1000	1200
реакция (2.65)	$\dot{O}H$	10 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.66)	$\dot{O}H$	68 %	5 %	2 %	1 %
реакция (2.67)	$\dot{H}$	20 %	88 %	94 %	96 %
реакция (2.68)	$\dot{H}$	2 %	7 %	4 %	3 %

Таблица 2.42 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3OH$  при горении бедной смеси

T, К		600	800	1000	1200
реакция (2.65)	$\dot{O}H$	13 %	11 %	9 %	7 %
реакция (2.66)	$\dot{O}H$	87 %	89 %	91 %	93 %
реакция (2.67)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.68)	$\dot{H}$	0 %	0 %	0 %	0 %

### Вероятностная схема горения этана

Результаты расчета позволили построить вероятностные схемы горения этана. На рисунке 2.5 отображены схемы для стехиометрического состава, рисунок 2.6 демонстрирует расходование этана в области бедной смеси, а рисунок 2.7 – богатой. Как и для случая горения метана, в области богатой смеси

основным радикалом, ответственным за расходование этана является атомарный водород  $\dot{H}$ , по мере увеличения соотношения горючего по отношению к окислителю, увеличивается вклад гидроксильного радикала  $OH$ , причем данный вклад более отчетливо проявляется в области низких температур. Влияние атомарного кислорода на данной стадии составляет только 3 % в бедной смеси, что отличается от расходование метана, где для бедной смеси радикал  $\dot{O}$  составлял порядка 34 % для бедной смеси в области средних температур (1200 К). В результате окисления этана во всех случаях образуется этил.

Дальнейшее продолжение цепи идет с наибольшей вероятностью по пути взаимодействия с атомарным кислородом и приводит к образованию этилена.

Так как наблюдается выраженное восстановление этила за счет присоединения атомарного водорода в области богатой смеси, то можно сделать вывод о том, что в данной области за дальнейшее продолжение цепи отвечает термическая деструкция этилена в результате чего образовывается ацетилен и молекулярный водород. Так как деструкция проявляется в области температур от 1200 К [115], то этот факт объясняет высокое значение температуры на верхнем концентрационном пределе (таблица 2.3).

В области средних температур (1200 К) для стехиометрии и бедной смеси наиболее вероятны три пути разветвления реакции, однако реакции с присоединением атомарного кислорода и образованием винил радикала наименее вероятны. Поэтому для всех температурных областей стехиометрии и бедных смесей можно выделить дальнейшее продолжение цепи с образованием  $HO\dot{C}H_2$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $H\dot{C}O$  и дальнейшим их превращением через промежуточные стадии в продукты сгорания.

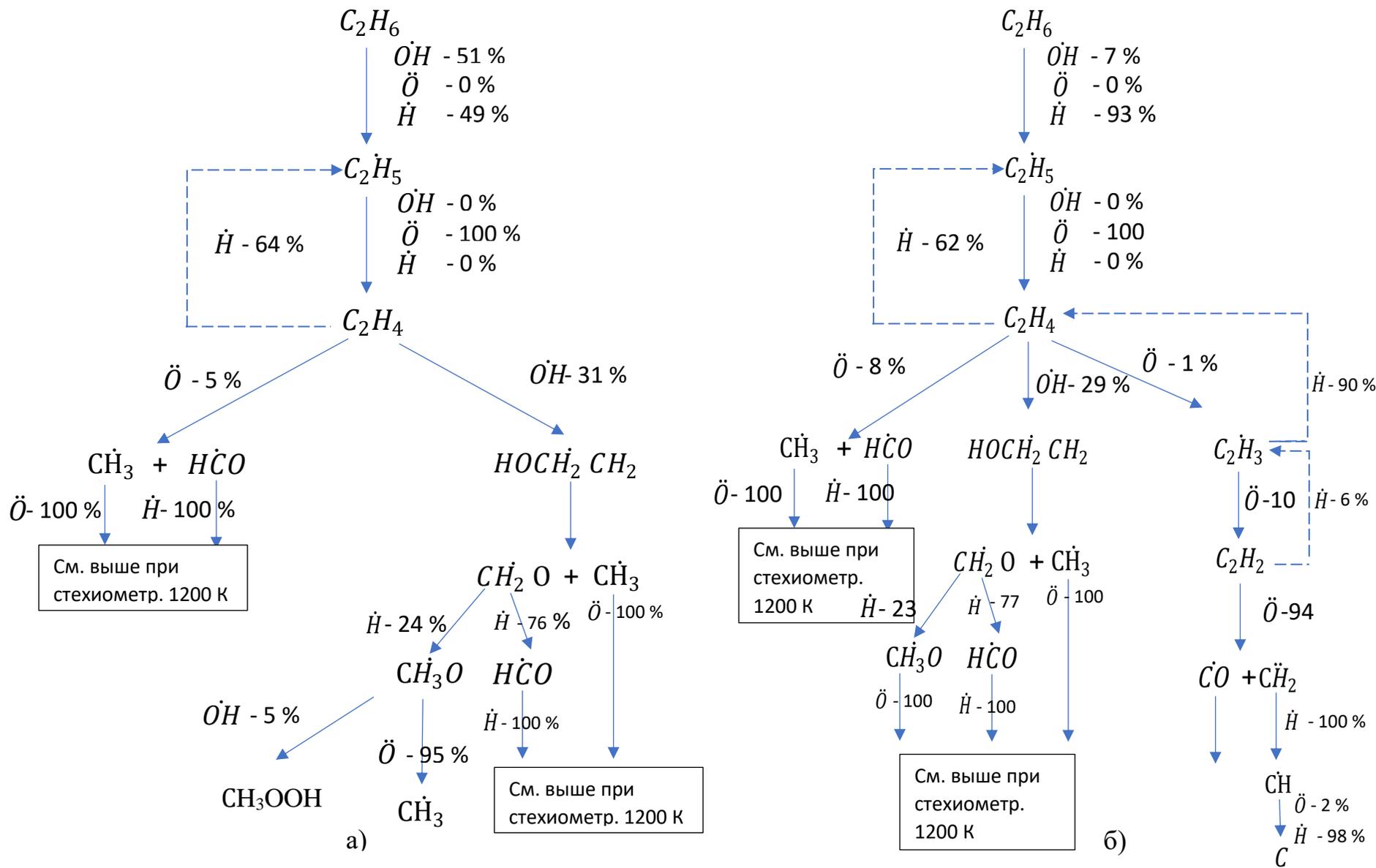


Рисунок 2.5 – Вероятностная схема горения этана, стехиометрия при: а) 800 К б) 1200 К

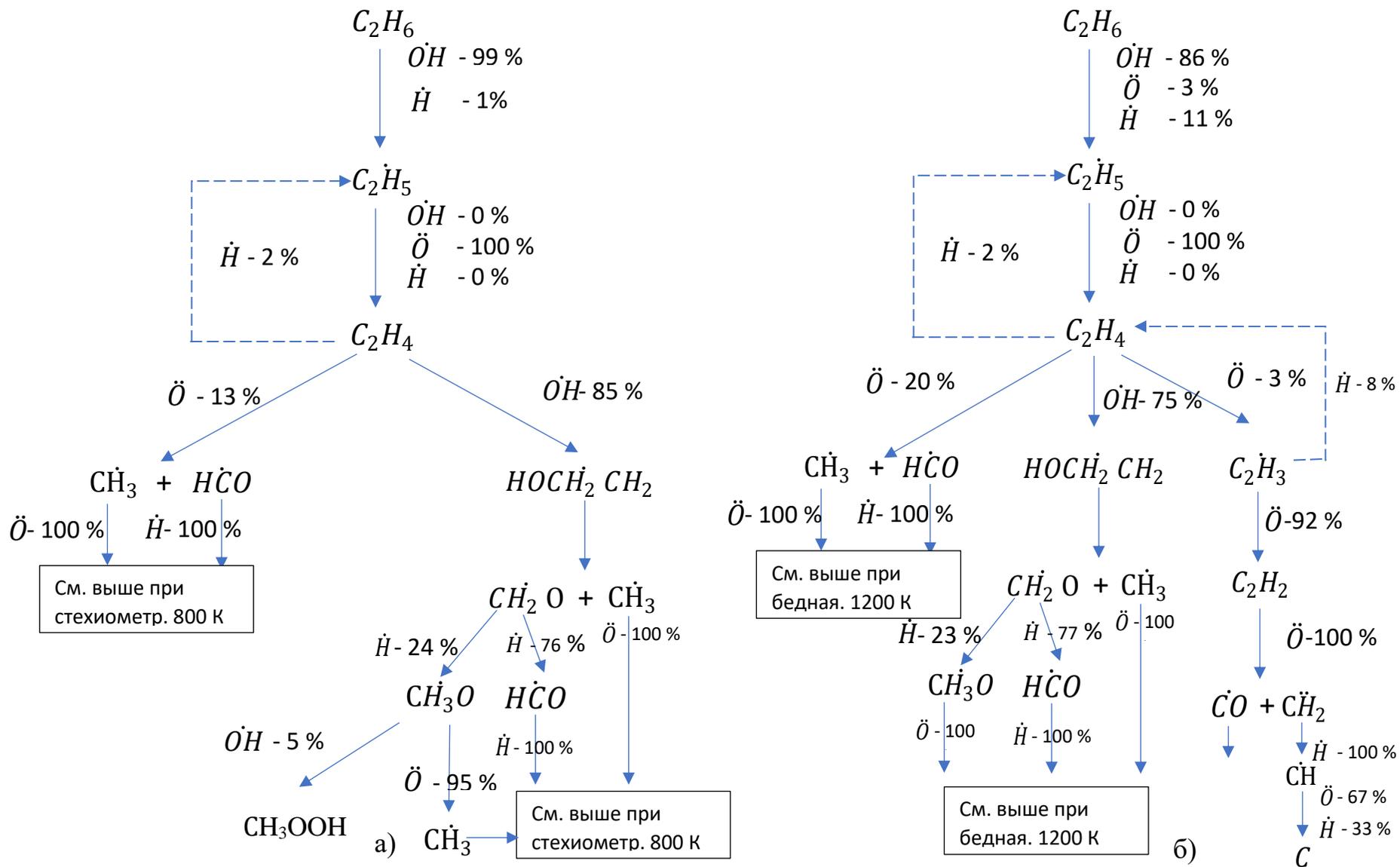
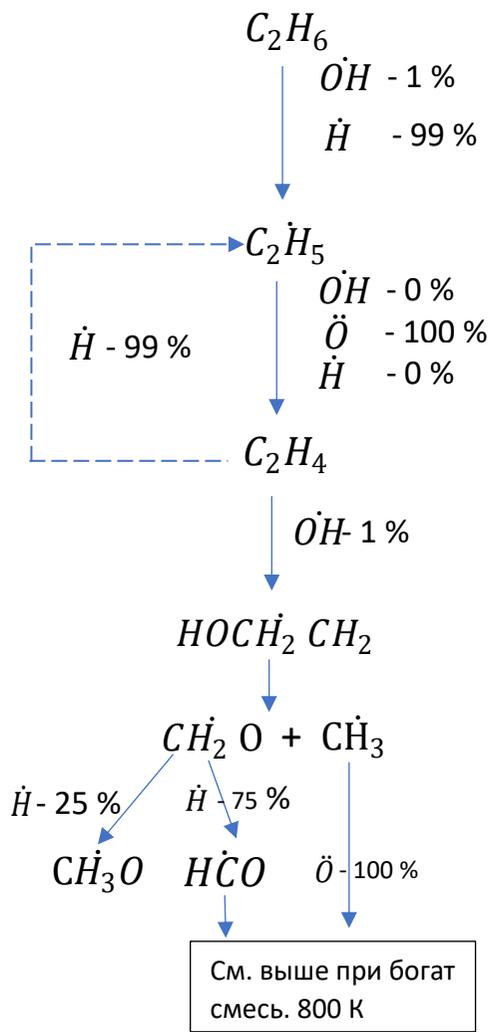
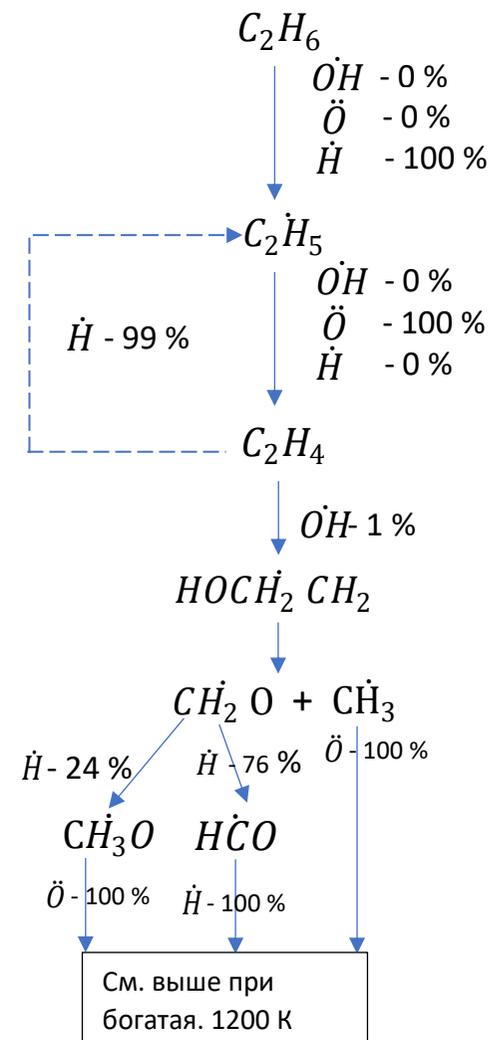


Рисунок 2.6 – Вероятностная схема горения этана, бедная смесь при: а) 800 К б) 1200 К



а)



б)

Рисунок 2.7 – Вероятностная схема горения этана, богатая смесь при: а) 800 К б) 1200 К

## 2.4 Построение вероятностной схемы горения пропана и бутана

### Стадия расходования $C_3H_8$

Расходование пропана протекает по следующим основным реакциям:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.71)  $A_{2.71} = 6.59 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.71} = 0$ ,  $E_{a2.71} = 213$  кДж/моль [150];

для реакции (2.72)  $A_{2.72} = 4.02 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.72} = 2.71$ ,  $E_{a2.72} = 8.81$  кДж/моль [150];

для реакции (2.73)  $A_{2.73} = 1.49 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.73} = 1.8$ ,  $E_{a2.73} = 3,908$  кДж/моль [151];

для реакции (2.74)  $A_{2.74} = 1.61 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.74} = 2.55$ ,  $E_{a2.74} = 69.01$  кДж/моль [150];

для реакции (2.75)  $A_{2.75} = 4.23 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.75} = 2.54$ ,  $E_{a2.75} = 28.27$  кДж/моль [150];

для реакции (2.76)  $A_{2.76} = 1.88 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.76} = 2.40$ ,  $E_{a2.76} = 18.71$  кДж/моль [150].

Так как реакции 2.71 и 2.74 наиболее энергозатратные, то их не учитываем в расчетах. Продуктом реакции пропана с атомарным водородом может выступать пропиловый радикал двух видов: н-пропил (2.75) и изопропил (2.76), при сравнении с другими реакциями будем использовать н-пропил. Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.43 – 2.45.

В результате расчета продемонстрировано увеличение роли атомарного водорода в продолжении цепи с обогащением смеси. В бедной смеси увеличивается вклад гидроксильного радикала и атомарного кислорода.

Таблица 2.43 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_3H_8$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.72)	$\ddot{O}$	16 %	14 %	14 %	16 %
реакция (2.73)	$OH$	81 %	43 %	30 %	27 %
реакция (2.75)	$\dot{H}$	3 %	43 %	56 %	57 %

Таблица 2.44 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_3H_8$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.72)	$\ddot{O}$	4 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.73)	$OH$	21 %	1 %	1 %	1 %
реакция (2.75)	$\dot{H}$	75 %	99 %	99 %	99 %

Таблица 2.45 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_3H_8$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.72)	$\ddot{O}$	16 %	24 %	31 %	36 %
реакция (2.73)	$OH$	84 %	75 %	68 %	62 %
реакция (2.75)	$\dot{H}$	0 %	1 %	1 %	2 %

### Стадия расходования $C_3H_7$

Дальнейшее расходование пропила представлено:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.77)  $A_{2.77} = 3.01 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.77} = 0$ ,  $E_{a2.77} = -$  кДж/моль [150];

для реакции (2.78)  $A_{2.78} = 3.32 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.78} = 2.71$ ,  $E_{a2.78} = 8.81$  кДж/моль [142];

для реакции (2.79)  $A_{2.79} = 8.0 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.79} = 0$ ,  $E_{a2.79} = -$  кДж/моль [142];

для реакции (2.80)  $A_{2.80} = 4.0 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.80} = 0$ ,  $E_{a2.80} = -$  кДж/моль [150];

для реакции (2.81)  $A_{2.81} = 1.66 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.81} = 0$ ,  $E_{a2.81} = 21,036$  кДж/моль [142].

Видно, что энергии активации для реакций расходования  $C_3H_7$  в основном отсутствуют, что не позволяет выполнить сравнительный анализ скоростей. Поэтому на схеме будут представлены возможные пути без процентной составляющей. Основным продуктом является пропилен. В реакции 2.78 наблюдается восстановление пропана, 2.79 – ацельтальдегид. В реакции 2.81 образуется пропилен и гидроперокси радикал.

### Стадия расходования $C_3H_6$

Из международной базы можно выделить основные реакции расходования пропилена:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.82)  $A_{2.82} = 2.16 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.82} = 0$ ,  $E_{a2.82} = 13.64$  кДж/моль [152];

для реакции (2.83)  $A_{2.83} = 5.43 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.83} = 0$ ,  $E_{a2.83} = 2.803$  кДж/моль [153];

для реакции (2.84)  $A_{2.84} = 4.85 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.84} = 0$ ,  $E_{a2.84} = -4,19$  кДж/моль [154];

для реакции (2.85)  $A_{2.85} = 1.4 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.85} = 0$ ,  $E_{a2.85} = 36,8$  кДж/моль [30].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.46 – 2.48.

Таблица 2.46 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_3H_6$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.82)	$\dot{H}$	9 %	60 %	64 %	60 %
реакция (2.83)	$\ddot{O}$	20 %	11 %	12 %	14 %
реакция (2.84)	$O\dot{H}$	71 %	29 %	24 %	26 %

Таблица 2.47 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_3H_6$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.82)	$\dot{H}$	91 %	100 %	100 %	99 %
реакция (2.83)	$\ddot{O}$	2 %	0 %	0 %	0 %
реакция (2.84)	$O\dot{H}$	7 %	0 %	0 %	1 %

Таблица 2.48 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_3H_6$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.82)	$\dot{H}$	0 %	1 %	2 %	1 %
реакция (2.83)	$\ddot{O}$	22 %	28 %	32 %	36 %
реакция (2.84)	$O\dot{H}$	78 %	71 %	66 %	63 %

При стехиометрическом соотношении и в области богатой смеси наблюдается восстановление пропила, что отмечается в работе Азатьяна В.В. [33] и находит экспериментальное подтверждение (рисунок 2.1 [92]). С обеднением смеси увеличивается вероятность продолжения цепи с образованием ацетальдегида (реакция 2.84) и его радикала (реакция 2.83).

### Стадия расходования $CH_3CHO$

Продолжение цепи с участием ацетальдегида включает в себя наиболее вероятные реакции:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.86)  $A_{2.86} = 6.64 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.86} = 0$ ,  $E_{a2.86} = 17,627$  кДж/моль [142];

для реакции (2.87)  $A_{2.87} = 8.3 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.87} = 2.71$ ,  $E_{a2.87} = 7.5$  кДж/моль [142];

для реакции (2.88)  $A_{2.88} = 1.66 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.88} = 0$ ,  $E_{a2.88} = -$  кДж/моль [142];

для реакции (2.89)  $A_{2.89} = 1.41 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.89} = 0$ ,  $E_{a2.89} = 25.11$  кДж/моль [142].

Реакция 2.89 является энергозатратной, а для 2.88 отсутствует энергия активации. Результаты расчета по формуле 2.6 для реакций 2.86-2.87 отображены в таблицах 2.49 – 2.51.

Таблица 2.49 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3CHO$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.86)	$\dot{H}$	6 %	38 %	28 %	16 %
реакция (2.87)	$\ddot{O}$	94 %	62 %	72 %	84 %

Таблица 2.50 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3CHO$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.86)	$\dot{H}$	86 %	86 %	79 %	66 %
реакция (2.87)	$\ddot{O}$	14 %	14 %	21 %	34 %

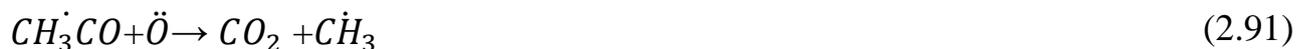
Таблица 2.51 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_3CHO$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.86)	$\dot{H}$	0 %	1 %	0 %	0 %
реакция (2.87)	$\ddot{O}$	100 %	99 %	99 %	100 %

В обоих случаях образуется ацетил радикал, но в реакции 2.87 также проявляется гидроксильный радикал.

### Стадия расходования $CH_3\dot{C}O$

Далее ацетил радикал вступает в реакции:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.90)  $A_{2.90}=1.35 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.90}=0.18$ ,  $E_{a2.90}= -0.524$  кДж/моль [138];

для реакции (2.91)  $A_{2.91} = 1.6 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.91} = 0$ ,  $E_{a2.91} = -$  кДж/моль [115];

для реакции (2.92)  $A_{2.92} = 2.01 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.92} = 0$ ,  $E_{a2.92} = -$  кДж/моль [115].

Отсутствие энергий активации не позволяет выполнить анализ, поэтому будут представлены возможные пути протекания реакции. Для реакции 2.90 можно отметить акт восстановления ацетальдегида, что увеличивает ингибирующую активность пропана. В реакции 2.92 образуется кетен.

### Стадия расходования $CH_2CO$

Ниже представленные реакции характеризуют стадию расходования кетена:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.93)  $A_{2.93} = 1.88 \times 10^{-11}$  [ $\pm 1.13 \times 10^{-11}$ ]  $n_{2.93} = 0$ ,  $E_{a2.93} = 14.301$  [ $\pm 1.580$ ] кДж/моль [155];

для реакции (2.94)  $A_{2.94} = 2.66 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.94} = 0$ ,  $E_{a2.94} = 6.276$  кДж/моль [156];

для реакции (2.95)  $A_{2.95} = 2 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.95} = 0$ ,  $E_{a2.95} = 9.6$  кДж/моль [30];

для реакции (2.96)  $A_{2.96} = 4.65 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.96} = 0$ ,  $E_{a2.96} = -$  кДж/моль [157].

Для реакции 2.96 с образованием формальдегида отсутствует энергия активации, поэтому она не будет использоваться в расчетах, что делает вероятностную схему на данном этапе достаточно условной. Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.52 – 2.54.

Таблица 2.52 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_2CO$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.93)	$\dot{H}$	12 %	17 %	21 %	24 %
реакция (2.94)	$\dot{H}$	88 %	83 %	79 %	76 %
реакция (2.95)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %

Таблица 2.53 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_2CO$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.93)	$\dot{H}$	12 %	17 %	21 %	24 %
реакция (2.94)	$\dot{H}$	88 %	83 %	79 %	76 %
реакция (2.95)	$\ddot{O}$	0 %	0 %	0 %	0 %

Таблица 2.54 – Вероятность вклада реакций в расходование  $CH_2CO$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.93)	$\dot{H}$	9 %	17 %	20 %	21 %
реакция (2.94)	$\dot{H}$	66 %	78 %	73 %	67 %
реакция (2.95)	$\ddot{O}$	25 %	5 %	7 %	12 %

### Стадия расходования $CH_2\dot{C}HO$

Радикал ацетальдегида расходуется через:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.97)  $A_{2.97} = 1.5 \times 10^{-10}$ ,  $n_{2.97} = 0,16$ ,  $E_{a2.97} = -$  кДж/моль [138];

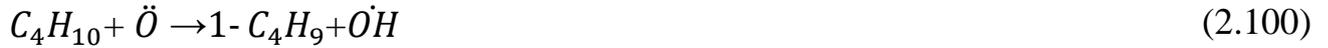
для реакции (2.98)  $A_{2.98} = 1.6 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.98} = 0$ ,  $E_{a2.98} = -$  кДж/моль [115];

для реакции (2.99)  $A_{2.99} = 2.01 \times 10^{-11}$ ,  $n_{2.99} = 0$ ,  $E_{a2.99} = -$  кДж/моль [115].

Отсутствие энергии активации для всех реакций позволяет только предположить возможные пути продолжения цепи.

### Стадия расходования $C_4H_{10}$

Аналогично как для пропана анализируются реакции для бутана:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид:

для реакции (2.100)  $A_{2.100} = 7.06 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.100} = 2.40$ ,  $E_{a2.100} = 23,031$  кДж/моль [158];

для реакции (2.101)  $A_{2.101} = 1.56 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.101} = 1.80$ ,  $E_{a2.101} = 3,991$  кДж/моль [151];

для реакции (2.102)  $A_{2.102} = 8.3 \times 10^{-13}$ ,  $n_{2.102} = 0$ ,  $E_{a2.102} = 43,9$  кДж/моль [159];

для реакции (2.103)  $A_{2.103} = 3.05 \times 10^{-12}$ ,  $n_{2.103} = 2.54$ ,  $E_{a2.103} = 29,192$  кДж/моль [160].

Результаты расчета по формуле 2.6 отображены в таблицах 2.55 – 2.57.

Таблица 2.55 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_4H_{10}$  при горении стехиометрической смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.100)	О	1 %	4 %	15 %	29 %
реакция (2.101)	ОН	99 %	93 %	75 %	55 %
реакция (2.103)	Н	0 %	3 %	10 %	17 %

Таблица 2.56 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_4H_{10}$  при горении богатой смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.100)	О	0 %	1 %	1 %	2 %
реакция (2.101)	ОН	98 %	26 %	7 %	3 %
реакция (2.103)	Н	2 %	73 %	92 %	95 %

Таблица 2.57 – Вероятность вклада реакций в расходование  $C_4H_{10}$  при горении бедной смеси

Т, К		600	800	1000	1200
реакция (2.100)	О	1 %	5 %	17 %	35 %
реакция (2.101)	ОН	99 %	95 %	83 %	65 %
реакция (2.103)	Н	0 %	0 %	0 %	0 %

Дальнейший анализ показывает возможность протекания реакций:  $C_4H_9 + O\cdot \rightarrow CH_2O + 1-C_3H_7$  [161],  $C_4H_9 + H\cdot \rightarrow iso-C_4H_{10}$  [132],  $\cdot OH + iso-C_4H_9 \rightarrow iso-C_4H_9OH$ ,  $\cdot OH + iso-C_4H_9 \rightarrow Isobutene + H_2O$  [162], для которых отсутствует энергия активации. Далее схема горения для бутана включает схему горения для пропана [163], а значит, пропановая схема может быть использована для демонстрации бутановой. Такой вывод подтверждается одинаковыми теплофизическими зависимостями для пропана и бутана, которые отличаются от метана и этана.

### Вероятностная схема горения пропана

На основании проведённых расчетов построены вероятностные схемы горения пропана (рисунки 2.8 – 2.10). Как было отмечено в разделе 2.1 настоящей главы, закономерности горения для пропана и бутана являются схожими, поэтому кинетическая схема горения пропана является представительной и для бутана.

Из кинетических схем можно выделить стадию восстановления радикала  $C_3H_7$  при взаимодействии с атомарным водородом до пропана и образования пропилена. Как видно, в области стехиометрии и богатой смеси пропилен способен регенерировать при взаимодействии с атомарным водородом с образованием пропила. Описанный цикл регенерации может выполняться неоднократно, что делает пропан и бутан эффективным ингибитором. Данное обстоятельство подтверждается экспериментальными исследованиями (рисунок 2.1 [92]) и отмечено в работах Азатяна В.В. [33].

Анализируя схему на рисунке 2.10, можно отметить, что эффект ингибирования не должен проявляться на нижнем концентрационном пределе, так как вероятность взаимодействия в бедной смеси пропилена с атомарным водородом порядка 1 %, а основное продолжение цепи протекает через реакцию пропилена с гидроксильным радикалом и атомарным кислородом. Причем по

пути взаимодействия с  $\dot{O}H$  возможны также акты восстановления, однако вероятность таких сценариев не позволяет посчитать отсутствие кинетических параметров для основных реакций.

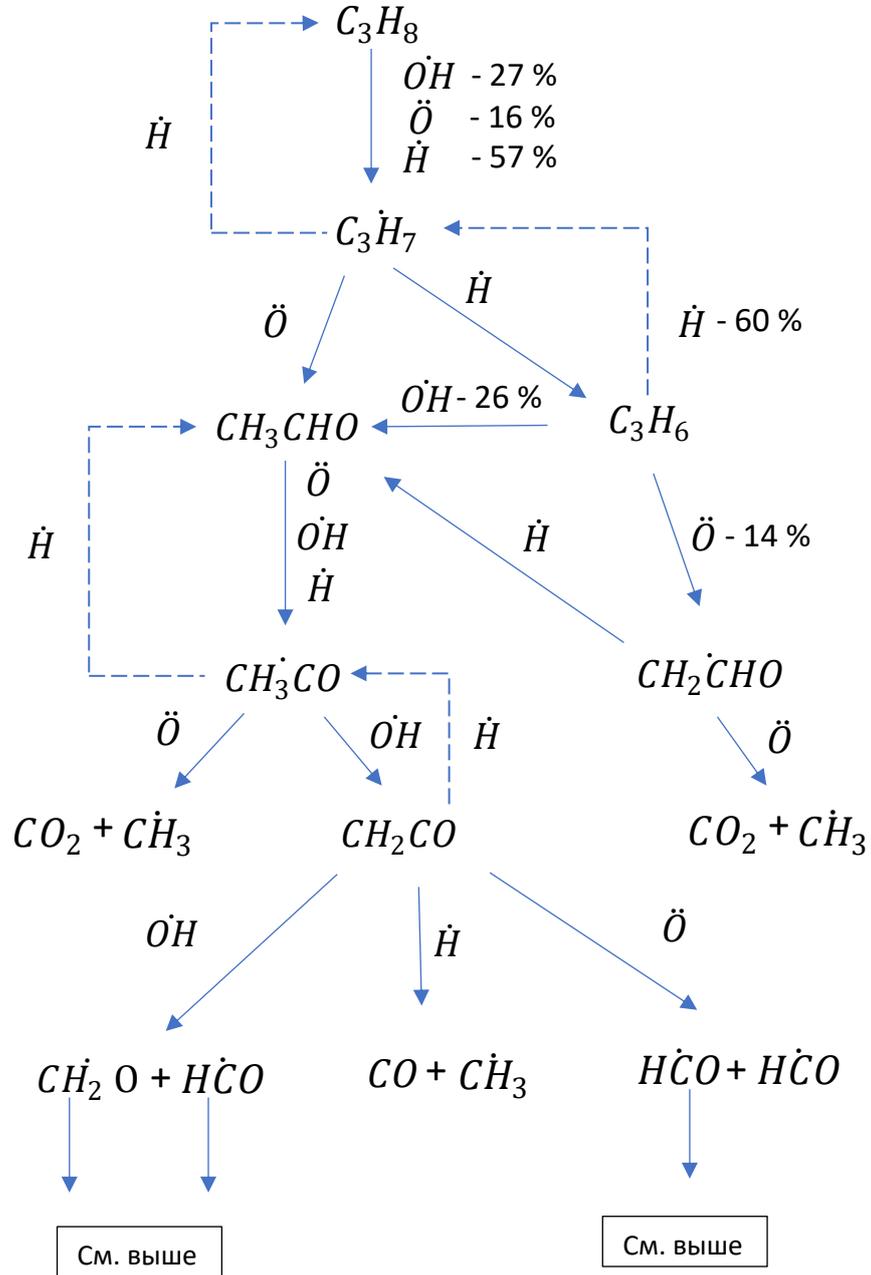


Рисунок 2.8 – Вероятностная схема горения пропана стехиометрия 1200 К

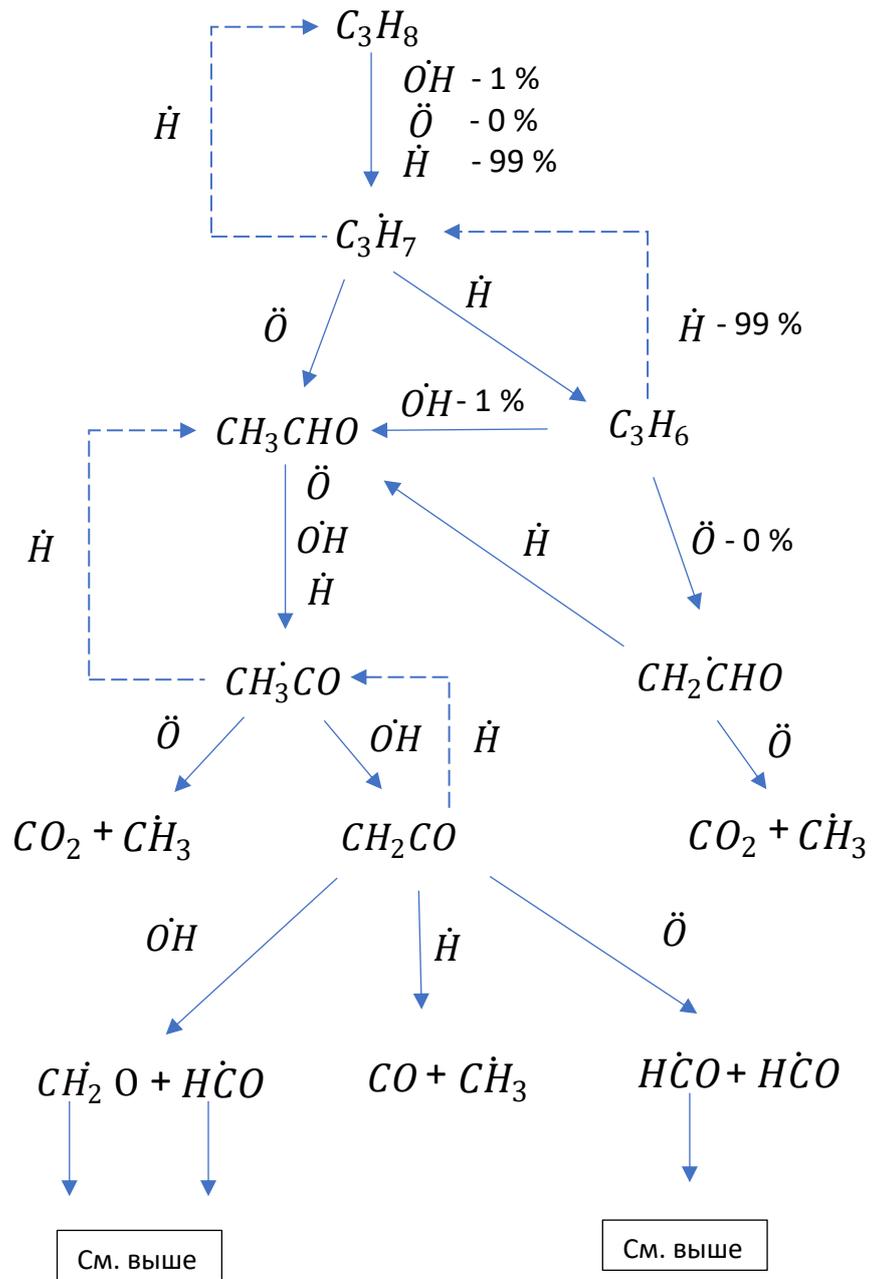


Рисунок 2.9 – Вероятностная схема горения пропана богатая смесь 1200 К

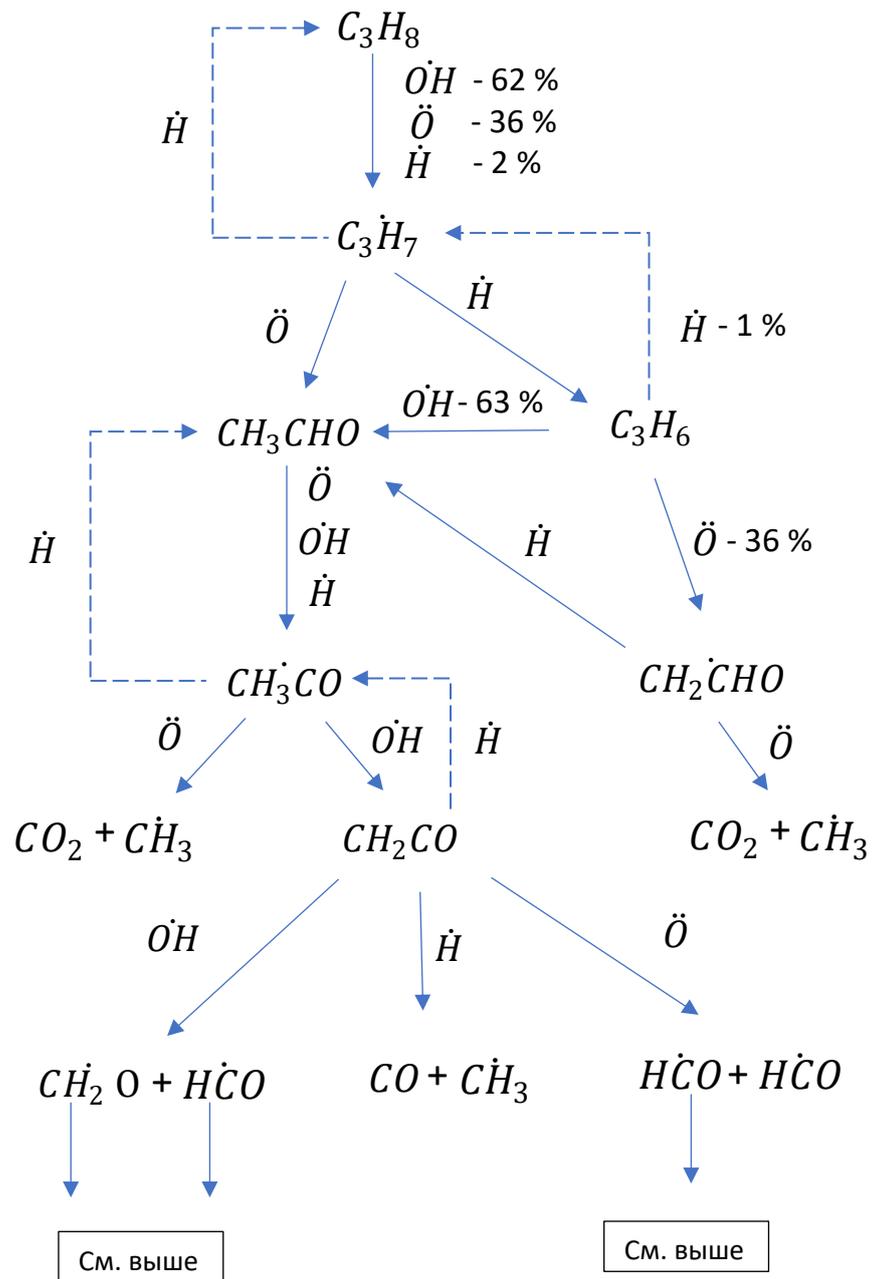


Рисунок 2.10 – Вероятностная схема горения пропана бедная смесь 1200 К

Таким образом, выявлен более сильный акт самоингибирования для пропана и бутана по сравнению с этаном и метаном. Поэтому необходимо сравнить скорости горения легких алканов, чтобы выявить по какому пути будет протекать реакция в случае горения смесевых композиций метана с его гомологами, тем самым теоретически определить возможность химического влияния друг на друга компонентов сжиженного природного газа.

## 2.5 Выявление химического влияния легких алканов на горение метана

Так как скорость разветвленно-цепного процесса на первом этапе разветвления определяется скоростью возникновения бирадикала [33]:



то необходимо сравнить скорости взаимодействия метана и его гомологов с  $\dot{H}$ .

Для этого определялось соотношение скоростей реакции легких алканов с  $\dot{H}$ ,  $\dot{O}H$ ,  $\ddot{O}$  по формуле:

$$\frac{w_n}{w_m} = \frac{k_n(T) \cdot [R_{\dot{H}/\dot{O}H/\ddot{O}}] \cdot [R_{C_2H_6/C_3H_8/C_4H_{10}}]}{k_m(T) \cdot [R_{\dot{H}/\dot{O}H/\ddot{O}}] \cdot [R_{CH_4}]}, \quad (2.105)$$

где  $k_n(T)$ ,  $k_m(T)$  – константы скорости реакций соответственно  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  и  $CH_4$  с радикалами  $\dot{H}$ ,  $\dot{O}H$ ,  $\ddot{O}$ ;  $[R_{\dot{H}/\dot{O}H/\ddot{O}}]$ ,  $[R_{C_2H_6/C_3H_8/C_4H_{10}}]$ ,  $[R_{CH_4}]$  – соответственно концентрации радикалов и алканов.

### Сравнение скорости реакции с $\dot{H}$

Исходные данные для проведения расчетов представлены выше. Это реакции (2.13), (2.36), (2.75), (2.100). Для модельного состава СПГ с соотношением метан/этан/пропан/бутан равного 75%/16%/4,5%/4,5% (об.) результаты расчетов отображены в таблице 2.58. С соотношением 50%/32%/9%/9% (об.) в таблице 2.59. Также проведены расчеты для определения только химического влияния пропана на горение метана (таблица 2.60).

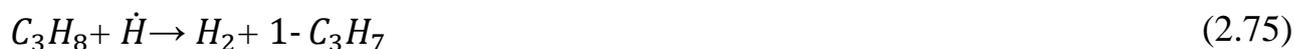
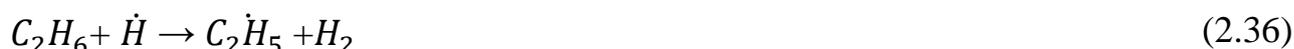


Таблица 2.58 – сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\dot{H}$  при соотношении  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  в смеси 75/16/4,5/4,5

T, K	600	800	1000	1200
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$	37,7	15,1	9,2	6,8
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$	1,9	0,9	0,5	0,4
$\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$	0,9	0,5	0,3	0,2

Таблица 2.59 – сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\dot{H}$  при соотношении  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  в смеси равному 50/32/9/9

T, K	600	800	1000	1200
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$	113,1	45,3	27,6	20,5
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$	5,8	2,6	1,5	1,1
$\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$	2,9	1,4	0,9	0,6

Таблица 2.60 – сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\dot{H}$  при соотношении  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$  в смеси равному 25/75

T, K	600	800	1000	1200
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$	10,8	4,8	2,9	1,9

Как продемонстрировали расчеты, для смеси алканов, где процентное содержание метана 75 %, превышение скорости реакции метана для его гомологов наблюдается только при температуре 600 К, а при более высоких температурах эффективно конкурировать с метаном может только этан. Однако, как показывает вероятностная схема, для этана не так выражен акт самоингибирования как для пропана и бутана. Поэтому за счет конкуренции реакции с атомарным водородом не должно наблюдаться выраженного ингибирования метана.

Следует отметить, что для смеси метан/пропан отмечается превалирование скорости горения пропана над метаном (таблица 2.60), причем данная разница растет при снижении температуры. Предельная температура по горению для алканов находится на значении температуры приблизительно 1200 К, ниже данной температуры распространения горения не поддерживается, для верхнего концентрационного предела температура должна быть еще выше (таблица 2.3). Поэтому предполагается возможность незначительного сужения концентрационных пределов распространения пламени для метан/пропановой

смеси, выражено данное снижение должно наблюдаться при более высоких содержаниях пропана.

### Сравнение скорости реакции с $\dot{O}H$

Аналогично предыдущему пункту были рассмотренные реакции (2.11), (2.34), (2.73), (2.77) для сравнения скоростей с гидроксильным радикалом. Полученные результаты расчетов для модельных смесей представлены в таблицах 2.61 и 2.62, а также рассмотрено влияние только пропана на горение метана (таблица 2.63).



Таблица 2.61 – Сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\dot{O}H$  при соотношении  $CH_4/ C_2H_6/ C_3H_8/ C_4H_{10}$  в смеси 75/16/4,5/4,5

T, K	600	800	1000	1200
$C_2H_6/CH_4$	21,1	10,2	7,4	6,3
$C_3H_8/CH_4$	20,4	10,6	8,6	8,4
$C_4H_{10}/CH_4$	20,7	10,8	8,8	8,6

Таблица 2.62 – Сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\dot{O}H$  при соотношении  $CH_4/ C_2H_6/ C_3H_8/ C_4H_{10}$  в смеси равному 50/32/9/9

T, K	600	800	1000	1200
$C_2H_6/CH_4$	63,2	30,6	22,1	18,9
$C_3H_8/CH_4$	61,2	31,8	25,7	25,3
$C_4H_{10}/CH_4$	61,9	32,5	26,4	25,9

Таблица 2.63 – Сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\dot{O}H$  при соотношении  $C_3H_8/CH_4$  в смеси равному 25/75

T, K	600	800	1000	1200
$C_3H_8/CH_4$	113,4	58,8	47,6	46,8

Определено, что все рассмотренные гомологи метана превосходят по скорости при любых условиях горение метана. Таким образом, реакции гидроксильного радикала сперва будут протекать с гомологами метана, а потом с самим метаном.

### Сравнение скорости реакции с $\ddot{O}$

Реакции горения алканов с атомарным кислородом представлены реакциями:



В таблицах 2.64, 2.65 отображены результаты расчетов для модельных составов СПГ различных процентных соотношений, в таблице 2.66 отображены расчеты для смеси метана с пропаном.

Таблица 2.64 – Сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\ddot{O}$  при соотношении  $CH_4/ C_2H_6/ C_3H_8/ C_4H_{10}$  в смеси 75/16/4,5/4,5

T, K	600	800	1000	1200
$C_2H_6/CH_4$	3,7	1,3	0,6	0,4
$C_3H_8/CH_4$	813,7	106,7	35,8	18,7
$C_4H_{10}/CH_4$	30,9	14,1	9,7	7,9

Таблица 2.65 – Сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\ddot{O}$  при соотношении  $CH_4/ C_2H_6/ C_3H_8/ C_4H_{10}$  в смеси равному 50/32/9/9

T, K	600	800	1000	1200
$C_2H_6/CH_4$	11,0	3,8	1,9	1,1
$C_3H_8/CH_4$	2441,1	320,2	107,3	55,9
$C_4H_{10}/CH_4$	92,6	42,4	29,1	23,9

Таблица 2.66 – Сравнение скоростей реакций легких алканов с  $\ddot{O}$  при соотношении  $C_3H_8/CH_4$  в смеси равному 25/75

T, K	600	800	1000	1200
$C_3H_8/CH_4$	4520,5	592,9	198,8	103,7

Как видно из таблиц 2.64 – 2.66 скорости реакций пропана и бутана с атомарным кислородом значительно превосходят скорость основного горючего – метана. Однако скорость расходования этана начинает становиться выше только при концентрации метана 50 %. Явное превосходство горения пропана над метаном наблюдается при взаимодействии с атомарным кислородом и гидроксильным радикалом, которые отвечают за продолжение цепи в области бедных смесей, где не отмечается значительный эффект самоингибирования пропана.

### Выводы по второй главе

1. Отмечены различные теплофизические особенности горения легких алканов: более высокие верхние температурные пределы горения для пропана и бутана, чем у метана и этана. Что может быть объяснено с позиции наличия эффекта самоингибирования. Также отмечается различная зависимость изменения задержки самовоспламенения.

2. Определено, что более тяжелые гомологи метана эффективно конкурируют с метаном в реакциях с  $OH$ ,  $\ddot{O}$ , в реакциях с  $\dot{H}$  эффективно конкурирует этан, а пропан и бутан конкурирует только при низких температурах. Для бинарных смесей метан/пропан (при содержании метана 75 %) скорость реакции с пропаном в два раза больше, чем с метаном. Увеличение процентного содержания пропана приведет к увеличению соотношению скоростей пропан/метан.

2. Вероятностна схема горения метана показывает, что наиболее

существенно реакции с  $\dot{H}$  проявляются в области богатых смесей, а в области стехиометрии только при 1200 К.

3. Анализ вероятностной схемы горения показывает, что пропану и бутану свойственен эффективный цикл восстановления (самоингибирование) в области богатой смеси и стехиометрии, что реализуется посредством пропиленового цикла регенерации и восстановления пропила до пропана.

4. Таким образом, теоретические расчеты и анализ литературных данных физико-химических особенностей горения легких алканов показывают вероятность ингибирования метана примесями пропана, что требует проведения детального экспериментального исследования.

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

### 3.1 Обоснование модельного состава для проведения эксперимента

Задача экспериментального исследования взрывоопасности паров сжиженного природного газа усложнена тем обстоятельством, что состав СПГ может изменяться в зависимости от марки и в процессе хранения, транспортировки [164]. Поэтому для экспериментальных исследований должен быть разработан модельный состав, который позволит сравнить между собой полученные результаты и оценить необходимость дифференцированного подхода. В таблице 1.1 настоящей диссертации состав СПГ отображен согласно ГОСТ 34894—2022 [52], однако данный ГОСТ не позволяет судить о процентном содержании гомологов метана в зависимости от класса. В нормативном документе отсутствует информация о минимальном и максимальном значении этана, пропана, бутана. Другие примеси также не позволяют путем их вычитания определить предельные значения этана, пропана и бутана.

Модельный состав сжиженного природного газа представлен в [58] (таблица 3.1). Следует отметить, что данные составы получены путем моделирования физико-химических характеристик и не отображают все возможные составы.

Таблица 3.1 – Примеры сжиженных природных газов согласно ГОСТ Р 57431-2017

Свойства при температуре кипения при нормальном давлении	СПГ 1	СПГ 2	СПГ 3
Молярная доля, %:			
N <sub>2</sub>	0,13	1,79	0,36
CH <sub>4</sub>	99,8	93,90	87,20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,07	3,26	8,61
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	0,69	2,74
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,12	0,42
н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,15	0,65
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	0,09	0,02

Наиболее подробный анализ различных составов СПГ выполнен в диссертации [165] (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Спецификация товарного сжиженного природного газа [165]

	В резервуарах комплекса сжижения	В резервуарах потребителя*
<i>Состав, мольн. %</i>		
CH <sub>4</sub>	84 – 99	84 – 99
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	< 9	< 9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	< 2,4	< 2,5
C <sub>4</sub> +	< 2,4	< 2,5
C <sub>5</sub> +	< 0,1	< 0,1
N <sub>2</sub>	1,4	1,0
<i>Содержание неорганических примесей и меркаптанов, м<sup>3</sup>/нм<sup>3</sup> природного газа</i>		
H <sub>2</sub> O	< (0,5... 1)·10 <sup>-6</sup>	
CO <sub>2</sub>	< 50·10 <sup>-6</sup>	
H <sub>2</sub> S	< (3,5...4)·10 <sup>-6</sup>	
RSH	< (2...3)·10 <sup>-6</sup>	
Hg	10 нг/нм <sup>3</sup> природного газа	
*Разница в значениях для резервуаров комплекса сжижения и резервуаров потребления объясняется выветриванием наиболее летучих компонентов СПГ во время хранения, транспортировки и операций загрузки-разгрузки транспортных смесей.		

Из таблицы 3.2 видно, что компонентный состав СПГ может меняться в достаточно широких диапазонах. В рекомендациях ВНИИПО [73] при определении пожарной опасности сжиженного природного газа выделяют метан, этан, пропан, бутан, которые были предложены для модельного состава в первой главе данной диссертации. По аналогии с ГОСТ [166] все другие горючие компоненты можно распределить между четырьмя алканами. Таким образом, исходя из анализа составов и наиболее пожароопасного сценария предложен модельный состав для проведения экспериментов (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Модельный состав горючих компонентов сжиженного природного газа

Наименование индивидуального газа	Процентное содержание газа, % об.		
	75	85	99
Метан	75	85	99
Этан	16	10	1
Пропан	4,5	2,5	0
Бутан	4,5	2,5	0

С целью изучения влияния отдельно каждого из алканов на горение метана, выполнены исследования по горению смесей метан/этан/воздух, метан/пропан-бутан/воздух, после чего исследовали смесь всех четырех представленных горючих газов с воздухом.

### 3.2 Постановка эксперимента

Серия экспериментов проведена на экспериментальной установке «Вариант» (рисунок 3.1), соответствующей стандарту [167], схема которой приведена на рисунке 3.2. Установка предназначена для определения максимального давления взрыва газоздушных смесей и представляет собой сферический реакционный сосуд объёмом 4,2 л с центральным зажиганием. Энергия зажигания – 10 Дж. Максимальное давление взрыва фиксировалось датчиком «Карат – ДИ» с постоянной времени  $10^{-3}$  с, с подачей сигнала на аналогоцифровой преобразователь и далее на компьютер. Испытания проводились при начальных атмосферном давлении и комнатной температуре.

*Оценка погрешности измерения разрежения образцовым вакуумметром.*

Погрешность измерений оценена согласно методике [168]. Для задания горючей смеси в реакционном сосуде экспериментальной установки использовался образцовый вакуумметр со следующими характеристиками: класс точности  $\gamma = 0,25$ ; диапазон измерения разрежения  $\chi_n = 0,1$  МПа; число делений  $n = 400$ . Отсюда найдена цена деления вакуумметра:  $d = \chi_n/n = 0,00025$  МПа = 0,25 кПа.

Так как размер деления вакуумметра не превышает 1 мм, то принято  $\sigma_{отсч} = d = 0,00025$  МПа. Предельная приборная погрешность:  $h_{вак} = \chi_n \gamma / 100 = 0,00025$  МПа = 0,25 кПа,  $\sigma_{показ} \approx h/3 = 8,3 \cdot 10^{-5}$  МПа = 0,083 кПа. В качестве окончательной оценки приборной погрешности выбрана та из величин ( $\sigma_{отсч}$  или  $\sigma_{показ}$ ), которая наибольшая:  $\sigma_{отсч} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  МПа = 0,25 кПа.



Рисунок 3.1 – Внешний вид установки «Вариант»

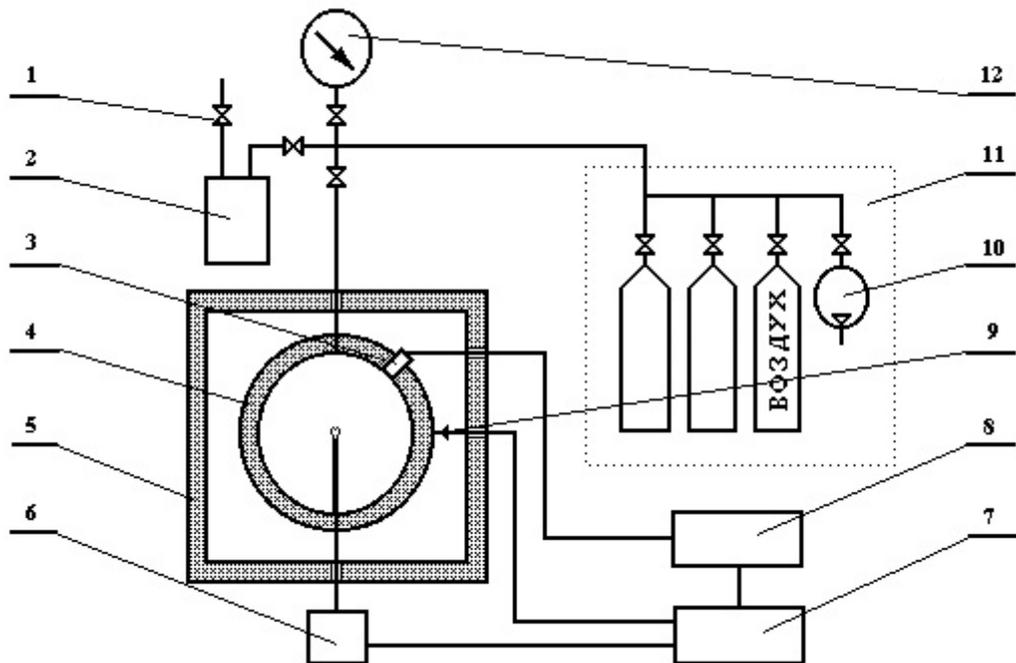


Рисунок 3.2 – Схема установки «Вариант»

1 - кран; 2 - парогенератор; 3 - датчик давления; 4 - реактор; 5 - термостат; 6 - система зажигания; 7 - пульт управления; 8 - осциллограф; 9 - термопара; 10 - вакуумный насос; 11 - система напуска; 12 - вакуумметр

Так как все опыты проводились при атмосферном давлении, то принято  $0,1 \text{ МПа} = 100 \% \text{ об.}$  Отсюда следует, что  $\sigma_{\text{приб}} = 0,25 \% \text{ об.}$ , то есть погрешность задания концентрации одного компонента составляет  $\Delta C_i = 0,25 \% \text{ об.}$

Погрешность использовавшегося в работе датчика «Карат ДИ»  $\sigma_{\text{дат}} = 0,25\%(\text{об.})$ . Погрешность АЦП L-Card E14-440 составляет согласно паспортным данным  $\sigma_{\text{АЦП}} = 0,15\% \text{ об.}$

Так как погрешности суммируются, то при задавании смесей, состоящих из двух газов, погрешность концентрации газа равна  $C_2 = \sigma_{\text{АЦП}} + \Delta C_i + \sigma_{\text{дат}} = 0,15 + 0,5 + 0,25 = \pm 0,9\%$ , а в случае экспериментов с тройной смесью  $\sigma_3 = \pm 1,15\%$ . Таким образом, данные, полученные для двойных смесей, более достоверные и несут большую информативность для научных целей. Однако необходимо отметить, что при построении графика избыточного давления  $\sigma_{\text{дат}} + \sigma_{\text{АЦП}}$  делают вклад в погрешность на оси ординат, а  $\Delta C_i$  отображает погрешность на оси абсцисс, поэтому в графическом представлении данные погрешности становятся менее существенными, что повышает точность полученных результатов.

### 3.3 Определение избыточного давления взрыва

При постоянных концентрациях метана равных  $4 \% \text{ об.}$ ,  $6 \% \text{ об.}$ ,  $8 \% \text{ об.}$ ,  $10 \% \text{ об.}$  изменялся процент примесей пропан-бутана от области бедной до области богатой смеси. Изначально создавались концентрации пропан-бутана на процент ниже теоретически определённой области воспламенения нижнего концентрационного предела по правилу Ле Шателье. Если воспламенение не происходило, то концентрацию увеличивали. Для каждого процентного состава метана исследования прекращались, когда в области богатой смеси воспламенение не было зафиксировано. По результатам исследований построен график изменения избыточного давления взрыва при постоянном содержании

метана и изменении пропан-бутана (рисунок 3.3).

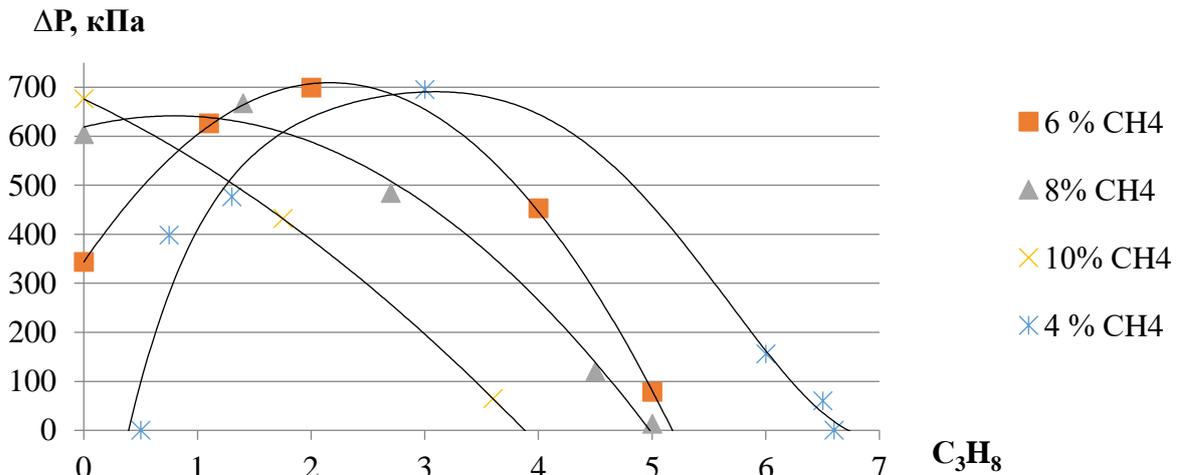


Рисунок 3.3 – Изменение избыточного давления взрыва при различных соотношениях метан/пропан/бутан/воздух

Из рисунка 3.3 видно, что в области бедных метановоздушных смесей пропан выступает в качестве дополнительного источника энергии, дальнейшее увеличение примесей пропан-бутана снижает значение избыточного давления взрыва. В случае, если концентрация метана выше стехиометрии, то нарастание избыточного давления взрыва не наблюдается при любых процентных добавках пропан-бутана. Данный факт демонстрирует тепловой эффект за счет примесей пропан-бутана на горение метановоздушных смесей в области бедной смеси.

При варьировании содержания метана, этана, пропана и бутана в воздухе от нижнего концентрационного предела до верхнего были определены максимальные давления взрыва [80]. Полученные результаты согласуются с известным в теории горения и взрыва фактом максимального давления взрыва при незначительном смещении концентрации от стехиометрии в сторону богатой смеси. Для метановоздушной смеси – 676 кПа, для смеси пропан-бутан-воздух – 740 кПа, а этановоздушной смеси – 751 кПа (таблицы 3.4, 3.5 и 3.6 соответственно).

Соотношения 85 % об. метана к 15 % об. пропан-бутану, 75 % об. метана к 25 % об. пропан-бутану, 53 % об. метана к 47 % об. пропан-бутану показали максимальные давления взрыва 679 кПа (таблица 3.7), 699 кПа (таблица 3.8) и

713 кПа соответственно. Соотношение 53%/47% является проверочным, чтобы подтвердить линейную зависимость для любых модельных составов природного газа. Все полученные значения подтверждены тройным повторением каждого из экспериментов.

Таблица 3.4 – Определение максимального давления взрыва метана в смеси с воздухом

№ эксперимента	CH <sub>4</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	11	663	
2	10	676	max.
3	9,5	668	
4	8	604	

Таблица 3.5 – Определение максимального давления взрыва пропан-бутана в смеси с воздухом

№ эксперимента	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	4,5	737	
2	4,25	740	max.
3	4	730	
4	2,25	361	

Таблица 3.6 – Определение максимального давления взрыва этана в смеси с воздухом

№ эксперимента	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	6,75	751	max.
2	6,25	734	
3	5,75	729	
4	7,0	745	

Таблица 3.7 – Определение максимального давления взрыва смеси метан/пропан-бутан при соотношении 85%/15% в смеси с воздухом

№ эксперимента	CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	10,61	533	
2	9,4	667	
3	8,2	679	max.
4	7,1	626	

Таблица 3.8 – Определение максимального давления взрыва смеси метан/пропан-бутан при соотношении 75%/25% в смеси с воздухом

№ эксперимента	CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	8,7	672	
2	8	699	max
3	7,3	687	
4	6,7	667	

Таким образом, получена линейная зависимость изменения избыточного давления взрыва при различных соотношения близких к стехиометрии метан-пропан-бутан-воздух, что продемонстрировано на рисунке 3.4.

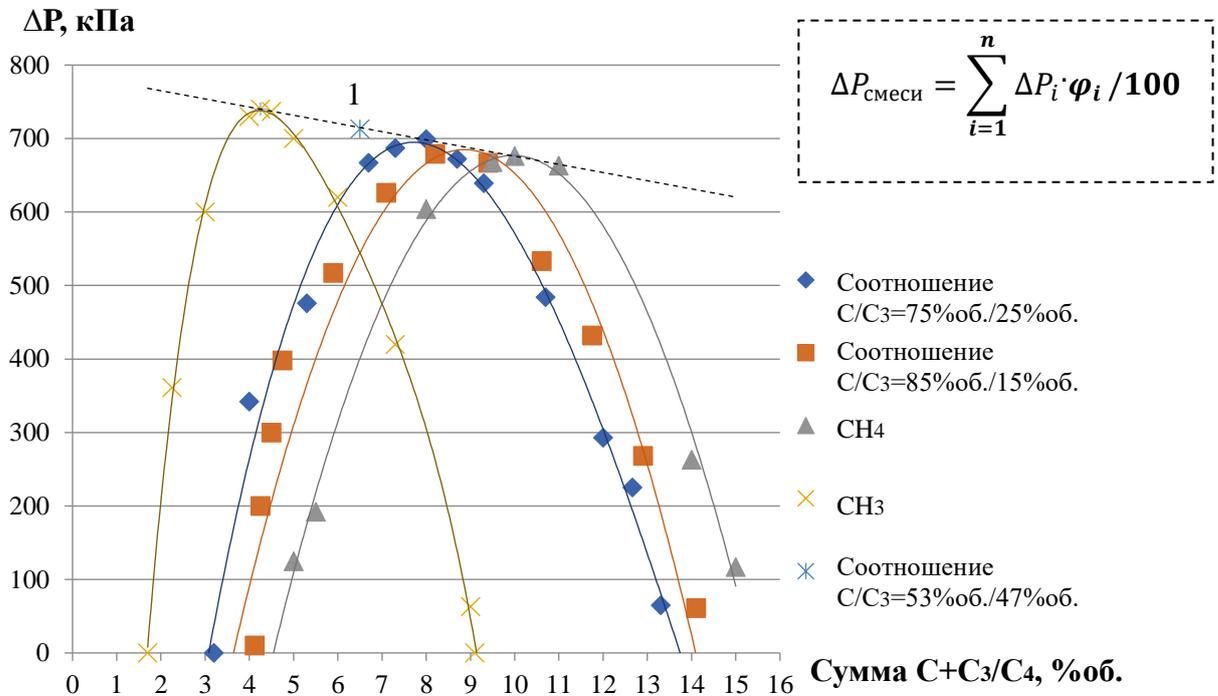


Рисунок 3.4 – Давление взрыва различных соотношений метан/пропан-бутан/воздух

Наибольшие значения давления, возникающие при взрыве разнообразных смоделированных смесей метана, пропана, бутана и воздуха, располагаются вдоль линии, соединяющей пиковые значения избыточного давления, зафиксированные при взрывах смесей метана с воздухом и пропан-бутановой смеси с воздухом. Линейная зависимость наблюдается и при большем процентном содержании  $C_3H_8/C_4H_{10}$  в газовой смеси (на рисунке 3.4 отмечено цифрой 1).

Согласно правилу Ле Шателье пиковые значения должны были лечь на одну линию изменения концентраций, что подтверждается на рисунке 3.5. Незначительные отклонения не выходят за пределы погрешности измерительного оборудования, поэтому не представляется возможным говорить о природе данных отклонений.

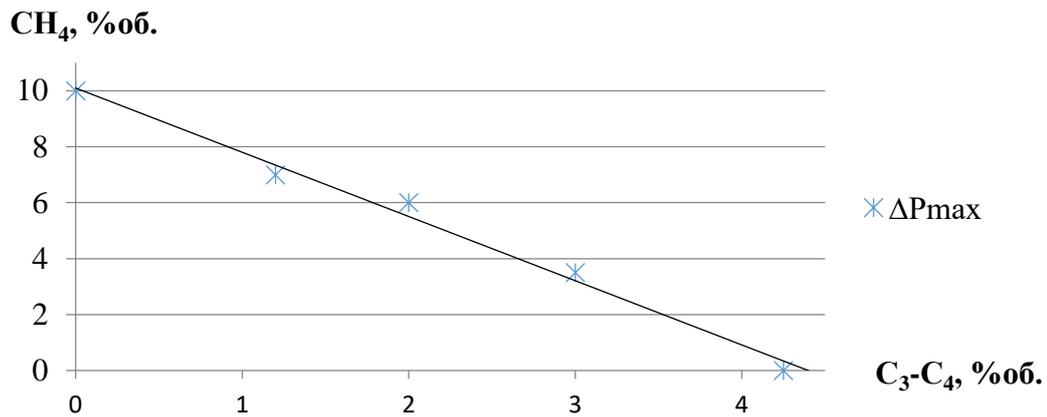


Рисунок 3.5 – Отклонение максимального давления взрыва от ожидаемой линии для различных соотношений смеси  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  в воздухе

Тем не менее, для оценки величины избыточного давления при взрыве этот аспект не играет решающей роли, поскольку анализ аварийной ситуации основывается на сценарии с максимальным давлением взрыва.

Аналогичные исследования с добавлением этана к смесям метан-пропан-бутан-воздух также подтвердили возможность аддитивного сложения максимального давления взрыва компонентов смеси (рисунок 3.6) [169].

На рисунке 3.6 максимум давления взрыва этан-воздушной смеси лежит выше, чем для пропан-бутан-воздушной, несмотря на то, что в области стехиометрии теплосодержание 1 моль продуктов сгорания этана незначительно, но ниже чем для пропана и бутана. Предельные значения области горения для пропана и бутана по теплосодержанию выше, чем для этана. Данный факт еще раз подтверждает цепно-тепловую природу избыточного давления взрыва, а значит, данный параметр не может быть рассчитан только исходя из теплосодержания продуктов сгорания. Отсутствие прямой связи максимального давления взрыва от максимального теплосодержания наблюдается и для бинарных смесей алкан-воздух. Из таблицы 2.3 видно, что максимальное теплосодержание 1 моль продукта сгорания относится к стехиометрическому составу смеси, но для метана максимум давления соответствует избытку горючего равного 5 % от стехиометрии, а для пропан-бутана достигает 20 %. Этот факт согласуется с данными по отклонению турбулентной скорости распространения пламени, где

для метана отклонение находилось в пределах 5%, а для пропан-бутана достигало 20 % [93].

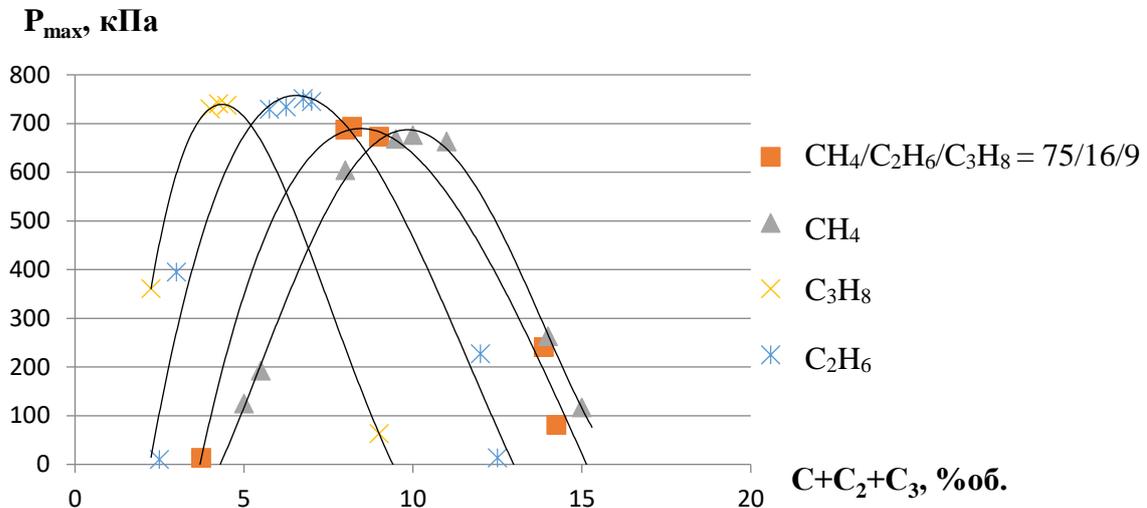


Рисунок 3.6. – Давление взрыва различных соотношений метан/этан/пропан/бутан/воздух

Таким образом, при определении избыточного давления взрыва должна учитываться кинетика протекания реакции. В работе [77] отмечается, что значение избыточного давления взрыва связано со скоростью тепловыделения. Так как примеси горючего компонента к смеси выше стехиометрии ингибируют горение, то можно предположить, что скорость в данном случае представляет собой одновременное выделение тепла в некотором определённом объеме, а не скорость передачи реакции от одного слоя к другому. Однако данный процесс должен быть присущ турбулентному горению, когда реакция передается преимущественно не за счет молекулярного переноса, а за счет турбулентного перемешивания. Из этого следует, что ламинарный перенос отвечает только начальному процессу распространению пламени, а далее возникают газодинамические возмущения, которые определяют перенос реакции, а значит, и максимальное давление взрыва.

Анализ литературных источников [170] показал факт несоответствия максимального избыточного давления взрыва тепловыделению, что прослеживается и в ряде иностранных источников [171-174], где демонстрируется

снижение давления взрыва при увеличении начальной температуры смеси горючего с воздухом (рисунок 3.7).

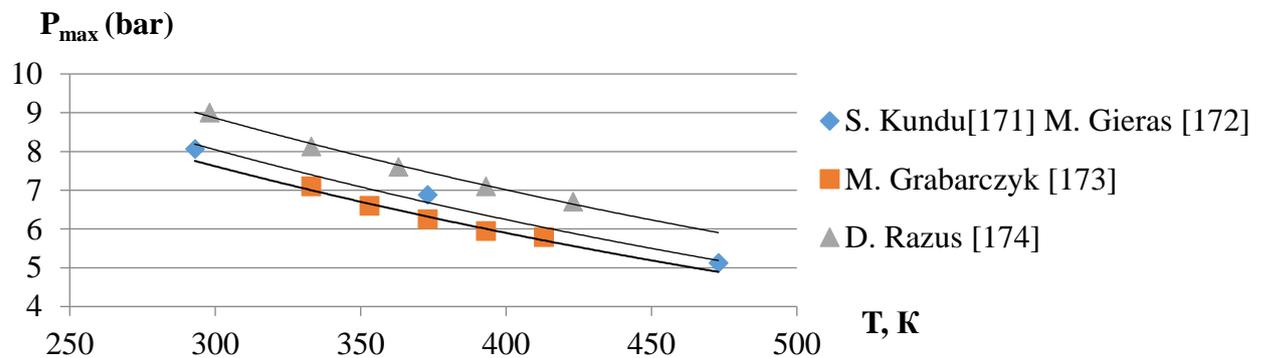


Рисунок 3.7. – Зависимость давления взрыва от начальной температуры горючих газов по данным различных авторов

Отрицательное влияние увеличения начальной температуры наблюдается при изучении конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) [175], что заметно проявляется в увеличении скорости детонации жидких взрывчатых веществ. Данный эффект связывают с увеличением плотности ВВ при уменьшении температуры. Тем не менее в теории взрывчатых веществ изменение плотности не всегда приводит к пропорциональному изменению мощности взрыва. Важным является увеличение объема смеси, реагирующей в единицу времени, что связано с образованием промежуточных продуктов сгорания и их переносом в непрореагировавшую зону. Природа взрыва связана с фундаментальными законами, которые распространяются на любые взрывные процессы, поэтому для учета всех факторов, связанных с давлением взрыва, необходимо опираться на экспериментальные данные.

Из анализа литературных зависимости (рисунок 3.7) следует, что давление взрыва увеличивается в 1.14 раз при уменьшении температуры на 50 К. Расчетная температура стехиометрической газовой смеси паров СПГ с воздухом, определенная по изменению энтальпии системы в случае перемешивания метана с начальной температурой минус 161 °С и температурой воздуха 0 °С, равна около минус 10 °С. То есть изменение температуры является незначительным и может

не учитываться.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения формулы (1.19), предложенной в главе 1 настоящей диссертации. В разделе 3.5 настоящей главы будет продемонстрирована методика применения данной формулы.

### **3.4 Определение концентрационных пределов распространения пламени различных смесей легких алканов**

В главе 1 было отмечено, что концентрационные пределы определяют возможность возникновения взрыва газовой воздушной смеси. Так как в главе 2 продемонстрирована теоретическая возможность химического влияния компонентов СПГ друг на друга, то проведены экспериментальные исследования с целью определения отклонения НКПР модельного состава сжиженного природного газа от НКПР, рассчитанного по правилу Ле Шателье [82].

Экспериментальные значения концентрационных пределов распространения пламени для смеси метан/пропан/бутан/воздух продемонстрированы на рисунке 3.8. Соотношении пропана и бутана 1:1. Кривые (3) и (4) построены по экспериментальным точкам НКПР и ВКПР соответственно. Кривой (1) соответствует ВКПР и кривой (2) – НКПР, рассчитанные по правилу Ле Шателье.

Из полученных экспериментальных результатов (кривая (3) на рисунке 3.8) видно, что пропан-бутан оказывает незначительный ингибирующий эффект на процесс горения метана, но отклонение от ожидаемой линии не выходит за пределы погрешности измерительного оборудования. Верхняя граница воспламенения до момента преобладания метана в смеси совпадает с теоретическим значением, полученным по правилу Ле Шателье, но при достижении пропорции метана и пропан-бутана 1:1 наблюдается небольшое

уменьшение ВКПР (кривая (4) на рисунке 3.8). Хотя экспериментально и наблюдается отклонение от правила Ле Шателье, однако это не позволяет делать точные выводы о наличии эффект ингибирования в смеси метан/пропан/бутан/воздух.

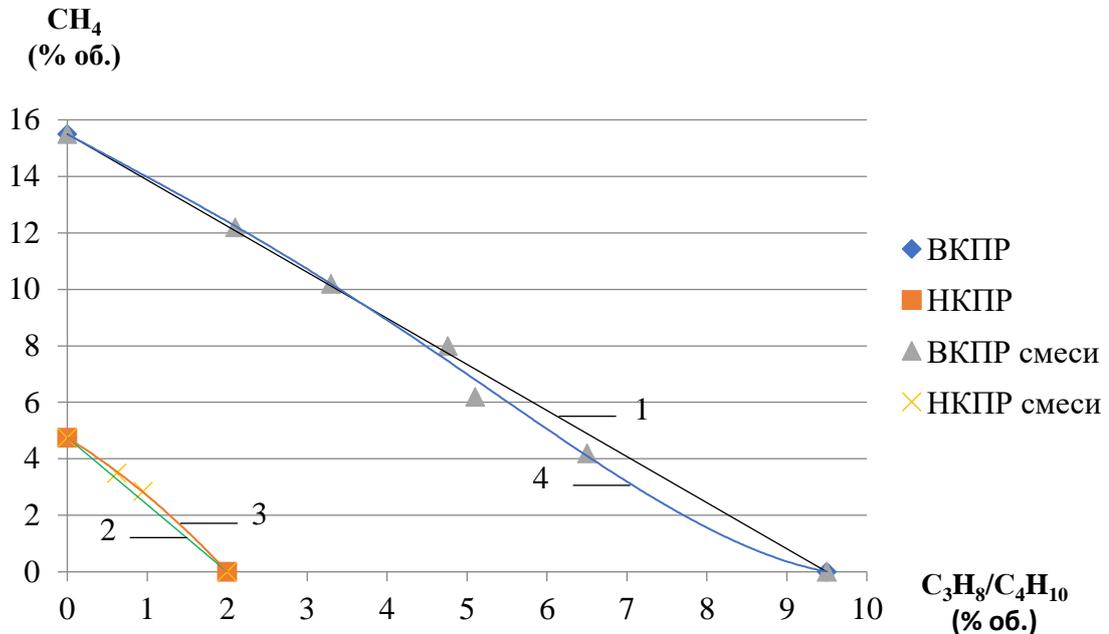


Рисунок 3.8 – Концентрационные пределы распространения пламени различных соотношений «метан — пропан — бутан — воздух»

Также были проведены исследования по изменению КПР с наличием этана в смеси «метан — пропан — бутан — воздух», так как этан является одной из наиболее значительных по объему примесей в сжиженном природном газе. Отклонения экспериментальных данных НКПР и ВКПР СПГ от ожидаемых расчетных значений, вычисленных по правилу Ле Шателье, находятся в пределах допустимой погрешности (таблица 3.9).

Для смеси метан/этан/пропан/бутан/воздух при технических расчетах концентрационных пределов данными отклонениями можно пренебречь и руководствоваться правилом Ле Шателье. Поэтому данное правило может применять для расчетов концентрационных пределов распространения пламени паров сжиженного природного газа в смеси с воздухом.

Таблица 3.9 – Отклонение экспериментальных данных НКПР и ВКПР от ожидаемых по правилу Ле Шателье при различных соотношениях метана к легким алканам

№ смеси	Процентное содержание индивидуального газа в смеси с воздухом, %.			Для смеси	Эксперимент. значение, %.	Расчет по Ле Шателье, ‰.	Относительное отклонение эксперимента от расчета, %.
	СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	СН <sub>3</sub> /СН <sub>4</sub>				
1	2,81	0,6	0,33	НКПР	3,75	3,75	0
2	10,5	2,38	1,38	ВКПР	14,25	14,04	1,5
3	6	4,48	2,5	ВКПР	12,98	12,57	3,3

Важно отметить, что в ходе исследования концентрационных пределов научным коллективом [82] было выявлено несоответствие между справочными данными о распределении концентрационных пределов и теоретическими положениями. Согласно нормативному документу [176], верхний концентрационный предел распространения пламени этана в воздухе составляет 15,5 % об., в то время как справочник [177] указывает это значение на уровне 15 % об. Однако эти данные соответствуют верхнему концентрационному пределу метана в воздухе, что противоречит теории горения. Кроме того, справочник [177] устанавливает верхний концентрационный предел для метана на уровне 14 %. Международные карты химической безопасности указывают верхний концентрационный предел этана на уровне 12,5 % об. [90], что соответствует теории, описывающей условия для возникновения устойчиво распространяющегося пламени.

Проанализирован верхний и нижний концентрационные пределы распространения пламени для этановоздушной смеси (таблицы 3.10-3.11).

Таблица 3.10 – Определение верхнего концентрационного предела распространения этана в воздухе

№ эксперимента	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	15	-	-
2	14	-	-
3	13	-	-
4	12	227	+
5	12,5	13	+

Таблица 3.11 – Определение нижнего концентрационного предела распространения этана в воздухе

№ эксперимента	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , %	ΔP <sub>max</sub> , кПа	Результат
1	3	395	+
2	2	-	-
3	2,5	10	+

Как видно, предельное значение верхнего концентрационного предела наблюдается на уровне 12,5 %, что совпадает с международными картами химической безопасности. На нижнем пределе значительных отклонений не наблюдалось.

Таким образом, ВКПР этана в гомологическом ряду алканов находится между ВКПР метана и пропана, что соответствует цепно-тепловой теории. Справочные данные [177] и данные нормативного документа [176] требуют корректировки. НКПР для этана, полученный экспериментально, достаточно точно совпадает с данными [176,177], поэтому корректировки не требует [82].

### **3.5 Описание методики определения давления взрыва газозвдушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава**

Так как экспериментально была подтверждена линейная зависимость изменения избыточного давления взрыва в смеси легких алканов, то на основании данной зависимости будет корректной ниже приведённая методика определения давления взрыва газозвдушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава.

В основе методики лежит формула (1.19), которая описывает линейную зависимость. В данном разделе будет подробно описана последовательность действий применения формулы (1.19). Основным условием применения данной формулы является необходимость расчета давления взрыва по каждому основному горючему компоненту для всей массы СПГ, участвующей во взрыве,

так как дальность достижения давления взрыва определяется энергозапасом смеси, который связан с массой горючего газа. Следует отметить, что такой подход оправдан для смесей метан/этан/пропан/бутан, так как одинаковые массы представленных газов образуют достаточно близкие по радиусу облака стехиометрических концентраций с воздухом. Однако при рассмотрении других газов (не относящихся к СПГ), такой подход может требовать существенных корректировок.

Так как этан, пропан и бутан относятся ко 2 классу, то методика будет представлена по двум компонентам.

Более точный расчет может быть выполнен аналогичным образом для всех 4 компонент, однако расчетное отклонение не представляет существенной разницы, что показано в работе [80].

С учетом вышеизложенных упрощений методика принимает следующую последовательность действий:

1. По лабораторным данным или нормативным показателям определяется процентное содержание метана в составе СПГ – данная составляющая относится по метану к 4 классу по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов.

Вся остальная составляющая СПГ относится по основным горючим гомологам метана ко 2 классу.

2. Согласно методике определения избыточного давления взрыва для индивидуальных газов, утверждённой в нормативе МЧС России [4, 178], определяется давление взрыва для 2 класса и 4 класса отдельно всей массы заданного СПГ по формуле:

$$\Delta P = P_x \cdot P_0, \quad (3.1)$$

где  $P_x$  – безразмерное давление;  $P_0$  – атмосферное давление, Па.

Безразмерное давление для 2-6 классов режима сгорания облака определяется исходя из следующего выражения:

$$P_x = \left( \frac{u^2}{C_0^2} \right) \cdot \left( \frac{\sigma - 1}{\sigma} \right) \cdot \left( \frac{0,83}{R_x} - \frac{0,14}{R_x^2} \right), \quad (3.2)$$

где  $u$  – видимая скорость фронта пламени, м/с;  $C_0$  – скорость звука в воздухе, м/с;  $\sigma$  – степень расширения продуктов сгорания;  $R_x$  – безразмерное расстояние.

Безразмерное расстояние находится по формуле:

$$R_x = R \cdot \sqrt[3]{\frac{P_0}{E}}, \quad (3.3)$$

где  $R$  – расстояние от центра облака, м;  $E$  – эффективный энергозапас смеси, Дж.

3. Выполняется процентное суммирование полученных избыточных давлений взрыва согласно процентному соотношению 2 и 4 класса, определённых в 1 пункте настоящей методики.

### 3.5.1 Применение методики

В качестве примера выполнен расчет для модельных составов СПГ из таблицы 3.3, а также для 3 класса по чувствительности к возбуждению взрывных процессов и по 4 классу по чувствительности к возбуждению взрывных процессов. Результаты расчетов максимального избыточного давления взрыва отображены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Максимальное избыточное давление взрыва  $\Delta P_{\max}$  ( $Z=0,1$   $V=18$  м<sup>3</sup>) для различных марок

Класс загроможденности	Максимальное избыточное давление взрыва $\Delta P_{\max}$ , кПа				
	4 класс по степени чувствительности [4]	Марка А	Марка Б	Марка В	3 класс по степени чувствительности [4]
4	12,2	12,4	16,1	18,6	34,2
3	33,3	33,8	41,2	46,4	36,9
3 (с изменениями [178])	20,79	21,4	30,2	36,4	36,9
2	37	38,9	66,1	85,5	83
2 (нижняя граница скорости для 2 класса режима сгорания облака)	37	37,4	43,9	48,5	83

Следует отметить, что в процессе написания диссертации утверждена новая методика МЧС России определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах [178], поэтому расчеты выполнены с учетом изменений, представленных в новой методике. Изменения предполагают ограничение скорости для 5 и 6 режимов сгорания облака нижней границей 4 класса ожидаемого режима сгорания газоздушного облака.

С физическо-химической точки зрения изменения в нормативном документе ограничивают влияние турбулентности, порождаемой непосредственно пламенем, что имеет научное обоснование [179]. То есть в открытом пространстве за счет фактора масштабности распространение пламени может достичь граничной скорости, а далее увеличение объема смеси только поддерживает постоянную скорость. Также, когда вещество попадает во 2 класс ожидаемого режима сгорания облака, выполнены расчеты для нижней и верхней границы скоростей, так как данный режим сгорания представлен переходным режимом из дозвуковой скорости и сверхзвуковой.

Границы достижения избыточного давления взрыва 5 кПа представлены в таблице 3.13 и отображены на рисунках 3.9 – 3.13.

Таблица 3.13 – Расстояния, на которых достигается избыточное давление взрыв 5 кПа при выбросе 18 м<sup>3</sup> различных марок СПГ (при Z=0,1)

Класс загроможденности	Расстояние (м), где $\Delta P=5$ кПа				
	4 класс по степени чувствительности [4]	Марка А	Марка Б	Марка В	3 класс по степени чувствительности [4]
4	130	134	180	212	405
3	388	395	489	556	439
3 (с изменениями [178])	236	244	353	432	439
2	433	457	794	1037	1009
2 (нижняя граница скорости для 2 класса режима сгорания облака)	433	439	522	582	1009

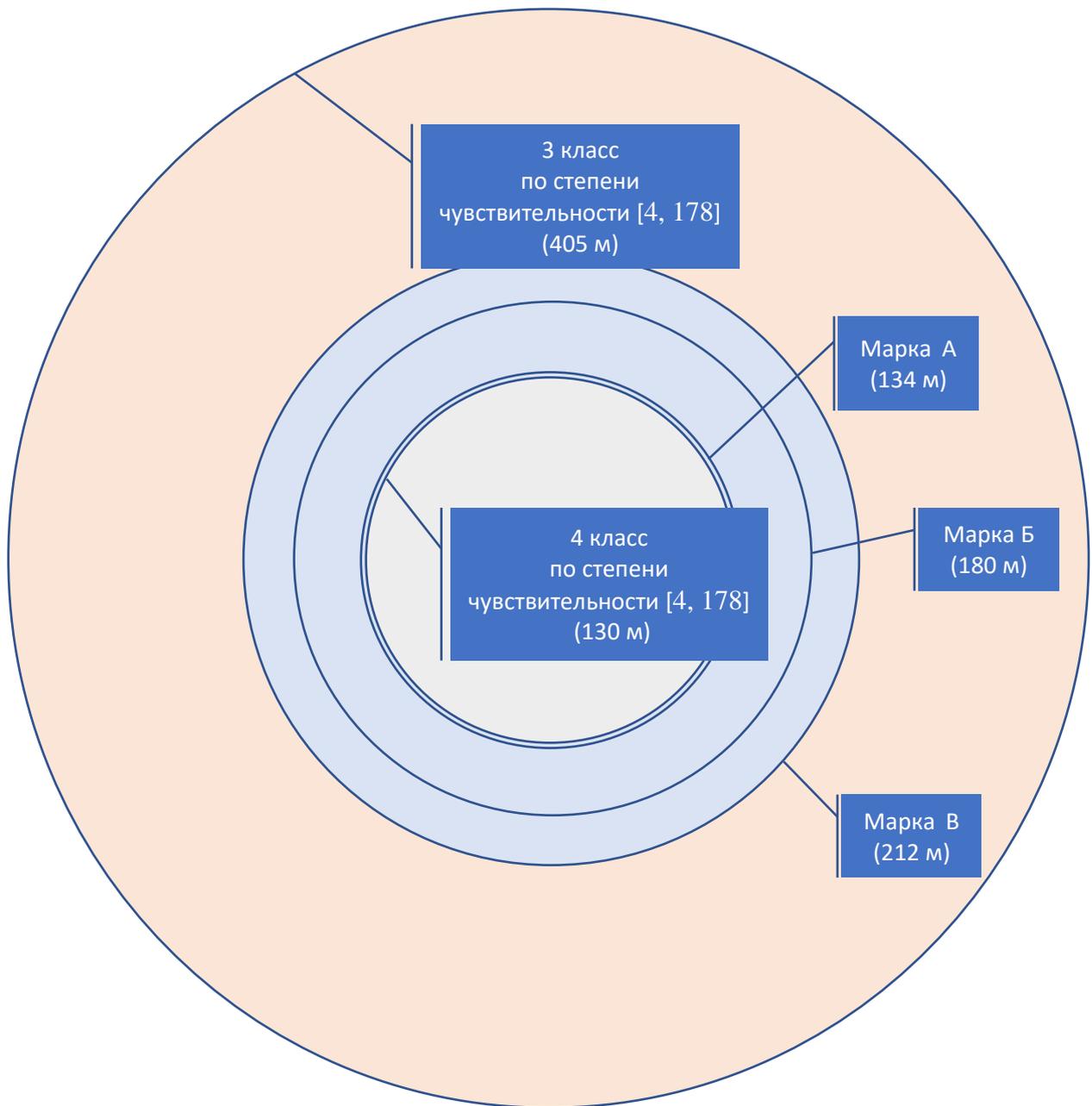


Рисунок 3.9 – Границы достижения избыточного давления взрыва в 5 кПа при расчете на основании методики МЧС России и разработанной (марки А, Б, В)  
(Класс загроможденности 4,  $Z=0,1$   $V=18 \text{ м}^3$ )

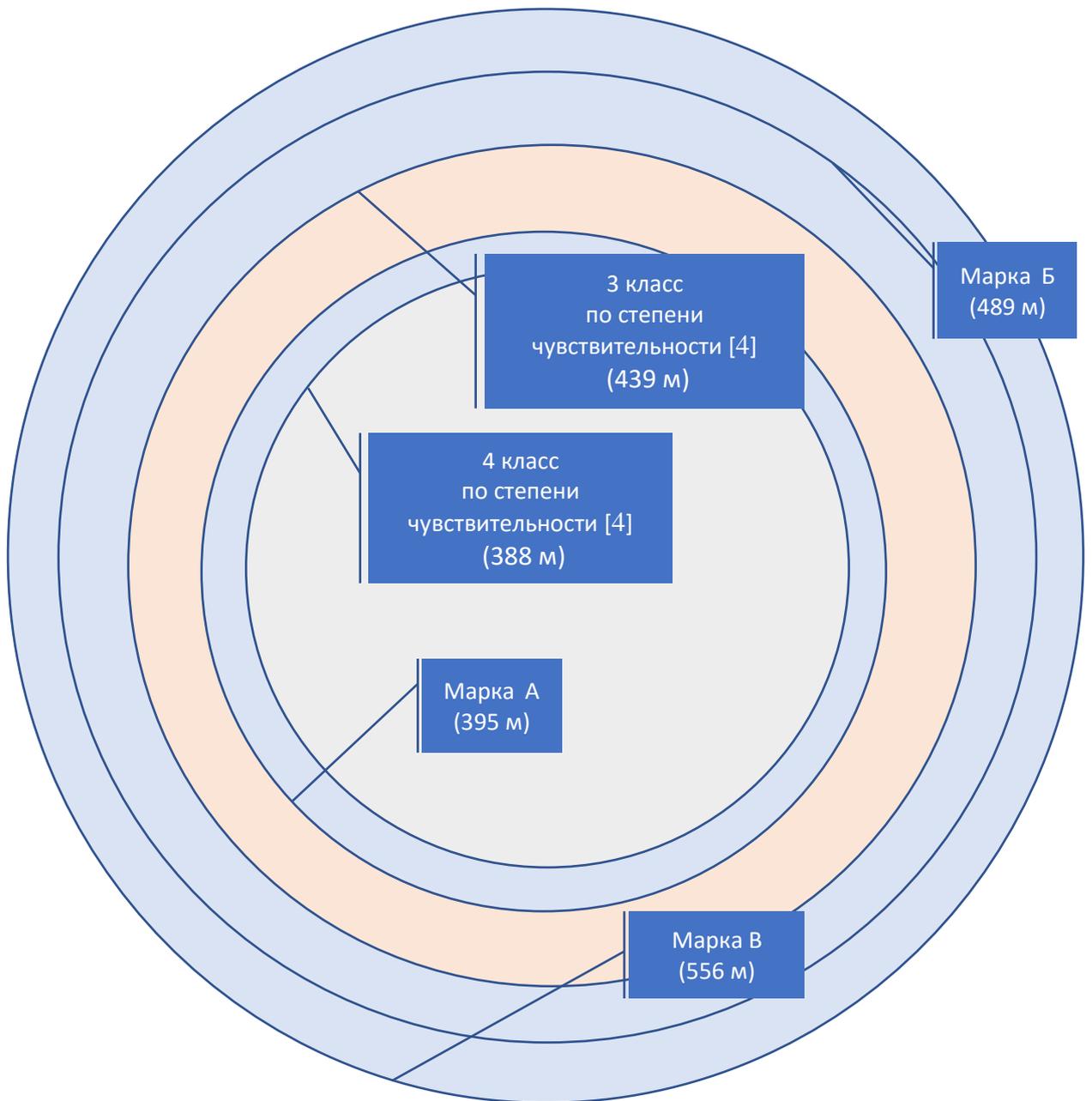


Рисунок 3.10 – Границы достижения избыточного давления взрыва 5 кПа при расчете на основании методики МЧС России и разработанной (марки А, Б, В) (Класс загроможденности 3,  $Z=0,1$   $V=18$  м<sup>3</sup>)

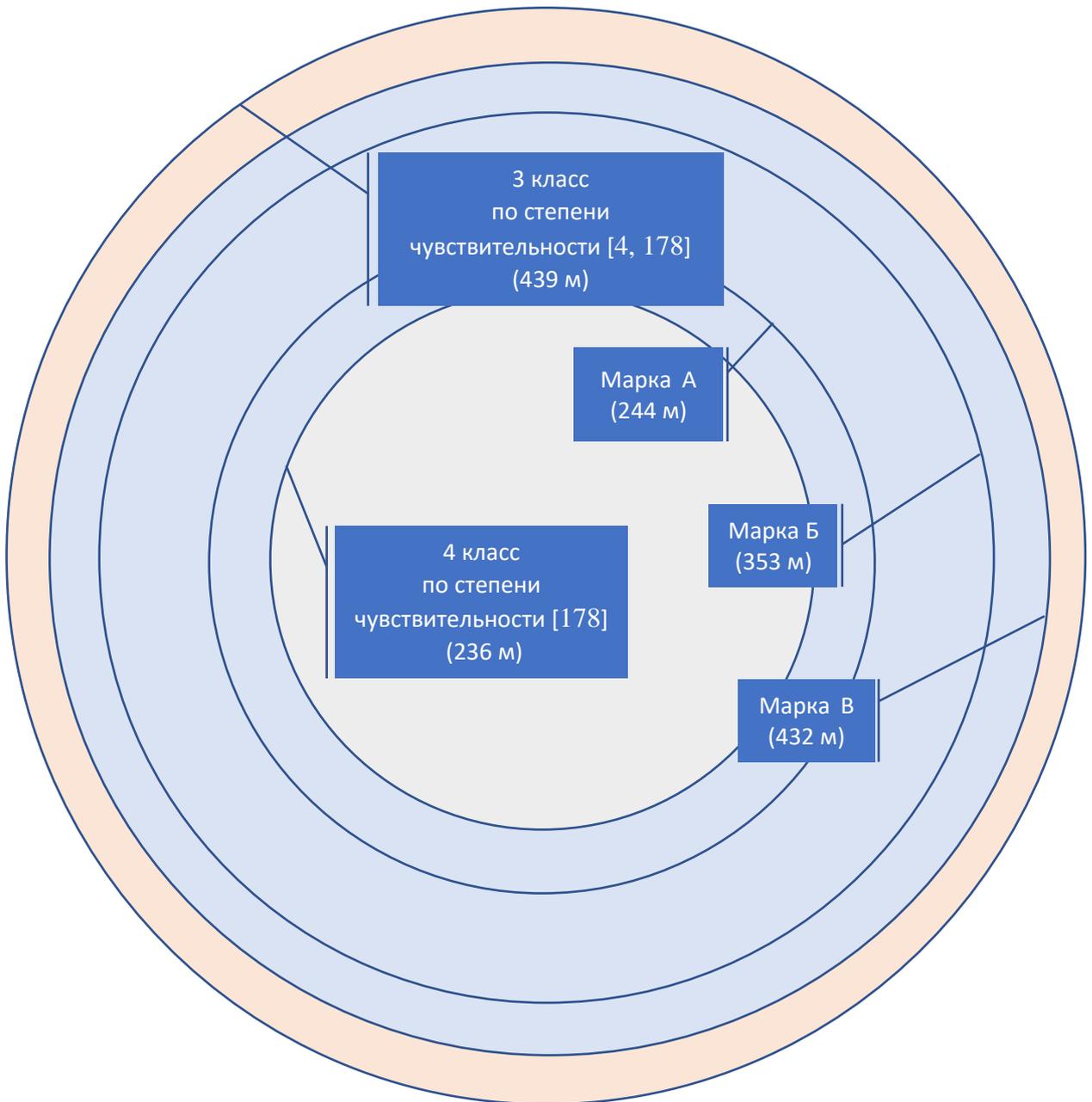


Рисунок 3.11 – Границы достижения избыточного давления взрыва 5 кПа при расчете на основании методики МЧС России и разработанной (марки А, Б, В) с учетом изменений в новой редакции [178] (Класс загроможденности 3,  $Z=0,1$   $V=18 \text{ м}^3$ )

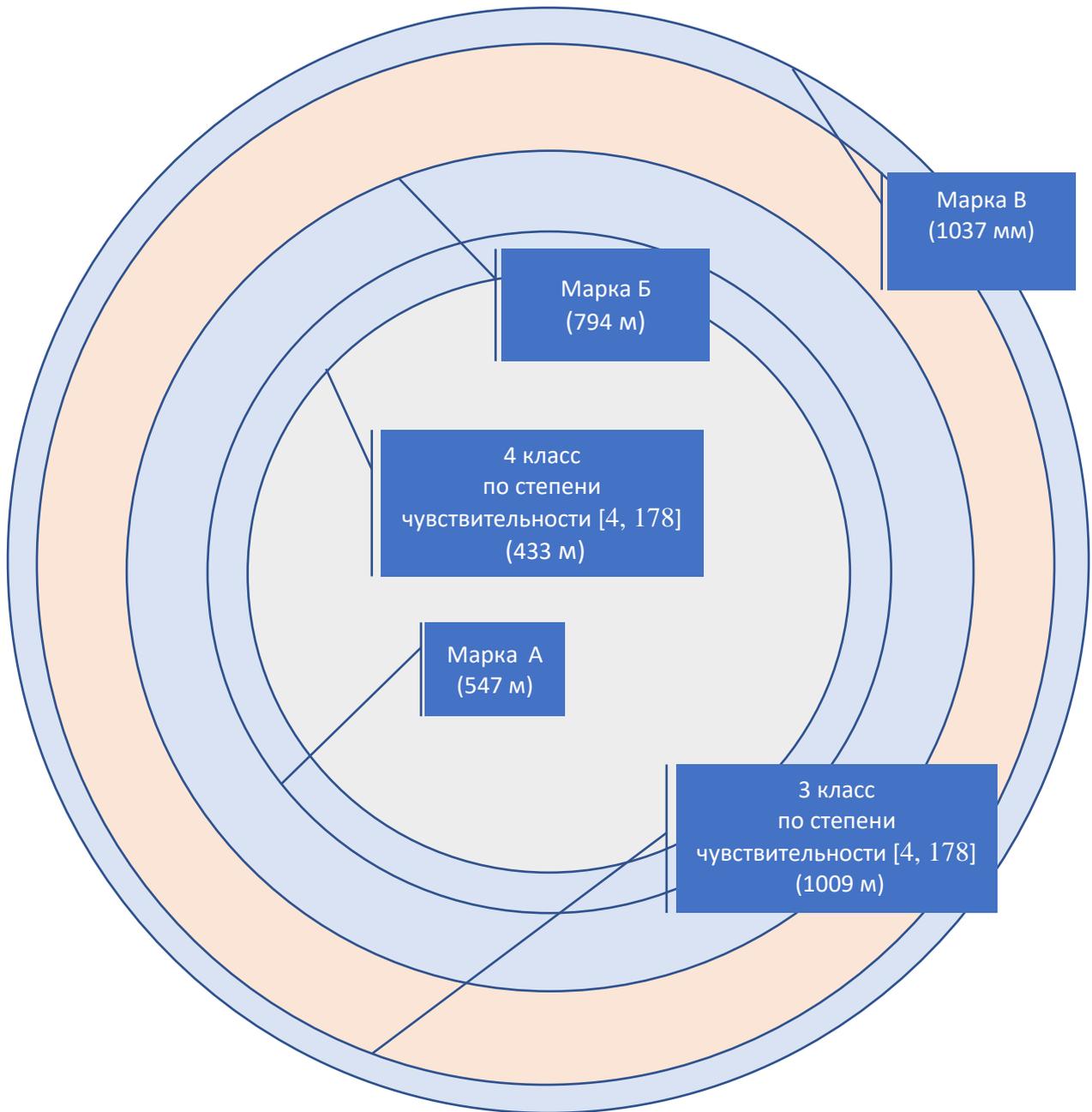


Рисунок 3.12 – Границы достижения избыточного давления взрыва 5 кПа при расчете на основании методики МЧС России и разработанной (марки А, Б, В), для разработанной методики скорость фронта пламени максимальная у 2 класса режима сгорания облака (Класс загроможденности 2,  $Z=0,1$   $V=18 \text{ м}^3$ )

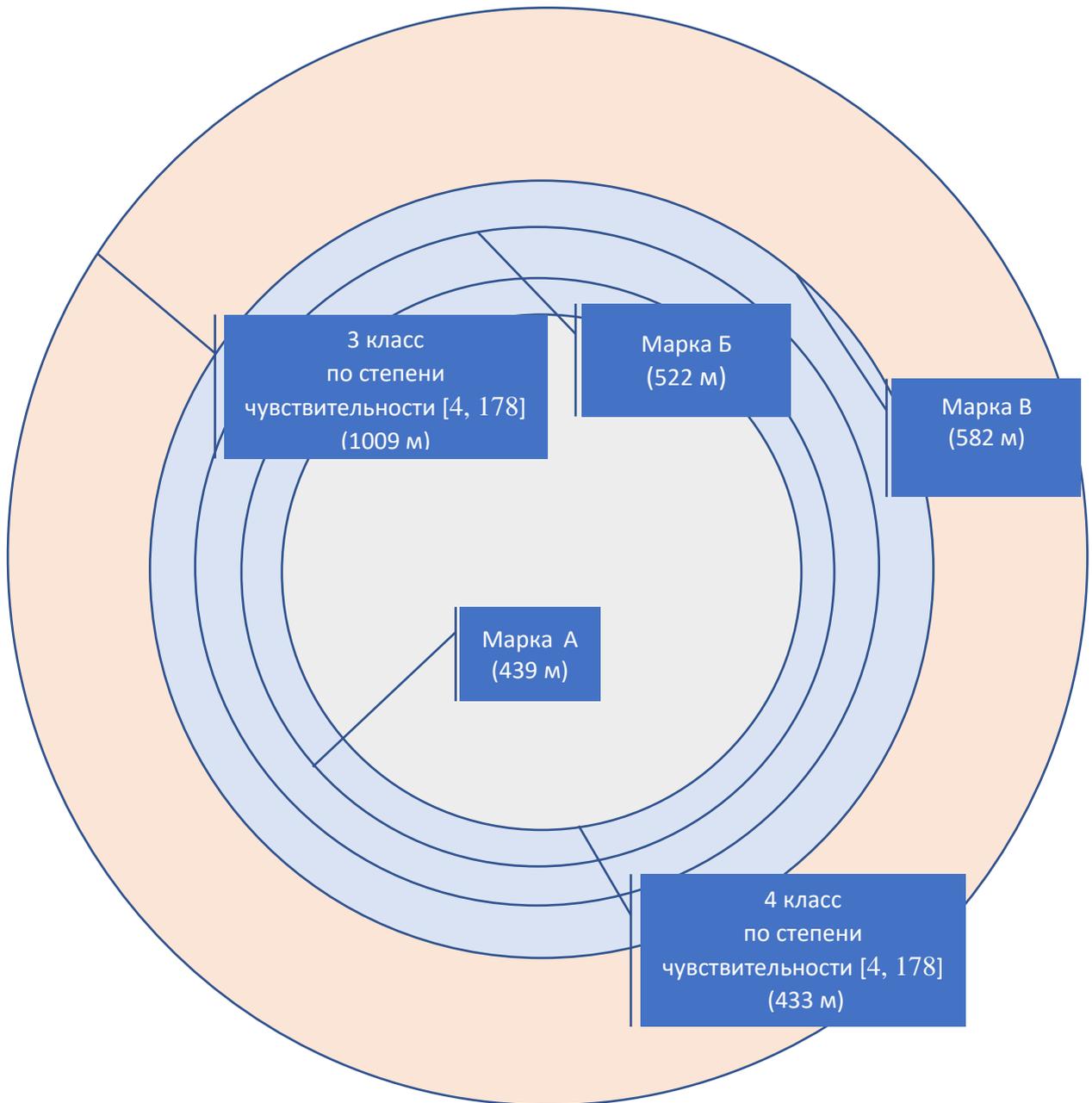


Рисунок 3.13 – Границы достижения избыточного давления взрыва 5 кПа при расчете на основании методики МЧС России и разработанной (марки А, Б, В), для разработанной методики скорость фронта пламени минимальная у 2 класса режима сгорания облака (Класс загроможденности 2,  $Z=0,1$   $V=18 \text{ м}^3$ )

Из расчетов видно, что максимальное давление взрыва для всех марок СПГ, полученное по разработанной методике, находится в границах 3 класса по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов. Исключение составляет случай, когда рассматривается 3 класс загроможденности в старой редакции методики МЧС России. С учетом вносимых изменений такое несоответствие исчезает.

Также наблюдается незначительный выход за границу 3 класса по степени чувствительности при рассмотрении 2 класса загроможденности для марки В. Но модельный состав марки В принят исходя из наихудшего сценария, поэтому разница между значениями, принятыми по разработанной методике и нормативной по 3 классу, являются незначительными.

Аналогичная ситуация при рассмотрении границы достижения избыточного давления взрыва 5 кПа.

Таким образом, вышеописанные расчеты демонстрируют возможность рассматривать 3 класс по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов исходя из наиболее взрывоопасного состава СПГ по ГОСТ 34894—2022 [52]. Однако из экономических соображений целесообразно применять разработанную методику, которая учитывает состав СПГ. Также можно заметить, что для марки А нет целесообразности относить СПГ к 3 классу, отклонение от 4 класса является незначительным, следовательно, данную марку при грубых расчетах можно определять по четвертому классу.

### **Выводы по третьей главе**

1. Проведённые исследования показали обоснованность предложенной формулы в первой главе расчета давления взрыва газоздушного облака с учетом особенностей состава сжиженного природного газа, то есть исходя из аддитивного влияния каждого из компонентов горючей смеси на давление взрыва.

2. На основании экспериментально подтверждённого аддитивного вклада основных горючих компонент СПГ в стехиометрической смеси с воздухом на давление взрыва разработана методика определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава.

3. Расчеты по разработанной методике позволили отнести марку А сжиженного природного газа к 4 классу по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов, а марки Б и В могут быть отнесены исходя из наиболее худшего сценария к 3 классу по степени чувствительности.

4. Экспериментально показано, что для смесевых композиций основных горючих компонентов СПГ концентрационные пределы, рассчитанные по правилу Ле Шателье, не выходят за пределы погрешности измерительного оборудования, что позволяет использовать данное правило для технических расчетов концентрационных пределов распространения пламени паров СПГ в смеси с воздухом.

## **ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ НА ДАВЛЕНИЕ ВЗРЫВА ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА**

В первой главе продемонстрировано, что турбулизация фронта пламени может приводить к значительному увеличению давления взрыва (таблица 1.6). Нормативным документом [4,178] классифицировано окружающее пространство по степени загроможденности, данная классификация зависит от плотности преград на пути распространения пламени, а также возможности образования турбулентных струй продуктов сгорания.

В третьей главе показано, что основные горючие компоненты сжиженного природного газа вносят аддитивный вклад в давление взрыва. Однако эксперименты проводились в условиях отсутствия турбулизации фронта пламени.

При турбулизации фронта пламени происходит интенсификация горения за счет увеличения количества смеси, вступающей в реакцию горения в единицу времени. Турбулизация пламени связана с газодинамическими свойствами горючих газов, а значит, необходимо детально исследовать изменение газодинамических свойств различных смесевых композиций основных горючих компонентов СПГ. Следует отметить, что методика настоящей диссертации не будет распространяться на режим горения, который относится к 1 классу загроможденности (таблица 1.6).

### **4.1 Теоретические предпосылки проведения эксперимента**

Турбулентное распространение пламени изучалось многими отечественными и зарубежными учеными [17,25], но при этом отсутствуют данные по изучению влияния газодинамических особенностей распространения пламени на различные смесевые композиции горючих газов с воздухом. В данной

работе исследование турбулентного распространения пламени выполнено не в открытом пространстве, а во взрывокамере. Целью исследования является изучение только газодинамических особенностей протекания реакции горения различных смесевых композиций легких алканов при наличии турбулизации. Для этой цели необходимо выбрать безразмерный критерий, который позволит использовать полученные результаты по турбулизации пламени в закрытых сосудах для открытых пространств. Поэтому, рассмотрены особенности распространения пламени в открытом пространстве и в закрытом сосуде.

Различие между дефлаграциями газоздушных смесей в неограниченном пространстве и замкнутых объемах обусловлено тем, что на процесс ускорения видимой скорости пламени в ограниченном пространстве влияет не только газодинамические возмущения от преград, но и форма сосуда, фактор разгерметизации. В замкнутых объемах фронт пламени стремится занять форму ограждающей конструкции, что приводит к ускорению фронта пламени в сторону поверхностей конструкций [20]. При выполнении вычислений для открытых емкостей важно принимать во внимание турбулентную скорость сгорания. Это обусловлено тем, что при переходе процесса горения в турбулентное состояние, наблюдаемое увеличение скорости распространения пламени всегда больше, чем фактическое повышение скорости сгорания смеси. [20]. Аналогичные особенности свойственны открытым пространствам. Именно турбулентная скорость выгорания определяет возрастание давления [180].

На процесс ускорения фронта пламени может влиять газодинамические, диффузионно-тепловая, акустическая (тейлоровская) неустойчивости, которые возникают спонтанно (автотурбулизация), так и воздействие волн давления или разряжения, что может быть вызвано: резким изменением скорости тепловыделения (при касании стенок сосуда пламенем); увеличением скорости истечения при прохождении пламенем сбросного отверстия (перепад давления на сбросном отверстии, скорость разряжения); отражением волны разряжения от противоположной стенки (приводит к изменению градиента давления); взаимодействием волн давления или разряжения с фронтом пламени (может

приводить к развитию автономных колебаний давления); уменьшением амплитуды давления вследствие перемешивания смеси в процессе взрыва вентилятором [180].

Скорость распространения фронта пламени существенно возрастает под воздействием коэффициента расхода при выходе газов через выпускной клапан. Эффект, оказываемый преградами, обусловлен множеством характеристик: составом материала, его аэродинамической формой, способностью проводить тепло, а также соотношением габаритов преграды и объема сосуда, в котором происходит процесс горения [180].

Необходимо отметить важную особенность, отличающую процесс нарастания давления в негерметичном сосуде и открытом пространстве. Если в открытом пространстве продукты сгорания расширяются во всех направлениях (за исключением подстилающей поверхности, если взрыв у поверхности земли), то в негерметичных сосудах расширение происходит только в сторону сбросного отверстия. Поэтому давление в открытых пространствах нарастает меньше за счет расширения [180].

Однако открытые пространства могут быть частично ограниченными, что делает сценарий турбулентного горения схожим с негерметичными сосудами. Отмечается местное влияние загроможденности на параметры взрыва, а также необходимость учёта ориентации конструкций в пространстве [181, 45]. Влияние турбулизации на давление взрыва для открытых пространств также исследовалось в замкнутых объемах [12] для разработки методики, которая легла в основу нормативной [180].

Основу методик прогнозирования параметров взрыва составляет ВСРП, которая определяется нормальной скоростью пламени с учетом влияния турбулизации.

В работе [17] определена зависимость ВСРП от числа  $Re$ :

$$u_{\text{вид.т}} = ARe \cdot e^K, \quad (4.1)$$

где  $A$  – коэффициент пропорциональности (в работе [17] принят  $0,966 \cdot 10^{-4}$ );  $K \approx 2,7$ .

$$\text{Re} = \frac{u \cdot D}{\nu}, \quad (4.2)$$

где  $u$  – характерная скорость, м/с;  $D$  – гидравлический диаметр, м;

$\nu$  – кинематическая вязкость среды, м<sup>2</sup>/с.

Авторы работы [17] вводят коэффициент ускорения (интенсификации) ВСРП:

$$k = \frac{V_{\text{после}}}{V_{\text{до}}}, \quad (4.3)$$

где  $V_{\text{после}}$  – видимая скорость фронта пламени после преграды, м/с;

$V_{\text{до}}$  – видимая скорость фронта пламени до преграды, м/с.

Для определения  $V_{\text{до}}$  необходимо знать нормальную скорость распространения пламени. Нормальную скорость распространения пламени можно определить как [20]:

$$S_{ut} = \frac{f_t}{f_s} \cdot S_u = \chi \cdot S_u = \chi \cdot S_{ui} \Pi^\varepsilon, \quad (4.4)$$

где  $f_t$  – действительная поверхность пламени, м<sup>2</sup>;  $f_s$  – поверхность сферы, в которую можно собрать все продукты сгорания, находящиеся в данный момент времени в сосуде, м<sup>2</sup>;  $S_u$  – видимая скорость распространения пламени, м/с;  $S_{ui}$  – начальная нормальная скорость распространения пламени, м/с;  $\chi$  – фактор турбулизации, характеризующий увеличение скорости горения по отношению к ламинарной скорости;  $\Pi$  – относительное давление:  $p/p_i$ , где  $p$  – начальное давление, Па,  $p_i$  – давление взрыва, Па;  $\varepsilon$  – адиабатический показатель степени [180].

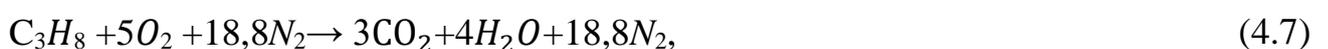
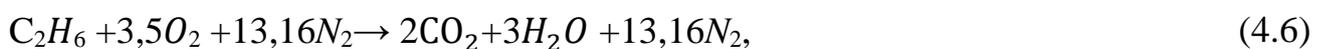
Показана сложная зависимость нормальной скорости от давления и температуры, сравнение работ различных исследователей демонстрирует противоречивость результатов [20]. Как тепловая, так и цепная теории не позволяют достоверно определить нормальную скорость пламени, поэтому экспериментальный метод остается наиболее показательным [180].

Для различных замкнутых пространств используют отличные методики определения давления взрыва, что связано с геометрическими особенностями. В

работе [20] – для производственных объектов. Для жилых квартир предлагается использовать методику расчета, предложенную в работе [182]. Учет турбулизации производится за счет коэффициента интенсификации процесса горения.

Из анализа приведённых зависимостей определения параметров взрыва [20, 182] видно, что они получены эмпирически для конкретных условий, а значит, не могут быть использованы для условий, где протекание взрыва будет иметь отличный характер от условий эксперимента. Тот факт, что все зависимости являются экспериментальными, не позволяет их совершенствовать, следовательно, требуется развитие теоретической базы. Таким образом необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на развитие теории турбулизации пламени преградами. Однако в обеих методика влияние турбулизации на давление взрыва связано с газодинамическими и физико-химическими свойствами газоздушных смесей, что характеризует и внешние взрывы. Следовательно, оправданным является качественное изучение степени интенсификации горения внешних взрывов газоздушных смесей в замкнутых объемах. Так как для индивидуальных газов влияние загромождённости на давление взрыва в нормативной методике МЧС России определено, то необходимо выяснить качественный характер изменения давления взрыва газоздушных смесей в зависимости от процентного соотношения основных горючих компонентов.

В литературе для оценки степени интенсификации горения за счет газодинамических возмущений наиболее широко используется критерий Рейнольдса [19, 78]. Поэтому выполнен расчет числа Рейнольдса для различных смесевых композиций основных горючих компонент СПГ [183]. Для этого проанализирован состав исходной смеси и продуктов сгорания для реакций горения основных горючих компонентов СПГ:



В таблице 4.1 представлены результаты расчетов состава смесей для реакций 4.5-4.8 [183]. Анализ показывает, что газодинамические характеристики исходных смесей в основном зависят от воздуха, доля которого превышает 90%. Продукты сгорания состоят из одинаковых компонент, наиболее содержательным из которых является азот, а содержание его варьируется незначительно, не более чем на 1,5%. Изменения в содержании углекислого газа и воды также незначительны.

Таблица 4.1 – Процентное содержание компонентов горючей смеси и продуктов горения для реакций 4.5-4.8

№ реакции	Исходные компоненты (%об.)				Продукты горения (%об.)		
	$C_nH_{2n+2}$	$O_2$	$N_2$	Воздух	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$
(4.5)	9,51	19,01	71,48	90,49	9,51	19,01	71,48
(4.6)	5,66	19,82	74,52	94,34	11,01	16,52	72,47
(4.7)	4,03	20,16	75,81	95,97	11,63	15,50	72,87
(4.8)	3,13	20,35	76,52	96,87	12,10	15,13	72,77

Поскольку этан является вторым по содержанию горючим газом в сжиженном природном газе и по своим свойствам наиболее близок к метану, то рассмотрено изменение состава различных соотношений исходных смесей и продуктов сгорания метана и бутана как предельный случай.

Результаты расчетов представлены в таблице 4.2 [183].

Таблица 4.2 – Процентное содержание продуктов сгорания при различных соотношениях горючего  $CH_4/C_3H_8$

Соотношение $CH_4/C_3H_8$	Исходные компоненты (%об.)				Продукты горения (%об.)		
	$C_3H_8$	$CH_4$	$CH_4+C_3H_8$	Воздух	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$
100/0	0	9,51	9,51	90,49	9,51	19,01	71,48
80/20	1,49	5,98	7,47	92,53	9,93	18,31	71,76
60/40	2,47	3,69	6,16	93,84	10,36	17,61	72,04
50/50	2,83	2,83	5,66	94,34	10,57	17,26	72,18

Анализ данных из таблицы 2 показывает, что процентное содержание компонентов в смесях метана и пропана незначительно отличается, разница составляет всего несколько процентов. Учитывая, что в СПГ доля метана по ГОСТ превышает 75%, различия в составе смесей становятся еще менее существенными.

Выполнен расчёт числа Рейнольдса для различных соотношений рассматриваемых газов, представленный в статье [183]. Как отмечалось в подразделе 3.3 настоящей диссертации для стехиометрической смеси основных горючих компонентов СПГ и воздуха температура не будет отличаться значительно от нормальной, поэтому расчет числа Рейнольдса выполнялся при 300 К. Показатели кинематической вязкости определены через плотность смеси ( $\rho_{см}$ ) и динамическую вязкость смеси ( $\mu_{см}$ ), которую можно определить по следующей формуле [184]:

$$\mu_{см} = \frac{M_{см}}{\sum \frac{v_i \cdot M_i}{\mu_i}} \quad (4.9)$$

где  $M_{см}$  – молекулярная масса смеси газов, г/моль;  $v_i$  – объемные доли компонентов в смеси, %об.;  $M_i$  – молекулярная масса отдельных компонентов, г/моль;  $\mu_i$  – коэффициент динамической вязкости компонентов смеси, Па·с.

Исходные данные для компонентов горючей смеси и продуктов горения представлены в таблицах 4.3 – 4.6, получены из источников [185-188].

Таблица 4.3 – Плотность и динамическая вязкость продуктов сгорания алканов при 300 К и 1 атм.

	$CH_4$	$C_3H_8$	$O_2$	$N_2$
$\mu$ , Па·с·10 <sup>-8</sup>	1112,0	820,4	2052,0	1770,0
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	0,716	1,808	1,285	1,230

Таблица 4.4 – Плотность и динамическая вязкость продуктов сгорания алканов при 1273 К и 10 атм.

	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$
$\mu$ , Па·с·10 <sup>-8</sup>	4658,0	4560,0	4600,0
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	4,072	1,728	2,600

Таблица 4.5 – Изменение коэффициента динамической вязкости исходных компонентов при различных соотношениях горючего  $CH_4/C_3H_8$

	$CH_4/C_3H_8$ 50/50	$CH_4/C_3H_8$ 60/40	$CH_4/C_3H_8$ 80/20	$CH_4/C_3H_8$ 100/0
$\mu$ , Па·с·10 <sup>-8</sup>	5841,0	5692,0	5365,0	4985,0
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1,243	1,236	1,219	1,192

Таблица 4.6 – Изменение коэффициента динамической вязкости продуктов сгорания при различных соотношениях горючего  $CH_4/C_3H_8$

	$CH_4/C_3H_8$ 50/50	$CH_4/C_3H_8$ 60/40	$CH_4/C_3H_8$ 80/20	$CH_4/C_3H_8$ 100/0
$\mu$ , Па·с·10 <sup>-8</sup>	4605,1	4604,8	4604,3	4603,7
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2,605	2,599	2,587	2,574

По данным таблиц 4.5 – 4.7 выполнен расчёт числа Рейнольдса. Характерная скорость принята на основании скорости горения метана 0,37 м/с и пропана 0,44 м/с, характерный диаметр – 0,2 м. Результаты отображены на рисунках 4.1 и 4.2.

Из рисунков 4.1. и 4.2 видно, что при турбулизации пламени различных смесевых композиций метан-пропана, наблюдается линейная зависимость изменения числа Рейнольдса, что говорит о линейном изменении избыточного давления при наличии загромождённого пространства. Так как этан близок по своим газодинамическим свойствам к метану, чем пропан, то выполненный расчёт демонстрируют линейный характер изменения избыточного давления взрыва при турбулизации фронта пламени различных смесевых композиций сжиженного природного газа.

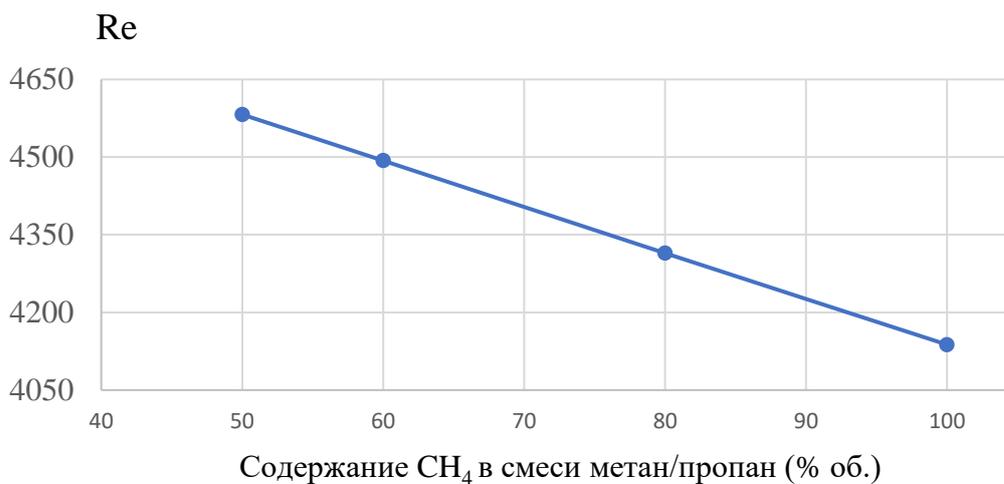


Рисунок 4.1 – Изменение числа Рейнольдса в продуктах сгорания в зависимости от процентного содержания метана в исходной смеси горючего  $CH_4/C_3H_8$

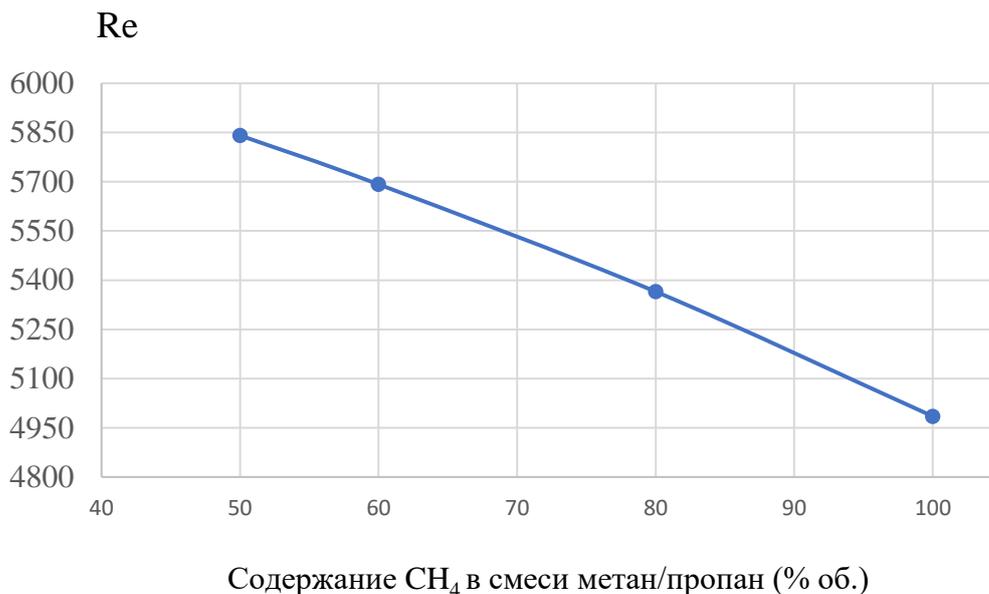


Рисунок 4.2 – Изменение числа Рейнольдса в исходной смеси горючего  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$  при различном содержании метана в исходной смеси (при 300 К)

## 4.2 Экспериментальное изучение турбулизации газовой смеси

Исследования проводились на установке для экспериментального исследования дефлаграционного взрывного горения. Камера для взрыва газовых смесей представляет собой прямоугольный сосуд высотой 0,14 м, шириной 0,14 м и длиной 1,19 м (рисунок 4.3). С торца имеется створка, зафиксированная на шарнирах в верхней части сосуда, которая позволяет удерживать в сосуде горючий газ до момента воспламенения, а после воспламенения свободно открывается под избыточным давлением. Фиксация параметров давления производилась двумя датчиками давления Honeywell Acton MA 01720 с погрешностью измерения не более 1 %, которые располагались в начале и в конце взрывокамеры. Концентрации задавались дозирующим устройством. Поджог метановоздушной смеси осуществлялся со стороны, которая не открывалась [180].

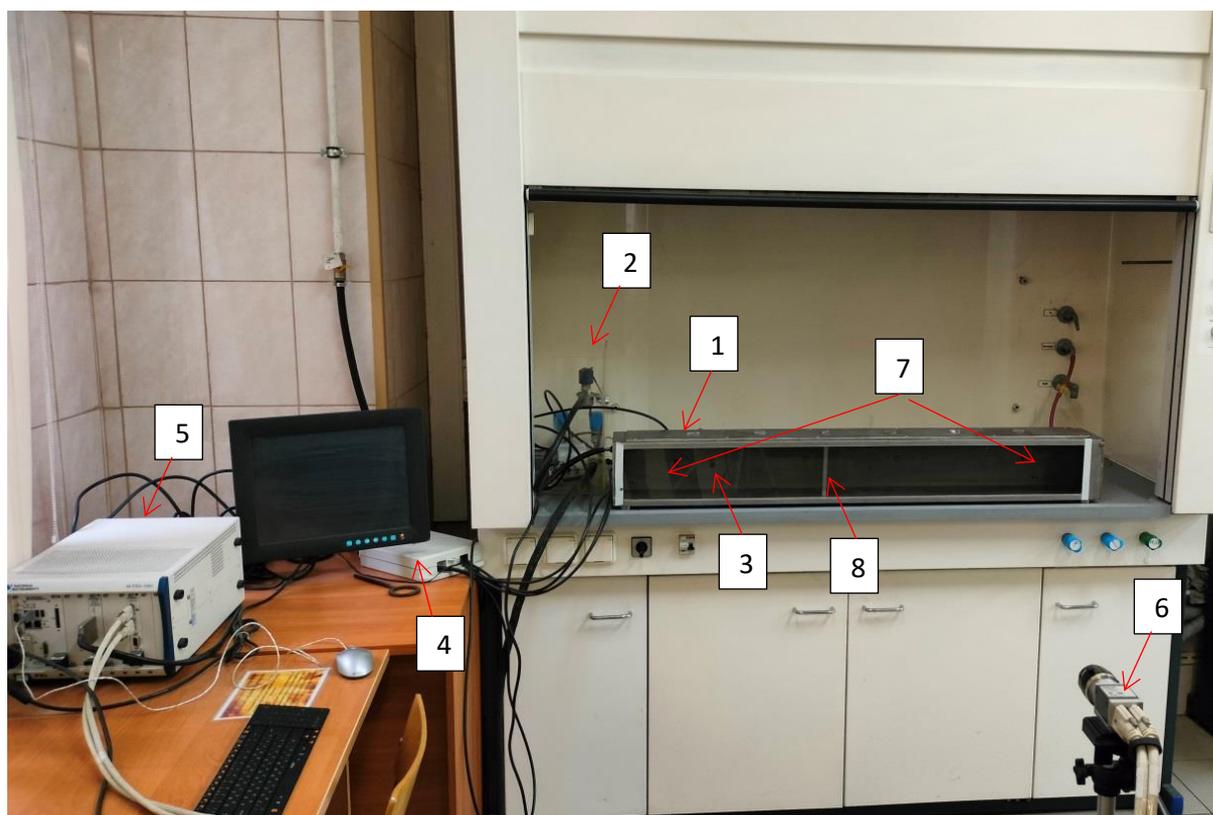


Рисунок 4.3 – Установка для изучения дефлаграционных взрывов:

1 – взрывная камера; 2 – устройство для подачи газа; 3 – искровой источник зажигания; 4 – терминальный блок; 5 – вычислительный контроллер управления и сбора данных; 6 – цифровая высокоскоростная камера; 7 – датчики давления; 8 – препятствие

Анализ литературных данных показывает, что в основном исследования турбулизации пламени проводилось с перфорированными пластинами различной проницаемости [20,21,189,190], проволокой различного диаметра и шага [20], пластинами [20], кубическими сетчатыми экранами и решетками из круглых стержней с варьируемыми геометрическими параметрами [17], исследовалось отношение площади преграды к площади поперечного сечения [22,191]. В работах [22,192] отмечается необходимость исследования влияния формы препятствия на параметры взрыва. Исходя из этого, эксперименты будут проведены в два этапа. Первый этап – определение преград, которые приводят к наибольшей турбулизации, второй этап – влияние данных преград на смеси метана с его гомологами [180].

Использовали алюминиевые полые трубы круглого сечения диаметром 8, 10, 12, 20 мм, квадратного сечения с гранями 20 мм, пластины шириной 50 мм

расположенные под различным углом к фронту пламени [180].

С целью достижения повторяемости результатов во всех опытах выдерживалось одинаковое время формирования метановоздушной однородной смеси. Промежутки между опытами были постоянными. Однако проведение повторных опытов с подобными условиями приводило к снижению параметров взрыва [180]. Данное обстоятельство может быть связано с нагревом сосуда от предыдущего опыта, что сказывается на увеличении скорости диффузии газа и изменению распределения концентраций газа в объеме сосуда, в связи с чем также варьировалось время задержки воспламенения, что позволило выявить максимальное давление. Предварительная серия экспериментов позволила определить расстояние от места поджога до преграды, которое приводит к наибольшим параметрам взрыва – 270 мм.

На рисунке 4.4 отображены обобщенные графики зависимости давления взрыва от ВСРП. Увеличение ВСРП достигалось изменением вида препятствия.

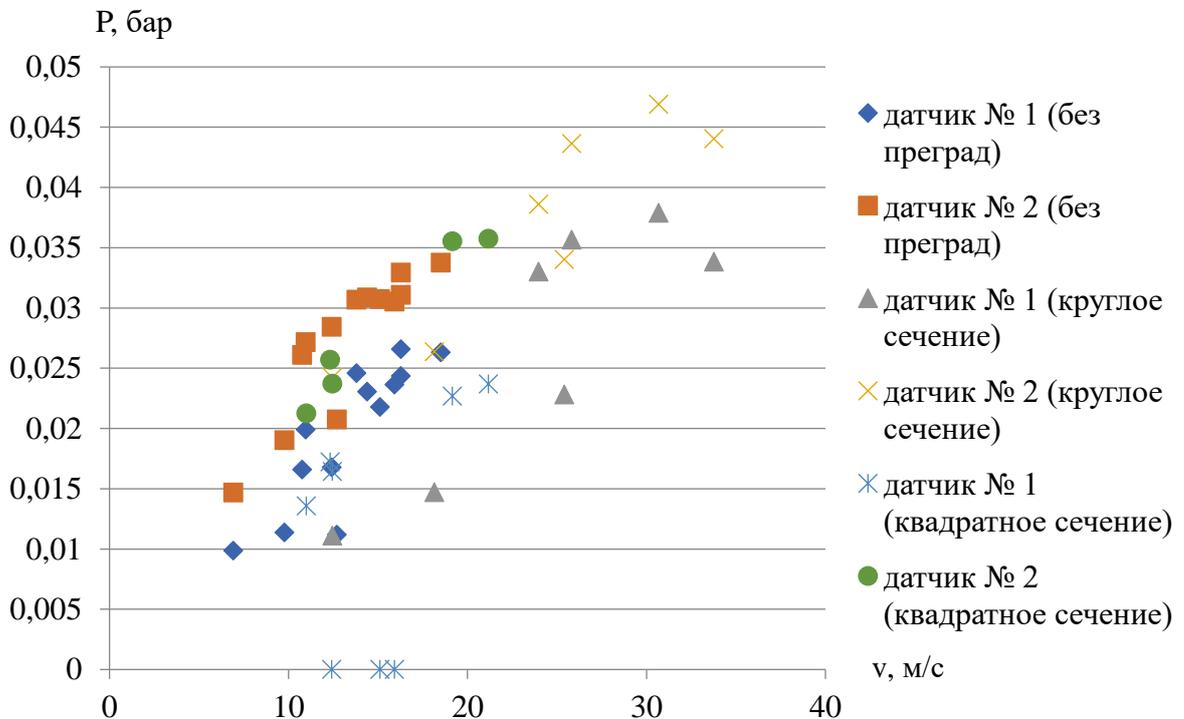


Рисунок 4.4 – График зависимости давления взрыва от видимой скорости распространения пламени

Наблюдается определенная линейная зависимость изменения давления

взрыва от изменения ВСРП. Существуют незначительные отклонения. Проанализируем причины, которые могли повлиять на данные отклонения.

Увеличение давления взрыва связывают с увеличением объема смеси вступающей в химическую реакцию в единицу времени [24]. Турбулизация преградами приводит к увеличению фронта пламени, что соответственно способствует увеличению доли смеси, вступающей в химическую реакцию. В свою очередь, процесс изменения вектора распространения пламени приводит к диссипации энергии, при малых объемах реакционных сосудов турбулизационные эффекты приводят к большему теплообмену со стенками сосуда. Данные обстоятельства снижают долю тепла, которая приведёт к увеличению давления взрыва.

На графиках показана средняя скорость распространения пламени от момента прохождения преграды до достижения сбросного отверстия. Изменение площади поверхности преграды влияло на теплообмен, что, возможно, приводило к временному снижению скорости распространения пламени (ВСРП). Однако, дальнейшее распространение пламени могло происходить быстрее, что при усреднении данных приводило к снижению средней скорости. Эти различия требуют дальнейшего детального изучения. Зависимость импульса давления от скорости определялась по максимальным значениям пиков [180]. Из рисунка 4.4 следует линейная зависимость изменения давления взрыва от скорости распространения пламени. В данном случае линейная зависимость давления от скорости связана с небольшим диапазоном скоростей. Расчет по методике МЧС России в широком диапазоне скоростей показывает все же степенную зависимость, однако на ограниченных диапазонах (разница скоростей около 100 м/с) степенная зависимость приближается к линейной. Поэтому можно выполнять расчет давления взрыва смесей газов (при условии аддитивности давления взрыва их смесевых композиций), скорости распространения пламени для каждого индивидуального газа не имеют разницу более 100 м/с.

Изменение максимального давления взрыва связано с изменением скорости нарастания давления (рисунок 4.5). Однако не во всех опытах пики максимума

импульса совпадали с максимальным давлением. В отдельных случаях значительное нарастание скорости давления не коррелировалось с пиком давления, Пики имели корреляцию на одних датчиках, а в других опытах большая корреляция приходилась на другие датчики, что может быть связано с неравномерностью процессов диффузии газа [180].

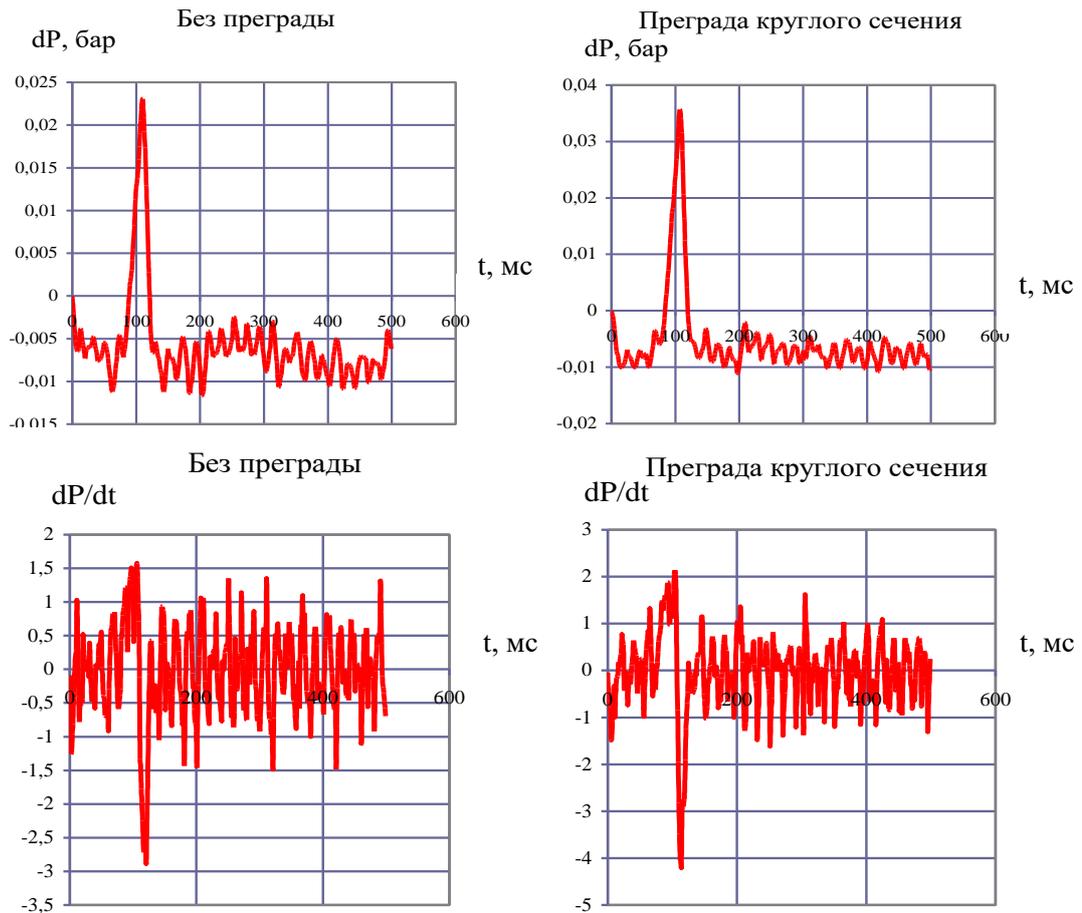


Рисунок 4.5 – Осциллограмма зависимости давления и импульса давления взрыва от времени

На рисунке 4.6 отображён процесс распространения пламени при наличии различных преград. Наблюдаемые процессы турбулизации не всегда приводят к нарастанию давления, что подтверждает предположение о влиянии теплотерь и диссипации энергии в процессе турбулизации. Параметр проницаемости не имеет достаточной корреляции с нарастанием давления. Более проницаемые трубы круглого сечения приводили к большим параметрам нарастания давления, чем пластины, расположенные под углом  $45^\circ$  к фронту пламени и являющиеся менее

проницаемыми. Поэтому необходимо учитывать также форму препятствия [180].

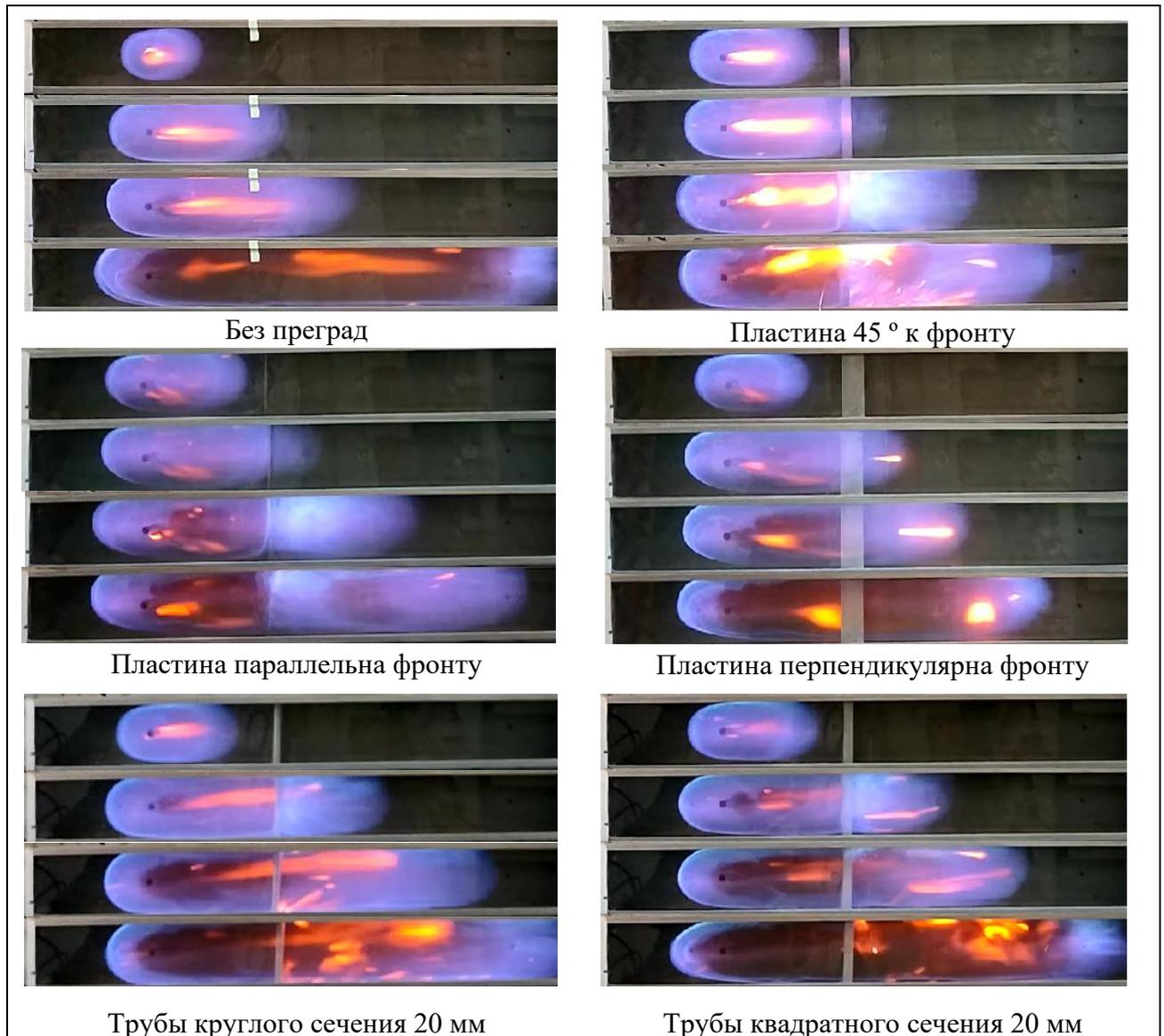


Рисунок 4.6 – Распространение фронта пламени при наличии преград различной обтекаемости

Преграды круглого сечения обеспечивают более высокие параметры нарастания давления, чем квадратном сечении (рисунок 4.4). Можно предположить, что более обтекаемые преграды должны приводить к большим параметрам нарастания давления. Однако данный факт требует проверки в условиях других масштабов реакционных сосудов и открытых пространствах [180]. При наличии чередующихся препятствий давление взрыва имеет максимальное значение при оптимальном расстоянии между препятствиями, давление снижается в случае уменьшения или увеличения расстояния от

оптимального. Данный факт не относится к теме диссертации, однако представляет интерес для совершенствования нормативной методики, в которой такие особенности не учитываются.

Таким образом, предварительные эксперименты выявили преграды, которые приводят к наибольшей турбулизации. Для дальнейших исследований были выбраны полые преграды круглого сечения диаметром 20 мм.

Соотношение горючих газов в смеси пропан-бутана к метану составляло: 100%:0%, 60%:40%, 20%:80%, 0%:100%. Для улучшения процесса смешивания горючих веществ с воздухом в камере, что обусловлено сложностью перемешивания, варьировались параметры: время задержки воспламенения и скорость подачи горючего газа. Путем тройного повторения эксперимента для каждого задаваемого соотношения были получены точки максимального давления, обобщенный график представлен на рисунке 4.7 [183].

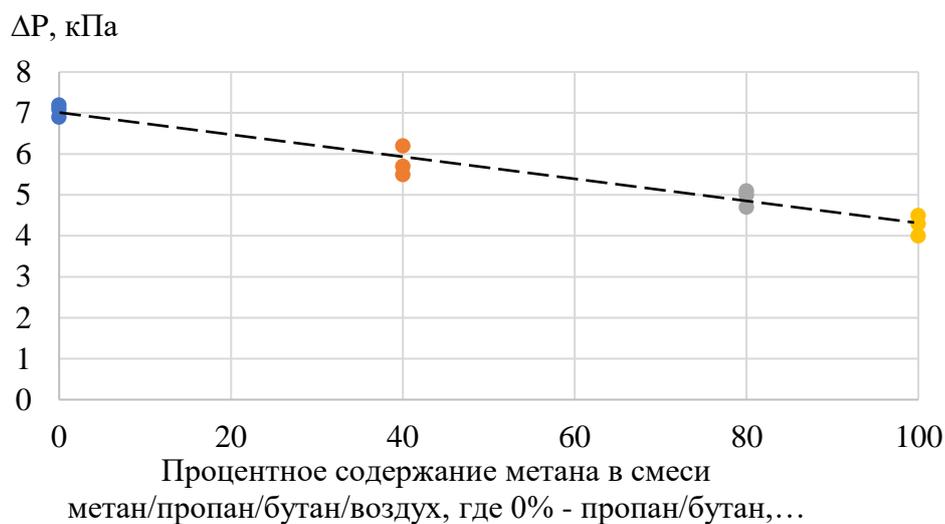


Рисунок 4.7 – Влияние преграды на избыточное давление взрыва различных составов смеси метан/пропан/бутан/воздух

Как и ожидалось теоретически, была получена линейная зависимость, а значит, формула (1.19) (методика настоящей диссертации) может быть применена с учетом турбулизации пламени. Кадры распространения фронта пламени для газоздушных смесей представлены на рисунках 4.8 - 4.9.

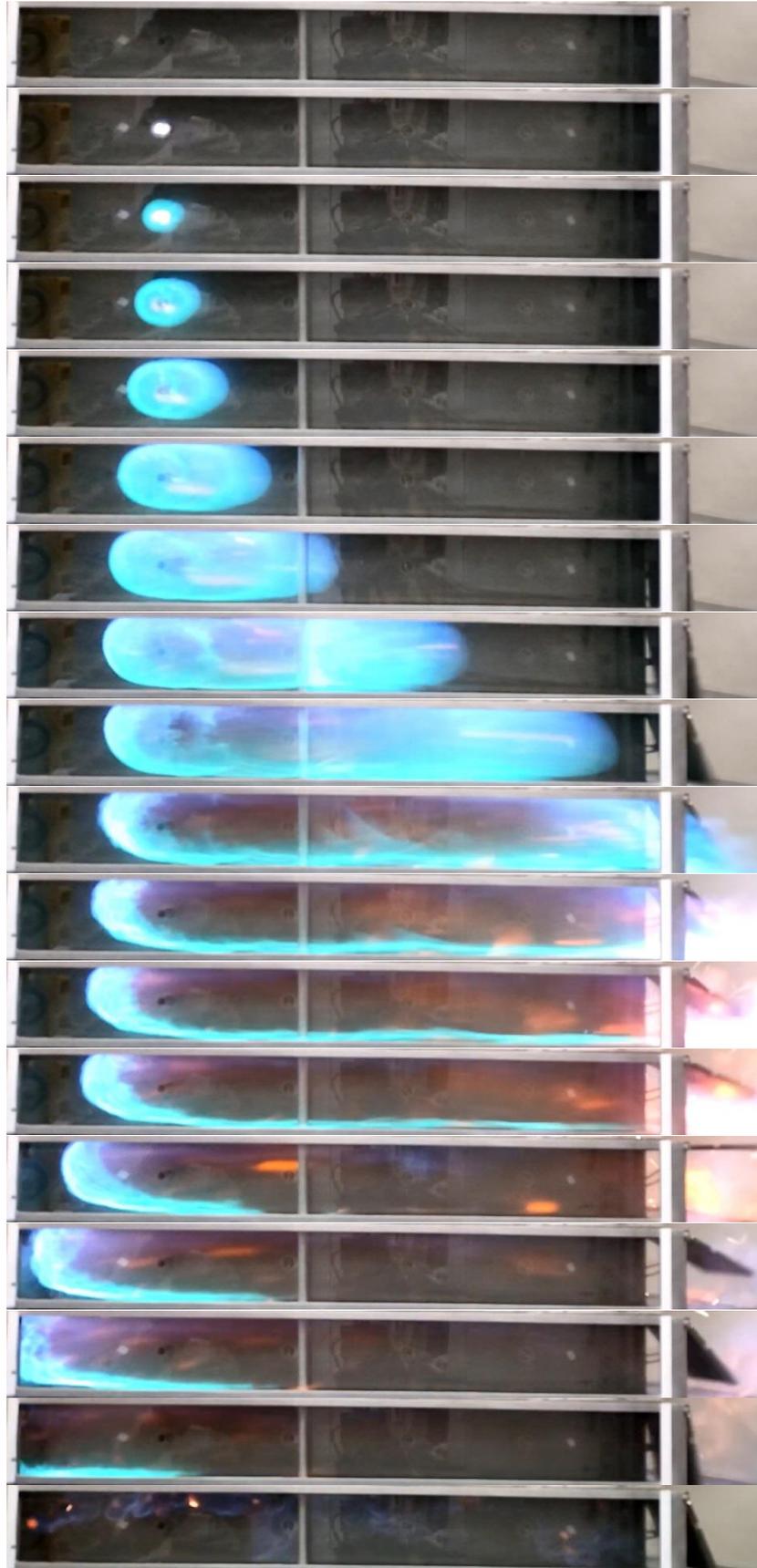


Рисунок 4.8 – Распространение пламени в смеси пропан/бутан/воздух

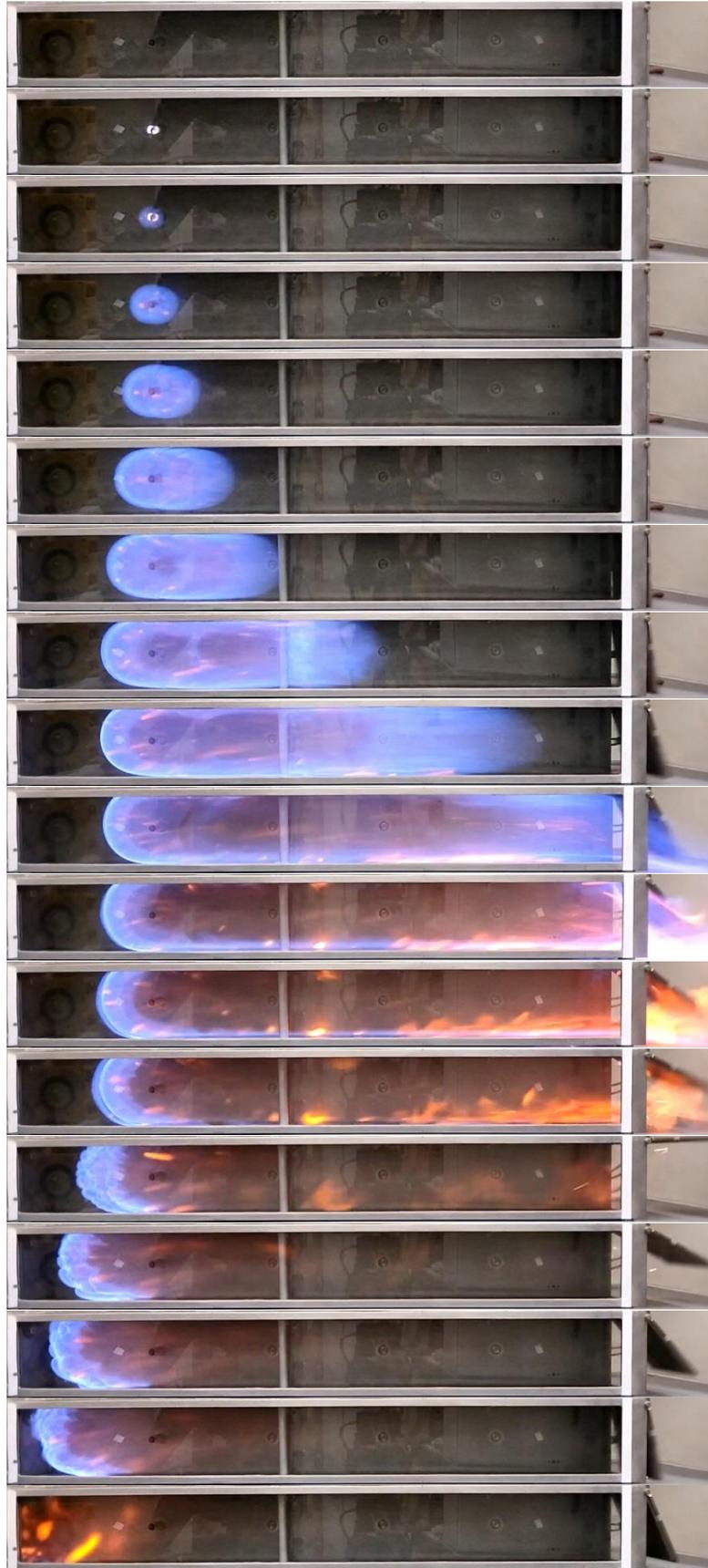


Рисунок 4.9 – Распространение пламени в смеси метан/воздух

Исследования влияния формы преграды на параметры взрыва метановоздушной смеси показали сложный взрывной процесс. Детальное рассмотрение кадров видеосъемки распространения пламени показало, что фронт пламени при достижении преграды снижает интенсивность свечения, а уже после его дальнейшего распространения наблюдается воспламенение в объеме. Данный факт говорит о том, что процесс турбулизации характеризуется не только увеличением фронта пламени, но и перемешиванием свежей газовой смеси с продуктами сгорания, продуктами неполного сгорания (в том числе радикалами), то есть процесс не может быть рассмотрен только с позиции поверхностно-ламинарного горения. В настоящей диссертации дефлаграционное горение изучено напрямую в экспериментальных исследованиях, а значит, учтены все особенности турбулентного дозвукового распространения пламени. Однако 1 класс загроможденности требует дополнительных исследований, так как характеризуется перемешиванием продуктов сгорания со свежей смесью без турбулизации фронта пламени.

#### **4.3 Определение дальнейших направлений исследования**

На сегодняшний день процесс распространения пламени рассматривается с позиции теории поверхностно-ламинарного горения, предложенной Щелкиным К.И. [23]. Данная модель лежит в основе методики определения избыточного давления взрыва, разработанной для производственных объектов [20], так и в методике, разработанной для жилых квартир [182], в основе методики для прогнозирования последствий аварийных взрывов в открытом пространстве [3]. Предполагается, что видимая скорость распространения пламени определяется пропорционально соотношению площади поверхности турбулентного и ламинарного горения с применением различных эмпирических коэффициентов, учитывающих особенности горючего вещества, а также

характеристики конструкций на пути распространения пламени. Однако, как было сказано ранее, все формулы являются эмпирическими, то есть не обладают прогностикой, а описывают конкретные случаи распространения пламени. В открытом пространстве прогнозирование нарастания высоких взрывных нагрузок имеет очень большие разбросы, так по данным [193,194] детонационное горение природного газа при воспламенении источником малой энергии возможно при размере облака 398 м, по данным [195] – 5 км.

Сравнительный анализ методики МГСУ [5] и нормативной методики МЧС России [4], проведённый в первой главе, показал, что методика [5] плохо прогнозирует последствие взрыва СПГ, в то время как методика [4] даёт правдоподобные расчеты. Данный факт связан с тем, что в отличие от методики, разработанной с позиции поверхностно-ламинарного горения [3], в основе нормативной методики [4] лежат эмпирические зависимости, выведенные при проведении серии экспериментов Дорофеевым С.Б. [10-12]. Авторы работ [10-12] при постановке экспериментов исходили из возможности возникновения свазер-механизма или «градиентного» механизма. Данные механизмы описывают эффект мягкой детонации, когда возможно инициирование детонации без больших начальных энергий. Как известно, для случая инициирования прямой детонации необходима энергия порядка  $10^6$  Дж, что делает такое инициирование в глазах специалистов маловероятным [71]. Другим способом достижения детонации является мягкий переход горения в детонацию.

Было предложено три теоретические концепции перехода горения в детонацию, которые основываются на наблюдении экспериментальных фактов. Это спонтанное пламя Я.Б. Зельдовича [196-198], «взрыв во взрыве» А.К. Оппенгейма [199] и свазер-механизм (SWACER), образованного из первых букв полного названия *soshock wave amplification by coherent energy release* (усиление ударной волны под действием когерентного источника энергии), данного авторами работы [200,201]. Позже было показано, что различные теоретические представления о трех механизмах не взаимно исключаемые, а взаимодополняемые, и работающие на различных характерных масштабах и

стадиях инициирования детонации [77].

Авторы работы [199] продемонстрировали возникновение детонации без первичных ударных волн. Эксперименты проводились при изменении характера истечения продуктов сгорания из меньшего сосуда в больший. Исходя из данных [78,200] можно предположить, что возникновение ударных волн объясняется воспламенением в объеме смеси продуктов сгорания и свежей непрореагировавшей смеси, которое происходит с задержкой воспламенения, что позволяет прореагировать в единицу времени большему количеству газа, чем при распространении фронтом пламени.

Из трех описанных механизмов наиболее полно рассматривает процесс перехода в детонацию градиентный механизм Зельдовича [196-198]. Именно данный механизм на сегодняшний день применяется для решения вопросов возникновения детонации в двигателях внутреннего сгорания [77]. Его преимущество над другими заключается в том, что он не только предсказывает переход в детонацию, но и описывает процесс начиная с ламинарного горения, а значит, может быть применен для прогнозирования дефлаграционных взрывов.

В математической теории горения и взрыва Зельдович Я.Б. рассматривает вопрос распространения пламени, он отмечает, что процесс протекания химической реакции происходит не только в тонкой высокотемпературной области, но и вдали от нее. Достижение высоких температур происходит настолько быстро, что для упрощения решения задачи можно пренебрегать химической реакцией в области низких температур [202]. Данное замечание касается распространения пламени без возмущения преградами. В случае перемешивания химические процессы в низкотемпературной области могут оказывать значительное влияние.

Указанное явление может быть рассмотрено с позиции химического реактора смешения описываемого Зельдовичем Я.Б. [202]: «если мы прибавим к поступающей смеси горячие продукты реакции, то из-за разбавления смеси скорость реакции понизится, но так как одновременно повысится температура, которая ускоряет реакцию чрезвычайно сильно, то суммарный эффект может

оказаться положительным, т.е. скорость реакции возрастет».

Такой подход не может быть рассмотрен с точки зрения поверхностно-ламинарного горения, предложенного Щелкиным К.И. Однако еще в 1960-х годах Соколик А.С. развивал теорию распространения пламени посредством локального самовоспламенения [24]. Эта теория учитывает процесс протекания реакции не только в высокотемпературной области, но и в других. Следует отметить, что в своих работах Соколик А.С. [93] экспериментально демонстрирует неприменимость поверхностно-ламинарного подхода для определения скорости турбулентного горения.

Таким образом, класс 1 класс загроможденности методики МЧС России требует дополнительных исследований. Причем кинетика протекания реакции может изменяться не только за счет изменения соотношения реагирующих компонент, но и за счет снижения среднеобъемной температуры в начальный момент времени, что, согласно кинетическому моделированию, проведенному во 2 главе настоящей диссертации, изменит вероятностные схему разветвления реакционных цепей.

Как было отмечено ранее, интенсивное перемешивание паров СПГ с воздухом при выбросе из сосуда под давлением приводит к возможности формирования облака полностью способного к воспламенению. Однако данный фактор не единственный, который связан с газодинамическими процессами и влияет на избыточное давление взрыва. Если выброс СПГ будет продолжаться во время воспламенения, то может возникнуть перемешивание продуктов сгорания со свежей смесью, что также требует дополнительных исследований.

Таким образом, для совершенствования методики прогнозирования взрывов смесей паров СПГ с воздухом необходимо проведение дополнительных исследований, при постановке которых следует рассматривать перемешивание продуктов сгорания различных смесевых композиций основных горючих компонентов сжиженного природного газа со свежей газовойдушной смесью. Также необходимо изучить влияние турбулентных струй паров СПГ при выбросе из емкости на интенсификацию горения.

## Выводы по четвертой главе

1. Анализ литературных данных показал, что интенсификация горения при турбулизации пламени осуществляется за счет газодинамических процессов и может быть оценена качественно по критерию Рейнольдса. Линейная зависимость изменения числа Рейнольдса различных смесевых композиций основных горючих компонент СПГ теоретически определила линейную зависимость изменения давления взрыва. Тем самым показан аддитивный вклад основных горючих компонентов СПГ в смеси с воздухом на максимальное давление взрыва при турбулизации пламени.

2. Экспериментально установлено, что при газодинамических возмущениях фронта пламени изменение давления взрыва смесевых композиций различных процентных соотношений метан/пропан/бутан/воздух носит линейный характер, что позволяет использовать разработанную методику с учетом загроможденности пространства.

3. При выбросе сжиженного природного газа формируются конвективные потоки, которые могут теоретически приводить к турбулизации фронта пламени, тем самым увеличивать давление взрыва. Поэтому такой сценарий необходимо рассматривать с позиции загроможденного пространства.

4. Нормативная методика не позволяет учитывать особенности загроможденности пространства, что требует дополнительных экспериментальных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ литературных источников и реальных аварийных выбросов СПГ показал направления совершенствования методики МЧС России. Предложено рассматривать взрывоопасные свойства СПГ по свойствам основных горючих компонентов: метану, этану, пропану и бутану.

2. Анализ физико-химических особенностей горения смесевых композиций легких алканов показал возможность ингибирования горения метана примесями пропана, что определило направления экспериментальных исследований.

3. Впервые экспериментально исследованы взрывоопасные свойства СПГ по свойствам смеси основных горючих компонентов. Экспериментальные исследования подтвердили возможность применения правила Ле Шателье для определения концентрационных пределов распространения пламени паров СПГ в смеси с воздухом. Выявлено незначительное отклонение концентрационных пределов от расчетного по правилу Ле Шателье только в области верхнего концентрационного предела распространения пламени для составов метан/пропан/бутан/воздух, где процентное содержание пропан-бутана более 50 %. Экспериментально установлен аддитивный вклад основных горючих компонент СПГ на давление взрыва в близкой к стехиометрической смеси с воздухом.

4. На основании аддитивного вклада основных горючих компонент СПГ на давление взрыва разработана методика определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава, применение которой теоретически и экспериментально подтверждено при турбулизации пламени. Расчеты по разработанной методике позволили отнести марку А сжиженного природного газа к 4 классу по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов, а наиболее опасный состав СПГ отнести к 3 классу по степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 16 марта 2021 г. № 640-р Долгосрочная программа развития производства сжиженного природного газа в Российской Федерации [Электронный ресурс]: приказ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/400381407/> (дата обращения: 06.02.2023).
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 13 февраля 2021 г. № 350-р План мероприятий («Дорожная карта») по развитию рынка малотоннажного сжиженного природного газа и газомоторного топлива в Российской Федерации на период до 2025 года [Электронный ресурс]: приказ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_377286/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_377286/) (дата обращения: 06.02.2023).
3. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [Электронный ресурс]: Федеральный закон // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/12061584/> (дата обращения: 03.03.2024).
4. Приказ МЧС России от 10.07.2009 № 404 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах» [Электронный ресурс]: приказ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/196118/> (дата обращения 10.01.2022).
5. Хуснутдинов, Д.З. Аварийные взрывы газоздушных смесей в атмосфере [Текст] / Д.З. Хуснутдинов, А.В. Мишуев, В.В. Казеннов [и др.]. – М.: Московский государственный строительный университет. – 2014. – 80 с.
6. Mokhatab, S. Handbook of Liquefied Natural Gas / S. Mokhatab, J.Y. Mak, J.V. Valappil, D.A. Wood. – Oxford : Elsevier Inc. – 2014. – 589 p.

7. Смирнова, В.В. Анализ риска аварий типового комплекса сжиженного природного газа [Электронный ресурс] / В.В. Смирнова // Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы : Тезисы докладов II Всероссийской научно-практической конференции. – М.: РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина. – 2023. – С. 69-74. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=kqjabz> (дата обращения 18.05.2023).
8. Маршалл, В. Основные опасности химических производств [Текст] / В. Маршалл – Москва: Мир. – 1989. – 682 с.
9. Садовский, М.А. Избранные труды : геофизика и физика взрыва [Текст] / М.А. Садовский // Рос. акад. наук, Ин-т динамики геосфер. – М.: Наука. – 2004. – 440 с.
10. Alekseev, V.I. Investigation on blast waves transformation to detonation in two-phase unconfined clouds / V.I. Alekseev, S.B. Dorofeev, V.R. Sidorov, B.B. Chaivanov // Russian Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow. – 1990. – 17 p.
11. Dorofeev, S.B. Transition to detonation in vented hydrogen-air explosion / S.B. Dorofeev, A.V. Bezmelnitsin, V.P. Sidorov // Combustion and Flame. – 1995. – V.103. – pp. 243–246.
12. Dorofeev, S.B. Effect of scale on the onset of detonations / S.B. Dorofeev, V.P. Sidorov, M.S. Kuznetsov, I.D. Matsukov, V.I. Alekseev // An International Journal on Shock Waves, Detonations and Explosions - Published under the Auspices of The International Shock Wave Institute. – 2000. – Vol. 10. – pp. 137–149.
13. Alekseev, V.I. Experimental study of large scale unconfined fuel spray detonation / V.I. Alekseev, S.B. Dorofeev, V.R. Sidorov, B.B. Chaivanov // Russian Research Centre «Kurchatov Institute». – Moscow. – 1990. – 16 p.
14. Двойнишников, А.Е. Анализ данных по параметрам воздушной ударной волны при взрыве конденсированного ВВ [Текст] / А.Е. Двойнишников, С.Б. Дорофеев, Б.Е. Гельфанд // М.: ИАЭ. – 1993. – 18 с.
15. Дорофеев, С.Б. Экспериментальные исследования параметров воздушных ударных волн и теплового излучения при детонации переобогащенных

пропано-воздушных смесей [Текст] / С.Б. Дорофеев, В.П. Сидоров, А.Е. Двойнишников и др. // М.: РНЦ «Курчатов. институт» – 1993. – 32 с.

16. Dorofeev, S.B. Air Blast and Heat Radiation from Fuel-Rich Mixture Detonations / S.B. Dorofeev, V.P. Sidorov, M.S. Kuznetsov // Shock Waves. – 1996. – Vol. 6. – No. 6. – pp. 21–28.

17. Sochet, I. Blast effects of external explosions / I. Sochet // Eighth International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, Sep 2010, Yokohama, Japan. – 33 p.

18. Гельфанд, Б.Е. Объемные взрывы [Текст] / Б.Е. Гельфанд, М.В. Сильников // Санкт-Петербург : Астерион. – 2008. – 372 с.

19. Абдурагимов, И.М. Некоторые оптимальные условия ускорения пламени газовых смесей на несплошных препятствиях в больших объемах [Текст] / И.М. Абдурагимов, В.В. Агафонов, А.Н. Баратов, В.С. Румянцев // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т.19. – № 4. – С. 39–42.

20. Мольков, В.В. Динамика сгорания газа в постоянном объеме при наличии истечения [Текст] / В.В. Мольков, В.П. Некрасов // Физика горения и взрыва, 1981, Т. 17. – С.17–24.

21. Горев, В.А. Экспериментальное изучение влияния загроможденности пространства на скорость горения я газов [Текст] / В.А. Горев, В.Н. Федотов // Физика горения и взрыва № 6. – 1986. – С. 79–83

22. Wang, T. Effect of obstacle shape on the deflagration characteristics of premixed LPG-air mixtures in a closed tube / T. Wang, Y. Peng, Y. Weizhai, L. Zhenmin, C. Fangming, D. Xuhan, K. Xiaofeng, F. Zairong, D.L. Jun // Process Safety and Environmental Protection (2021). – 168 p.

23. Щёлкин, К.И. Избранные труды [Текст] : [сборник научных статей] / К. И. Щёлкин // под ред. Б. Г. Лобойко. – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ. – 2011. – 268 с.

24. Соколик, А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах [Текст] / А.С. Соколик // Акад. наук СССР. Ин-т хим. физики. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. – 427 с.

25. Щетинков, Е.С. Физика горения газов [Текст] / Е.С. Щетинков // М.: «Наука», 1965. – 739 с.
26. Семенов, Н.Н. Цепные реакции [Текст] / Н. Н. Семенов // АН СССР, Ин-т хим. физики. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Наука, 1986. – 533 с.
27. Кондратьев, В.Н. Кинетика химических газовых реакций [Текст] / В.Н. Кондратьев // Акад. наук СССР. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1958. – 688 с.
28. Зельдович, Я.Б. Теория теплового распространения пламени [Текст] / Я.Б. Зельдович, Д.А. Франк-Каменецкий // М.: Журнал физической химии. – 1938. – Т.12. – №1. – С.100–105.
29. Льюис, Б. Горение, пламя и взрывы в газах [Текст] / Б. Льюис, Г. Эльбе // Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 592 с. Lewis B., Elbe G. von. Combustion, flame and explosions in gases. N.Y., London: Academic Press Publ., 1961. – 731 p.
30. Гардинер, У. Химия горения / У. мл. Гардинер, Г. Диксон-Льюис, Р. Целнер и др. // Перевод с англ. Е.В. Мозжухина, М.Б. Прохорова; Под ред. И.С. Заслонко. – М.: Мир, 1988. – 461 с.
31. Бенсон, С.В. Основы химической кинетики [Текст] = The foundations of chemical kinetics : перевод с английского / С.В. Бенсон // под ред. Н.М. Эмануэля. – М.: Мир. – 1964. – 603 с.
32. Азатян, В.В. // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 88. – № 2. – 288 с.
33. Азатян, В.В. Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления [Текст]: монография / В.В. Азатян // М.: Объединенный институт высоких температур РАН. – 2020. – 360 с.
34. Азатян, В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов [Текст] / В.В. Азатян // Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2017. – 448 с.
35. Азатян, В.В. Особенности критических условий цепно-теплового взрыва [Текст] / В.В. Азатян, И.А. Болодьян, Ю.Н. Шебеко, С.Н. Копылов // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 5. – С. 12–23.
36. Williams, B.A. Intermediate Species Profiles in Low-Pressure

Methane/Oxygen Flames Inhibited by 2-H Heptafluoropropane: Comparison of Experimental Data with Kinetic Modeling / В.А. Williams, D.M. L'Esperance, J.W. Fleming // *Combustion and Flame*. – 2000. – v. 120. – pp. 160–172.

37. Арутюнов, В.С. Окислительная конверсия природного газа [Текст] : монография / В.С. Арутюнов // Институт химической физики им. Н. Н. Семенова. – М.: URSS. – 2019. – 640 с.

38. Веденеев, В.И. К вопросу о механизме возникновения холодных пламен при окислении метана [Текст] / В.И. Веденеев, В.С. Арутюнов, В.Я. Басевич, Парфенов Ю.В. и др. // *Химическая физика*. – 2000. – Т. 19. – № 4. – С. 94–96.

39. Трошин, К.Я. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами [Текст] / К.Я. Трошин, А.В. Никитин, А.А. Беляев и др. // *Физика горения и взрыва*. – 2019. – Т. 55. – № 5. – С. 17–24.

40. Versailles, P. Quantitative CH measurements in atmospheric-pressure, premixed flames of C1–C4 alkanes / P. Versailles, G.M.G. Watson, A.C.A. Lipardi, J.M. Bergthorson // *Combust and Flame* 165 (2016). – pp. 109–124.

41. Карпов, В.Л. Пожарная опасность аварийных выбросов горючих газов [Текст] : дис. ... д-ра тех. наук: 05.26.03 / Карпов Вадим Леонидович. – М., 2004. – 331 с.

42. Wang, K. Comparative Study on Blast Wave Propagation of Natural Gas Vapor Cloud Explosions in Open Space Based on a Full-Scale Experiment and PHAST / K. Wang, Z. Liu, X. Qian, M. Li, P. Huang // *Energy & Fuels*. – 2016. – 30(7). – pp. 6143–6152.

43. Болодьян, И.А. Пожаровзрывобезопасность объектов хранения сжиженного природного газа. Анализ состояния проблемы [Текст] / И.А. Болодьян, В.П. Молчанов, Ю.И. Дешевых, Ю.Н. Шебеко, В.П. Некрасов, И.М. Смолин, В.А. Колосов, А.А. Пономарёв, В.И. Макеев, Д.И. Гордиенко // *Пожарная безопасность*. – 2000. – № 2. – С. 86–96.

44. Болодьян, И.А. Пожаровзрывобезопасность объектов хранения

сжиженного природного газа. Процессы испарения и формирования пожаровзрывоопасных облаков при проливе жидкого метана. Методики оценки параметров [Текст] / И.А. Болодьян, В.П. Молчанов, Ю.И. Дешевых, Ю.Н. Шебеко, В.П. Некрасов, И.М. Смолин, В.А. Колосов, А.А. Пономарёв, В.И. Макеев, Д.И. Гордиенко // Пожарная безопасность. 2000. – № 4. – С. 108–121.

45. Yang, S. Investigation of a practical load model for a natural gas explosion in an unconfined space / S. Yang, W. Sun, Q. Fang, Ya. Yang, C. Xia, Qi. Bao // Journal of Safety Science and Resilience. – 2022. – Vol. 3, Issue 3 – pp. 209–221.

46. Planas, E. Analysis of the boiling liquid expanding vapor explosion (BLEVE) of a liquefied natural gas road tanker: The Zarzalico accident / E. Planas, E. Pastor, J. Casal, J.M. Bonilla // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2015, iss. 34 – pp. 127–138.

47. Wang, C.J. Simulation of Large-Scale LNG Pool Fires Using FireFoam / C. J. Wang, J. X. Wen & Z. B. Chen // Combustion Science and Technology – 2014. 186:10-11. – pp. 1632–1649.

48. Сафонов, В.С. Проблемы обеспечения безопасности объектов сжиженного природного газа [Текст] / Том Часть II. – Москва : ЗАО НТЦ ПБ – 2021. – 442 с.

49. Бабурин, А.В. Параметры взрывного горения пропан-бутановых смесей в окислительной среде кислорода и диоксида углерода [Текст] / А.В. Бабурин, И.Р. Бегишев // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – № 3(55). – С. 5.

50. Научно-технический каталог – [Текст] : Разработки ученых Академии ГПС МЧС России. – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2019. – 90 с

51. ГОСТ 34858—2022 Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия [Электронный ресурс]: ГОСТ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/405415007/> (дата обращения 20.07.2023).

52. ГОСТ 34894—2022 Межгосударственный стандарт. Газ природный сжиженный. Технические условия [Электронный ресурс]: ГОСТ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/>

405973967/ (дата обращения 20.07.2023).

53. Взрыв на АГЗС в Новосибирске: что известно, фото и видео [Электронный ресурс]: РБК [сайт]. – Режим доступа: <https://nsk.rbc.ru/nsk/14/06/2021/60c76dba9a7947bd7f85dc5e> (дата обращения 20.05.2022).

54. СПГ Карта России 2023 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.agaz.org/> (дата обращения: 22.02.2023).

55. Greenberg, M.I. Liquefied Natural Gas Explosion / M.I. Greenberg, A. Khan // Ciottone's Disaster Medicine (Second Edition) 2016. – pp. 845–846.

56. Мощный взрыв сжиженного газа в Китае попал на видео [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://fishki.net/4520727-mownuj-vzryv-szhizhennogo-gaza-v-kitae-popal-na-video.html> (дата обращения 20.05.2022).

57. В столице Монголии взорвался грузовик с 60 тоннами газа. Видео [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ura.news/news/1052726010> (дата обращения 21.07.2024).

58. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 57431-2017 (ИСО 16903:2015) Газ природный сжиженный. Общие характеристики [Электронный ресурс]: ГОСТ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/71996258/> (дата обращения 20.07.2023).

59. Андреева, Н.Н. Промышленные полигоны как инструмент формирования экспортоориентированной маркетинговой стратегии [Текст] / Н.Н. Андреева, Д.Н. Жедяевский, Е.П. Калашников // Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы: Тезисы докладов I Всероссийской научно-практической конференции. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина. – 2021. – С. 9–15.

60. Шебеко, А.Ю. Численное моделирование распространения паров сжиженного природного газа при проливе на твердую поверхность [Текст] / А.Ю. Шебеко // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2019. – № 1. – С. 36–41.

61. Baalisampang, T. Modelling an integrated impact of fire, explosion and combustion products during transitional events caused by an accidental release of LNG / T. Baalisampang, R. Abbassi, V. Garaniya, F. Khan, M. Dadashzadeh // Process Safety

and Environmental Protection. – 2019. – vol. 128. – pp. 259–272.

62. Qi, R. Numerical simulations of LNG vapor dispersion in Brayton Fire Training Field tests with ANSYS CFX / R. Qi, D. Ng, B.R. Cormier, M.S. Mannan // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – vol. 183. – iss. 1–3. – pp. 51–61.

63. Тетерин, И.А. Неопределённости расчёта параметров взрыва газоздушного облака при аварийном выбросе сжиженного природного газа в открытом пространстве [Текст] / И.А. Тетерин // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2023. – № 1. – С. 44–50.

64. Tanker explosion in China kills five people. Tanker carrying natural gas has exploded in China [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=j9Ljg1yncFE&t=1s> (дата обращения: 22.02.2023)

65. Приказ Ростехнадзора от 11 апреля 2016 г. № 144 «Об утверждении руководства по безопасности «Методические основы по проведению анализа опасностей и оценки риска аварий на опасных производственных объектах» [Электронный ресурс]: приказ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71302426/> (дата обращения 20.10.2024).

66. Павловский, В.А. Использование конвективных течений сжиженного природного газа внутри грузового резервуара как способ борьбы с ролловером [Электронный ресурс] / В.А. Павловский, А.С. Реуцкий // Труды Крыловского государственного научного центра. 2017. – 3(381): 56–67. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29968671> (дата обращения: 22.02.2023).

67. Jones, J.C. The explosion phenomenology of liquefied natural gas / J.C. Jones // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2015. – 38. – p. 233.

68. Casal, J. On BLEVE definition, the significance of superheat limit temperature (Tsl) and LNG BLEVE's / J. Casal, B. Hemmatian, E. Planas // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2016. – Vol. 40. – p. 81.

69. Huge GLP LNG gas explosion Brasil-RJ. Driver dead [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://youtube.com/watch?v=pjzsA7IPRLU&si=fAsTYVcUSOH8ygS8> (дата обращения: 22.02.2023)

70. Шебеко, Ю.Н. Пожарная опасность взрывных режимов испарения сжиженного природного газа [Текст] / Ю.Н. Шебеко // Пожаровзрывобезопасность = Fire and Explosion Safety. – 2023. – Т. 32. – № 1. – С. 80–88.

71. Yellow Book Methods for the calculation of physical effects due to releases of hazardous materials (liquids and gases) – Third edition Second revised print 2005.

72. NFPA 59A, 2016 Edition, 2016 – Standard for the Production, Storage, and Handling of Liquefied Natural Gas (LNG) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metalspiping.com/wp-content/uploads/2018/03/nfpa-59a-2016-edition-latest.pdf> (дата обращения: 22.02.2023)

73. Пожаробезопасное применение малотоннажных установок хранения и распределения сжиженного природного газа [Текст]: Рекомендации // ФГБУ ВНИИПО МЧС России. Рекомендации. М.: ВНИИПО. – 2014. – 48 с.

74. Приказ Ростехнадзора от 28.11.2022 г. № 412 «Об утверждении руководства по безопасности «методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей» [Электронный ресурс]: приказ // Гарант.ру: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/406171179/> (дата обращения 20.01.2023).

75. Комаров, А.А. Определение скорости распространения фронта пламени при аварийных дефлаграционных взрывах [Текст] / А.А. Комаров, М.А. Грохотов // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 7. – С. 7–13.

76. Li, J. Fire and explosion risk analysis and evaluation for LNG ships / J. Li, Z. Huang // Procedia Engineering 45. – 2012. – pp. 70–76.

77. Заев, И.А. Транспортное уравнение для газодинамических возмущений в пространственно неоднородной самовоспламеняющейся среде [Электронный ресурс] / И.А. Заев, И.А. Кириллов // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 72-80. – Режим доступа: [https://www.sibran.ru/journals/issue.php?ID=120246&ARTICLE\\_ID=127815](https://www.sibran.ru/journals/issue.php?ID=120246&ARTICLE_ID=127815) (дата обращения: 22.02.2023).

78. Бейкер, У. и др. Взрывные явления. Оценка и последствия [Текст] / (в 2-х томах), М.: Мир. – 1986. – 704 с.

79. Bozek, A. Application of IEC 60079-10-1edition 2.0 for hazardous area

classification [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/321813894\\_Application\\_of\\_IEC\\_60079-10-1\\_edition\\_20\\_for\\_hazardous\\_area\\_classification](https://www.researchgate.net/publication/321813894_Application_of_IEC_60079-10-1_edition_20_for_hazardous_area_classification) (дата обращения: 22.02.2023).

80. Тетерин, И.А. Определение взрывоопасности сжиженного природного газа [Текст] / И.А. Тетерин, П.С. Копылов, В.А. Сулименко, С.Н. Копылов // Безопасность труда в промышленности. – 2023. – № 8. – С. 70–76.

81. Маркова, М.В. Законы аддитивности для смесей взрывчатых веществ применительно к ударным и детонационным процессам [Электронный ресурс] / М.В. Маркова, В.С. Соловьев // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – № 3. – 53 с. – Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_17874549\\_20792367.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_17874549_20792367.pdf) (дата обращения: 15.04.2024).

82. Тетерин, И.А. Концентрационные пределы распространения пламени сжиженного природного газа [Текст] / И.А. Тетерин, П.С. Копылов, С.Н. Копылов [и др.] // Безопасность труда в промышленности. – 2024. – № 1. – С. 21–27.

83. Азатян, В.В. Природа концентрационных пределов распространения пламени в смесях водорода с воздухом [Текст] / В.В. Азатян, З.С. Андрианова, А.Н. Иванова [и др.] // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 10. – С. 1553–1561.

84. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения [Текст]: справочник. В 2-х ч. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. // М.: Пожнаука, 2004. – Ч. I. – 713 с.; Ч. II. – 774 с.

85. Pio, G. The effect of ultra-low temperature on the flammability limits of a methane/air/diluent mixtures / G. Pio, E. Salzano // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – pp. 224–229.

86. Takahashi, A. Effect of the vessel size and shape on experimental flammability limits of gases / A. Takahashi, Y. Urano, K. Tokuhashi, S. Kondo // Journal of Hazardous Materials. – 2003. – pp. 27–37.

87. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов [Текст]: Руководство. — М.: ВНИИПО. – 2002. – 357 с.

88. Тетерин, И.А. Влияние состава сжиженного природного газа на концентрационные пределы распространения пламени [Текст] / И.А. Тетерин, В.А. Сулименко, М.А. Гудков, Л.К. Исаева, Э.Б. Гафарова // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2023. – № 2. – С. 34–40.

89. BAM, Bestimmung der explosionsgrenzen von gases und gasgemischen in luft, DIN 51649, Teil 1 (1986).

90. Международные карты химической безопасности (ICSC) [электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listcards3?p\\_lang=ru](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listcards3?p_lang=ru) (Дата обращения: 15.04.2023).

91. Бунев, В.А. О причинах отклонения от правила Ле Шателье для пределов распространения пламени [Текст] / В.А. Бунев, В.С. Бабкин // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11. – № 1. – С. 135–138.

92. Копылов, С.Н. Новые классы эффективных гомогенных ингибиторов газофазного горения и развитие научных основ их использования [Текст] : дис. ... д-ра тех. наук: 05.26.03 / Копылов Сергей Николаевич – М.: ВНИИПО. – 2001. – 250 с.

93. Карпов, В.П. О связи между самовоспламенением и скоростями ламинарного и турбулентного горения парафиновых углеводородов [Текст] / В.П. Карпов, А.С. Соколик // Докл. АН СССР. – 138:4 (1961). – С. 874–876.

94. Гамера, Ю.В. Оценка влияния различных компонентных составов природного газа на характеристики взрывных процессов [Электронный ресурс] / Ю.В. Гамера, Ю.Ю. Петрова // Вести газовой науки. – 2022. – № 2(51). – С. 221–228. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49710025> (дата обращения 13.10.2023).

95. Сабденов, К.О. Нахождение концентрационных пределов горения на основе анализа диффузионно-тепловой неустойчивости пламени. Смесь метан/воздух/разбавитель [Текст] / К.О. Сабденов // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 24–35.

96. Демидов, П.Г. Горение и свойства горючих веществ [Текст] / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов // — М.: Химия. –1981.

97. Арутюнов, А.В. Нестационарные процессы воспламенения и окисления легких алканов [Текст]: дисс. ... канд. физ.-мат. наук.: 01.04.17 / Арутюнов Артём Владимирович // М.: ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2020. – 144 с.

98. Трошин, К.Я. Экспериментальное исследование самовоспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов C3-C5 в воздухе [Текст] / К.Я. Трошин, А.В. Никитин, А.А. Борисов, В.С. Арутюнов // Горение и взрыв. 2015. – Т. 8. – № 1. – С. 42–49.

99. Трошин, К.Я. Определение задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками алканов C2-C5 [Текст] / К.Я. Трошин, А.В. Никитин, А.А. Борисов, В.С. Арутюнов // Горение и взрыв. 2016. – Т. 9. – № 2. – С. 23–30.

100. Трошин, К.Я. Низкотемпературное самовоспламенение в воздухе бинарных смесей метана с алканами C3-C5 [Текст] / К.Я. Трошин, А.В. Никитин, А.А. Борисов, В.С. Арутюнов // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 15–23.

101. Диденко, В.Н. методика расчетного определения температуры самовоспламенения газоздушных смесей алканов при атмосферном давлении [Электронный ресурс] / В.Н. Диденко, И.И. Фахразиев // Химическая физика и мезоскопия. – 2020. – Т. 22, № 4. – С. 383–394. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44664413> (дата обращения 10.09.2023).

102. Копылов, С.Н. Экспериментально наблюдаемая двойная критичность при горении перемешанных газовых смесей [Текст] / С.Н. Копылов, П.С. Копылов, И.А. Тетерин // Proceedings of the 10th international seminar on flame structure, Novosibirsk, 09–13 октября 2023 года. – Novosibirsk: Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2023. – С. 99–109.

103. Law, C.K. A kinetic criterion of flammability limits: The C-H-O-inert system / C.K. Law, F.N. Egolfopoulos // Symposium (International) on Combustion. – 1991. – Vol. 23 (1). – pp. 413–421.

104. Egolfopoulos, F.N. An assessment of the lean flammability limits of

CH<sub>4</sub>/air and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/air mixtures at engine-like conditions / F.N. Egolfopoulos, A.T. Holley, C.K. Law // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31 (2). – pp. 3015–3022.

105. Zhang, H. Extinction of Lean Near-Limit Methane/Air Flames at Elevated Pressures under Normal- and Micro-Gravity / H. Zhang, R. Fan, Sh. Wang. et al // Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. – Vol. 33 (1). – pp. 1171–1178.

106. Crane, J. Natural gas versus methane: ignition kinetics and detonation limit behavior in small tubes / J. Crane, X. Shi, R. Xu, H. Wang // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 237. – 111719.

107. Monnier, F. Simulation of high-pressure methane-oxygen combustion with a new reduced chemical mechanism / F. Monnier, G. Ribert // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 235. –111735.

108. Zhang, P. Combustion chemistry of ammonia/hydrogen mixtures: Jet-stirred reactor measurements and comprehensive kinetic modeling / P. Zhang, I.G. Zsely, M. Papp et al // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. – 238. – 111867.

109. Mohapatra, S. Numerical and chemical kinetic analysis to evaluate the effect of steam dilution and pressure on combustion of n-dodecane in a swirling flow environment / S. Mohapatra, S. Garnayak, B.J. Lee et al // Fuel. 2020. –Vol. 288 (4). – 50 p.

110. Salzano, E. The effect of a hydrogen addition to the premixed flame structure of light alkanes / E. Salzano, G. Pioa, A. Ricca, V. Palma, // Fuel 2018. – 234. – pp. 1064–1070.

111. Li, P. Investigation on the reaction mechanism of methane combustion near flammability limits at elevated pressures and temperatures / P. Li, Zh. Liu, A. Ricca, M. Li et al // Energy. – 2023. – Vol. 269. – 126786.

112. Luo, Z. Evaluating the effect of multiple flammable gases on the flammability limit of CH<sub>4</sub>: Experimental study and theoretical calculation / Z. Luo, H. Liang, T. Wang et al. // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – Vol. 146. – pp. 369–376.

113. The National Institute of Standards and Technology (NIST) [электронный

ресурс] – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> (Дата обращения: 15.04.2023).

114. Никитин, Н.А. Кинетические закономерности окисления легких алканов и их смесей в среднетемпературной области [Текст] : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Никитин Алексей Витальевич. – Черноголовка. – 2016. – 127 с.

115. Tsang, W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds / W. Tsang, R.F. Hampson // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1986. – Vol.15. – 246 p.

116. Bogdanchikov, G.A. The substitution reactions  $RH+O_2 \rightarrow RO_2+H$ : transition state theory calculations based on the ab initio and DFT potential energy surface / G.A. Bogdanchikov, A. Bakanov, D.H. Parker // Chemical Physics Letters. – 2004 –385 – pp. 486–490.

117. Wilson, W.E. A critical review of the gas-phase reaction kinetics of the hydroxyl radical / W.E. Wilson, Jr. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1972 – pp. 535–573.

118. Baulch, D.L. Evaluated kinetic data for combustion modeling / D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1992. – Vol. 21 – pp. 411–429.

119. Robertson, S.H. Fitting of pressure-dependent kinetic rate data by master equation/inverse laplace transform analysis / S.H. Robertson, M.J. Pilling, D.L. Baulch, N.J.B. Green // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – pp. 13452–13460.

120. Baulch, D.L. Evaluated kinetic data for combustion modelling / D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1994. – Vol. 23. – pp. 847–1033.

121. Reitel'boim, M.A. Calculation, Based on RRKM Theory, of Certain Channels of Interaction of Methyl Radical with Oxygen / M.A. Reitel'boim, L.B. Romanovich, B.I. Vedeneev // Kinetics and Catalysis – Vol. 19. – 1978.

122. Dean, A.M. Bimolecular QRRK analyss of methyl radical reactions /

A.M. Dean, P.R. Westmoreland // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1987. – Vol. 19. – pp. 207–228.

123. Jasper, A.W. Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition / A.W. Jasper, S.J. Klippenstein, L.B. Harding, B. Ruscic // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111. – pp. 3932–3950.

124. Соколов, О.В. Исследование холодно-пламенных явлений при самовоспламенении метан-кислородных смесей [Текст] / О.В. Соколов, Ю.В. Парфенов, В.С. Арутюнов и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1996. – № 10. – С. 2445–2449.

125. Curran, H.J. Rate constant estimation for C-1 to C-4 alkyl and alkoxy radical decomposition / H.J. Curran // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2006. – Vol. 38. – pp. 250–275.

126. Ryu, S.O. Determination of the Rate Coefficients of the  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3$  and  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$  Reactions at High Temperatures / S.O. Ryu, K.S. Shin, S.M. Hwang // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2017. – Vol. 38. – pp. 228–236.

127. Wu, C.H. Reaction Profiles and Kinetics for Radical-Radical Hydrogen Abstraction via Multireference Coupled Cluster Theory / C.H. Wu, D.B. Magers, L.B. Harding, S.J. Klippenstein, W.D. Allen // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2020. – Vol.16 – pp. 1511–1525.

128. Moortgat, G.K. Kinetics and Mechanism of the Reaction  $\text{H} + \text{CH}_3\text{ONO}$  / G.K. Moortgat, F. Slemr, P. Warneck // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1977 – Vol. 9 – pp. 249–265.

129. Pantelev, S. Molecular Dynamics Study of Combustion Reactions in Supercritical Environment. Part 3: Boxed MD Study of  $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$  Reaction Kinetics / S. Pantelev, A.E. Masunov, S.S. Vasu // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2018 – Vol. 122 – pp. 3337–3345.

130. Cobos, C.J. Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures. II. Analysis of experimental results / C.J. Cobos, J. Troe // *Journal of Chemical Physics* – 1985 – Vol. 83 – pp. 1010–1015.

131. Lissianski, V. High-temperature measurements of the rate of the coefficient of

the  $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$  reaction Journal / V. Lissianski, H. Yang, Z. Qin, M.R. Mueller, K.S. Shin, W.C. Gardiner // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – Vol. 240 – pp. 57–62.

132. Harding, L.B. Predictive theory for hydrogen atom – Hydro Carbon radical association kinetics / L.B. Harding, Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005 – Vol. 109 – pp. 4646–4656.

133. Cohen, N. Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II / N. Cohen, K.R. Westberg // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1991. – Vol. 20 – pp. 1211–1311.

134. Harding, L.B. Reactions of oxygen atoms with hydrocarbon radicals: a priori kinetic predictions for the  $\text{CH}_3 + \text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}$ , and  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}$  reactions / L.B. Harding, S.J. Klippenstein, Y. Georgievskii // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30 – pp. 985–993.

135. Xiao, F. Theoretical Study of Radical-Molecule Reactions with Negative Activation Energies in Combustion: Hydroxyl Radical Addition to Alkenes / F. Xiao, X. Sun, Z. Li, X. Li // *ACS Omega* – 2020. – Vol. 5 – pp. 12777 – 12788.

136. Mahmud, K. A high-temperature photochemistry kinetics study of the reaction of  $\text{O}(^3\text{P})$  atoms with ethylene from 290 to 1510 K / K. Mahmud, P. Marshall, A. Fontijn // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1987. – Vol. 91 – pp. 1568–1573.

137. Xu, Z.F. Ab Initio Kinetics for Decomposition/Isomerization Reactions of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  Radicals / Z.F. Xu, K. Xu, M.C. Lin // *CHEMPHYSCHEM* – 2009. – Vol. 10 – pp. 972–982.

138. Knyazev, V.D. Kinetics and mechanism of the reaction of recombination of vinyl and hydroxyl radicals / V.D. Knyazev // *Chemical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 685 – pp. 165–170.

139. Duran, R.P. Is the homogeneous thermal dimerization of acetylene a free-radical chain reaction? Kinetic and thermochemical analysis / R.P. Duran, V.T. Amorebieta, A.J. Colussi // *Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – Vol. 92 – pp. 636–640.

140. Fincke, J.R. Plasma thermalconversion of methane to acetylene / J.R. Fincke, R.P. Anderson, T. Hyde, B.A. Detering, R. Wright, R.L. Bewley, D.C. Haggard, W.D.

Swank // Plasma Chem. Plasma Process. – 2002. – Vol. 22 – pp. 105–136.

141. Cvetanovic, R.J. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen  $O(^3P)$  with unsaturated hydrocarbons / R.J. Cvetanovic // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1987. – Vol. 16 – pp. 261–326.

142. Warnatz, J. Rate coefficients in the C/H/O system / J. Warnatz // Book Combustion Chemistry Publisher address: ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY Reference type: Book Chapte. – 1984.

143. Palmer, H.B.; Dormish, F.L. The kinetics of decomposition of acetylene in the 1500 K. Region / H.B. Palmer, F.L. Dormish, // The Journal of Physical Chemistry A. – 1964. – Vol. 68 – pp. 1553–1560.

144. Glarborg, P. Modeling nitrogen chemistry in combustion. / P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – Vol. 67 – pp. 31–68.

145. Han, P.P. Reaction Rate of Propene Pyrolysis / P.P. Han, K.H. Su, Y. Liu, Y.L. Wang, X. Wang, Q.F. Zeng, L.F. Cheng, L.T. Zhang // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – Vol. 32 – pp. 2745–2755.

146. Murrell, J.N. Predicted rate constants for the exothermic reactions of ground state oxygen atoms and CH radicals / J.N. Murrell, J.A. Rodriguez // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1986. – Vol. 139 – pp. 267–276.

147. Srinivasan, N.K. High-temperature rate constants for  $CH_3OH + Kr \rightarrow$  products,  $OH + CH_3OH \rightarrow$  products,  $OH + (CH_3)CO \rightarrow CH_2COCH_3 + H_2O$ , and  $OH + CH_3 \rightarrow CH_2 + H_2O$  / N.K. Srinivasan, M.C. Su, J.V. Michael // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007 – Vol. 111 – pp. 3951–3958.

148. Li, S.C. Experimental and numerical studies of two-stage methanol flames / S.C. Li, F.A. Williams // Symposium International on Combustion. – 1996. – Vol. 26 pp. 1017–1024.

149. Dombrowsky, Ch. An investigation of the reaction between  $CH_3$  radicals and methanol at high temperatures / Ch. Dombrowsky, H.Gg. Wagner // Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie. – 1989. – Vol. 93 – pp. 633–637.

150. Tsang, W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3.

Propane / W. Tsang // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1988. – Vol. 17 – pp. 887–952.

151. Cohen, N. Are reaction rate coefficients additive? Revised transition state theory calculations for OH + alkane reactions. / N. Cohen // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1991. – Vol. 23. – pp. 397–417.

152. Tsang, W. Chemical kinetic data base for hydrocarbon pyrolysis / W. Tsang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1992. – Vol. 31 – pp. 3–8.

153. Zhang, W.C. An ab initio dynamics study on the reaction of O(<sup>3</sup>P) with CH<sub>3</sub>CH-CH<sub>2</sub> / W.C. Zhang, B.N. Du, C.J. Feng // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2007. – Vol. 806 – pp. 121–129.

154. Tsang, W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propene / W. Tsang // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1991. – Vol. 20 – pp. 221–273.

155. Michael, J.V. Absolute Rate Constants for the Reaction of Atomic Hydrogen with Ketene from 298 to 500 K / J.V. Michael, D.F. Nava, W.A. Payne, L.J. Stief // *Journal of Chemical Physics*. – 1979. – Vol. 70 – pp. 5222–5227.

156. Faravelli, T. An experimental and kinetic modeling study of propyne and allene oxidation / T. Faravelli, A. Goldaniga, L. Zappella, E. Ranzi, P. Dagaut, M. Cathonnet // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. – Vol. 28 – pp. 2601–2608.

157. Vandooren, J. Reaction Mechanisms of Combustion in Low Pressure Acetylene-Oxygen Flames / J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen // *Symposium International on Combustion*. – 1977. – Vol. 16 – pp. 1133–1144.

158. Cohen, N. The use of transition-state theory to extrapolate rate coefficients for reactions of O atoms with alkanes / N. Cohen, K.R. Westberg // *International Journal of Chemical Kinetics* – 1986. – Vol.18 – pp. – 99–140.

159. Lloyd, A.C. Evaluated and estimated kinetic data for phase reactions of the hydroperoxyl radical / A.C. Lloyd // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1974. – Vol. 6 – pp.169–228.

160. Manion, J.A. Evaluated Kinetics of the Reactions of H and CH<sub>3</sub> with n-Alkanes: Experiments with n-Butane and a Combustion Model Reaction Network

Analysis / J.A. Manion, D.A. Sheen, I.A. Awan // The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 119 – pp. 7637–7658.

161. Hack, W. Mechanism of the 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>+O Reaction and the Kinetics of the Intermediate 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O Radical / W. Hack, K. Hoyeremann, C. Kersten, M. Olzmann, B. Viskolcz // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3 – pp. 2365–2371.

162. Tsang, W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 4. Isobutane / W. Tsang // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1990. – Vol. 19 – pp. 1–68.

163. Leveles, L. Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst: I. Kinetics and mechanism / L. Leveles, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 218. – pp. 296–306.

164. Горбачев, С.П. Изменение компонентного состава СПГ при его длительной транспортировке и хранении, методы кондиционирования [Текст] / С.П. Горбачев, И. С. Медведков // Газовая промышленность. – 2018. – № 10 (775). – С. 56–66.

165. Федорова, Е.Б. Комплексное научно-технологическое обоснование производства сжиженного природного газа [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07 / Федорова Елена Борисовна. – М.: РГУ нефти и газа. – 2019. – 360 с.

166. ГОСТ 34704-2020 Межгосударственный стандарт. Газ природный. Определение метанового числа [Электронный ресурс]: ГОСТ // Кодекс: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200177343> (дата обращения 25.09.2023).

167. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]: ГОСТ // Кодекс: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-12-1-044-89> (посещение сайта 04.04.2023).

168. Светозаров, В.В. Элементарная обработка результатов измерений [Текст] / В.В. Светозаров // – М.: Изд. МИФИ. – 1983. – 52 с.

169. Тетерин, И.А. Особенности изменения давления взрыва легких алканов [Текст] / И.А. Тетерин, П.С. Копылов, С.Н. Копылов // Гражданская

оборона на страже мира и безопасности : Материалы VIII Международной научно-практической конференции, посвященной Всемирному дню гражданской обороны. В 5-ти частях – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2024. – С. 319–323.

170. Тетерин, И.А. Прогнозирование параметров взрыва паров сжиженного природного газа с учетом начальной температуры [Текст] / И.А. Тетерин, В.А. Сулименко, М.А. Гудков, П.В. Комраков // Безопасность жизнедеятельности. – 2023. – № 11(275). – С. 27–33.

171. Kundu, S. Review on Understanding Explosions from Methane-Air Mixture / S. Kundu, J. Zanganeh, B.A. Moghtaderi // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2016. – Vol. 40. – pp. 507–523.

172. Gieras, M. Determination of explosion parameters of methane-air mixtures in the chamber of 40dm<sup>3</sup> at normal and elevated temperature / M. Gieras, R. Klemens, G. Rarata, P. Wolan'ski // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2006. – Vol. 19. – № 2–3. pp. 263–270.

173. Grabarczyk, M. Effect of initial temperature on the explosion pressure of various liquid fuels and their blends / M. Grabarczyk, A. Teodorczyk, V.Di Sarli, A.Di Benedetto // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2016. – Vol. 44. – pp. 775–779.

174. Razus, D. Temperature and pressure influence on explosion pressures of closed vessel propane - air deflagrations / D. Razus, V. Brinzea, M. Mitu, D. Oancea // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 174. – Iss. 1-3. – pp. 548–555.

175. Андреев, К.К. Теория взрывчатых веществ [Текст] / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. – М.: ОБОРОНГИЗ – 1960. – 597 с.

176. ГОСТ 31610.20-1-2020 Взрывоопасные среды. Часть 20-1. Характеристики веществ для классификации газа и пара. Методы испытаний и данные [Электронный ресурс]: ГОСТ // Кодекс: информационно-правовой портал [сайт]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/566418382> (посещение сайта 15.04.2023).

177. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения [Текст]: Справ. изд.: в 2 книгах / А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко,

Г.Н. Кравчук и др. – М.: Химия. – 1990. – 496 с.

178. Приказ МЧС РФ от 26.06.2024 № 533 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202409030008> (дата обращения: 20.11.2024).

179. Гапонов, С.А. О распространении пламени по заранее перемешанной газовой смеси с высокой турбулентностью [Текст] / С.А. Гапонов // Тезисы XV Всероссийского семинара «Динамика Многофазных Сред» с участием иностранных ученых. – Новосибирск: Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН. – 2017. – С. 26–28.

180. Тетерин, И.А. Определение параметров взрыва метановоздушного облака с учётом формы преград [Текст] / И.А. Тетерин, В.А. Сулименко // Технологии техносферной безопасности. – 2023. – № 3(101). – С. 37–48.

181. Chi, M. Study on overpressure propagation law of vapor cloud explosion under different building layouts / M.H. Chi, H.Y. Jiang, X.B. Lan, T.L. Xu, Y. Jiang // ACS Omega – 2021. – Vol.6 – pp. 34003–34020.

182. Комаров, А.А. Разрушения зданий при аварийных взрывах бытового газа [Текст] / А.А. Комаров // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – Т. 13. – № 5. – С. 15–23.

183. Тетерин, И.А. Газодинамические особенности взрывного горения паров сжиженного природного газа [Текст] / И.А. Тетерин, В.А. Сулименко, А.В. Волкова // Пожары и чрезвычайные ситуации: предупреждение, ликвидация. – 2025. – № 1. – С. 32–39.

184. Кузнецов, А.А. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов / А.А. Кузнецов, Е.Н. Судаков // [Текст]: Справочное пособие. – М.: Химия. – 1983. – 224 с.

185. Плотность азота, свойства жидкого и газообразного N<sub>2</sub> [Электронный ресурс] URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-gazov/neorganicheskie-gazy/plotnost-i-svoystva-azota-teploprovodnost-azota-n2> (дата обращения 10.11.2024 г.)

186. Динамическая вязкость газов и паров [Электронный ресурс] URL:

<http://thermalinfo.ru/svoystva-gazov/gazy-raznye/dinamicheskaya-vyazkost-gazov-i-paraov> (дата обращения 10.11.2024 г.)

187. Теплопроводность, плотность углекислого газа, свойства CO<sub>2</sub> [Электронный ресурс] URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-gazov/neorganicheskie-gazy/teploprovodnost-plotnost-i-svoystva-uglekislogo-gaza-co2> (дата обращения 10.11.2024 г.)

188. Богатырев, А. Ф. Расчет коэффициентов вязкости разреженных смесей газов, содержащих метан, этан, пропан, н-бутан [Текст] / А.Ф. Богатырев, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2018. – № 5(37). – С. 12–19.

189. Na'Inna, A.M. Effects of obstacle separation distance on gas explosions: the influence of obstacle blockage ratio / A.M. Na'Inna, H. Phylaktou, G.E Andrews // *Procedia Engineering*. – 2014 – Vol. 84 – pp. 306–319.

190. Phylaktou, H. Turbulent explosions: a study of the influence of the length scale of turbulence / H. Phylaktou, Y. Liu, G.E. Andrews // *Hazards XII European Advances in Process Safety, I Cheme Symposium Series*. 1994. – № 134. – pp. 269–284.

191. Орлов, Г.Г. Оценка степени интенсификации взрывного горения газозоудшной смеси [Текст] / Г.Г. Орлов, Д.А. Корольченко // *Пожаровзрывобезопасность* – 2015. – Т. 24. – № 5. – С. 62–67.

192. Сулименко, В.А. Влияние аэродинамических характеристик преград на параметры взрыва газозоудшной смеси [Текст] / В.А. Сулименко, И.А. Тетерин // *Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация*. – 2022. – № 3. – С. 56–62.

193. Макеев, В.И. Горение и переход к детонации газовых смесей в пространстве с загромождением [Текст] / В.И. Макеев, А.А. Пономарев, В.В. Строгонов. – Балашиха. – 1993. – № 3. – С. 171–174.

194. Макеев, В.И. Горение и переход к детонации газовых смесей в пространстве с частичным загромождением [Текст] / В.И. Макеев, В.Л. Карпов, А.А. Пономарев, В.В. Строгонов // *Пожаровзрывобезопасность* – 1993. – Т. 2. –

№ 2. – С. 3–6.

195. Нетлетон, М. Детонация в газах / Перевод с англ. Б.С. Ермолаева, С.М. Фролова; Под ред. Л.Г. Гвоздевой // М.: Мир. – 1989. – 278 с.

196. Zeldovich, Y. On the development of detonation in a non-uniformly preheated gas / Y. Zeldovich, V. Librovich, G. Makhviladze, G. Sivashinsky, // Acta Astron. – 1970. – 15. – С. 313–321.

197. Zeldovich, Y.B., Regime classification of an exothermic reaction with nonuniform initial conditions / Y.B. Zeldovich // Combustion and Flame. – 1980. – 39 – С. 211–214.

198. Short, M. Compressibility corrections to Zeldovich's spontaneous flame and the onset of an explosion in a non-uniformly preheated medium / M. Short, J.W. Dold // Prog. Astron. Aeronaut. – 1993. – Vol. 154 – С. 59–74

199. Meyer, J.W. On the inadequacy of gasdynamic processes for triggering the transition to detonation / J.W. Meyer, P.A. Urtiew, A.K. Oppenheim // Combust and Flame – 1970. – Vol.14 – С. 13–20.

200. Knystautas, R. Direct initiation of spherical detonation by a hot turbulent gas jet / R. Knystautas, J.H. Lee, I.O. Moen, H.G. Wagner // In: Proceedings of 17th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. Pittsburgh. – 1979. – pp. 1235–1245.

201. Lee, J.H. Photochemical initiation of gaseous detonations / J.H. Lee, R. Knystautas, N. Yoshikawa // Acta Astromautica Pergamon Press Ltd. Printed in Great Britain. – 1978. – Vol. 5 – pp. 971–982.

202. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва [Текст] / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе // М.: Наука. – 1980. – 478 с.

**Приложение А**  
**(обязательное)**

**АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

Начальник

ФГБУ ВНИИПО МЧС России

подковник внутренней службы

Сивенков А.Б.

«06» февраля 2025 г.



**внедрения результатов диссертационной работы  
Тетерина Ивана Александровича**

Комиссия в составе:

главного научного сотрудника д.т.н., профессора,  
заслуженного деятеля науки Российской Федерации Н.П. Копылова  
главного научного сотрудника д.т.н., профессора,  
заслуженного деятеля науки Российской Федерации И.А. Болодыяна;  
начальника сектора П.А. Леончука

настоящим актом подтверждает то, что результаты диссертационной работы Тетерина И.А. в части определения степени чувствительности к возбуждению взрывных процессов паров СПГ в смеси с воздухом были использованы в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» при разработке приказа МЧС России от 26 июня 2024 г. № 533 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах».

Председатель комиссии

Главный научный сотрудник,

д.т.н., профессор,

заслуженный деятель науки Российской Федерации

 Н.П. Копылов

Члены комиссии

Главный научный сотрудник,

д.т.н., профессор,

заслуженный деятель науки Российской Федерации

 И.А. Болодыян

Начальник сектора

 П.А. Леончук

# ООО ГИПРОНИИГАЗ-МП

Адрес: Россия, 105094, г. Москва, Семеновская наб., д.2/1  
ИНН 7727166749

Тел. (8916) 321-10-18  
E-mail: in@gng-mr.ru

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор



*Макарова Т.А.*  
Макарова Т.А.  
«5» ноября 2024 г.

## АКТ

### внедрения результатов диссертационной работы Тетерина Ивана Александровича

Комиссия в составе:

директора по научной работе канд. техн. наук В.А. Клименко;  
консультанта канд. техн. наук В.Л. Токаря;  
ведущего специалиста С.Н. Зайцева -  
настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы Тетерина И.А. были использованы при проведении экспертной оценки риска для принятия ПАО НОВАТЭК работы по подготовке стандарта организации СТО 56745746-001-2023 в части определения избыточного давления взрыва газовоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа. Методика определения давления взрыва газовоздушного облака при аварийных выбросах СПГ, разработанная Тетериным И.А., позволила учесть многокомпонентный состав сжиженного природного газа.

Председатель комиссии

Директор по научной работе канд. техн. наук *Клименко* В.А. Клименко;

Члены комиссии

Консультант канд. техн. наук

*Токарь* В.Л. Токарь;

Ведущий специалист

*Зайцев* С.Н. Зайцев

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Академии  
ГПС МЧС России по учебной работе  
полковник внутренней службы
  
 В.С. Шнытко  
 «07» // 2024 г.


## АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Тетерина Ивана Александровича  
в учебный процесс Академии ГПС МЧС России

Комиссия в составе: начальника учебно-научного комплекса процессов горения и экологической безопасности, к.т.н., полковника внутренней службы Мещерякова Алексея Викторовича; заместителя начальника кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГ и ЭБ), к.х.н., подполковника внутренней службы Гапеева Артема Александровича; профессора кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГ и ЭБ), к.т.н., доцента Сулименко Владимира Анатольевича подтверждает, что результаты диссертации Тетерина И.А. по специальности 2.10.1. «Пожарная безопасность» (технические науки) внедрены в учебный процесс кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГ и ЭБ) для проведения практических занятий и лабораторных работ по дисциплине «Теория горения и взрыва» для обучающихся по направлению подготовки 20.03.01. «Техносферная безопасность» профиль «Пожарная безопасность», а также по дисциплине «Теоретические основы процессов горения и тушения пожара» по направлению подготовки 20.05.01. «Пожарная безопасность» в части определения давления взрыва газоздушного облака при аварийных выбросах сжиженного природного газа с учетом его состава.

Начальник УНК ПГ и ЭБ  
к.т.н., полковник внутренней службы

А.В. Мещеряков

Заместитель начальника кафедры процессов  
горения и экологической безопасности  
(в составе УНК ПГ и ЭБ)  
к.х.н., подполковник внутренней службы

А.А. Гапеев

Профессор кафедры ПГ и ЭБ  
(в составе УНК ПГ и ЭБ)  
к.т.н., доцент

В.А. Сулименко

**Приложение Б**  
**(обязательное)**

**ТАБЛИЦА ПРЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ**

Таблица 1 – Предэкспоненциальные множители для различных температурных режимов

№ реакции	Температура T, К			
	600	800	1000	1200
реакция (2.8)	1.33E-31	2.00E-26	2.55E-23	2.99E-21
реакция (2.9)	2.51E-43	3.93E-35	3.58E-30	7.75E-27
реакция (2.10)	5.13E-20	2.52E-18	2.61E-17	1.24E-16
реакция (2.11)	7.34E-13	2.08E-12	3.88E-12	5.89E-12
реакция (2.12)	1.84E-14	1.72E-13	7.08E-13	1.92E-12
реакция (2.13)	5.66E-15	7.23E-14	3.88E-13	1.31E-12
реакция (2.15)	6.97E-17	5.55E-16	1.93E-15	4.42E-15
реакция (2.16)	7.58E-13	2.99E-13	1.19E-13	5.09E-14
реакция (2.17)	3.16E-16	7.49E-15	5.01E-14	1.78E-13
реакция (2.18)	5.83E-17	9.56E-16	5.39E-15	1.77E-14
реакция (2.19)	1.19E-10	1.19E-10	1.18E-10	1.18E-10
реакция (2.20)	2.01E-12	5.39E-12	1.03E-11	1.64E-11
реакция (2.21)	1.27E-12	3.00E-12	5.04E-12	7.11E-12
реакция (2.22)	6.47E-12	7.53E-12	8.33E-12	8.96E-12
реакция (2.23)	1.39E-10	1.48E-10	1.57E-10	1.65E-10
реакция (2.24)	1.97E-10	2.08E-10	2.18E-10	2.27E-10
реакция (2.26)	6.39E-21	7.90E-19	1.20E-17	6.59E-17
реакция (2.27)	2.39E-11	2.64E-11	2.80E-11	2.91E-11
реакция (2.28)	2.86E-34	3.33E-34	3.66E-34	3.89E-34
реакция (2.29)	1.37E-34	2.58E-34	3.76E-34	4.83E-34
реакция (2.30)	2.17E-13	2.87E-13	3.66E-13	4.55E-13
реакция (2.32)	1.98E-29	8.50E-25	5.11E-22	3.64E-20
реакция (2.33)	2.01E-13	1.11E-12	3.18E-12	6.55E-12
реакция (2.34)	2.48E-12	4.90E-12	7.77E-12	1.09E-11
реакция (2.35)	1.77E-18	4.05E-17	2.66E-16	9.30E-16
реакция (2.36)	6.39E-14	5.16E-13	2.16E-12	6.31E-12

Продолжение таблицы 1

№ реакции	Температура T, K			
	600	800	1000	1200
реакция (2.38)	2.52E-10	2.63E-10	2.73E-10	2.81E-10
реакция (2.39)	5.74E-11	4.74E-11	4.10E-11	3.65E-11
реакция (2.40)	3.07E-16	4.28E-15	3.25E-14	1.68E-13
реакция (2.41)	8.98E-12	8.35E-12	8.00E-12	7.79E-12
реакция (2.43)	8.39E-12	1.59E-11	2.50E-11	3.57E-11
реакция (2.44)	8.17E-16	2.20E-14	1.81E-13	8.01E-13
реакция (2.45)	4.12E-12	4.96E-12	6.15E-12	7.59E-12
реакция (2.46)	2.21E-13	8.37E-13	2.05E-12	3.98E-12
реакция (2.47)	3.10E-12	5.30E-12	7.91E-12	1.09E-11
реакция (2.48)	8.93E6	3.87E8	3.36E9	1.32E10
реакция (2.49)	3.67E1	1.37E3	1.29E4	6.08E4
реакция (2.50)	9,08E-11	8,81E-11	8,74E-11	8,75E-11
реакция (2.51)	3.43E-11	2.48E-11	1.86E-11	1.44E-11
реакция (2.52)		4.80E-10	5.43E-10	5.90E-10
реакция (2.54)	2.42E-12	5.30E-12	9.16E-12	1.39E-11
реакция (2.55)	1.20E-12	1.99E-12	2.70E-12	3.30E-12
реакция (2.56)	2.76E-17	7.46E-16	6.17E-15	2.76E-14
реакция (2.58)	4.49E-11	3.08E-11	2.46E-11	2.12E-11
реакция (2.59)	2.51E-12	3.15E-12	3.80E-12	4.46E-12
реакция (2.60)	2.97E-12	8.35E-12	1.75E-11	3.12E-11
реакция (2.63)	7.45E-12	2.29E-11	4.49E-11	7.03E-11
реакция (2.64)	4.78E-13	1.29E-12	2.34E-12	3.47E-12
реакция (2.65)	4.00E-12	5.71E-12	7.07E-12	8.15E-12

Продолжение таблицы 1

№ реакции	Температура T, К			
	600	800	1000	1200
реакция (2.66)	2.75E-12	4.27E-12	5.98E-12	7.86E-12
реакция (2.67)	2.24E-13	1.02E-12	2.82E-12	5.93E-12
реакция (2.68)	3.98E-13	1.43E-12	3.08E-12	5.14E-12
реакция (2.69)	3.25E-13	8.69E-13	1.57E-12	
реакция (2.70)	3.52E-16	4.36E-15	2.13E-14	6.43E-14
реакция (2.71)	1.950E-29	8.35E-25	5.02E-22	3.58E-20
реакция (2.72)	4.58E-13	1.55E-12	3.70E-12	7.24E-12
реакция (2.73)	2.40E-12	4.90E-12	8.23E-12	1.24E-11
реакция (2.74)	9.44E-19	6.24E-17	8.78E-16	5.58E-15
реакция (2.75)	8.67E-14	7.42E-13	3.06E-12	8.57E-12
реакция (2.76)	3.74E-13	2.37E-12	8.08E-12	1.99E-11
реакция (2.77)	2.47E-12	5.07E-12	8.54E-12	1.28E-11
реакция (2.78)	1.25E-16	1.13E-15	4.23E-15	
реакция (2.79)	5.19E-14	4.66E-13	1.97E-12	5.63E-12
реакция (2.82)	1.40E-12	2.78E-12	4.19E-12	5.50E-12
реакция (2.84)	1.12E-11	9.10E-12	8.03E-12	7.38E-12
реакция (2.86)	1.94E-12	4.69E-12	7.97E-12	1.14E-11
реакция (2.87)	1.85E-12	2.69E-12	3.37E-12	3.92E-12