

К вопросу о взрывобезопасности объектов транспорта многокомпонентных смесей

On the matter of explosion safety of multicomponent mixture transportation facilities

Ю.В. Гамера¹, С.В. Ганага¹, Ю.Ю. Петрова^{1*}

Gamera Yu.V., Ganaga S.V., Petrova Yu.Yu.

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Санкт-Петербург, Российская Федерация

¹ Gazprom VNIIGAZ, St. Petersburg, Russian Federation

*PetrovaYY@vniigaz.gazprom.ru



Ю.В. Гамера



С.В. Ганага



Ю.Ю. Петрова

Резюме. В связи со стремительным развитием нефтегазовой отрасли, интерес к вопросу оценки взрывоустойчивости зданий и сооружений на объектах транспорта и переработки многокомпонентных газовых смесей не теряет своей актуальности. В статье проведено исследование чувствительности к инициированию взрывного превращения метано-воздушных смесей водорода и гомологов метана в зависимости от компонентного состава. Получены оценки размеров детонационных ячеек метано-водородных смесей, что позволяет точнее определять класс чувствительности к детонации.

Abstract. Given the rapid development of the oil and gas industry, the matter of assessment of the explosion resistance of buildings and structures at multicomponent gas mixture transportation and processing facilities remains of relevance. The paper investigates the sensitivity to the initiation of explosive transformation of methane and air mixtures of hydrogen and methane homologues depending on the component composition. Estimates were obtained of the sizes of detonation cells of methane and hydrogen mixtures, which allows for a more accurate definition of the class of sensitivity to detonation.

Ключевые слова: водород, метан, многокомпонентная газовая смесь, чувствительность к инициированию взрывного превращения, размер детонационной ячейки

Keywords: hydrogen, methane, multicomponent gas mixture, sensitivity to initiation of explosive transformation, detonation cell size

Для цитирования: Гамера Ю.В., Ганага С.В., Петрова Ю.Ю. К вопросу о взрывобезопасности объектов транспорта многокомпонентных смесей // Надежность. 2024. №4. С. 65-69. <https://doi.org/10.21683/1729-2646-2024-24-4-65-69>

For citation: Gamera Yu.V., Ganaga S.V., Petrova Yu.Yu. On the matter of explosion safety of multicomponent mixture transportation facilities. Dependability 2024;4:65-69. <https://doi.org/10.21683/1729-2646-2024-24-4-65-69>

Поступила: 13.08.2024 / **После доработки:** 03.09.2024 / **К печати:** 18.11.2024

Received on: 13.08.2024 / **Revised on:** 03.09.2024 / **For printing:** 18.11.2024

В связи с промышленным спросом на технические меры безопасности, растущим интересом к водороду как альтернативному топливу и возможностью широкого использования трубопроводного транспорта исследование детонационных параметров водородо-метано-воздушных смесей является актуальным. Однако в доступной литературе наблюдается недостаток как экспериментальных, так и теоретических данных по детонационным параметрам водородо-метано-воздушных смесей для стехиометрической смеси водород-метан-воздух при начальных параметрах $P = 1$ бар и $T = 300$ К. В данной работе приведены некоторые расчетные результаты, полученные на базе корректировки результатов, опубликованных специалистами Института теплотехники Варшавского технологического университета [1]. Необходимость корректировки обоснована тем, что полу-

ченные с помощью расчетов результаты работы [1] не соответствуют известным экспериментальным данным. Прямое использование их на практике невозможно. Однако после использования предлагаемой процедуры корректировки вышеуказанное несоответствие можно устранить.

Проведенное в [1] исследование параметров детонации стехиометрических смесей водород-метан-воздух и размера ячейки детонационной волны было выполнено для различных содержаний водорода в смеси. В табл. 1 приведен исследуемый в [1] набор брутто-реакций горения для заданного содержания H_2 , который часто применяется различными исследователями для расчета параметров детонации (давление, температура и скорость) при использовании моделей Чепмена-Жуге (CJ) и Зельдовича-Неймана-Деринга (ZND).

Табл. 1. Брутто-реакции горения стехиометрических смесей водорода с метаном, рассматриваемые в [1]

H ₂ , %	Реакции горения водородо-метано-воздушных смесей
10	$0,9 \text{ CH}_4 + 0,1 \text{ H}_2 + 1,85 \text{ O}_2 + 6,89 \text{ N}_2 = 0,9 \text{ CO}_2 + 1,9 \text{ H}_2\text{O} + 6,89 \text{ N}_2$
20	$0,8 \text{ CH}_4 + 0,2 \text{ H}_2 + 1,7 \text{ O}_2 + 6,33 \text{ N}_2 = 0,8 \text{ CO}_2 + 1,8 \text{ H}_2\text{O} + 6,33 \text{ N}_2$
30	$0,7 \text{ CH}_4 + 0,3 \text{ H}_2 + 1,55 \text{ O}_2 + 5,77 \text{ N}_2 = 0,7 \text{ CO}_2 + 1,7 \text{ H}_2\text{O} + 5,77 \text{ N}_2$
40	$0,6 \text{ CH}_4 + 0,4 \text{ H}_2 + 1,4 \text{ O}_2 + 5,22 \text{ N}_2 = 0,6 \text{ CO}_2 + 1,6 \text{ H}_2\text{O} + 5,22 \text{ N}_2$
50	$0,5 \text{ CH}_4 + 0,5 \text{ H}_2 + 1,25 \text{ O}_2 + 4,67 \text{ N}_2 = 0,5 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 4,67 \text{ N}_2$
60	$0,4 \text{ CH}_4 + 0,6 \text{ H}_2 + 1,1 \text{ O}_2 + 4,09 \text{ N}_2 = 0,4 \text{ CO}_2 + 1,4 \text{ H}_2\text{O} + 4,09 \text{ N}_2$
70	$0,3 \text{ CH}_4 + 0,7 \text{ H}_2 + 0,95 \text{ O}_2 + 3,54 \text{ N}_2 = 0,3 \text{ CO}_2 + 1,3 \text{ H}_2\text{O} + 3,54 \text{ N}_2$
80	$0,2 \text{ CH}_4 + 0,8 \text{ H}_2 + 0,8 \text{ O}_2 + 2,98 \text{ N}_2 = 0,2 \text{ CO}_2 + 1,2 \text{ H}_2\text{O} + 2,98 \text{ N}_2$
90	$0,1 \text{ CH}_4 + 0,9 \text{ H}_2 + 0,65 \text{ O}_2 + 2,42 \text{ N}_2 = 0,1 \text{ CO}_2 + 1,1 \text{ H}_2\text{O} + 2,42 \text{ N}_2$
100	$1 \text{ H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 + 1,86 \text{ N}_2 = 1 \text{ H}_2\text{O} + 1,86 \text{ N}_2$

Расчетные исследования параметров СЖ стехиометрических смесей водород-метан-воздух [1] проводились при начальном давлении 1 бар и температуре 300 К (табл. 2).

Были рассчитаны параметры СЖ для стехиометрических смесей водород-метан-воздух, начиная с 10%-ного содержания H₂ в смеси и заканчивая чистым водородом-воздухом.

Табл. 2. Параметры СЖ для стехиометрических смесей водород-метан-воздух при начальных $P = 1$ бар и $T = 300$ К с различным содержанием H₂ в смеси

Содержание H ₂ в смеси, %	$P_{СЖ}$, бар	$T_{СЖ}$, К	$V_{СЖ}$, м/с
10	18,892	3002,45	1875,4
20	18,816	3007,03	1880,6
30	18,727	3012,42	1886,7
40	18,607	3016,77	1893,3
50	18,517	3026,81	1909,6
60	18,333	3036,16	1914,7
70	18,113	3045,38	1928,7
80	17,846	3060,73	1949,0
90	17,482	3081,60	1978,4
100	16,955	3111,55	2024,8

Следует отметить, что вышеприведенные значения оказались ниже, чем расчетные значения в программе STANJAN [2] по содержанию H₂ в смеси. 10% H₂ в смеси водород-метан-воздух дает скорость СЖ около 1875,4 м/с, что выше, чем в чистом метане-воздухе. Аналогично,

90% H₂ в смеси дает скорость СЖ около 1978,4 м/с, что вполне сопоставимо с теоретической для водорода-воздуха. Аналогичная оценка была получена и для давлений СЖ. Теоретическое значение давления СЖ для водородо-воздушной смеси, полученное в литературе, составляет 15,8 бар, а для метано-воздушной смеси – 17,4 бар. Эти значения оказались ниже, чем рассчитанные в STANJAN по содержанию H₂ в смеси. 10% H₂ в водородо-метано-воздушной смеси дают давление СЖ около 18,9 бар, что выше, чем в чистом метане-воздухе. Аналогично 90% H₂ в смеси дает давление СЖ около 17,5 бар, что также выше теоретического для чистого водорода.

В программах STANJAN и CANTERA [3] были проведены расчеты параметров детонации СЖ стехиометрических водородо-метано-воздушных смесей. Рассчитанные скорости и давления детонации несколько ниже в случае результатов CANTERA, чем в случае результатов STANJAN. Это связано с тем, что два инструмента не учитывают при расчетах одни и те же виды свободных радикалов, что может приводить к несколько различным значениям.

Увеличение содержания водорода в смеси обуславливает более высокие значения скоростей СЖ и более низкие значения давлений СЖ. В табл. 3 представлены давление и скорость СЖ в зависимости от содержания H₂, рассчитанные для стехиометрической смеси водород-метан-воздух при начальных $P = 1$ бар и $T = 300$ К.

Табл. 3. Значения скоростей и давлений СЖ для различных концентраций водорода в метано-водородо-воздушной смеси

№	Доля водорода в смеси	Давление СЖ, МПа	Скорость СЖ, м/с
1	0,1	2,83	1811
2	0,2	2,76	1816
3	0,3	2,66	1824
4	0,4	2,57	1830
5	0,5	2,38	1838
6	0,6	2,11	1852
7	0,7	1,85	1868
8	0,8	1,51	1890
9	0,9	0,96	1920
10	1,0	0,12	2018

Размер детонационной ячейки λ является параметром, имеющим практическое значение. На основе знания размера ячейки для конкретной смеси могут быть оценены возможность перехода от дефлаграции к детонации, ускорение пламени в определенных условиях. Оценка основана на сопоставлении ширины детонационной ячейки λ с длиной зоны индукции воспламенения Δ для детонации в водородо-метано-воздушных смесях. Размер детонационной ячейки λ является характерной особенностью смесей, а также информацией об их реакционной способности. Если известно значение размера детонационной ячейки, то становится воз-

можно определить пределы детонации и энергию, необходимую для непосредственного инициирования детонации. До настоящего времени численное моделирование распространения детонации не позволяет корректно рассчитать трехмерную ячеистую структуру детонационной волны и, как следствие, не позволяет с достаточной точностью определить значение размера детонационной ячейки λ даже в случаях свободной атмосферы. Для загроможденного пространства ситуация значительно хуже и оценки опираются в основном на эмпирику. Наилучшим способом определения величины λ является экспериментальное исследование.

Многочисленные эксперименты [4], [5] показали, что размер детонационной ячейки λ может быть связан с длиной зоны индукции воспламенения Δ для процесса детонации. В работе [6] было предложено использовать линейную зависимость

$$\lambda = A \cdot \Delta, \quad (1)$$

где A – параметр пропорциональности. Используя модель распространения детонационной волны, предложенную Зельдовичем-Нейманом-Дерингом (ZND), можно с хорошей точностью рассчитать длину зоны индукции воспламенения Δ . Если известны значения длины зоны индукции воспламенения и параметра пропорциональности A , то можно рассчитать значение размера детонационной ячейки λ .

Длина зоны индукции воспламенения Δ рассчитывалась с помощью программы, описывающей детонацию в рамках модели ZND (далее – программы ZND) [7]. При этом была проверена точность прогнозирования размера детонационной ячейки с использованием постоянного параметра пропорциональности A , проанализированы возможности повышения точности прогнозирования ширины ячейки с использованием параметра пропорциональности в зависимости от выбранных параметров детонации. В [1] также проведен краткий обзор других зависимостей между λ и длиной зоны индукции воспламенения Δ . Расчеты с помощью программы ZND основаны на детальном механизме химической кинетики. Однако до настоящего времени не существует общепринятого детального механизма химической кинетики для водородо-метано-воздушных смесей.

С помощью программы CANTERA и модуля SDT toolbox [8] на базе химико-кинетического механизма,

который включает 39 видов и 154 реакции в [1] с помощью программы ZND [7] рассчитывалась длины зоны индукции Δ реакции окисления в водородо-метано-воздушных смесях при начальной температуре 300 К. Результаты таких расчетов для начального давления 1 бар, а также их аппроксимация авторами статьи представлены на рис. 1.

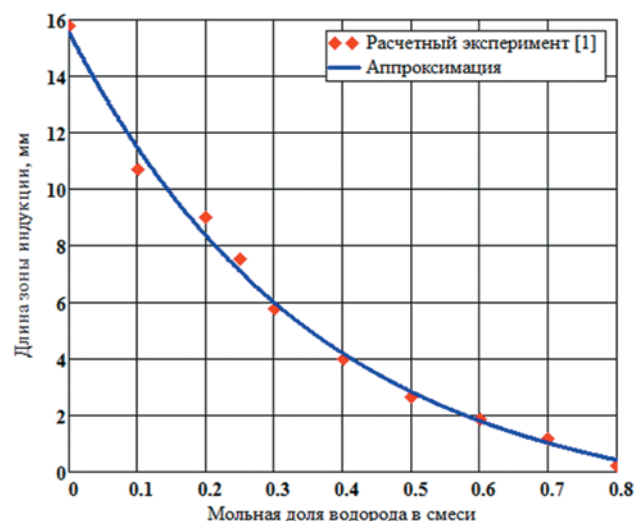


Рис. 1. Длина зоны индукции воспламенения в зависимости от мольной доли H_2 в смеси от 0 до 0,8

Заметим, что в исследовании [1] для вычисления размера детонационной ячейки λ использовалось уравнение (1), где коэффициент A равен 19.

Полученные результаты расчетов при таком подходе для различных составов смеси представлены в табл. 4.

Однако в представленных данных есть существенные расхождения с известными экспериментальными данными. Для получения более корректных с точки зрения физики размеров детонационной ячейки авторами статьи проведена корректировка представленных данных с использованием общеизвестных экспериментальных данных для чистых веществ (метан и водород), которая позволила скорректировать размеры ячеек детонационной волны в зависимости от мольной доли H_2 в смеси. После корректировки в диапазоне для мольной доли H_2 в смеси от 0 до 0,8, при начальном давлении 1 бар, размер детонационной ячейки λ находится в диапазоне 500 – 13,7 мм (см. табл. 5 и рис. 2).

Табл. 4. Размер ячейки детонационной волны в зависимости от состава смеси водород-метан-воздух [1]

Мольная доля H_2 в смеси	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Размер детонационной ячейки, мм	321,4	282,7	153,8	110,0	69,49	50,4	32,50	227	5,45

Табл. 5. Размер детонационной ячейки при различном составе метано-водородной смеси по данным авторов статьи

Мольная доля H_2 в смеси	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Размер детонационной ячейки, мм	500	368,3	268,3	192,5	134,9	91,2	58,0	32,8	13,7

Зависимость размеров ячейки детонационной волны в зависимости от мольной доли H_2 в смеси от 0 до 0,8 представлена на рис. 2.

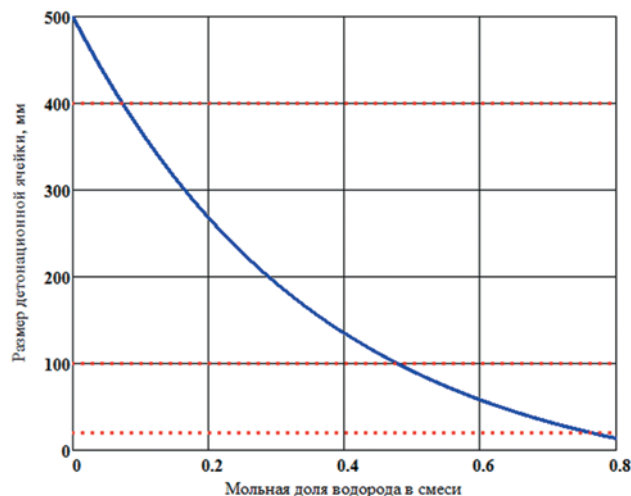


Рис. 2. Размер детонационной ячейки в зависимости от мольной доли H_2 в смеси от 0 до 0,8

В табл. 6 представлены классы чувствительности взрывоопасных веществ к детонации в зависимости от размера детонационной ячейки в соответствии с Руководством по безопасности «Методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей» [9].

Табл. 6. Классы чувствительности взрывоопасных веществ в зависимости от размера детонационной ячейки

Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Особо чувствительные вещества	Чувствительные вещества	Среднечувствительные вещества	Слабочувствительные вещества
(Размер детонационной ячейки менее 2 см)	(Размер детонационной ячейки от 2 до 10 см)	(Размер детонационной ячейки от 10 до 40 см)	(Размер детонационной ячейки больше 40 см)

В соответствии с вышеуказанным РБ [9] и согласно табл. 6 и рис. 2, метано-водородные смеси с содержанием (по мольной доле) водорода более 76% относятся к 1 классу чувствительности (особо чувствительные вещества), с содержанием H_2 от 76% до 47% ко 2 классу (чувствительные вещества), с содержанием H_2 от 47% до 7% к 3 классу (среднечувствительные вещества). Смеси с содержанием водорода менее 7% (в том числе и чистый метан) относятся к 4 классу (слабочувствительные вещества). Если сравнивать по влиянию добавок в метано-воздушные смеси водорода или гомологов метана (этан, пропан, бутан), то на основе настоящего исследования и работы [10] можно констатировать, что добавки водорода в метано-воздушную смесь более слабо влияют на ее чувствительность к инициированию

взрывного превращения, нежели добавки гомологов метана (для последних характерным является перевод смеси в разряд чувствительных веществ уже при 9% содержании добавок [10]).

Выводы

1. В работе дана классификация метано-водородных смесей по их чувствительности к инициированию взрывного превращения в зависимости от содержания водорода.

2. Показано, что разбавление метана водородом более слабо сказывается на чувствительности смеси к инициированию взрывного превращения, нежели разбавление гомологами метана (при одном и том же мольном содержании).

3. Замена природного газа с содержанием гомологов метана более 2,5% (среднечувствительные вещества согласно [10]) на метано-водородные смеси с содержанием водорода менее 45% не скажется на взрывоустойчивости объектов транспорта газа.

Библиографический список

1. Porowski R., Teodorczyk A. Cellular structure of detonation wave in hydrogen-methane-air mixtures // Journal of Power Technologies. 2011. No. 91(3). Pp. 130–135.
2. The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive Program STAN-JAN, Version 3: Technical Report / W.C. Reynolds. Dept. of Mechanical Engineering, Stanford Univ., Stanford, 1986. 49 p.
3. Goodwin D.G. Cantera C++ User's Guide. California Institute of Technology, 2002. 120 p.
4. Zhang Y., Huang Z., Wei L. et al. Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures // Combustion and Flame. 2012. Vol. 159. Pp. 918–931.
5. Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А. и др. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. Вып. 5. С. 17–24.
6. Oran E.S., Gamezo V.N. Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion // Combustion and Flame. 2007. Vol. 148. Pp. 4–47.
7. Lees F.P. Lees' Loss Prevention in the Process Industries / Ed. by S. Mannan. Elsevier, 2006. 3680 p.
8. STD Toolbox. Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling: GALCIT Report FM2018.01 / S. Kao, J. Ziegler, N. Bitter et al. California Institute of Technology, Pasadena, 2023. 326 p.
9. Руководство по безопасности «Методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей». Утверждено приказом Ростехнадзора от 28.11.2022 № 412.
10. Гамера Ю.В., Петрова Ю.Ю. К вопросу о возможности отождествления свойств природного газа и метана при взрывах // Вести газовой науки. 2022. № 2(51). С. 221–228.

References

1. Porowski R., Teodorczyk A. Cellular structure of detonation wave in hydrogen-methane-air mixtures. *Journal of Power Technologies* 2011;91(3):130-135.
2. Reynolds W.C. The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive Program STANJAN, Version 3: Technical Report. Dept. of Mechanical Engineering; Stanford Univ. (Stanford); 1986.
3. Goodwin D.G. Cantera C++ User's Guide. California Institute of Technology; 2002.
4. Zhang Y., Huang Z., Wei L. et al. Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures. *Combustion and Flame* 2012;159:918-931.
5. Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Belyaev A.A. et al. [Experimental determination of the delay in spontaneous ignition of mixtures of methane with light alkanes]. *Fizika gorennya i vzryva* 2019;55(5):17-24. (in Russ.)
6. Oran E.S., Gamezo V.N. Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion. *Combustion and Flame* 2007;148:4-47.
7. Lees F.P. Mannan S., editor. Lees' Loss Prevention in the Process Industries. Elsevier; 2006.
8. Kao S., Ziegler J., Bitter N. et al. STD Toolbox. Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling: GARCIT Report FM2018.01. California Institute of Technology; Pasadena; 2023.
9. [Methodology for assessing the consequences of accidental explosions of fuel and air mixtures. A safety manual]. Approved by Rostekhnadzor Order No. 412 dated 11.28.2022. (in Russ.)
10. Gamera Yu.V., Petrova Yu.Yu. Assessing which way various component compositions of natural gas affect the characteristics of detonation. *Vesti gazovoy nauki* 2022;2(51):221-228. (in Russ.)

Сведения об авторах

Гамера Юрий Васильевич, ведущий научный сотрудник Лаборатории анализа риска на опасных производственных объектах Центра производственной безопасности ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (195112, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Малая Охта, пр-кт Малоохтинский, д. 45, литера А, помещ. 2-Н, офис 812), кандидат физико-математических наук, e-mail: Y_Gamera@vniigaz.gazprom.ru

Ганага Сергей Владимирович, ведущий научный сотрудник Лаборатории промышленной безопасности Центра производственной безопасности ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (195112, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Малая Охта, пр-кт Малоохтинский, д. 45,

литера А, помещ. 2-Н, офис 812), кандидат физико-математических наук, e-mail: S_Ganaga@vniigaz.gazprom.ru

Петрова Юлия Юрьевна, начальник Лаборатории анализа риска на опасных производственных объектах Центра производственной безопасности ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (195112, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Малая Охта, пр-кт Малоохтинский, д. 45, литера А, помещ. 2-Н, офис 812), кандидат физико-математических наук, e-mail: PetrovaYY@vniigaz.gazprom.ru

About the authors

Yurii V. Gamera, Candidate of Physics and Mathematics, Lead Researcher, Laboratory for Hazardous Industrial Site Risk Analysis, Center for Industrial Safety, Gazprom VNIIGAZ LLC, 45, letter A, room 2-N, office 812 Malookhtinsky prospekt, Malaya Okhta, St. Petersburg, 195112, e-mail: Y_Gamera@vniigaz.gazprom.ru

Sergey V. Ganaga, Candidate of Physics and Mathematics, Lead Researcher, Laboratory for Industrial Safety, Center for Industrial Safety, Gazprom VNIIGAZ LLC, 45, letter A, room 2-N, office 812 Malookhtinsky prospekt, Malaya Okhta, St. Petersburg, 195112, e-mail: S_Ganaga@vniigaz.gazprom.ru

Yulia Y. Petrova, Candidate of Physicals and Mathematical, Head of Laboratory for Hazardous Industrial Site Risk Analysis, Center for Industrial Safety, Gazprom VNIIGAZ LLC, 45, letter A, room 2-N, office 812 Malookhtinsky prospekt, Malaya Okhta, St. Petersburg, 195112, e-mail: PetrovaYY@vniigaz.gazprom.ru

Вклад авторов

Гамера Ю.В. – предложена идея проведения исследования, разработана методика обработки зарубежных экспериментальных данных, подготовлены графические материалы, сформулирована часть выводов по результатам работы.

Ганага С.В. – сформулирована концепция статьи, проведен анализ используемых литературных источников, на основе которого подготовлено порядка одной трети текста статьи, сформулирована часть выводов по результатам работы.

Петрова Ю.Ю. – выполнен обзор отечественной и зарубежной литературы и нормативной документации касательно вопросов чувствительности многокомпонентных смесей к инициированию взрывного превращения, сформулирована часть выводов по результатам работы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.