

УДК 534.222.2+536.46+661.215.1

МНОГОТОПЛИВНЫЕ СИСТЕМЫ: МЕТАН — ВОДОРОД — ВОДЯНОЙ ПАР

А. А. Васильев^{1,2}, В. А. Васильев¹¹Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, gasdet@hydro.nsc.ru²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Представлены новые данные о параметрах горения и детонации двухтопливных смесей метана и водорода с кислородом и воздухом при варьировании соотношения как между CH_4 и H_2 , так и между топливными компонентами и окислителем, включая данные о критической энергии инициирования детонации, характерном размере детонационных ячеек, скорости детонации и энерговыделении в детонационных волнах. Приведены новые данные о параметрах горения и детонации метановых смесей при их разбавлении водой, в том числе применительно к газогидратам.

Ключевые слова: многотопливные системы, инициирование, критическая энергия, горение, детонация, пределы, детонационные ячейки, газогидраты, взрывоопасность, экология.

DOI 10.15372/FGV20210102

ВВЕДЕНИЕ

Управление химическими реакциями — важнейшая задача не только с точки зрения научного знания, но и для практического применения. На практике используются специальные катализаторы: промоторы для ускорения реакции или ингибиторы для ее замедления. Для горючих смесей особую важность приобретают ингибиторы, способные предотвратить или существенно ослабить несанкционированное возникновение и развитие аварийной ситуации с горением и взрывными процессами. Такие ситуации возникают, например, в бытовых помещениях с газовыми плитами, на газопроводах, в газохранилищах, в опасных по газу и пыли шахтах и т. д. Кроме научного поиска катализаторов для каждого индивидуального вещества возникают другие не менее важные вопросы — о его экологическом воздействии на человека и окружающую среду, об экономической эффективности и т. д.

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА И ТИПИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Среди горючих газов метан занимает особое положение: он является основным компонентом природного и попутного газов, его запасы в метаногидратных залежах на дне морей

и в зоне вечной мерзлоты намного превышают разведанные запасы газовых и газонефтяных месторождений. Метан вносит существенный вклад в парниковый эффект, являясь одним из сильнейших поглотителей инфракрасного излучения Земли (третий после водяного пара и углекислого газа). Среди предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ метан обладает максимально плотной упаковкой атомов (тетраэдрическая структура) и минимальной реакционной способностью.

Несмотря на низкую реакционную способность метана, его огромные запасы уже давно поставили задачу его вовлечения в промышленное производство, в том числе с помощью промотирования его активности. Одной из широко используемых стала технология паровой конверсии метана при температуре $800 \div 900$ °C на никелевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$): $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ [1]. Продуктами конверсии является двухтопливная смесь из CO и H_2 , называемая синтез-газом, которая принадлежит к классу смесевых многотопливных систем — это газовые и гетерогенные смеси, в состав которых входит два или более индивидуальных топливных компонента. К хорошо известным многокомпонентным топливам относятся бензин, керосин, дизельное топливо, в составе которых содержится множество индивидуальных углеводородов.

Большинство исследований кинетики, го-

рения и детонации выполнено для смесей индивидуального топлива с окислителем (моготопливные смеси). Хотя широко используемые топлива типа бензина и керосина, состоящие из множества индивидуальных компонентов, также исследованы достаточно подробно и даже представлены в виде некоторой обобщенной формулы типа C_xH_y , тем не менее обычно имеющихся данных недостаточно для прогнозной экстраполяции поведения такой системы на новые условия использования (например, бензин одной и той же марки, но разных производителей или с разных заправочных станций). Часто для мнготопливных смесей требуются дополнительные исследования и анализ кинетических и теплофизических коэффициентов переноса, критических условий зажигания смеси и инициирования детонации, концентрационных и геометрических пределов горения и детонации и т. д.

Упомянутые выше топливные компоненты CO и H_2 , получаемые при паровой конверсии метана, при добавлении кислорода становятся взрывчатой смесью с классическими продуктами реакции — углекислым газом и водой — при соотношении $CO + 3H_2 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 3H_2O = 0.5(2CO + O_2) + 1.5(2H_2 + O_2)$. Для этой системы из двух стехиометрических смесей (указанных в скобках) соотношение горючее/окислитель составляет $\phi = (1 + 3)/2 = 2$ и совпадает с $\phi = 2$ для каждой из них.

Паровая конверсия произвольного углеводорода (например, авиационного керосина) идет по уравнению $C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + (x + y/2)H_2$. При добавлении кислорода смесь становится стехиометрической согласно уравнению $xCO + (x + y/2)H_2 + (x + y/4)O_2 = xCO_2 + (x + y/2)H_2O$. Для этой смеси $\phi = (x + x + y/2)/(x + y/4) = 2$, т. е. соотношение горючее/окислитель сохраняется как для классического синтез-газа.

Вышесказанное — один из примеров использования инертной воды для трансформации трудноиницируемых индивидуальных топлив в более сложные, но более активные мнготопливные смеси.

МЕТАНОГИДРАТЫ

Второй яркий пример «сотрудничества» метана и воды — это метаногидраты. Газовые гидраты — твердые кристаллические соединения, напоминающие внешним видом снег

или рыхлый лед. Они образуются из молекул воды и какого-либо индивидуального газа G (метан, этан, пропан, этилен, изобутан) при сочетании высоких давлений и достаточно низких температур [2–4]. Общая формула гидрата — $G \cdot nH_2O$, $n \geq 5.67$. Молекулы воды за счет водородных связей формируют пространственный каркас (кристаллическую решетку «хозяина») с внутренними полостями, внутри которых могут размещаться молекулы индивидуальных газов G_i (молекулы-«гости»), удерживаемые в полостях за счет слабых межмолекулярных взаимодействий (ван-дер-ваальсовых сил) между компонентом-«гостем» и компонентом-«хозяином». На сегодняшний день известны шесть газогидратных структур, в которые объединяются пространственные решетки «хозяина»: кубическая (CS-I и CS-II), тетрагональная (TS-I), гексагональная (GS-I и GS-II) и ромбическая (RS) (см., например, [3, 4]).

Колоссальные объемы газогидратов привлекают внимание не только в связи с перспективой будущего использования их как топлива и химического сырья, но и как возможного серьезного «нарушителя» экологии. Дело в том, что в природе газовые гидраты существуют вблизи границы своей фазовой стабильности и потому весьма чувствительны к изменению термодинамических условий. Даже относительно небольшие изменения термобарических условий (природного или искусственного происхождения) могут привести к разложению природных газовых гидратов и к неконтролируемым выбросам больших количеств гидратного метана в атмосферу, что способно многократно усилить парниковый эффект (удельное поглощение метаном теплового излучения Земли примерно в 20 раз выше, чем углекислым газом).

Не менее важной является проблема пожаро- и взрывоопасности получаемого из гидратов метана при его смешении с воздухом и образовании огромных облаков метановоздушной смеси. Следует особо подчеркнуть, что объем газа в гидратном состоянии во много раз меньше объема того же газа при нормальных условиях (в 1 м^3 гидрата «зажато» около 165 м^3 метана), а подобные облака могут всегда возникнуть при аварийных ситуациях за счет легкости извлечения газа из гидрата.

Взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей наиболее интересна с практической точ-

ки зрения, а гидратно-кислородных — с точки зрения лабораторных исследований. Одна из первых оценок взрывоопасности облаков гидратов метана и ацетиленов опубликована в [5]. Наименьшие энергии инициирования детонации E_* характерны для ацетиленокислородной смеси. В [5] показано, что добавки воды увеличивают E_* , но тем не менее расчетные значения E_* таковы, что можно говорить об относительной легкости возбуждения детонации не только в смеси «газообразного» гидрата ацетиленов в кислороде, но и реального «твердотельного» гидрата ($E_3 = 180$ Дж). В смеси ацетилен — воздух для возбуждения детонации требуется $\approx 1/3$ г взрывчатого вещества (ВВ). Добавки газообразной воды до гидратного соотношения требуют примерно 180 г ВВ, а для реального гидрата инициирующей детонацию заряд увеличивается до 1.35 кг ВВ, что свидетельствует об относительной взрывоопасности гидратов ацетиленов.

Метанокислородная смесь без воды также имеет относительно небольшие энергии инициирования. Однако разбавление топливно-кислородной смеси водой сильно увеличивает энергию E_* . Например, для возбуждения детонации в смеси с газообразной водой, соответствующей метаногидрату, требуется свыше 22 кг ВВ, а с учетом фазового перехода масса ВВ увеличивается до 10 т. Что же касается воздушных смесей, то даже стехиометрическая метановоздушная смесь требует для инициирования детонации ≈ 21 кг ВВ. При добавлении воды эти значения возрастают столь сильно (до 10^4 т для газообразной воды и до 10^{13} т для реального метаногидрата), что возбуждение детонации в таких смесях становится практически нереальным. Отметим, что кроме огромной энергии инициатора требуется еще и соответствующий масштаб метаногидратного заряда.

В данной работе более подробно, чем в [5], представлены новые результаты расчетов, выполненных для смесей метаногидрата с кислородом и воздухом. Например, для стехиометрических смесей количество H_2O варьировалось от нуля до такой величины, когда молярная доля топлива в смеси достигает нижнего концентрационного предела. При этом концентрация метана «проходила» через значения, соответствующие гидратам указанных выше структур (в первую очередь, структуре CS-I, типичной для метаногидратов и гидратов ацетиленов).

Подчеркнем, что данные о концентрационных пределах горения и детонации метановых смесей разбросаны по научно-технической литературе и заметно отличаются у различных авторов (см., например, [6–18]). На сегодняшний день следует считать опасным для воспламенения метана в кислороде диапазон $5.1 \div 61$ %, а в воздухе — диапазон $3.8 \div 19$ % (данные из работ [6–18]). Для детонационных концентрационных пределов экспериментальных данных значительно меньше: для смесей метан — кислород $0.0825 \div 0.558$ или $0.1 \div 0.56$; для смесей метан — воздух $0.085 \div 0.11$ или более широкий $0.063 \div 0.135$. Надежных экспериментальных данных о пределах горения и детонации метаногидратов практически нет, хотя взрывобезопасность метаногидратно-воздушных смесей представляет значительный интерес с практической точки зрения (добыча углеводородов на арктическом шельфе).

Расчеты выполнены с помощью компьютерной программы «Безопасность», которая позволяет рассчитать не только основные газодинамические и кинетические параметры горения и детонации горючих смесей, но и определить важнейший параметр безопасности — критическую энергию инициирования, причем для плоского, цилиндрического и сферического типов симметрии (см., например, [5]). Кроме этого, программа позволяет рассчитать размер детонационной ячейки a , а также все пропорциональные a геометрические параметры газовых зарядов, а именно — критический диаметр d_* распространения детонационной волны по цилиндрическому заряду, критический диаметр дифракции d_{**} при переходе детонационной волны из «тонкого» заряда в заряд большего диаметра, диаметр быстролетящего тела d_w , способного возбудить детонационную волну в облаке смеси и т. д. Давление $p_0 = 0.1$ МПа и температура $T_0 = 273$ К выбраны в качестве начальных параметров. Энтальпии плавления $\Delta_m H$ и испарения $\Delta_v H$ метаногидрата пересчитывались со стандартной температуры 298.15 К на используемую в расчетах начальную температуру T_0 .

Прогнозные оценки сделаны для нескольких вариантов гипотетического гидратного заряда, представляющего собой смесь метана, воздуха (кислорода) и воды. Количество вариантов определялось рассматриваемым состоянием воды: в виде 1) газа; 2) мелкодисперсных капель жидкой воды; 3) мелкодисперсно-

Смесь	D , м/с	T , К	p/p_0	a , мм	E_3 , Дж	D_f , м/с
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	2395	3739	32.1	2.5	$161 \cdot 10^1$	41.1
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 5.75\text{H}_2\text{O}$ (1)	2010	2620	18	200	$930 \cdot 10^6$	61.9
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 5.75\text{H}_2\text{O}$ (3)	1795	2152	14.2	1870	$417 \cdot 10^9$	71.2
$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$	1805	2774	18.8	190	$891 \cdot 10^6$	54.3
$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2) + 5.75\text{H}_2\text{O}$ (1)	1638	2072	13.4	$145 \cdot 10^2$	$458 \cdot 10^{12}$	70.2
$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)	1418	1594	9.2	$303 \cdot 10^4$	$254 \cdot 10^{16}$	

го обычного льда, распыленного в виде однородного «пылевого» облака в воздушной или кислородной среде; 4) мелкодисперсного распыленного гидратного льда. Варианты 2–4 отличаются от первого тем, что в них учитываются энергии фазовых переходов жидкость — газ (вариант 2), твердая фаза — жидкость — газ (вариант 3), а также дополнительная энергия образования гидрата (вариант 4).

В таблице представлены некоторые важнейшие параметры детонации отдельных указанных выше стехиометрических смесей, в том числе соответствующих гидратам структуры CS-I при идеальном заполнении всех полостей: скорость детонации D_0 , температура T , безразмерное давление p/p_0 продуктов, размер детонационной ячейки a , критическая энергия инициирования сферической детонации E_3 , а также максимальная скорость дефлаграционного (турбулентного, с максимумом энтропии) горения D_f . В графе «Смесь» цифрой в скобках указан номер варианта расчета (см. выше).

На рис. 1 представлены наиболее важные для лабораторных исследований зависимости основных параметров детонации топливно-кислородной смеси (как отмечалось выше, детонацию в смеси метаногидрат/воздух возбудить практически невозможно) от молярной концентрации метана в смеси: скорость детонации D_0 , температура T , удельное химическое энерговыделение Q_g , размер детонационной ячейки a . Пунктирные линии $\text{H}_2\text{O} = 0$ на всех рисунках соответствуют топливно-кислородным или топливно-воздушным смесям без H_2O , когда концентрация топлива C_{CH_4} меняется от стехиометрической до величины, соответствующей нижнему концентрационному пределу метана в топливно-кислородной смеси. Сплошные линии H_2O (g) соответствуют расчетам по варианту 1 — постепенное разбавление стехиометрической топливно-кислородной

смеси парами воды (газообразной); пунктирная $\text{H}_2\text{O} = 0$ и штриховая H_2O (lq) линии соответствуют расчетам по вариантам 4 и 2.

Такие параметры, как скорость детонации, температура и давление продуктов, уменьшаются по мере увеличения концентрации H_2O , в то время как размер ячейки a заметно возрастает. Менее ожидаемо поведение Q_g с максимумом зависимости для капельного распыла воды (рис. 1, в). На рис. 1, г вертикальными штриховыми линиями с символами вблизи нижнего концентрационного предела (НКП) отмечены различные кристаллические формы метаногидратов. Замена газообразного водяного пара на жидкую или кристаллическую фазу приводит к дополнительному уменьшению D_0 , T , p/p_0 и к возрастанию a .

На рис. 2 представлены данные о размере детонационной ячейки a и критической энергии инициирования сферической детонации E_3 в топливно-воздушной смеси. Видно, что зависимости размера ячейки и критической энергии от молярной концентрации топлива в смеси имеют подобную форму (типичную U-образную форму во всем диапазоне концентраций от нижнего до верхнего концентрационного предела).

На рис. 3 приведены зависимости скорости детонации и температуры продуктов от концентрации воды, добавляемой к стехиометрической метановоздушной смеси. Здесь представлены варианты для случая газообразного водяного пара и мелкодисперсного капельного распыла воды. Горизонтальными штриховыми линиями на рис. 3, б отмечены температура самовоспламенения (верхняя линия) и температура вспышки (нижняя) метановой смеси. Из рис. 3, б видно, что, увеличивая концентрацию воды, можно уменьшить температуру продуктов ниже температуры самовоспламенения и сорвать дальнейшее распространение детонации. Этот результат чрезвычайно важен для

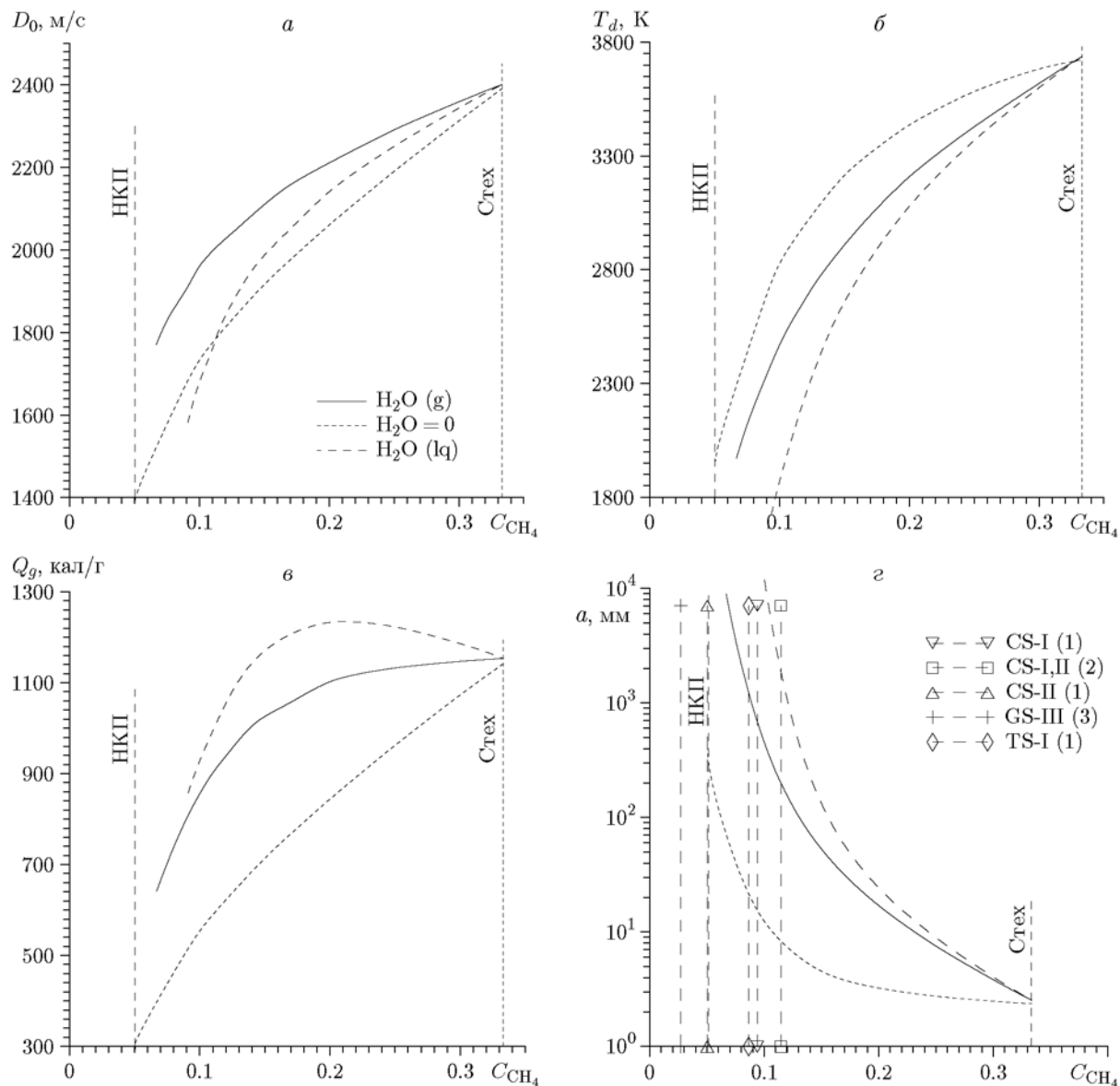


Рис. 1. Зависимость скорости детонации (а), температуры (б), удельного химического тепловыделения (в), размера детонационной ячейки (г) от молярной концентрации метана в смеси $(CH_4-O_2)_{st}-H_2O$

борьбы с несанкционированными пожарами и взрывами в угольных шахтах с помощью создания капельных завес из распыленной воды на пути распространения фронта пламени или детонационной волны.

ВОДОРОД И ЕГО РОЛЬ В КИНЕТИКЕ ВЗРЫВНЫХ РЕАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Мерой взрывоопасности горючей смеси с единственным индивидуальным топливным компонентом ($H_2, C_xH_y, C_xH_yN_z, C_xH_yN_zO_v$)

традиционно считается критическая энергия инициирования рассматриваемого процесса (горения или детонации): чем меньше энергия инициирования, тем более опасна смесь. Экспериментально в качестве критической энергии принимается значение E_* , начиная с которого в серии экспериментов реализуется 100%-е возбуждение процесса («да»), а при меньших значениях $E < E_*$ могут наблюдаться отказы в инициировании («нет»).

При расчетном определении E_* необходи-

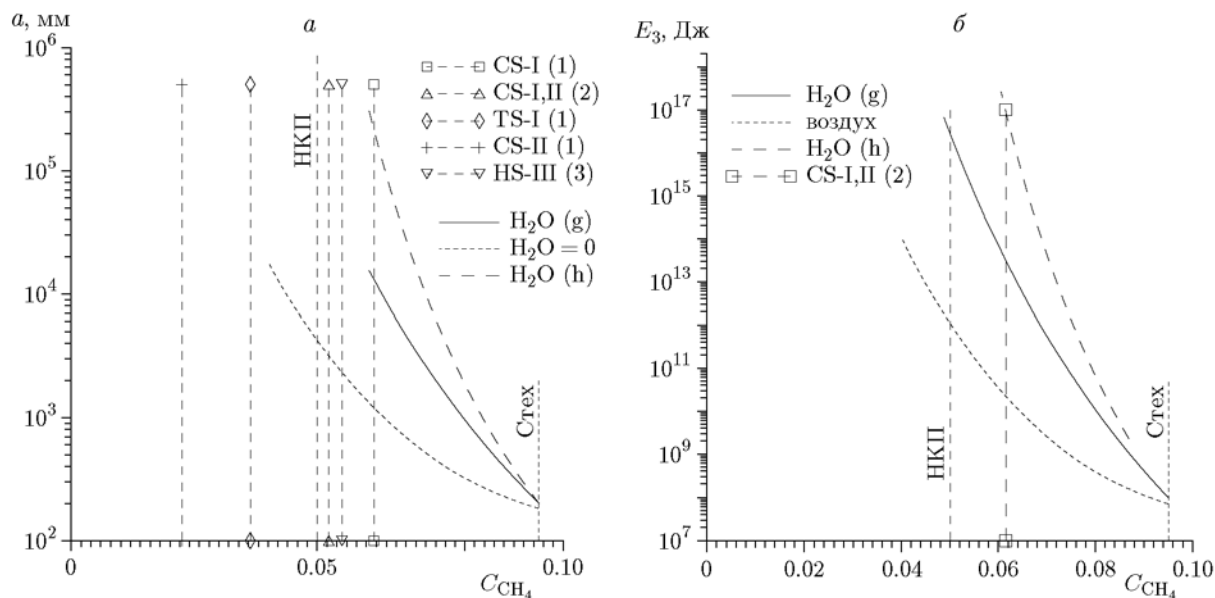


Рис. 2. Зависимость размера ячейки (а) и критической энергии иницирования сферической детонации (б) от молярной концентрации метана в смеси $(\text{CH}_4\text{—воздух})_{st}\text{—H}_2\text{O}$

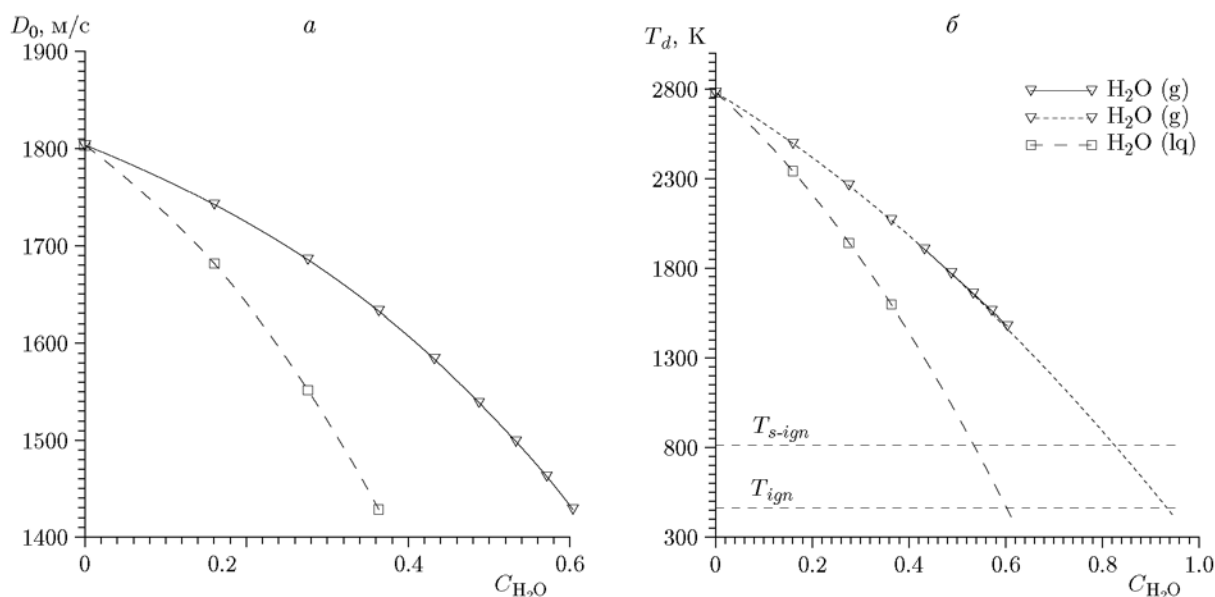


Рис. 3. Зависимость скорости детонации (а) и температуры продуктов детонации (б) от концентрации воды в смеси $\alpha\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$

мы достоверные кинетические данные о задержке воспламенения данного индивидуального топлива. К сожалению, далеко не для всех индивидуальных топлив такие кинетические данные известны (например, для ряда веществ из класса предельных, непредельных и циклических углеводородов, а также спиртов, эфи-

ров). Задача значительно усложняется при расчете критической энергии многотопливной смеси: даже если есть данные о задержке воспламенения индивидуальных топливных компонентов, далеко не очевидным предстает вопрос о задержке воспламенения смеси из нескольких топливных компонентов, особенно сильно

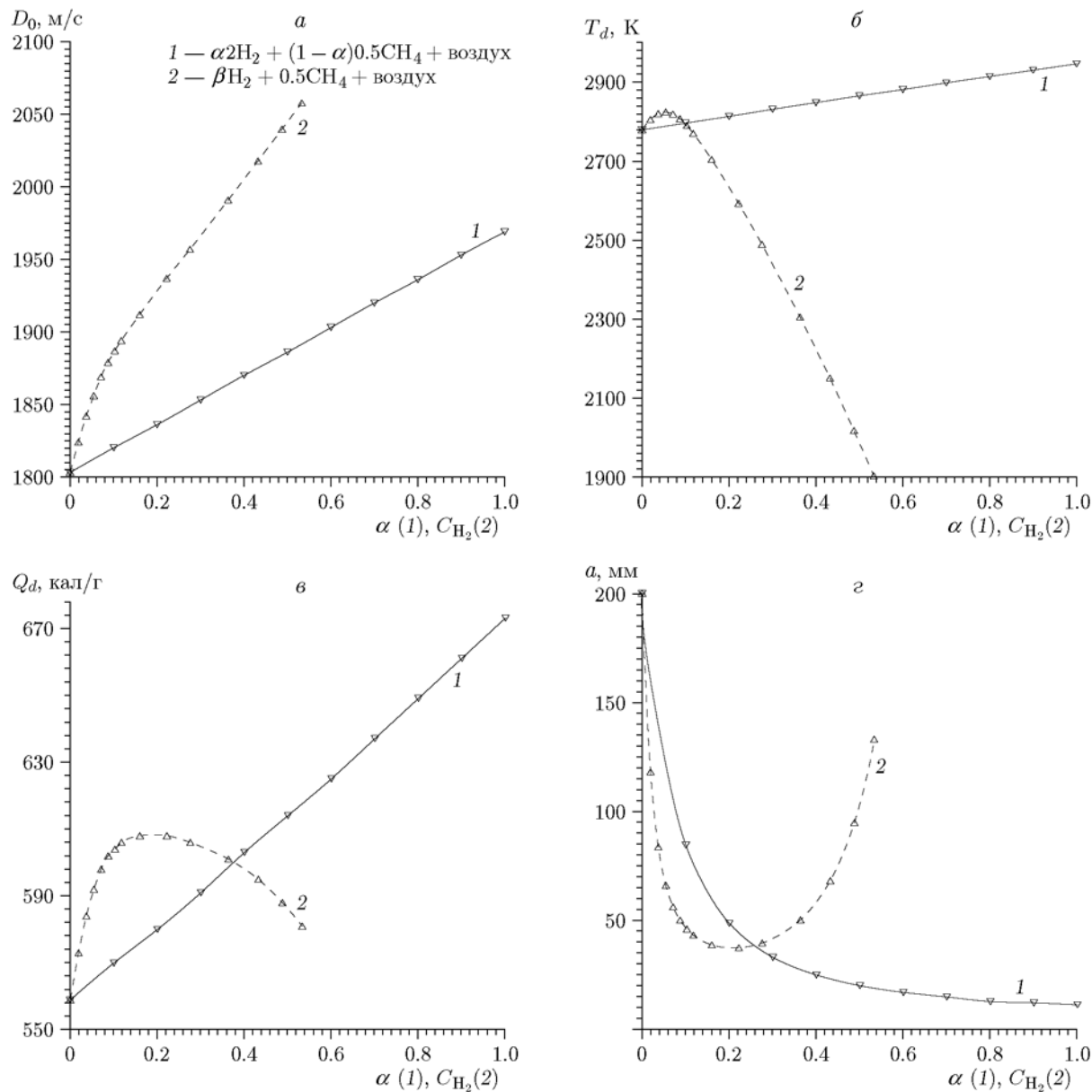


Рис. 4. Скорость детонации (а), температура продуктов (б), удельное химическое тепловыделение смеси (в), размер детонационной ячейки (г) в смесях $\alpha 2H_2 + (1 - \alpha)0.5CH_4 + \text{воздух}$ (линии 1) и $\beta H_2 + 0.5CH_4 + \text{воздух}$ (линии 2)

отличающихся по химической активности, например активного водорода и слабоактивного метана [19–21]. Более того, индивидуальные компоненты метана и водорода, кроме кинетических, характеризуются сильно отличающимися значениями большинства термодинамических и газодинамических параметров, таких как коэффициенты диффузии и теплопроводности, скорости нормального горения и детонации, критическая энергия инициирования.

В [22] при анализе смесей на основе предельных углеводородов (от метана до эйкозана) из-за недостатка (отсутствия) кинетических данных для некоторых топлив авторы из множества всевозможных реакций для предельных углеводородов отдали предпочтение водороду как основному элементу всех углеводородов, а его кинетическую схему выбрали в качестве определяющей. С «водородными задержками» (водородная кинетика) были рас-

считаны параметры горения и детонации предельных углеводородов, и их зависимости от значения n в формуле C_nH_{2n+2} оказались достаточно хорошо согласующимися с имеющимися экспериментальными данными. Исключение — метан, как родоначальник предельных углеводородов: для него водородная кинетика заметно занижает критическую энергию инициирования. Результаты применения водородной кинетики для предельных углеводородов приведены в [22], а расчеты метана с его индивидуальными кинетическими данными — в [23]. Отметим, что водородная кинетика предсказывает относительно слабое увеличение критической энергии инициирования предельных углеводородов в смеси с воздухом (от 15 г ТНТ для этана до 500 г для эйкозана при стехиометрическом соотношении). Для метана водородная кинетика предсказывает массу заряда около 1 г ТНТ (как для водородовоздушной смеси), в то время как индивидуальная кинетика метана — около 17 кг ТНТ (экспериментального подтверждения этой величины до сих пор нет).

Заметное расхождение параметров метановых смесей, полученных с помощью индивидуальных кинетических данных и с помощью водородной кинетики как базовой для углеводородных топлив, можно посчитать случайным и не заслуживающим дальнейшего внимания. В то же время определенное совпадение расчетных данных по индивидуальной и водородной кинетике уже начиная со следующего элемента — этана и далее — не позволяет отбросить гипотезу о замене индивидуальной кинетики углеводородных топлив на водородную и заставляет проверить ее на новых соединениях. В работе [24] были рассчитаны параметры горения и детонации нового класса топлив — предельных углеводородов C_nH_{2n} в смеси с кислородом и воздухом. Использовались как индивидуальные кинетические данные исследованных топлив, так и замененные на данные водородной кинетики с ведущей ролью радикала OH . Здесь также было обнаружено хорошее соответствие экспериментальных данных с расчетными, основанными на водородной кинетике.

Хочется отметить еще один очень важный аспект. По существующим представлениям метановые смеси относятся к труднодетонируемым, и это объясняется высоким значением критической энергии инициирования детонации. На этих представлениях базируются

и нормативные документы, касающиеся безопасности шахтных взрывов. Их вроде бы не следует ожидать, но они почему-то случаются. А может в этом виноват водород, малые концентрации которого способны существенно снизить критическую энергию инициирования метановоздушной смеси? Ответ на этот вопрос может существенно изменить существующие представления о безопасности шахтных взрывов, переведя его от монотопливной метановоздушной смеси к двухтопливной системе метан — водород — воздух.

На рис. 4 приведены скорость детонации D_0 , температура продуктов T_d , удельное химическое энерговыделение смеси Q_g и размер детонационной ячейки a , воздух представлен смесью $O_2 + 3.76N_2$. Линии 1 относятся к случаю, когда смешиваются две стехиометрические смеси водород — воздух и метан — воздух, причем молярная доля водородной смеси составляет величину α , а метановой — $(1 - \alpha)$. При $\alpha = 0$ параметры соответствуют монотопливной метановоздушной смеси, а при $\alpha = 1$ — водородовоздушной. Точки $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$ являются реперными при переходе от двухтопливных смесей метан — водород — воздух к монотопливным. Соотношение горючее — окислитель в двухтопливной смеси определяется формулой $\phi = [2\alpha + (1 - \alpha)0.5]/1 = [0.5(3\alpha + 1)]$

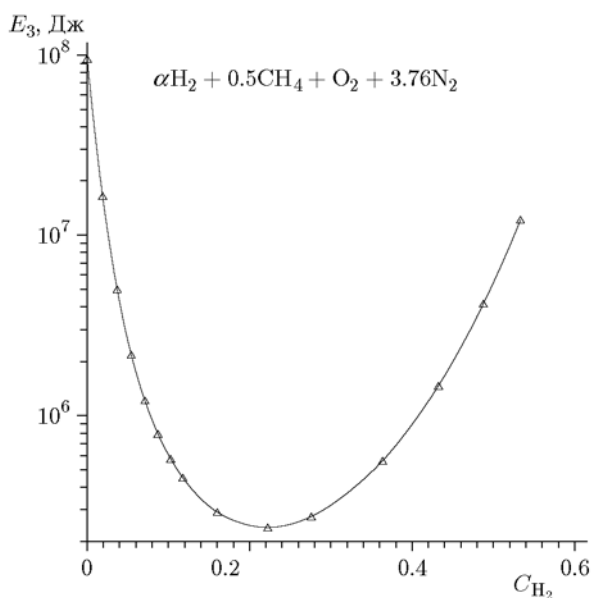


Рис. 5. Зависимость критической энергии инициирования сферической детонации от молярной концентрации водорода, добавляемого к стехиометрической смеси метана с воздухом

и при $\alpha = 0$ в метановой смеси $\phi = 0.5$, а при $\alpha = 1$ в водородной смеси $\phi = 2$. Линии 2 соответствуют случаю, когда к стехиометрической метановоздушной смеси добавляется только водород, его молярная концентрация $C_{H_2} = \beta/(\beta + 5.26)$ указана вдоль горизонтальной оси. Видна существенная разница в поведении параметров горючих смесей.

На рис. 5 представлена зависимость критической энергии инициирования сферической детонации от молярной концентрации водорода, добавляемого к стехиометрической смеси метана с воздухом. Видно, что уже небольшие добавки водорода к метановоздушной смеси стехиометрического состава заметно уменьшают критическую энергию инициирования. Это еще раз подтверждает необходимость учета водорода при оценке взрывоопасности взрыва метана в шахтах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены и проанализированы новые данные о двухтопливных смесях метан — водород различного состава: а) состоящие из стехиометрических топливно-кислородных (топливно-воздушных) смесей с индивидуальными топливными компонентами — $\alpha(2H_2 + O_2) + (1-\alpha)(0.5CH_4 + O_2)$; б) из стехиометрической топливно-кислородной (топливно-воздушной) смеси с метаном в качестве топливного компонента № 1 и водородом в качестве топливного компонента № 2 — $0.5CH_4 + O_2 + \beta H_2$. Установлено, что добавки водорода к метановоздушной смеси могут заметно изменить условия ее инициирования в сторону уменьшения критической энергии.

Представлены новые расчетные параметры горения и детонации смесей метан / кислород (воздух) — H_2O , в том числе применительно к метаногидратам. Данные свидетельствуют о возможности горения метаногидратов в среде кислорода и воздуха. Показана принципиальная возможность гашения волн горения и детонации в метановоздушных смесях при условиях, характерных для угольных шахт.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Химическая** энциклопедия: в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Сов. энцикл., 1988.
2. **Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И.** Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980.
3. **Истомин В. А., Якушев В. С.** Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992.
4. **Родионова Т. В., Солдатов Д. В., Дядин Ю. А.** Газовые гидраты в экосистеме Земли // Химия в интересах устойчивого развития. — 1998. — Т. 6, № 1. — С. 51–74.
5. **Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А.** Оценка параметров горения и детонации углеводородных газогидратов // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 119–125.
6. **Когарко С. М.** Детонация метановоздушных смесей и пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубе большого диаметра // Журн. техн. физики. — 1958. — Т. 38, № 9. — С. 2072–2083.
7. **Андреев К. К., Беляев А. Ф.** Теория взрывчатых веществ. — М.: Гостехиздат, 1960.
8. **Щелкин К. И., Трошин Я. К.** Газодинамика горения. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
9. **Щетинков Е. С.** Физика горения газов. — М.: Наука, 1965.
10. **Michels H. J., Munday G., Ubbelohde A. R. J. P.** Detonation limits in mixtures of oxygen and homologous hydrocarbons // Proc. Roy. Soc. A: Math. Phys. Sci. — 1970. — V. 319, N 1539. — P. 461–477.
11. **Стрижевский И. И., Заказнов В. Ф.** Промышленные огнепреградители. — М.: Химия, 1974.
12. **Hertzberg M.** The flammability limits of gases, vapors and dusts: theory and experiment // Fuel-Air Explosions / J. H. Lee and H. Guirao (Eds). — Univ. of Waterloo Press, 1982.
13. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1984.
14. **Hertzberg M., Cashdollar K. L., Zlochow I. A.** Flammability limit measurements for dusts and gases: ignition energy requirements and pressure dependences // 21th Symp. (Int.) Combust. — 1986. — P. 303–313.
15. **Нетлетон М.** Детонация в газах. — М.: Мир, 1989.
16. **Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник в 2 т. / под ред. А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко.** — М.: Химия, 1990.
17. **Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов: справочник / под ред. В. А. Филова.** — Л.: Химия, 1990.
18. **Краткий справочник химика.** — М.: Химия, 1964.
19. **Cheng R. K., Oppenheim A. K.** Autoignition in methane-hydrogen mixtures // Combust. Flame. — 1984. — V. 58, N 2. — P. 125–139.
20. **Austin J. M., Shepherd J. E.** Detonations in hydrocarbon fuel blends // Combust. Flame. — 2003. — V. 132, N 1-2. — P. 73–90.
21. **Васильев А. А.** Задержка воспламенения в многотопливных смесях // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 42–46.

22. **Васильев А. А.** Детонационные свойства предельных углеводородов // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 82–90.
23. **Vasil'ev A. A.** Detonation hazards of gaseous mixtures // Prevention of Hazardous Fires and Explosions. The Transfer to Civil Applications of Military Experiences / V. E. Zarko, V. Weiser, N. Eisenreich and A. A. Vasil'ev (Eds). — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1999. — P. 93–108.
24. **Васильев А. А., Васильев В. А.** Углеводородные топлива: газодинамические и энергетические параметры детонации // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 6. — С. 40–55.

*Поступила в редакцию 20.01.2020.
Принята к публикации 15.05.2020.*
