

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОГИДРАТОВ

А. А. Васильев, А. И. Валишев, В. А. Васильев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск
Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск
gasdet@hydro.nsc.ru

Представлены расчетные параметры горения и детонации смесей метан — кислород (воздух) — H_2O и ацетилен — кислород (воздух) — H_2O . Оценены значения критической энергии инициирования детонации применительно к гидратам метана и ацетилена.

ВВЕДЕНИЕ

В результате геологических исследований в недрах Земли и на дне Мирового океана были открыты огромные запасы топлива в виде газовых гидратов. Запасы углеводородного сырья (в основном метана) в газогидратном состоянии оцениваются в $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$, что заметно превышает все до сих пор известные запасы газа, нефти и угля вместе взятые. В настоящее время газогидраты вызвали «взрывной» интерес: в ряде стран созданы национальные программы по исследованию и перспективам их использования (Япония, Франция, Англия, Канада, Норвегия, Индия, США и др.).

Газовые гидраты — твердые кристаллические соединения, напоминающие внешним видом снег или рыхлый лед. Они образуются из молекул воды и какого-либо индивидуального газа G (общая формула гидрата — $G \cdot nH_2O$ с $n \geq 5,67$) при сочетании высоких давлений и достаточно низких температур [1–3].

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». Основное отличие гидратов от обычного льда — положительная температура плавления ($T > 273,1 \text{ К}$) и наличие определенной кристаллической структуры.

Согласно современной классификации (см., например, [1–3]) имеется шесть типов полостей: малые — D' и D , большие — T , P , H , E . Поверхность D' -полости «сшита» из

трех четырехугольных, шести пятиугольных и трех шестиугольных граней (структурная формула — $4^35^66^3$). Для остальных полостей характерны следующие записи: D — 5^{12} , T — $5^{12}6^2$, P — $5^{12}6^3$, H — $5^{12}6^4$, E — $5^{12}6^8$. Из всех полостей D -полость (12-гранный пентагональный додекаэдр) оказывается энергетически наиболее выгодной.

На сегодняшний день известны следующие газогидратные структуры, в которые объединяются пространственные решетки «хозяина»: кубическая, тетрагональная, гексагональная и ромбическая (см., например, [2, 3]). Кубическая структура CS-I имеет объемно-центрированную решетку с параметром 1,20 нм и формулу кристаллической ячейки $6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$ (2 малых полости D со средним свободным диаметром 0,52 нм и 6 больших с диаметром 0,59 нм). Структура CS-I в зависимости от заполнения полостей характеризуется величинами $n = 46/6$ (тип 1) или $n = 46/8$ (тип 2). Кубическая структура CS-II имеет гранецентрированную решетку типа алмаза с параметром 1,74 нм и формулу ячейки $8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$ (16 малых полостей D со средним свободным диаметром 0,48 нм и 8 больших с диаметром 0,69 нм) с характерными величинами $n = 136/8 = 17$ (тип 1) или $n = 136/24$ (тип 2). «Окна», соединяющие отдельные полости, имеют средний диаметр $0,20 \div 0,28 \text{ нм}$. Тетрагональная структура TS-I имеет формулу ячейки $4P \cdot 16T \cdot 10D \cdot 172H_2O$ и характеризуется величиной $n = 8,6$ при заполнении полостей P и T . Гексагональная структура GS-I имеет формулу ячейки $2T \cdot 2P \cdot 3D \cdot 40H_2O$ и характеризуется величинами $n = 40/4 = 10$ (тип 1) или $n = 40/7$ (тип 2). Гексагональ-

ная структура GS-III имеет формулу ячейки $E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$ и характеризуется величиной $n = 34$ при заполнении полости E. Ромбическая структура $4H \cdot 4P \cdot 4T \cdot 14D \cdot 148H_2O$ характеризуется величиной $n = 148/12$ при заполнении полостей H, P, T.

Заполнение тех или иных полостей зависит от размера молекулы-«гостя». Простые углеводородные газы — метан, этан, пропан, этилен, изобутан — образуют индивидуальные и смешанные гидраты, однако большие углеводородные молекулы (с числом атомов углерода C больше пяти или размером молекул, максимальный диаметр которых превышает размер больших полостей) гидратов вообще не образуют (исключение — неопентан).

Колоссальные объемы газогидратов привлекают внимание не только в связи с перспективой будущего использования их как топлива и химического сырья, но и как возможный серьезный «нарушитель» 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 метано-воздушной 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.

В данной работе изложены расчетные параметры горения и детонации смесей CH_4 — воздух (кислород) — H_2O и C_2H_2 — воздух (кислород) — H_2O . Метан является основным компонентом природных гидратов, а ацетилен выбран в качестве своеобразного эталона — его смеси с кислородом традиционно считают-

ся наиболее опасными с точки зрения инициирования, т. е. характеризуются минимальными значениями критической энергии инициирования по сравнению с другими топливами.

ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ И РАСЧЕТЫ

В монолитном углеводородном гидратном заряде нет явного окислителя, поскольку кислород связан в молекулах воды. Поэтому возможным механизмом процесса химического превращения твердофазного заряда является его предварительное разрушение (например, ударной волной) и переход из монолитной формы в дискретную мелкопористую среду типа насыпного взрывчатого вещества (ВВ) с последующим проникновением окислителя в поровое пространство и поверхностным горением мелкодисперсных частиц гидрата. Выделяющаяся при этом энергия, в свою очередь, будет поддерживать распространение процесса вдоль заряда. К сожалению, современные термодинамические данные о гидратах все еще достаточно скудны и противоречивы, потому выполнить строгие расчеты горения или детонации гидратного заряда на сегодняшний день невозможно. В то же время взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей представляет значительный интерес с практической точки зрения.

Можно сделать прогнозные оценки для нескольких вариантов гипотетических гидратных зарядов как смеси простейших углеводородов (метана или ацетилена), воздуха (кислорода) и воды. Количество вариантов определяется рассматриваемым состоянием воды: 1) в виде газа; 2) в виде мелкодисперсных капель жидкой воды; 3) как мелкодисперсный лед, распыленный в виде однородного «пылевого» облака в воздушной или кислородной среде; 4) как мелкодисперсный гидратный лед. Варианты 2–4 отличаются от первого тем, что в них учитываются энергии фазовых переходов жидкость — газ (2), твердая фаза — жидкость — газ (3), а также дополнительная энергия образования гидрата (вариант 4). Энтальпии плавления $\Delta_m H$ и испарения $\Delta_v H$ выбирались исходя из общепринятых величин для стандартной температуры 298,15 К (см., например, [4]): $\Delta_m H(298,15) = 6010 \text{ Дж/моль}$ и $\Delta_v H = 44016 \text{ Дж/моль}$. Энтальпия образования воды в виде газа — $\Delta_f H(298,15) = -241814 \text{ Дж/моль}$, в виде жидкости — -285830 Дж/моль . Теплота образования, например, метаногидрата

$\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из газа и воды при $T = 273,15$ К и $p_0 = 0,1013$ МПа равна 54190 Дж/моль, а из газа и льда — всего 18130 Дж/моль [2], что еще раз свидетельствует о низкой стабильности газогидратов. Напомним, что теплота образования гидрата определяется разностью между энтальпиями конечного (гидрата) и исходных компонентов реакции ($G + \text{H}_2\text{O}$). Ее величина зависит от фазового состояния воды при образовании гидрата: а) растворение газа в жидкой воде с последующим образованием кристаллогидрата; б) захват газа твердой фазой кристаллогидрата.

В первом варианте модель идеального газа можно использовать как для исходных компонентов, так и для продуктов реакции, в остальных случаях — лишь для продуктов реакции. Для оценочных расчетов можно считать пренебрежимо малыми характерные размеры частиц-снежинок распыленного в воздухе (кислороде) углеводородного гидрата. При таком предположении можно пренебречь всеми физическими релаксационными процессами (ускорение и дробление частиц, срыв погранслоя и т. д.), которые имеют место в действительности. Такой распыленный гидрат можно представить в виде гипотетического газа с энтальпией и энтропией в исходном состоянии, зависящими от фазового состояния воды, т. е. «подправленными» на величины, соответствующие фазовому переходу. В результате реакции часть химической энергии смеси будет затрачена на фазовый переход, что повлечет за собой изменение основных параметров горения и детонации.

В данной работе представлены некоторые результаты подобных расчетов, выполненных для указанных выше смесей при стехиометрическом соотношении топливо — окислитель. Количество H_2O варьировалось от нуля до такой величины, когда мольная доля топлива в смеси достигает нижнего концентрационного предела, проходя при этом через значения, соответствующие гидратам указанных выше структур (в первую очередь, структуре CS-I, типичной для метаногидратов и гидратов ацетилена).

Давление $p_0 = 0,1$ МПа и температура $T_0 = 273$ К выбраны в качестве начальных параметров. Энтальпии плавления $\Delta_m H$ и испарения $\Delta_v H$ пересчитывались со стандартной температуры 298,15 К на используемую в расчетах температуру T_0 .

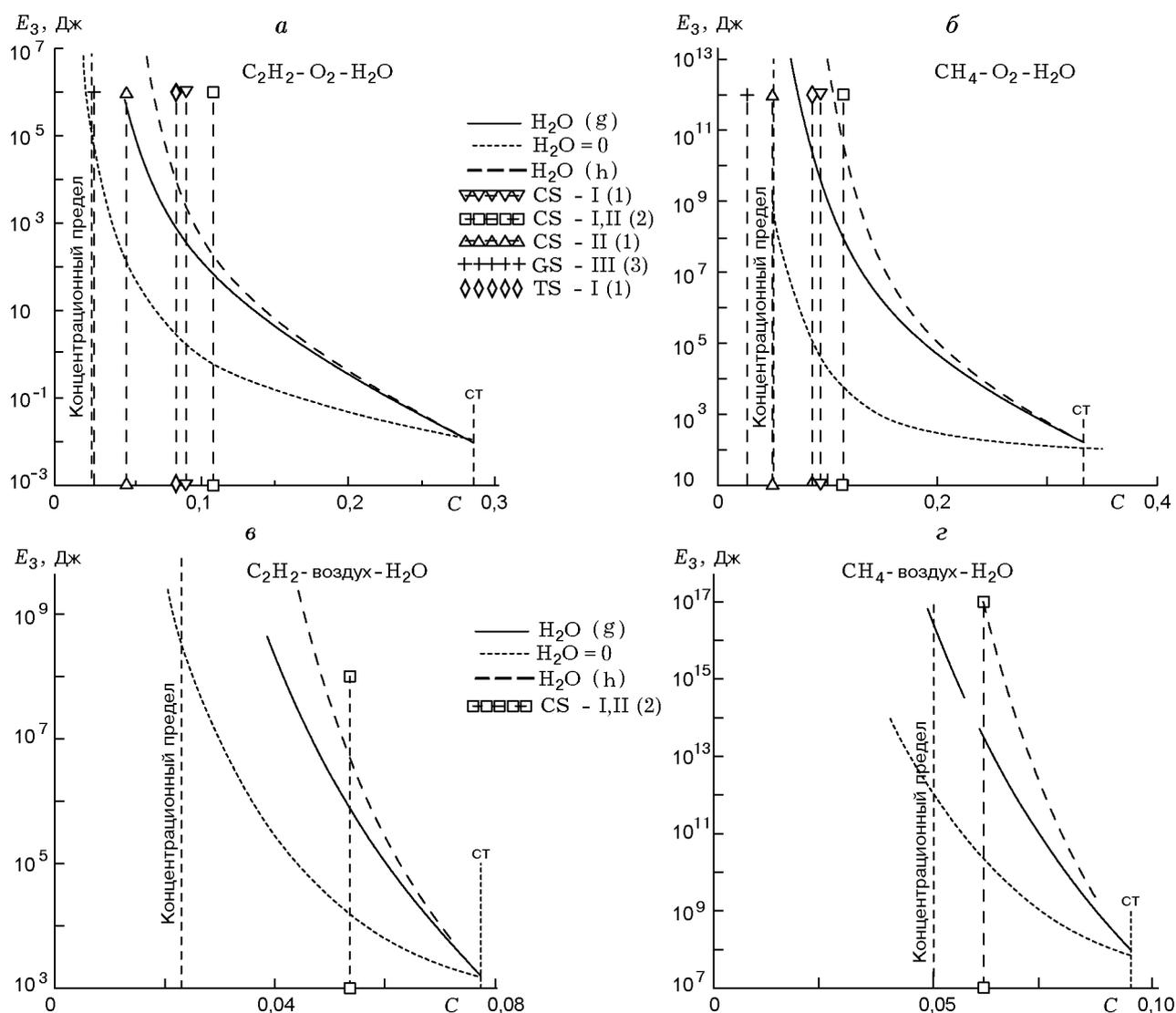
Взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей наиболее интересна с практической точки зрения, а гидратно-кислородных — с точки зрения лабораторных исследований.

Расчеты выполнены с помощью компьютерной программы «БЕЗОПАСНОСТЬ», возможности которой подробно описаны в [5–7].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены некоторые важнейшие параметры детонации отдельных указанных выше смесей, в том числе соответствующих гидратам структуры CS-I при идеальном заполнении всех полостей: скорость детонации D_0 , температура T и безразмерное давление $P = p/p_0$ продуктов, размер детонаци-

Смесь	D , м/с	T , К	P	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж	D_f , м/с
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$	2430	4234	37,1	0,16	$129 \cdot 10^{-5}$	$105 \cdot 10^{-6}$	$945 \cdot 10^{-7}$	36,5
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2 + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (1)	2097	3061	21,2	2,9	$240 \cdot 10^{-2}$	$336 \cdot 10^{-2}$	$676 \cdot 10^{-1}$	54,3
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2 + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (3)	1971	2813	18,7	4,6	$301 \cdot 10^{-2}$	$664 \cdot 10^{-2}$	$178 \cdot 10^0$	57,8
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2)$	1870	3112	20,9	7,5	$686 \cdot 10^{-2}$	$231 \cdot 10^{-1}$	$140 \cdot 10^1$	49,7
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (1)	1755	2512	16,3	59	$518 \cdot 10^{-1}$	$135 \cdot 10^1$	$758 \cdot 10^3$	60,8
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (3)	1638	2219	14,1	127	$863 \cdot 10^{-1}$	$477 \cdot 10^1$	$531 \cdot 10^4$	66,6
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	2395	3739	32,1	2,5	$337 \cdot 10^{-2}$	$535 \cdot 10^{-2}$	$161 \cdot 10^0$	41,1
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (1)	2010	2620	18	200	$310 \cdot 10^0$	$305 \cdot 10^2$	$930 \cdot 10^5$	61,9
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (3)	1795	2152	14,2	1870	$194 \cdot 10^1$	$170 \cdot 10^4$	$417 \cdot 10^8$	71,2
$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2)$	1805	2774	18,8	190	$308 \cdot 10^0$	$277 \cdot 10^2$	$891 \cdot 10^5$	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	$145 \cdot 10^2$	$225 \cdot 10^2$	$144 \cdot 10^6$	$458 \cdot 10^{11}$	70,2
$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) + 5,75\text{H}_2\text{O}$ (3)	1432	1616	10,2	$271 \cdot 10^3$	$303 \cdot 10^3$	$348 \cdot 10^8$	$193 \cdot 10^{15}$	



Зависимости критической энергии инициирования сферической детонации E_3 от мольной концентрации C топлива в смеси при разбавлении стехиометрических ТКС и ТВС водой:

ст — стехиометрическая концентрация; $H_2O(g)$ и $H_2O(h)$ — вода в газовой и гидратной форме; штриховые вертикальные линии с символами на концах — концентрации, соответствующие типичным структурам гидратов

онной ячейки a , критические энергии инициирования для плоской E_1 , цилиндрической E_2 и сферической E_3 симметрии, а также максимальная скорость дефлаграции D_f . В столбце «Смесь» цифрами в скобках у H_2O указаны варианты расчетов (см. выше).

Напомним, что максимальная скорость дефлаграции определяется законами сохранения и условием касания прямой Михельсона с нижней ветвью адиабаты Гюгонио для продуктов реакции (в координатах $p - v$). Максимальная

скорость дефлаграции и скорость нормального горения являются верхней и нижней теоретическими границами скоростей распространения пламени в смеси.

На рисунках дополнительно к табличным данным представлены расчетные линии критической энергии сферического инициирования детонации E_3 в зависимости от мольной доли C метана (ацетилена) в смеси для вариантов 1 и 3 (4). Пунктирные линии на всех рисунках соответствуют топливно-кислородным или

топливно-воздушным смесям (ТКС или ТВС) без H_2O , сплошные линии соответствуют расчетам для варианта 1 — постепенное разбавление стехиометрических смесей парами воды (газообразной); штриховые линии — расчетам для вариантов 3(4). Отметим, что расчетные линии E_3 по вариантам 4 и 3 практически совпадают из-за малости дополнительной теплоты образования гидратной структуры (18130 Дж/моль, см. выше) в варианте 4 по сравнению с общей энергией системы, соответствующей гексагональной структуре кристаллов льда (вариант 3). Незначительно уменьшаются значения E_3 в варианте 2 (жидкая вода) по сравнению с вариантом 3 (лед) в силу того, что энергия фазового перехода лед — жидкая вода также мала по сравнению с общей энергией системы. Наибольшее влияние оказывает учет фазового превращения жидкость — газ.

Вертикальные штриховые линии на рисунках — концентрации топлива в соответствующих типичных гидратных структурах. Указан также нижний концентрационный предел распространения пламени в соответствующих ТКС и ТВС.

Концентрационные пределы распространения пламени и детонации, как правило, определяются экспериментально. При этом значения нижнего и верхнего концентрационных пределов горения и детонации зависят кроме прочих параметров и от энергии источника: увеличение энергии источника расширяет область концентраций, при которой наблюдается данный процесс (в силу характерной U-образной зависимости энергии зажигания или инициирования детонации от концентрации топлива). Существующий в литературе разброс значений концентрационных пределов как для горения, так и для детонации обусловлен не только спецификой методик измерений, но и другими причинами, среди которых необходимо выделить две весьма существенные: а) недостаточные размеры экспериментального оборудования; б) недостаточную энергию источника, особенно при возбуждении процесса вблизи концентрационных пределов (анализ для детонации см., например, в [5]). Вблизи пределов необходимые размеры оборудования и энергия источника должны очень сильно возрастать, что делает практически невозможным проведение корректных исследований в лабораторных условиях, особенно при детонации ТВС.

В силу этого даже для достаточно изученного случая воспламенения и низкоскоростного ламинарного горения при стандартных условиях ($p_0 = 0,1$ МПа и $T_0 = 298$ К) в литературе существует определенный разброс значений предельных концентраций. Подобная ситуация типична для большинства ТКС и ТВС.

Например, для воспламенения метана в различных статьях приводятся следующие диапазоны концентраций: в кислороде — $0,054 \div 0,592$ [8], $0,051 \div 0,61$ [9, 10], $0,051 \div 0,60$ [11]; в воздухе — $0,05 \div 0,15$ [8, 10, 12], $0,0528 \div 0,141$ [9], $0,0526 \div 0,143$ [13], $0,054 \div 0,1395$ [14], $0,038 \div 0,15$ [15], $0,05 \div 0,175$ [16], $0,049 \div 0,19$ [17]. Следует отметить, что цифра 3,8 % отличается от общепринятой в настоящее время величины ≈ 5 % для метановоздушной смеси. Другими словами, на сегодняшний день максимально широкий для воспламенения диапазон концентраций метана экспериментально определен как $5,1 \div 61$ % в кислороде и $5(3,8?) \div 19$ % в воздухе. Экспериментальных данных о концентрационных пределах детонации известно значительно меньше: для смеси метана с кислородом — $0,0825 \div 0,558$ [11, 18] и $0,1 \div 0,56$ [8]; для метановоздушных смесей диапазон концентраций — $0,085 \div 0,11$ [10] и более широкий — $0,063 \div 0,135$ [19].

Для ацетилена в [11] приведены следующие диапазоны концентраций: пламя в ТВС — $2,5 \div 80$ %; детонация в ТВС — $4,2 \div 50$ %, в ТКС — $2,9 \div 88,8$ %. В [12] приведен несколько более широкий диапазон концентрационных пределов горения в ТВС — $2,3 \div 80,7$ %. Для ТКС в [20] приведен детонационный диапазон — $(6,5-7) \div (67-69)$ %. Следует обратить внимание на то, что цитируемые значения верхних концентрационных пределов в данных статьях занижены из-за недостаточной энергии источника, поскольку при соответствующей энергии ацетилен может не только гореть, но и детонировать как монотопливо, т. е. его верхний концентрационный предел следует считать равным 100 %. На основе приведенных данных в качестве минимальной для воспламенения концентрации следует считать значение концентрации ацетилена в смеси 2,3 %.

Из представленных в таблице и на рисунках данных следует, что при разбавлении водой стехиометрических смесей метана или ацетилена с кислородом или воздухом те концентрации, которые соответствуют типичным струк-

турам гидратов располагаются по обе стороны от нижнего концентрационного предела воспламенения смесей. Следует подчеркнуть, что некоторая неопределенность значений нижнего концентрационного предела воспламенения (минимальное или осредненное значение) не меняет вышеприведенного вывода о двухстороннем взаимном расположении линий, соответствующих гидратным структурам, относительно линии концентрационного предела. Часть структур с малыми значениями n попадает внутрь концентрационных пределов, что свидетельствует о возможности распространения пламени в таких смесях. Структурам с большими значениями n соответствуют концентрации вне области концентрационных пределов, т. е. невозможности стационарного распространения пламени.

Поскольку для метана и ацетилена характерной является структура гидрата CS-I, расчеты подтверждают возможность горения этих гидратов не только в среде кислорода, но и в воздухе. Отметим еще раз, что значение нижнего концентрационного предела и его расположение на оси концентраций принципиально важно для гидратных структур с большими значениями n (CS-II (1), GS-III (3) и т. д.), когда соответствующие этим гидратным формам линии $C = \text{const}$ располагаются вблизи линии предела и в зависимости от величины предела могут либо попадать внутрь концентрационного диапазона, либо оказываются снаружи. При любом значении нижнего предела линия $C = \text{const}$, соответствующая структуре CS-I, располагается внутри пределов воспламенения.

Ацетилен имеет более широкую область существования режимов горения и детонации по сравнению с метаном, потому и область существования детонационных режимов ацетиленогидрата шире, чем у метаногидрата.

Такие параметры, как скорость детонации, температура и давление продуктов, уменьшаются по мере увеличения концентрации H_2O , в то же время размер ячейки a и критические энергии инициирования заметно возрастают. Уменьшение скорости детонации приводит к соответствующему увеличению максимальной скорости дефлаграции (напомним, что ее произведение на скорость детонации примерно равно квадрату скорости звука исходной смеси, см., например, [20]). Замена газообразной воды жидкой или кристаллической приводит к дополнительному уменьшению D_0 , T , P и возрастанию a и E_i (по сравне-

нию с расчетными данными для газообразной воды).

Как отмечалось выше, наименьшие энергии инициирования характерны для ацетиленокислородной смеси. Добавки воды увеличивают E , но тем не менее расчетные значения E таковы, что можно говорить об относительной легкости возбуждения детонации не только смеси «газообразного» гидрата ацетилена с кислородом, но и реального гидрата ($E_3 = 180$ Дж).

В смеси ацетилен — воздух для возбуждения детонации требуется $\approx 1/3$ г ВВ. Добавки газообразной воды до гидратного соотношения требуют примерно 180 г ВВ, а для реального гидрата величина инициирующего детонацию заряда увеличивается до 1,35 кг ВВ, что свидетельствует об относительной взрывоопасности гидратов ацетилена.

Метанокислородная смесь без воды также имеет относительно небольшие энергии инициирования. Однако разбавление ТКС 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 существенно (до 10^4 т для газообразной воды и до 10^{13} т для реального метаногидрата), что процесс возбуждения детонации в таких смесях становится практически нереальным. Отметим, что кроме огромной энергии инициатора требуется еще и соответствующий масштаб метаногидратного заряда.

Зависимость размера ячейки от мольной концентрации топлива в смеси имеет типичную U-образную форму, подобную линиям критической энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены расчетные параметры горения и детонации смесей метан — кислород (воздух) — H_2O и ацетилен — кислород (воздух) — H_2O . Оценены значения критической энергии инициирования детонации применительно к гидратам метана и ацетилена. Данные свидетельствуют о возможности горения углеводородных гидратов в среде кислорода и

воздуха. Что касается детонации, то можно говорить о реальной взрывоопасности гидратов ацетилена, метаногидраты требуют нереально больших инициирующих детонацию зарядов.

Расчетные данные могут служить в качестве оценочных при прогнозировании взрыво-безопасности углеводородных газогидратов.

Авторы признательны Ю. А. Дядину (ИНХ СО РАН, Новосибирск) и В. А. Истоми-ну (ВНИИГАЗ, Москва) за полезные дискуссии по гидратной тематике. Выражаем также признательность В. М. Титову (ИГиЛ СО РАН, Новосибирск) за поддержку прогнозных работ по взрывобезопасности горючих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И.** Газовые гидраты. М.: Химия, 1980.
2. **Истомин В. А., Якушев В. С.** Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
3. **Родионова Т. В., Солдатов Д. В., Дядин Ю. А.** Газовые гидраты в экосистеме Земли // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6, № 1. С. 51–74.
4. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочное издание: В 4 т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. М.: Наука, 1978.
5. **Васильев А. А.** Околокритические режимы газовой детонации: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т гидродинамики СО РАН. Новосибирск, 1995.
6. **Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А. и др.** Детонационная опасность метановых смесей // Материалы научно-техн. конф. «Опыт и перспективы наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса» (24–25 февраля 1998, Кемерово). Кемерово: Ин-т угля и углехимии СО РАН, 1998. С. 86–98.
7. **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 Academic Publishers, 1999. P. 93–108.
8. **Андреев К. К., Беляев А. Ф.** Теория взрывчатых веществ. М.: Гостехиздат, 1960.
9. **Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения:** Справочник: В 2 т. / Под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.
10. **Стрижевский И. И., Заказнов В. Ф.** Промышленные огнепреградители. М.: Химия, 1974.
11. **Нетлетон М.** Детонация в газах. М.: Мир, 1989.
12. **Химическая энциклопедия:** В 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1988.
13. **Щетинков Е. С.** Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
14. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1984.
15. **Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов:** Справочник / Под ред. В. А. Филова. Л.: Химия, 1990.
16. **Hertzberg M.** The flammability limits of gases, vapors and dusts: theory and experiment // Fuel – Air Explosions / J. H. Lee and H. Guirao (Eds). University of Waterloo Press, 1982. P. 3–48.
17. **Hertzberg M., Cashdollar K. L., Zlochower I. A.** Flammability limit measurements for dusts and gases: ignition energy requirements and pressure dependences // 21th Symp. (Intern.) on Combustion. 1986. P. 303–313.
18. **Michels H. J., Munday G., Ubbelohde A. R.** Detonation limits in mixtures of oxygen and homologous hydrocarbons // Proc. Roy. Soc. A:1539. Math. and Phys. Sci. 1970. V. 319, N 10. P. 461–477.
19. **Когарко С. М.** Детонация метано-воздушных смесей и пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубе большого диаметра // Журн. техн. физики. 1958. Т. 38, № 9. С. 2072–2083.
20. **Щёлкин К. И., Трошин Я. К.** Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Поступила в редакцию 26/V 2000 г.