

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183

ИНФРАКРАСНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ В МОНИТОРИНГЕ  
ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ВЫБРОСОВ ПРИРОДНОГО  
ГАЗА В АТМОСФЕРУ

© 2020 г. А. В. Загнитко<sup>а,\*</sup>, Н. П. Зарецкий<sup>а</sup>, И. Д. Мацуков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*e-mail: zagnitko\_av@nrcki.ru

Поступила в редакцию 08.12.2019 г.

После доработки 23.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Разработаны оптические инфракрасные газоанализаторы смесей паров сжиженного природного газа с воздухом. Установлено, что их сеть позволяет измерять температуру от  $-100$  до  $+60^{\circ}\text{C}$  и объемную концентрацию углеводородов  $C = 0.5\text{--}100$  об. % с временным откликом менее  $1\text{--}2$  с при анализе метановоздушных выбросов и облаков в атмосфере объемом до  $10^7$  м<sup>3</sup> с передачей данных на удаленный до 10 км сервер сбора информации каждую миллисекунду. Показано, что при крупномасштабных импульсных выбросах в атмосферу сжиженного природного газа или его проливе на твердый грунт и воду существуют условия для длительного образования пожаровзрывоопасных смесей атмосферного воздуха и углеводородов с концентрацией  $C = 5\text{--}15$  об. %.

*Ключевые слова:* инфракрасные газоанализаторы, метан, сетевые системы, концентрация, пары углеводородов, атмосфера, диффузия, низкие температуры

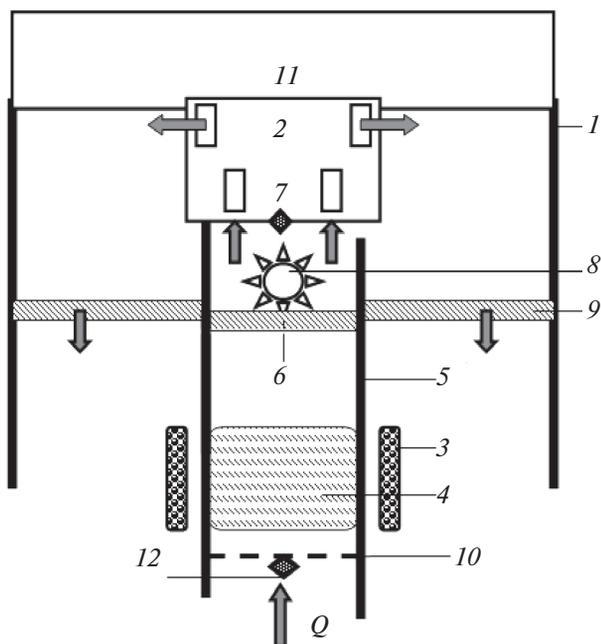
DOI: 10.31857/S0044453720090332

При обеспечении промышленной безопасности объектов получения, хранения и транспортировки сжиженного природного газа (СПГ) необходима достоверная оценка последствий возможных аварийных выбросов, утечек и проливов, сопровождающихся образованием паровоздушных облаков. Их формирование на объектах топливно-энергетического комплекса (ТЭК) начинается с неконтролируемого истечения СПГ с последующим испарением и смешением с окружающим воздухом метана и паров широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), включающей этан, пропан, бутан и другие легкие алканы. Эти смеси при объемной концентрации  $C \approx 5\text{--}15$  об. % являются пожаровзрывоопасными [1–9], поэтому разработка физико-химических методов их быстрого и дистанционного мониторинга, кроме научного интереса имеет практическое значение для экологии и развития безопасной и чистой энергетики.

Данные по изучению состава углеводородных облаков при моделировании крупномасштабных аварий на объектах ТЭК, связанных с импульсным техногенным и/или несанкционированным выбросом СПГ в атмосферу, а также его проливе на грунт, ограничены [1–6]. Их экспериментальный анализ достаточно сложен, поскольку необходимо измерять быстроизменяющуюся концен-

трацию метана и паров ШФЛУ в широком диапазоне  $C \approx 0.1\text{--}50$  об. % и температуру внутри облаков до  $-(100\text{--}150)^{\circ}\text{C}$  с быстродействием газоанализаторов менее  $1\text{--}2$  с. Кроме того, в связи с потенциальной опасностью смесей углеводородов и воздуха необходимо осуществлять их дистанционный анализ на удаленных до  $5\text{--}10$  км расстояниях с быстрой передачей данных на головной сервер сбора информации [1–6]. Наконец, наряду с техническими сложностями, крупномасштабные эксперименты требуют существенной финансовой и ресурсной поддержки.

Цель данной работы – разработка сетей низкотемпературных инфракрасных газоанализаторов с временным откликом  $\tau_{90} < 1\text{--}2$  с для дистанционного мониторинга температуры в интервале от  $-100$  до  $+60^{\circ}\text{C}$  и концентрации  $C = 0.5\text{--}100$  об. % смесей регазифицированного СПГ с воздухом и анализ данных экспериментального моделирования крупномасштабных аварий на объектах ТЭК путем создания импульсных выбросов до  $5\text{--}10$  тонн СПГ в атмосферу или его пролива на грунт и воду с образованием облаков углеводородов в полевых условиях. Величина  $\tau_{90}$  определяется как время, необходимое для измерения объемной концентрации углеводородов на уровне 90% от их конечного значения после быстрого изменения  $C$ .



**Рис. 1.** Принципиальная схема газоанализатора [6]: 1 – цилиндрический металлический корпус, 2 – сенсор “Mіrex”, 3 – электропечь, 4 – цилиндрический канал, 5 – пористый медный наполнитель, 6 – входной волоконный фильтр тонкой очистки газа, 7 – внутренняя термопара хромель–алюмель, 8 – вентилятор, 9 – выходной волоконный газовый фильтр, 10 – вход газа с металлической сеткой в канал, 11 – измерительный блок, 12 – внешняя термопара хромель–алюмель или хромель–копель.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Крупномасштабные выбросы углеводородов в атмосфере создавались импульсным пневматическим распылением СПГ [8] с образованием высокоскоростных жидких затопленных струй, их аэродинамическим дроблением при числе Вебера  $We = \rho(U - V)^2 d / \sigma > 10^3$  [1–4, 10] и парообразованием кипящих капель с созданием облаков из смеси воздуха, метана и паров ШФЛУ СПГ объемом до  $10^5$ – $10^7$  м<sup>3</sup>. Здесь  $\sigma = 15.5 \times 10^{-3}$  Н/м – коэффициент поверхностного натяжения СПГ при  $T = 110$  К,  $d$  – диаметр капель,  $U$  – их скорость,  $\rho$  – плотность воздуха,  $V$  – его скорость. Кроме того, исследовался масштабный пролив до 10 м<sup>3</sup> СПГ на грунт или воду в бассейнах площадью около 200 м<sup>2</sup> с образованием облаков углеводородов. Серии экспериментов проводились в стабильных атмосферных условиях. Начальная температура воздуха варьировалась от  $-2$  до  $10^\circ\text{C}$ , а скорость атмосферного ветра не превышала 1–5 м/с.

Принципиальная схема запатентованного базового инфракрасного газоанализатора углеводородов приведена на рис. 1 [6]. Устройство включает цилиндрический металлический корпус 1, в

котором размещены соосно сенсор 2, электропечь 3, в трубчатом канале которой расположен пористый медный наполнитель 4, цилиндрический канал 5, входной волоконный фильтр тонкой очистки газа 6, внутренняя термопара хромель–алюмель 7, вентилятор 8 для аспирации газа, выходной волоконный газовый фильтр 9. На верхней части корпуса 1 установлен измерительный блок 11 для питания и анализа данных сенсора, вентилятора 8 и управления нагревом электропечи 3, а также для связи с другими газоанализаторами и системой обработки и передачи данных на головной сервер. К блоку 11 подключены внешняя термопара 12 для контроля температуры газа снаружи газоанализатора и внутренняя термопара 7 для измерения температуры углеводородной смеси перед ее подачей в сенсор 2.

При регистрации метана использовался быстродействующий инфракрасно-оптический сенсор из семейства Mіrex [5, 6], детектирующий концентрацию метана путем анализа избирательного поглощения инфракрасного излучения (ИК) молекулами  $\text{CH}_4$ . Рабочий диапазон температуры варьируется от  $-40$  до  $60^\circ\text{C}$  при условии, что скорость изменения температуры сенсора  $dT/dt < 2$ – $3$  К/мин. В чувствительную зону сенсора анализируемая проба газа поступает через сквозные окна его корпуса за счет создания вентилятором 8 потока конвективной диффузии, скорость которой существенно превышает скорость переноса анализируемого газа за счет молекулярной диффузии. Поток пробы отбирается через сетку 10, наполнитель 4 и фильтр 6, который защищает сенсор от попадания дисперсных примесей, влияющих на показания сенсора вследствие рассеивания и поглощения инфракрасного излучения аэрозольными частицами. На выходе из газоанализатора установлен фильтр 9 для защиты сенсора от аэрозолей. Нагрев газового потока осуществляется, когда ее величина  $T$  снаружи газоанализатора согласно показаниям термопары 12 опускается ниже  $-(20$ – $25)^\circ\text{C}$ .

В процессе изучения концентрационных, температурных и временных характеристик газоанализаторов использовались калиброванные метанозотные и метановоздушные смеси из баллонов с содержанием примесей ШФЛУ менее 0.001 об. %. Их охлаждение до заданной температуры осуществлялось в трубчатом теплообменнике с жидким азотом [7]. Величина  $C$  варьировалась от 1 до 99.95 об. %.

Необходимо отметить, что отечественный СПГ для промышленного и коммунально-бытового назначения должен содержать не менее 92 об. % метана [8]. Остальной горючий состав ШФЛУ не нормируется.

Согласно закону Ламберта–Бугера–Беера [3, 10], интенсивность прошедшего через газ моно-

хроматического лазерного излучения  $I$  с длиной пути поглощения  $L$  и спектральным коэффициентом поглощения излучения молекулами газа  $\Delta$  может быть рассчитана по формуле  $I = I_0 \exp(-\Delta LC)$ , где  $I_0$  – первоначальная интенсивность излучения. Коэффициент  $\Delta$  для молекул ШФЛУ существенно превышает величину сечения поглощения инфракрасного (ИК) спектра молекулами метана.

Экспериментальный анализ смесей метана с азотом ( $1\text{CH}_4-99\text{N}_2$ ) об. % и этана с азотом ( $1\text{C}_2\text{H}_6-99\text{N}_2$ ) об. % показал, что измеренные значения объемной концентрации этана в 14–15 раз были больше величин объемной концентрации метана, т.е. для этана с концентрацией 1 об. % величина  $C$ , согласно показаниям сенсора, составляла  $C(S) \approx 14-15$  об. %, где  $C(S)$  – концентрация, измеренная по величине поглощения ИК-излучения. В результате использование калибровки сенсора для анализа метана может привести к существенной ошибке измерения объемной концентрации паров СПГ. В связи с этим был разработан взрывозащищенный стенд для одновременной калибровки более 20 шт. газоанализаторов в полевых условиях путем создания моделируемых по объемной концентрации углеводородных смесей регазифицированного СПГ с воздухом. Их аттестация осуществлялась путем измерения объемных расходов воздуха и паров СПГ из регазификатора и последующего их смешения. Далее определялась объемная концентрация паров углеводородной смеси  $C$  в воздухе из соотношения измеренных значений их объемных расходов. Стенд позволял осуществлять непрерывную во времени калибровку в процессе подачи в газоанализаторы тщательно перемешанной в винтофрированной трубе смеси воздуха и паров СПГ из регазификатора с регулируемой объемной концентрацией.

Конструкция созданных сетевых газоанализаторов, система регистрации и передачи их показаний предусматривали возможность одновременного опроса и обработки данных более 50 шт. одновременно работающих инфракрасно-оптических устройств для измерения в атмосфере распределений концентрации и температуры углеводородных смесей в широком диапазоне их объемов от  $10^3$  до  $10^7$  м<sup>3</sup> с периодом одновременного опроса и регистрации показаний всех газоанализаторов каждые 0.2 с. Собранный информация непрерывно передавалась на пункт ее анализа по оптоволоконной линии длиной 5–10 км с сетевым интерфейсом 100 Мбит Ethernet каждую миллисекунду. Визуализация положения каждого газоанализатора на местности осуществлялась автоматически с помощью системы ГЛОНАСС-GPS.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

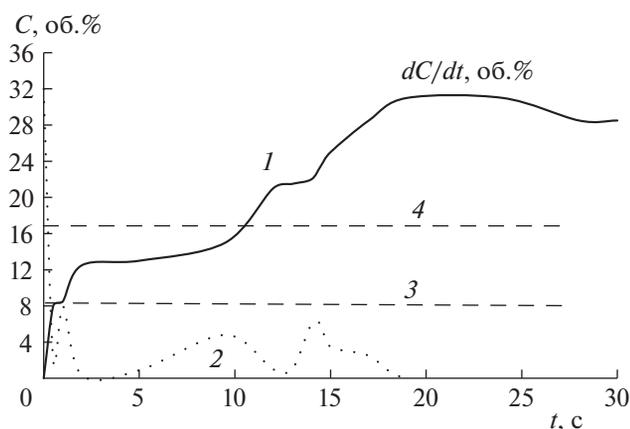
Анализ калиброванных смесей метана с азотом или воздухом из баллонов показал, что разработанные газоанализаторы позволяют измерять объемную концентрацию  $\text{CH}_4$  в диапазоне от 1 до 99.9 об. % с относительной погрешностью менее 5% в интервале от  $-110$  до  $+60^\circ\text{C}$ . При этом измеренные значения  $C$  практически совпадали с калибровочными величинами изготовителя [5]. Отметим, что для сравнения и контроля концентрация метана также анализировалась газоанализаторами “Сенсис-500” на основе инфракрасно-оптических сенсоров Dynament [9]. Их конструкция с излучателем на основе нагретой вольфрамовой нити и пироэлектрическим приемником инфракрасного излучения существенно отличается от конструкции сенсоров “Mirex”, включающей светодиод и фотодиод как излучатель и приемник ИК-волн. В результате было показано, что показания разработанных газоанализаторов и газоанализаторов “Сенсис-500” практически совпадали в пределах ошибки измерения стационарных смесей метана при  $T > -20^\circ\text{C}$ .

Для измерения времени быстрогодействия использовались импульсы метаноазотных смесей, которые подавались в газоанализатор с помощью отсечного клапана с измеренным временем открывания 50 мс. Как и ожидалось, величина  $\tau_{90}$  зависела от скорости аспирации смеси в сенсор 2 и варьировалась от 0.2 до 1.9 с при расходе  $Q \approx 150$  и  $35$  см<sup>3</sup>/с соответственно.

При постоянной температуре изменение относительной влажности воздуха в диапазоне от 1 до 98% практически не влияло на показания газоанализаторов вследствие незначительного поглощения молекулами воды ИК-излучения с длиной волн от 3.3 до 3.4 мкм. Однако в случае конденсации паров воды в объеме и/или на поверхности сенсора, например, вследствие существенного различия температуры сенсора и температуры поступающей влажной метановоздушной смеси, наблюдалась существенная ошибка измерения концентрации метана при выключенной электропечи 3. При этом на поверхности элементов сенсора наблюдались следы конденсации влаги в виде снежного налета.

Наличие аэрозольной нагрузки с концентрацией до  $1-3$  г/м<sup>3</sup> в анализируемой газовой смеси практически не влияло на характеристики газоанализатора вследствие использования защитных аэрозольных фильтров на входе в газоанализатор.

Отношение  $C(S)/C$  существенно зависело от состава углеводородной смеси. Например, для смесей воздуха и паров регазифицированного СПГ, содержащего  $\approx 94.4$  метана, 3.96 этана, 1.24 пропана, 0.3 бутана и 0.1 об. % других примесей, было показано, что отношение  $C(S)/C$  возрастало от 1.6 до 2.5 при увеличении  $C$  от 5 до 30 об. %.

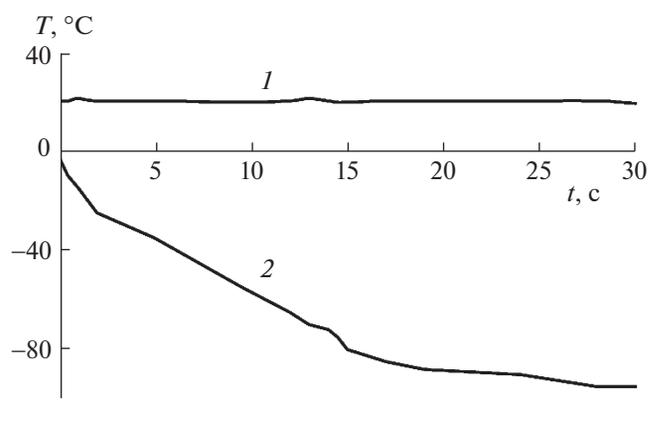


**Рис. 2.** Экспериментальные значения концентрации углеводородов  $C$  (1) и скорости ее изменения  $dC/dt$  (2) от времени  $t$  импульсного распыления СПГ в атмосфере; 3 и 4 – значения  $C = 5$  и  $15$  об. % соответственно. Состав СПГ:  $\sim 94.4$  метана,  $3.96$  этана,  $1.24$  пропана,  $0.3$  бутана и  $0.1$  об. % других примесей [8].

Созданная сеть инфракрасных газоанализаторов была развернута для анализа температуры и паров углеводородов при проведении масштабных экспериментов в полевых условиях по импульсному распылению до  $10\text{--}20\text{ м}^3$  СПГ в течение  $20\text{--}40$  с в виде затопленных жидких струй с измеренной начальной скоростью более  $50$  м/с, их аэродинамическим дроблением при числах  $We > 10^3$  и испарения в режиме кипения капель с образованием парогазовых облаков СПГ объемом до  $10^6\text{ м}^3$  в атмосфере. При высоких числах Вебера струя неустойчива и диспергируется. Теплообмен между СПГ и окружающим воздухом определяется состоянием воздушной среды, температурой воздуха и скоростью ветра, а также размером облака углеводородов [1–4].

Кроме того, были проведены эксперименты по анализу углеводородов в процессе пролива до  $10\text{ м}^3$  СПГ за  $2\text{--}3$  с на бетон или воду в бассейнах на площади более  $200\text{ м}^2$  в режиме кипения сжиженного газа с образованием парогазовых облаков из смеси углеводородов и воздуха. Скорость испарения определялась режимом теплообмена между СПГ и грунтом, а также между СПГ и окружающим воздухом. Теплообмен между кипящим СПГ и грунтом зависел от температурного напора между средами [1–4].

В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены одновременно измеренные в облаке объемом  $\sim 10^6\text{ м}^3$  значения концентрации  $C$  и скорости ее изменения (см. кривые 1 и 2 на рис. 2), а также температуры  $T$  внутри и снаружи газоанализатора (см. кривые 1 и 2 на рис. 3) от времени  $t$  импульсного распыления и испарения  $\sim 8\text{ м}^3$  СПГ в течение  $25\text{--}30$  с. Измерения проводились в центре облака на высоте  $7.5$  м при начальной температуре



**Рис. 3.** Экспериментальные значения температуры  $T$  внутри газоанализатора (1) и в облаке (2) от времени  $t$  импульсного распыления СПГ. Измерение  $T$  внутри и снаружи газоанализатора осуществлялось термопарами 7 и 12 соответственно (см. рис. 1). Изменение  $C$  от  $t$  приведено на рис. 2.

воздуха  $-2^\circ\text{C}$  и начальной скорости ветра до  $5$  м/с. Кривые 3 и 4 на рис. 2 соответствуют значениям  $C = 5$  и  $15$  об. %. Анализ данных рис. 2 показывает, что образуется и существует длительное время пожаровзрывоопасная смесь воздуха и метана и паров ШФЛУ. Это результат согласуется с данными остальных 15 инфракрасных устройств, расположенных на мачтах по объему облака на высоте от  $2.5$  до  $20$  м.

Из анализа данных рис. 3 следует, что за время понижения температуры газовой смеси в центре облака до  $-95^\circ\text{C}$  внутри газоанализатора температура практически не менялась и составляла  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Эта закономерность наблюдалась для всех остальных 15 газоанализаторов. Их внутренняя температура варьировалась от  $11$  до  $21^\circ\text{C}$  при колебаниях  $T$  снаружи от  $-10$  до  $-100^\circ\text{C}$ . Уменьшение температуры было обусловлено испарением кипящего СПГ и возрастанием его концентрации в облаке (см. рис. 2).

Установлено, что концентрация и температура газовых смесей метана, паров ШФЛУ и воздуха флуктуируют во времени и распределены неоднородно как по высоте до  $30\text{--}50$  м, так и по длине до  $100\text{--}150$  м облаков. Получены данные о кинетике изменения температуры до  $-100^\circ\text{C}$  и концентрации метана от  $0.5$  до  $30$  об. % внутри облаков СПГ объемом до  $10^6\text{ м}^3$  с передачей данных каждую  $1$  мс на расстояние более  $5$  км на головной сервер по оптоволоконной линии. Показано, что при выбросах или проливе нескольких тонн СПГ на грунт или воду образуются облака пожаровзрывоопасных смесей углеводородов СПГ объемом более  $10^4\text{--}10^5\text{ м}^3$  в атмосфере. Скорость их становления и распада в течение  $20\text{--}50$  с зависела от условий распыления, скорости ветра и температуры воздуха.

В процессе распыления СПГ было измерено время испарения капель диаметром  $\sim 2\text{--}4$  мм двухлучевым лазерным анализатором [11]. Как и следовало ожидать, классическая теория испарения капель Максвелла–Ленгмюра [10] не описывает закономерности парообразования кипящих капель СПГ в воздухе при  $10\text{--}20^\circ\text{C}$ . Время их испарения более чем в 5–10 раз было меньше времени испарения капель согласно классической модели.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны инфракрасные газоанализаторы для анализа атмосферных выбросов смесей воздуха, метана и паров ШФЛУ СПГ. Их отличительной особенностью является малый временной отклик, а также возможность быстрого анализа флуктуирующих значений  $C$  и  $T$  по объему облаков, в том числе при температуре до  $-(100\text{--}150)^\circ\text{C}$ . Проведены испытания сети низкотемпературных газоанализаторов при моделировании масштабных аварий на объектах ТЭК с образованием выбросов и облаков метана и паров СПГ объемом до  $10^6$  м<sup>3</sup> при  $T$  от  $\approx -110$  до  $+40^\circ\text{C}$ . Исследована кинетика их становления и рассеивания.

Установлено, что при промышленных авариях, связанных с масштабными импульсными выбросами или проливами нескольких тонн СПГ на грунт и воду, в атмосфере образуются пожаро-взрывоопасные облака объемом до  $10^6$  м<sup>3</sup>. Найденны закономерности их образования и показано, что длительность существования потенциально опасных облаков зависит от объема и условий распыления или пролива СПГ на грунт, а также от состояния атмосферы.

Созданная сетевая система низкотемпературных газоанализаторов с временным откликом менее 2 с в количестве до 50 шт. одновременно работающих устройств может быть использована для мониторинга атмосферы на удаленных расстояниях, а также для детектирования метановоздушных смесей и паров СПГ на объектах ТЭК в си-

стемах контроля их пожаровзрывобезопасности. Ее параметры существенно отличаются от аналогов [1–6]. Полученные результаты коррелируют с данными крупномасштабных полевых экспериментов серии “Falcon” по истечению СПГ в стабильную атмосферу [1–3].

Данная работа выполнена по теме “Разработка физико-технических основ методов измерения параметров аэрозольных и парогазовых облаков, возникающих при крупномасштабных авариях на объектах ТЭК и создание экспериментальных образцов систем диагностики аэрозольных облаков согласно приказу 2100 от 16.09.2019”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chan S.T. // J. Hazardous Materials. 1992. № 30. P. 195.
2. Brown T.C., Cederwall R.T., Chan S.T. et al. Falcon Series Data Report. 1987 LNG Vapor Barrier Verification Field // Lawrence Livermore National Laboratory. 1990. P. 665.
3. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984. 716 с.
4. Шестакова А.А., Галеев А.Д., Старовойтова Е.В. и др. // Научные труды КубГТУ. 2019. № 3. С. 723.
5. Малогабаритный измерительный преобразователь взрывоопасных газов МИП ВГ-02-Х-ХХ/МИРЕХ-02-Х-Х-Х.1 Х. Оптосенс. Санкт-Петербург.
6. Загнитько А.В., Зарецкий Н.П., Мацуков И.Д. Патент РФ № 191610. Инфракрасный анализатор паров сжиженного природного газа // Б.И. 2019. № 23.
7. Загнитько А.В., Пушко Г.И. // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 5. С. 507.
8. ГОСТ 5542-2014. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия.
9. Газоанализаторы серии Сенсис. Дельта-С. Москва. Зеленоград, 2008.
10. Райст П. Аэрозоли, введение в теорию. М.: Мир, 1987.
11. Загнитько А.В., Мацуков И.Д., Федин Д.Ю., Вельмакин С.М. // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 4. С. 158.