

УДК 614.8:53

Об особенностях эффекта быстрого фазового перехода при аварийных разливах СПГ на водной поверхности

В.С. Сафонов

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1
E-mail: V_Safonov@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. В статье рассматривается специфика термодинамических и тепломассообменных процессов при аварийных разливах сжиженного природного газа (СПГ) на водной поверхности при потенциальных повреждениях танкеров в результате столкновений с другими судами или препятствиями, а также при разгерметизации стыковочных узлов стендеров.

Показано, что эффект быстрого фазового перехода при контакте СПГ с водой протекает по механизму «взрывного» вскипания в объеме термодинамически перегретой жидкости за счет отсутствия на границе раздела центров парообразования. Установлено, что характеристики эффекта зависят от компонентного состава СПГ (наличия тяжелых углеводородов), температуры воды, интенсивности и специфики аварийного разлива СПГ (перемешивания с водой) и ряда других факторов. Обобщены аналитические модели расчета параметров процесса.

При обосновании показателей безопасности и анализе риска обычно рассматривают три возможных аварийных сценария нарушения герметичности внешнего корпуса и одной из грузовых емкостей танкера с выбросом сжиженного природного газа (СПГ) в окружающее пространство: на уровне ватерлинии, ниже и выше уровня воды. По мнению экспертов, наибольшие негативные последствия аварии будут связаны с первым сценарием, т.е. когда механическое «вторжение» СПГ в воду, а следовательно, и смешение жидкостей либо отсутствуют, либо минимальны и взаимодействие в системе «СПГ – вода» определяется только термодинамическими и тепломассообменными процессами. Этот сценарий характеризуется максимально возможными поверхностью разлива и, соответственно, интенсивностью испарения СПГ, вероятностью протяженного распространения облака паров и опасностью возникновения пожара в результате разлива СПГ на большой площади.

С эффектом быстрого фазового перехода (*англ.* rapid phase transition – RPT), или «холодного» (парового) взрыва, зарубежные исследователи столкнулись в конце 1960-х – начале 1970-х гг. при проведении экспериментов по аварийным разливам СПГ на водных акваториях, когда наблюдались хлопки (волны сжатия в воде и воздухе) с разлетом брызг СПГ. Первые эксперименты с разливами на воде в основном проводились в лабораторных условиях [1–3]. Крупномасштабные испытания, в которых получены значимые результаты по RPT, известны как серия испытаний Coyote в Ливерморской национальной лаборатории им. Э. Лоуренса (*англ.* Lawrence Livermore National Laboratory, США). Аналогичные по масштабам испытания были проведены и в серии экспериментов Burgo [4–8].

На сегодняшний день считается установленным, что при отсутствии смешения жидкостей быстрый фазовый переход протекает по механизму «взрывного» вскипания в объеме термодинамически перегретой жидкости [9, 10]. Причем, как показали данные скоростной киносъемки, время фазового перехода заведомо ниже значения 10^{-3} с, а плотность центров парообразования (в объеме) составляет приблизительно 10^6 ед. на 1 мм^3 .

Возможность термодинамического перегрева жидкости (при отсутствии центров парообразования на границе нагревания) вытекает в общем виде из кинетической теории [10]. Причем в координатах $T/T_{\text{кр}}$ и $P/P_{\text{кр}}$ (где T , P , $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$ – соответственно

Ключевые слова: аварийный разлив СПГ на акватории, тепломассообменные процессы в системе «СПГ – вода», термодинамический перегрев жидкости, влияние компонентного состава на особенности фазового перехода, образование льда при кипении СПГ на воде.

текущие и критические значения температуры и давления) функции температуры насыщения (T_n) и максимального перегрева (T_{\max}) имеют общий вид для большинства углеводородов (рис. 1).

Чистый жидкий метан (CH_4) при атмосферном давлении P_0 кипит, как известно, при температуре $T_0^n = 111,6 \text{ K}$ ($-161 \text{ }^\circ\text{C}$). Быстрый нагрев CH_4 при давлении P_0 приводит к достижению температурного предела термодинамической стабильности $171,4 \text{ K}$ ($-101 \text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 2) [11].

При температуре $171,4 \text{ K}$ насыщенные пары перегретого сжиженного метана имеют давление $P_{\max} = 24,6 \text{ бар}$. Когда CH_4 выходит за пределы перегретого состояния, он должен отдать свою избыточную теплоту путем расширения

от P_{\max} до P_0 . Если предположить, что этот процесс обратим (изоэнтропичен), то при расширении от $24,6$ до 1 бара выделяется энергия $56,2 \text{ кДж/кг}$, которая может способствовать созданию избыточного давления в окружающей среде, т.е. энергии «взрыва». В действительности процесс расширения необратим (протекает с потерей энергии вследствие создания турбулентности и испарения жидкости с образованием паровой фазы), и его эффективность составляет заведомо менее 50% , что установлено фактическими испытаниями [12].

Таким образом, максимально возможное давление для быстрого фазового перехода жидкого метана составляет $24,6$ бар, его механическая энергия «взрыва» – $28,1$ ($56,2 \cdot 0,5$) кДж/кг .

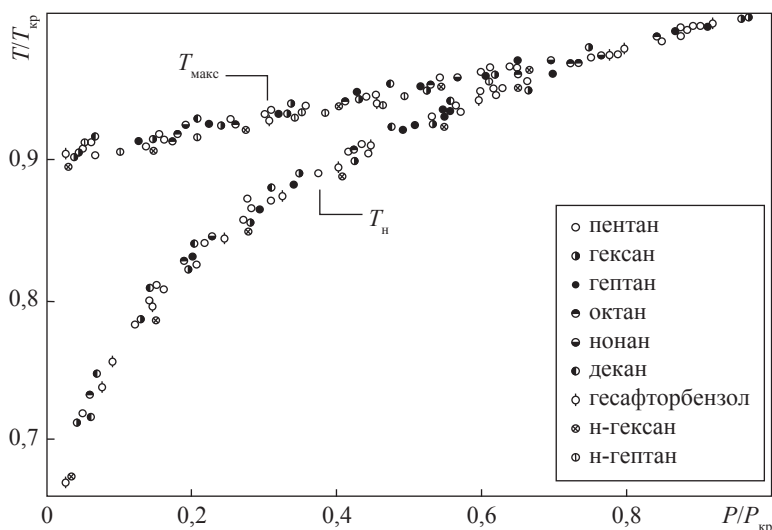


Рис. 1. Температуры максимального перегрева и насыщения углеводородных жидкостей для различных давлений

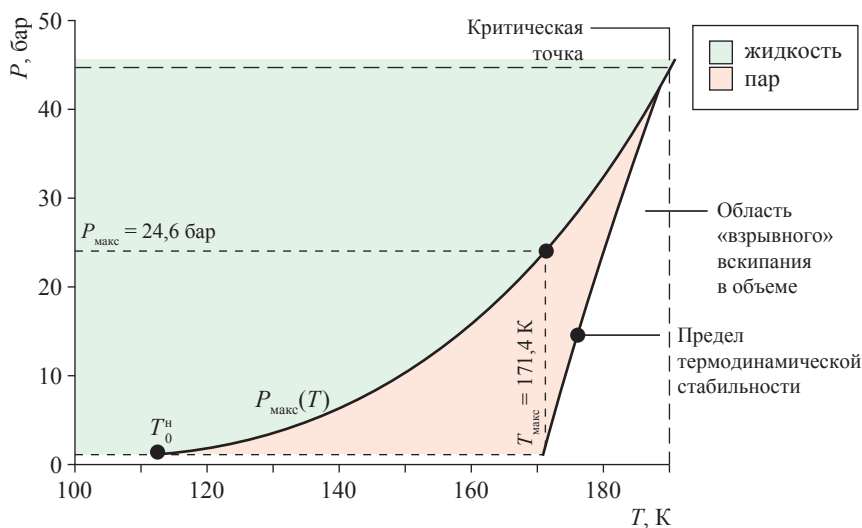


Рис. 2. Область предельного перегрева для сжиженного метана

Рассмотрим аналогичный процесс для промышленного СПГ следующего компонентного состава (в массовых долях): метан – 0,7; этан – 0,2; пропан – 0,09; н-бутан – 0,01. Диаграмма фазовых состояний указанной смеси, рассчитанная с использованием уравнения состояния Редлиха – Квонга, показана на рис. 3 [11]. Температура кипения СПГ при P_0 равна 115,8 К; $T_{\text{макс}} = 191,4$ К; в точке предельного перегрева $P_{\text{макс}} = 36$ бар; теоретически выделяемая энергия фазового перехода составляет 75,5 кДж/кг.

Максимальное значение «взрывной» энергии $75,5 \cdot 0,5 = 37,75$ кДж/кг (20,7 кДж/л), прогнозируемое по эффективности процесса расширения 50 %, не соответствует экспериментальным данным В.Т. Нгуена (5,6 кДж/л) [12], что свидетельствует о значительно более низкой (< 50 %) эффективности процесса расширения.

В результате теоретических и экспериментальных исследований [12–17] установлено, что для однокомпонентных сжиженных углеводородных газов и ряда криогенных жидкостей область возникновения эффекта RPT зависит как от индивидуальных характеристик жидкости, в первую очередь от значений T_0^n при P_0 и $T_{\text{макс}}$, так и от температуры воды T_w (как теплопередающей поверхности). Результаты измерений обобщены на рис. 4. Эффект RPT наблюдался в области, ограниченной сверху и снизу значениями 160 °F ($\sim 71,1$ °C) $\leq \Delta T \leq 220$ °F ($\sim 104,4$ °C), где ΔT – разница температур масс двух жидкостей (СПГ и воды) непосредственно перед разливом.

Для случаев, когда взаимодействие жидкостей начинается через паровую пленку, фактическое значение ΔT (к моменту прямого контакта жидкостей) может отличаться от указанного диапазона за счет либо понижения температуры воды, либо повышения температуры кипящей жидкости (в случае фракционного выкипания наиболее летучих компонентов – см. ниже), либо одновременного действия обоих факторов.

Если в качестве примера рассмотреть пропан ($T_0^n = -42$ °C), который разливается на воде с температурой в диапазоне от 5 до 25 °C (41...72 °F), то, согласно данным рис. 4, взаимодействие жидкостей начинается сразу в режиме пузырькового кипения с последующим образованием на воде льда (гидратов) и интенсификацией парообразования без эффекта RPT. При разливе этана ($T_0^n = -127,5$ °F ≈ -90 °C) на воду, например, при $T_w = 60$ °F ($+15,5$ °C) согласно рис. 4 мы попадаем в область RPT, однако, реально этого не происходит, поскольку в режиме пленочного кипения жидкого этана вода успевает до момента нарушения сплошности пленки охладиться с образованием льда с последующим кипением этана в пузырьковом режиме уже на поверхности льда.

Сравнение расчетов и ряда экспериментов по эффекту RPT подтверждает в целом высказанные предположения (таблица, см. рис. 4).

Экспериментально установлено также, что наличие растворенной соли в морской воде (обычно в пределах 3,5 % масс.) не влияет на эффект RPT.

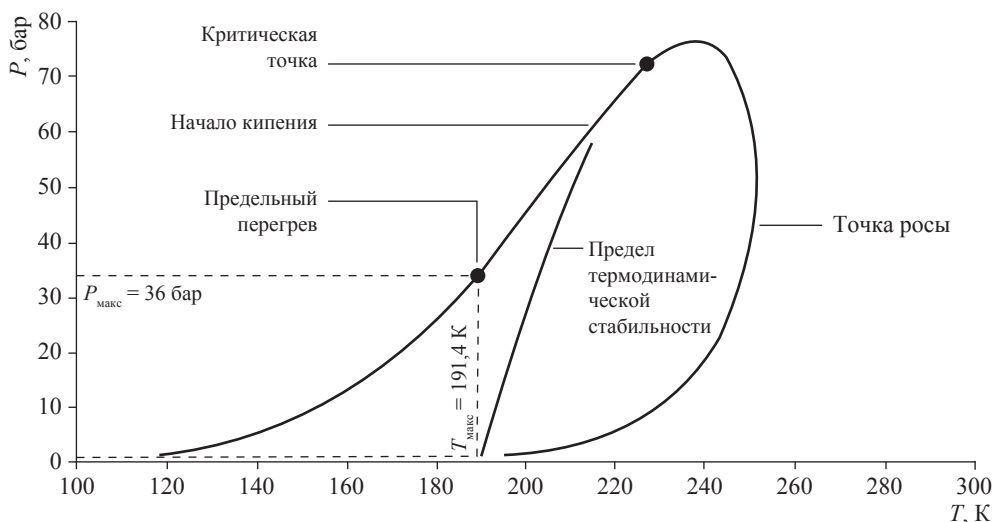


Рис. 3. Диаграмма состояния и область предельного перегрева для промышленного СПГ

Как отмечено выше, промышленный СПГ представляет собой, как правило, смесь углеводородов (от метана до пентана) и азота. В силу термодинамических особенностей при аварийном разливе из танкера эффект RPT для реального СПГ может возникнуть только при его сильном «выветривании» (т.е. при выкипании наиболее летучих компонентов – азота, метана, этана) в процессе начального пленочного кипения с выраженным повышением температуры смеси и одновременным снижением температуры воды, что приведет

к снижению ΔT . Заметим также, что в танкере может перевозиться СПГ, исходно обогащенный тяжелыми углеводородами, например, после длительного хранения в изотермических резервуарах отгрузочного терминала. В качестве иллюстрации на рис. 5 показано изменение температуры СПГ в зависимости от содержания в нем метана при продолжительном изотермическом хранении (с постоянным отбором паров) [17].

Анализ проб (составов) хранимого продукта показал, что за счет внешнего теплопритока

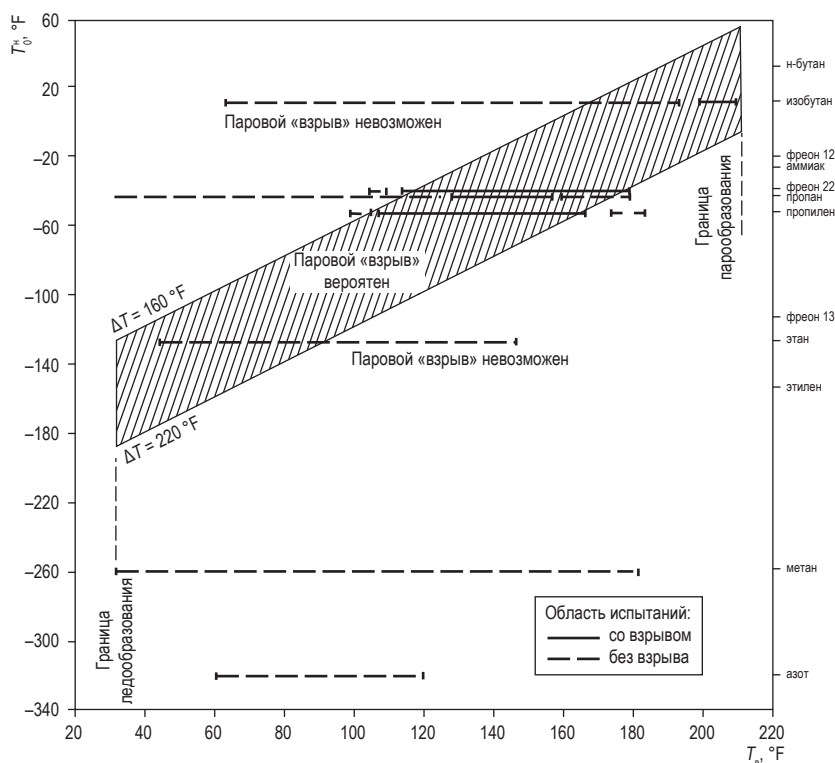


Рис. 4. К обоснованию области RPT для сжиженных газов

Область термодинамического перегрева при разливе индивидуальных углеводородов на воде

Жидкость	T_0^i , °C	T_{\max} , °C	$T_{\max} - T_0^i$, °C		Нижний предел ΔT , °C		
			модель ван дер Ваальса	модель Беккера – Дюринга	модель ван дер Ваальса	модель Беккера – Дюринга	результат измерений (см. рис. 4)
Метан	-161,5	-105*	51	58	65	73	–
Этан	-88,6	-4	73	85	90	103	–
Пропилен	-47,7	–	83	~95	103	118	90
Пропан	-42,1	+53	81	~92	100	113	96
Фреон 22	-40,8	–	79	~90	100	113	87
н-Бутан	-11,7	+103	83	~100	100	120	105
Изобутан	–	–	–	~82	–	–	–
Пентан	–	–	–	95	–	–	–
Изопентан	–	–	–	~93	–	–	–

* 168 К, по данным Khalil et al., 1988.

в основном испаряется метан (азот) как наиболее летучий компонент. Соотношение тяжелых углеводородов в СПГ меняется при этом незначительно, причем независимо от скорости испарения («старения»). Также экспериментально установлено, что для возникновения эффекта RPT при изменении компонентного состава СПГ весьма важным является числовое соотношение базовых компонентов: азот – метан – этан – пропан.

На рис. 6 в качестве примера представлены диаграммы СПГ с различными соотношениями метана, этана, пропана и н-бутана, на которых выделены определенные экспериментальные границы возникновения паровых взрывов при разливе СПГ на воде ограниченной площади с характерной температурой 60...70 °F. На рис. 6 даны также кривые «старения» СПГ, показывающие, что при заметном уменьшении содержания метана в смеси соотношение этана и пропана остается примерно постоянным и равным 3:1.

В ходе обобщения экспериментов [17] установлено, что при отсутствии механического взаимодействия (перемешивания) СПГ с водой, т.е. при влиянии только термодинамических и тепломассообменных процессов, для возникновения эффекта RPT необходимо существенное снижение доли метана в СПГ, что проиллюстрировано рис. 7.

В качестве дополнительного подтверждения важности учета изменений компонентного состава СПГ при кипении на поверхности воды можно указать на результаты исследований

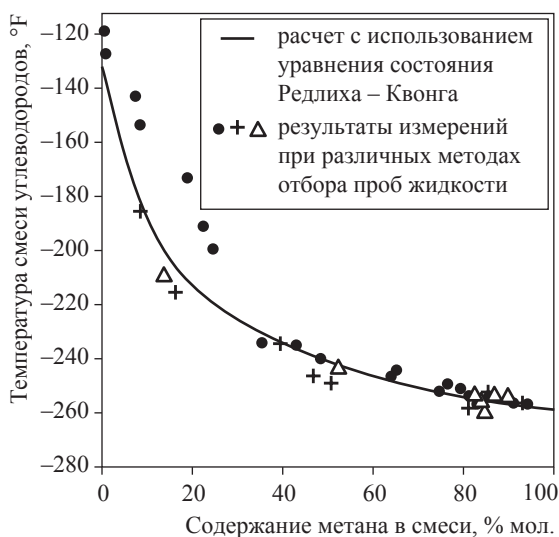


Рис. 5. Зависимость температуры СПГ от содержания метана

фазовых превращений на бинарной смеси метана (90 % мол.) и этана (10 % мол.), проведенных К. Конрадо и В. Весовичен в 2000 г. [18].

С.Р. Сарафом и Г.А. Мелхемом [13] приведен численный анализ тепломассообменных процессов при разливе СПГ (метан, этан, пропан) на воду из пробоины диаметром 1,0 м в сферической грузовой емкости с общим возможным объемом истечения 25 тыс. м³ (рис. 8). Как видно на рисунке, по мере выкипания метана состав СПГ сильно обогащается с соответствующим возрастанием температуры СПГ и понижением температуры воды, что и приводит на поздней фазе разлива (по существу, к моменту полного опорожнения грузовой емкости) к эффекту RPT.

Как было отмечено выше, одним из наиболее важных показателей эффекта RPT является возникающая при быстром фазовом переходе волна избыточного давления в воде и воздухе. Если рассматривать только сам фазовый переход, то энергия «взрывного» вскипания – это работа расширения паров от исходного перегретого состояния (индекс 1) до конечного состояния (индекс 2), т.е. атмосферных условий:

$$A = \int PdV = \frac{P_1 \vartheta_1 - P_2 \vartheta_2}{\frac{C_p}{C_v} - 1} = \frac{nRT_2}{\left(1 + \frac{nR}{C_v}\right)},$$

где ϑ – удельный объем; C_p , C_v – изобарная и изохорная теплоемкости пара соответственно; n – число молей расширяющегося газа; V – объем; R – универсальная газовая постоянная.

При кажущейся простоте расчет по указанной формуле встречает определенные трудности в силу следующих обстоятельств. При разливе СПГ на поверхность воды без смешения относительный перегрев СПГ будет достигаться, как было отмечено выше, за счет одновременно протекающих во времени процессов изменения компонентного состава СПГ («старения») и понижения температуры воды (без образования льда) с достижением определенных состава и температуры к моменту перехода от пленочного режима кипения СПГ к переходному режиму кипения, при котором будет происходить локальный контакт СПГ с водой с возможностью очень быстрого (миллисекунды) нагревания тонкого слоя (доли миллиметров) СПГ до границ термодинамического предельного перегрева и «взрывного» (миллисекунды) фазового перехода этой массы СПГ в пар.

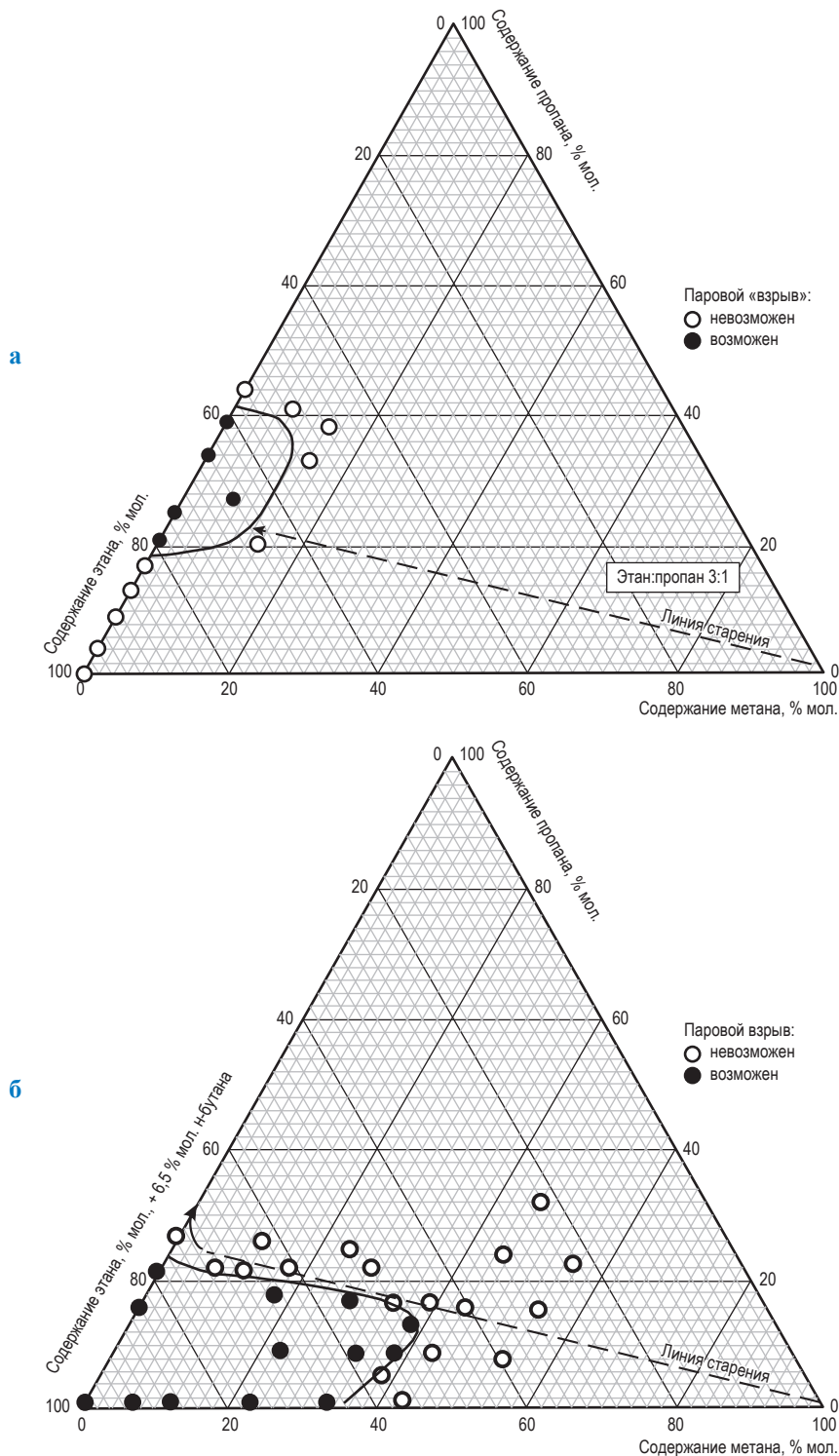


Рис. 6. Области возникновения эффекта RTP при различных составах СПГ

В рамках рассматриваемой задачи без каких-либо серьезных затруднений могут быть получены (например, с использованием метода интегрального теплового баланса [19]) аналитические решения для расчета теплопритока к СПГ от воды с учетом термического сопротивления паровой пленки. Не вызывает также трудностей расчет изменения компонентного

состава СПГ за счет выкипания наиболее летучих компонентов. Таким образом, можно определить температуру предельного перегрева СПГ соответствующего компонентного состава и температуру поверхности воды к моменту контакта с СПГ.

Возможно также провести оценку дальнейшего нагревания некоторого слоя СПГ за время

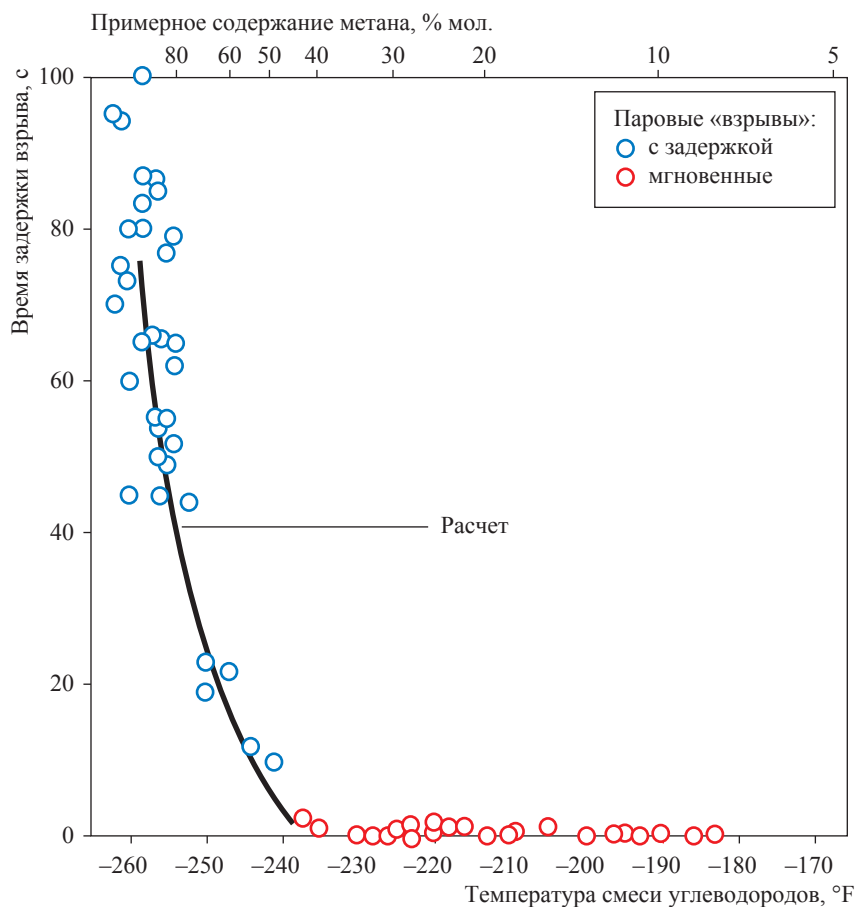


Рис. 7. Время задержки эффекта RPT при разливе на ограниченную поверхность воды площадью 38 фут² ($T_v = 75 \pm 10$ °F) СПГ различного состава

контакта с водой перед «взрывным» вскипанием (в первом приближении для этого можно использовать решение задачи о тепловом взаимодействии двух разнородных полубесконечных массивов твердых тел с различными начальными температурами). Однако даже на этом этапе остаются без ответа вопросы о толщине слоя предельного перегрева, участвующего в реакции, и локальной площади контакта СПГ с водой.

С помощью высокоскоростной киносъемки «взрывного» вскипания подвергнутого «старению» СПГ была определена скорость разлета частиц СПГ [17]. При слабых «взрывах» (хлопках) в основном по периферии «лужи» она составляла 40 фут/с, при сильных (в месте разлива) – от 100 до 240 фут/с. По этим данным могут быть оценены максимальные значения избыточного давления на границе быстрого

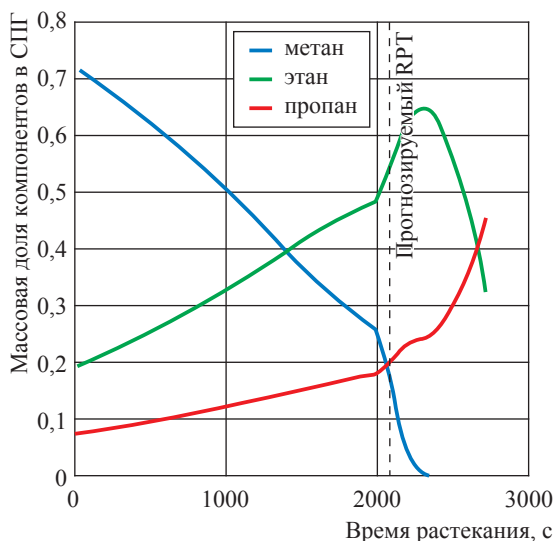


Рис. 8. Изменение компонентного состава СПГ в процессе растекания и испарения на неограниченной водной поверхности

фазового перехода. Например, для этана (температура предельного перегрева – минус 4 °С, равновесное давление насыщения – 25 ат) при скорости разлета частиц жидкости 100 фут/с избыточное давление составит 92,8 ат, при скорости 240 фут/с – 225 ат. Видно, что эти давления намного отличаются от равновесного, что подтверждает значимость фактора скорости роста давления при RPT.

Измерения волн сжатия при эффекте RPT проводились за рубежом как в воздухе, так и в водной среде. При этом если RPT возникает на некоторой глубине от поверхности воды, то энергия быстрого фазового перехода распределяется сложным образом и расходуется: на рост «газового пузыря» (со скоростью не более скорости звука в сжатой газовой среде); формирование волн сжатия в воде (скорость звука в 3,0...3,5 раза выше, чем в газовой фазе) с учетом эффектов отражения от препятствий, деформации водной поверхности и разлета частиц жидкости; формирование волн сжатия в атмосфере. Например, в ходе калибровочных испытаний установлено, что «взрыв» эталонного заряда тротила на глубине 1 дюйм от поверхности воды вызывал волны избыточного давления в воздухе до 10 раз больше, чем аналогичный заряд на глубине 1 фут [17].

Что касается случая перемешивания (возможно, что только части объема) СПГ с водой

при аварийных разливах, то основная неопределенность анализа связана с интерпретацией поверхности взаимодействия фаз и, как следствие, механизма предельного перегрева СПГ. Поэтому для практических оценок целесообразно использовать имеющиеся экспериментальные данные о избыточных давлениях эффекта RPT.

На рис. 9 представлена корреляция между интенсивностью истечения СПГ на воду и возникающей (при быстротечном вскипании СПГ) воздушной волной сжатия (через массу тротилового эквивалента), полученная в ходе экспериментов серии Coyote [6, 7]. Обращает на себя внимание резкое возрастание барических эффектов при интенсивностях разлива СПГ 15 м³/мин и более, что связано, видимо, с доминантным влиянием эффекта перемешивания СПГ с водой.

В целом по результатам исследований выявлено, что существуют два принципиально разных типа холодного «взрыва». Параметры «взрыва» первого типа, возникающего в месте утечки СПГ (или рядом), в любой ее момент зависят от интенсивности утечки. Параметры «взрыва» второго типа, возникающего, как правило, на завершающей стадии испарения разлива СПГ на его периферии, зависят от концентрации этана/пропана в СПГ (см. выше). В последнем случае зарубежные специалисты предлагают ориентироваться на соответствующие фазовые диаграммы (см. рис. 6).

На основании результатов проведенных исследований считается, что эффект RPT на открытом пространстве серьезной опасности не представляет. Вопрос о динамической устойчивости межкорпусного пространства танкера СПГ к эффекту RPT при гипотетическом одновременном попадании в это пространство СПГ и морской воды при пробое внешнего корпуса танкера и грузовой емкости требуется решать с учетом конкретных конструктивных особенностей. Имеющиеся в технической литературе специальные оценки указывают при этом на высокую вероятность сохранения целостности корпусов танкера при возможных вариантах протекания RPT.

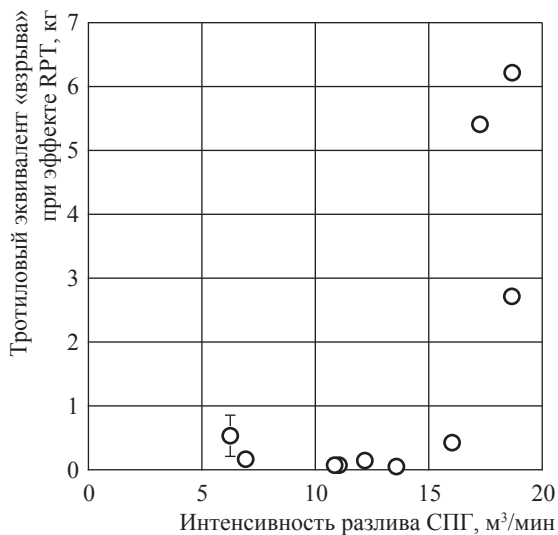


Рис. 9. Влияние интенсивности разлива СПГ на воде на силу «парового взрыва»

Список литературы

1. Anderson R.P. Experimental study of vapor explosions / R.P. Anderson, D.R. Armstrong // Proc. of the 3rd International Conference on Liquefied Natural Gas. – Washington, 1972.
2. Katz D.L. Water explosions / D.L. Katz, D.M. Sliepcevic. – Tokyo, Japan: National Academy of Sciences, 1973. – Report No. CG-D60-74.
3. Flameless vapor explosions. – Cambridge: MIT LNG Research Center, 1977. – DOE-OSTI № 6775451.
4. McRae T.G. Analysis of large-scale LNG water RPT explosions / T.G. McRae, H.C. Goldwire Jr., R.P. Koopman. – Livermore: LLNL, 1984. – UCRL 91832.
5. McRae T.G. Preliminary analysis of RPT explosions observed in the LLNL/NWC LNG spill tests / T.G. McRae. – Livermore: LLNL, 1982. – UCRL-87564.
6. Ermak D.L. LNG spill experiments: Dispersion, RPT, and vapor burn analysis / D.L. Ermak, R.P. Koopman, T.G. McRae, et al. // Proc. of the American Gas Association Section. – Washington, 1982. – С. Т203–Т209.
7. Ermak D.L. Results of 40-m³ LNG spills onto water / D.L. Ermak, R.P. Koopman // Heavy gas and risk assessment – II: Proc. of the Second Symposium on Heavy Gases and Risk Assessment, Frankfurt am Main, May 25–26, 1982. – 1982. – С. 163–179.
8. Morgan D.L., Jr. Dispersion phenomenology of LNG vapor in the Burro and Coyote LNG spill experiments / D.L. Morgan, T.G. McRae, H.C. Goldwire Jr. et al. – Livermore: LLNL, 1987. – UCRL 91741.
9. Скрипов В.П. Кризис кипения и термодинамическая устойчивость жидкости / В.П. Скрипов // Тепло- и массоперенос. – Минск: АН БССР, 1962. – Т. 2. – С. 60–64.
10. Скрипов В.П. Метастабильные жидкости / В.П. Скрипов. – М.: Наука, 1972. – 312 с.
11. Рахимов В.О. Особенности термодинамических процессов при хранении СПГ: дис. ... канд. тех. наук / В.О. Рахимов. – Уфа, 2013. – 133 с.
12. Nguyen V.T. Rapid phase transformations: analysis of the large scale field trials at Lorient: Shell Research Limited, External Report TNER.86.058 / V.T. Nguyen – February, 1987.
13. Saraf S.R. Modeling LNG pool spreading and vaporization / S.R. Saraf, G.A. Melhem // AIChE Spring Meeting, April 10–14. – Atlanta, 2005.
14. Briscoe F. LNG. Water vapour explosions – estimates of pressures and yields / F. Briscoe, G.J. Vaughn. – UK AEA SRD R 131. – 1978.
15. Jazayeri B. Impact cryogenic vapor explosions: MS Thesis in Massachusetts Institute of Technology / B. Jazayeri. – London: University College London, 1975. – <https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/16373/04689920-MIT.pdf?sequence=2>
16. Goldwire H.C., Jr. Coyote series data report. LNG spill tests dispersion, vapor burn, and rapid-phase-transition / H.C. Goldwire Jr., H.C. Rodean, R.T. Cederwall et al. – Livermore: LLNL/NWC, 1981.
17. Enger T. LNG Spillage on Water. II. Final Report on Rapid Phase Transformations / T. Enger, and D.E. Hartman. – Shell Pipeline Corp., Research and Development Laboratory, Houston, Texas. – 1972. – № 1-72.
18. Conrado C. The influence of chemical composition on vaporization of LNG and LPG on unconfined water surfaces / C. Conrado, V. Vesovic // Chem. Eng. Sci. – 2000. – Т. 55. – С. 4549–4562.
19. Сафонов В.С. Разработка научно-методических основ и практический анализ риска эксплуатации объектов газовой промышленности: дис. ... д-ра тех. наук / В.С. Сафонов. – М.: ВНИИГАЗ, 1997. – 590 с.

On peculiarities of a rapid phase transition effect during accidental spillages of liquefied natural gas over a water table

V.S. Safonov

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyecktiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninsky district, Moscow Region, 142717, Russian Federation
E-mail: V_Safonov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The article reveals specific features of thermodynamic and heat-mass-transfer processes during accidental spillage of liquefied natural gas (LNG) over a water surface in case of potential damages of tankers due to collision with other vessels or obstacles, as well as due to unsealing of standpipe joint units.

It is shown that an effect of rapid phase transition during the LNG contact with water goes according to a boil-off pattern in amount of a thermodynamically overheated liquid (namely LNG) due to the absence of vapour

generation centers at interface of phases. It is ascertained that characteristics of this effect depend on a component composition of LNG (presence of heavy hydrocarbons), water temperature, intensity and special features of LNG spillage (mixing with water), and a number of other factors. The analytic models for calculation of the process parameters are generalized.

Keywords: accidental LNG spillage over an aquatic area, heat-mass-transfer processes in a “LNG–water” system, thermodynamic overheating of liquids, correlation between volume components and parameters of phase transition, ice generation at LNG boiling on waters.

References

1. ANDERSON, R.P., D.R. ARMSTRONG. Experimental study of vapor explosions. In: *Proc. of the 3rd International Conference on Liquefied Natural Gas*. Washington, 1972.
2. KATZ, D.L., D.M. SLIEPCEVICH. *Water explosions*. Tokyo, Japan: National Academy of Sciences, 1973. Report no. CG-D60-74.
3. *Flameless vapor explosions*. Cambridge: MIT LNG Research Center, 1977. DOE-OSTI no. 6775451.
4. McRAE, T.G., H.C. GOLDWIRE Jr., R.P. KOOPMAN. *Analysis of Large-Scale LNG/Water RPT Explosions*. Livermore: LLNL, 1984. UCRL 91832.
5. McRAE, T.G. *Preliminary analysis of RPT explosions observed in the LLNL/NWC LNG spill tests*. Livermore: LLNL, 1982. UCRL-87564.
6. ERMAK, D.L., R.P. KOOPMAN, T.G. McRAE et al. LNG spill experiments: Dispersion, RPT, and vapor burn analysis. In: *Proc. of the American Gas Association Section*. Washington, 1982, pp. T203–T209.
7. ERMAK, D.L., R.P. KOOPMAN. Results of 40-m³ LNG spills onto water. In: *Heavy gas and risk assessment – II: Proceedings of the Second Symposium on Heavy Gases and Risk Assessment*. Frankfurt am Main, May 25–26, 1982, pp. 163–179.
8. MORGAN Jr., D.L., T.G. McRAE, H.C. GOLDWIRE Jr. et al. *Dispersion phenomenology of LNG vapor in the Burro and Coyote LNG spill experiments*. Livermore: LLNL, 1987. UCRL 91741.
9. SKRIPOV, V.P. Crisis of boiling and thermodynamic resistance of liquid [Krizis kipeniya i termodinamicheskaya ustoychivost zhidkosti]. In: *Heat and mass transfer* [Teplo- i massoperenos]. Minsk: AN BSSR, 1962, vol. 2, pp. 60–64. (Russ.).
10. SKRIPOV, V.P. *Metastable liquids* [Metastabilnyye zhidkosti]. Moscow: Nauka, 1972. (Russ.).
11. RAKHIMOV, V.O. *Special features of thermodynamic processes during LNG storing* [Osobennosti termodinamicheskikh protsessov pri khranении SPG]: Candidate thesis (engineering). Ufa State Petroleum Technological University. Ufa, 2013. (Russ.).
12. NGUYEN, V.T. *Rapid phase transformations: analysis of the large scale field trials at Lorient*. Shell Research Limited, External Report TNER.86.058. February, 1987.
13. SARAF, S.R., G.A. MELHEM. Modeling LNG pool spreading and vaporization. *AIChE Spring Meeting*. Atlanta, 2005, April 10–14.
14. BRISCOE, F., G.J. VAUGHN. *LNG. Water vapour explosions – estimates of pressures and yields*. UK AEA SRD R 131. 1978.
15. JAZAYERI, B. *Impact cryogenic vapor explosions*: MS Thesis [online]. Massachusetts Institute of Technology. London, England: University College London, 1975. Available from: <https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/16373/04689920-MIT.pdf?sequence=2>
16. GOLDWIRE, H.C. Jr., H.C. RODEAN, R.T. CEDERWALL et al. *Coyote Series Data Report. LNG spill tests dispersion, vapor burn, and rapid-phase-transition*. – Livermore: LLNL/NWC, 1981.
17. ENGER, T. and D.E. HARTMAN. *LNG Spillage on Water. II: Final Report on Rapid Phase Transformations*. Houston, Texas: Shell Pipeline Corp., Research and Development Laboratory, 1972, no. 1-72.
18. CONRADO, C., V. VESOVIC. The influence of chemical composition on vaporization of LNG and LPG on unconfined water surfaces. *Chem. Eng. Sci.* 2000, vol. 55, pp. 4549–4562. ISSN 0009-2509.
19. SAFONOV, V.S. *Development of scientific and methodical principles and practical risk analysis for operation of gas industrial facilities* [Razrabotka nauchno-metodicheskikh osnov i prakticheskii analiz riska ekspluatatsii ob'ektov gazovoy promyshlennosti]. Dr. Thesis (engineering). Moscow: VNIIGAZ, 1997. (Russ.).