

*Кривцова В.И., д-р техн. наук, проректор,
Левтеров А.А., канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,
Грушко А.И., адъюнкт*

Академия гражданской защиты Украины

АНАЛИЗ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ И ПОДАЧИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Проведен анализ пожаровзрывобезопасности систем хранения и подачи водорода на основе твёрдых водородсодержащих веществ, в частности, с использованием реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что уровень пожаровзрывобезопасности таких систем должен определяться не только физико-химическими свойствами водорода, но и технологическими параметрами процесса получения водорода

Постановка проблемы. В настоящее время одним из популярных экологически безопасных вторичных энергоисточников с широкими концентрационными пределами воспламенения и высокой скоростью сгорания является водород [1]. Его низшая теплотворная способность в 3 раза больше, чем у нефтяных моторных топлив и составляет $120 \cdot 10^3$ кДж/кг. Однако эффективность использования водорода должна определяться не только свойствами водорода, но и технологическими параметрами его системы хранения и подачи (СХП). Кроме того, эффективность использования водорода определяется уровнем пожаровзрывоопасности (ПВО), как самого водорода, так и ПВО СХП.

Анализ последних исследований и публикаций. На сегодняшний день существуют принципиально различные способы хранения водорода: сжиженное состояние, газообразное состояние, хранение в химически связанном состоянии [1-3]. Эти способы хранения водорода находят своё применение в разнообразных схемах СХП, классификация которых представлена на рис. 1.

Наиболее изученными и широко используемыми являются газобаллонные и криогенные СХП водорода. Наиболее безопасными СХП являются системы, в которой водород хранится в виде твёрдых водородсодержащих веществ, в частности в форме гидридов металлов и интерметаллидов.

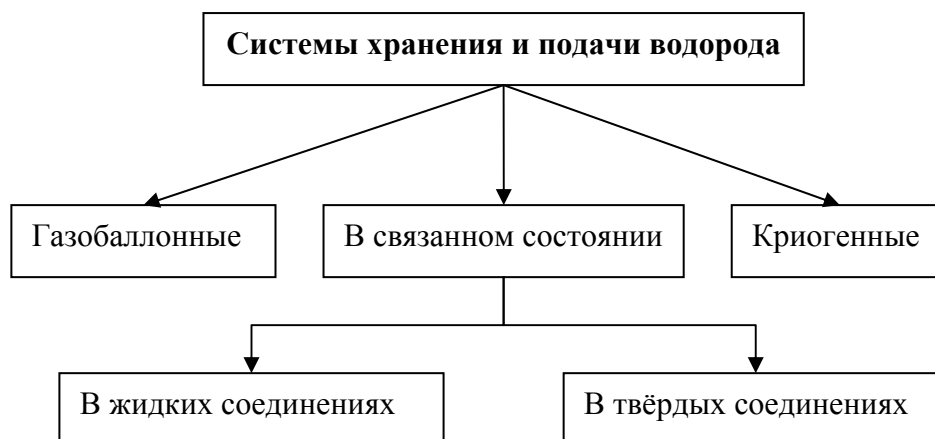


Рис. 1 – Классификация СХП по способу хранения

Более подробно рассмотрим СХП в связанном состоянии, с использованием твёрдых водородсодержащих веществ, в частности гидридов металлов и гидридов интерметаллидов. СХП данного типа одновременно содержат хранилище исходного твердого водородсодержащего вещества и реактор, в котором реализуется разложение этого вещества на водород и остаточный продукт. При необходимости СХП данного типа имеют систему очистки водорода от сопутствующих газов или примесей.

Водород в связанном состоянии находится в большом количестве твердых соединений, однако лишь некоторые из них пригодны в качестве источников чистого водорода, выделяющегося при небольших энергозатратах. Выбор исходного водородсодержащего вещества производится исходя из анализа массового содержания водорода в нём и энергозатрат, требуемых на его выделение.

В таблице 1 приведены данные о твердых гидридах металлов и интерметаллидов относительно их пригодности для хранения водорода [1,4].

Аккумуляция водорода в форме гидридов металлов и интерметаллидов является альтернативой традиционным методам его хранения в газообразном и жидком состояниях. Данный вид хранения имеет ряд преимуществ, основными из которых являются высокое удельное содержание водорода, технологически приемлемое давление, возможность длительного хранения, простота в эксплуатации, а также более высокий уровень безопасности [4].

При хранении водорода в форме гидридных соединений определяющим является процесс его выделения, который осуществляется при определенных термодинамических условиях или с помощью реакций взаимодействия гидридов с другими веществами, например, с водой, щелочами, кислотами и т.д.

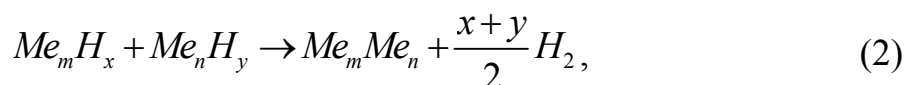
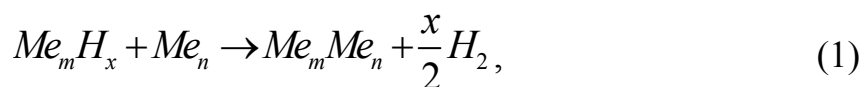
Таблица 1 – Свойства твёрдых водородосодержащих веществ

№ п/п	Гидриды	Молек. масса гидрида, кг	Масс. доля H ₂ , %	Плотность гидрида, кг/м ³	Число атомов H в см ³ , N _H ·10 ²²	Температура разложения, К
1	LiH	7.950	12.68	0800	5.30	1138
2	NaH	23.99	4.200	1400	2.30	703
3	CaH ₂	42.09	4.790	1800	5.10	1347
4	B ₁₀ H ₄	124.0	11.23	0250	-	-
5	MgH ₂	26.32	7.660	1400	6.70	600
6	VH ₂	52.94	2.100	4150	10.3	-
7	NaAlH ₄	54.00	7.470		-	-
8	LiAlH ₄	37.95	10.62	0910	5.74	-
9	NaBH ₄	37.83	10.66	1075	-	600
10	LiBH ₄	21.78	18.51	6810	-	550
11	TiH ₂	49.88	4.010	3912	9.00	1073
12	AlH ₃	29.98	10.04	1480	8.90	393
13	LaNi ₅ H _{6,7}	426.36	1.500	8250	7.58	298
14	FeTiH _{1,98}	105.66	1.820	5470	6.00	298
15	MgNiH ₄	111.30	3.800	2330	-	-

Основными методами, используемыми для выделения водорода из твёрдых водородосодержащих веществ, являются:

- термическое разложение с подводом необходимого количества теплоты;
- организация реакции замещения;
- организация реакции гидролиза.

К числу перспективных методов получения водорода следует отнести метод, основанный на использовании реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интерметаллидов [5-7]. Особенностью данного метода получения водорода является использование внутренней энергии процесса взаимодействия реагирующих компонентов, протекающего в режиме послойного горения или взрыва. Это позволяет снизить энергозатраты по выделению водорода, путём подвода тепла только в начальной стадии процесса генерации водорода с целью инициации СВС реакции, что открывает новые возможности по совершенствованию технических характеристик СХП водорода. В общем виде СВС реакцию для получения водорода можно представить в виде [6,7]:



где Me – металл; H – водород; m, n, x, y – коэффициенты в химических формулах веществ.

Несмотря на множество публикаций, посвященных перспективности использования СВС реакций, вопросы получения водорода, оценка уровня ПВО таких систем и ее взаимосвязи с технологическими параметрами процессов генерации остаются малоизученными и нерешенными.

Постановка задачи и ее решение. Целью работы является анализ уровня изученности вопросов пожаровзрывоопасности СХП водорода на основе СВС реакций и определение приоритетных направлений исследований по формированию алгоритмов оценки уровня ПВО.

Пожарную опасность СХП данного типа можно представить в следующем виде (рис. 2).

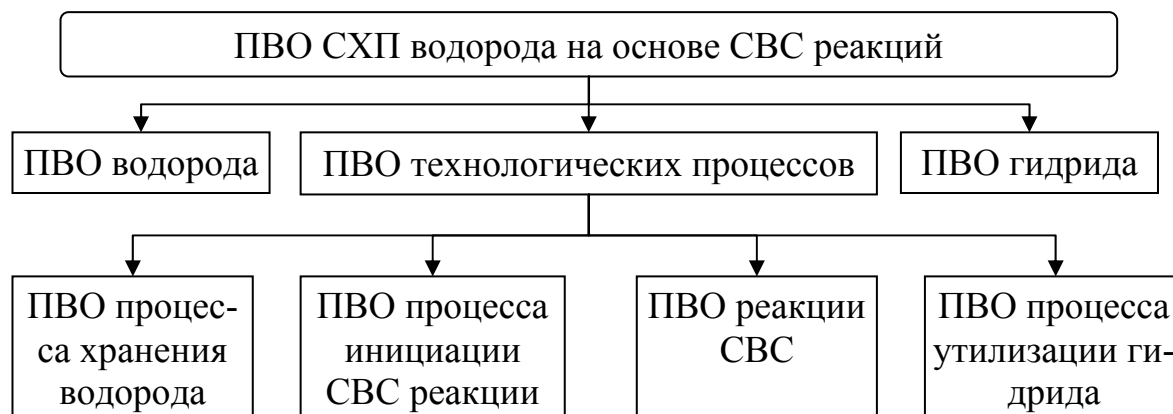


Рис. 2 – ПВО СХП водорода на основе СВС реакций

ПВО водорода. Несмотря на то, что пожароопасные свойства водорода широко изучены [1], наиболее опасной с точки зрения ПВО представляется ситуация, когда водород в газообразном виде истекает из сосуда или трубопровода.

В то же время необходимо рассматривать отдельно как возможность возникновения пожара, так и детонации. Следует учесть, что данные явления необходимо анализировать как в условиях открытого пространства, так и в закрытых помещениях. Широкие пределы воспламеняемости во-

дорода представляют практическую опасность только в том случае, когда утечка горючего происходит в ограниченное пространство.

Таким образом, исходя из ПВО газообразного водорода, ПВО СХП данного типа во многом будет определяться выбором помещений, в которых будет функционировать данная система и условиями ее эксплуатации.

ПВО гидридов металлов в сравнении с ПВО водорода менее изучена. Параметры пожаровзрывоопасности гидридов определены для ограниченного количества материалов, их номенклатура значительно отличается от уже принятой в государственных стандартах, а методика определения параметров существенно отличается от стандартной.

В работе [4] на основе проведенных опытов утверждается, что температура самовоспламенения гидрида зависит от дисперсности порошка, существенно снижаясь с ее уменьшением, и для большинства исследованных образцов значительно ниже температуры дегидрирования. Вместе с этим на температуру самовоспламенения аэрозвеси порошков влияет содержание водорода в гидриде. Максимальные температуры горения аэрозвесей порошков гидридов ниже, чем для исходных металлов, но максимальное значение давления взрыва находится на том же уровне, что связано с образованием воды в продуктах горения.

В целом по пожарной опасности гидридов можно сказать, что они могут стать инициаторами ПВО ситуаций, поэтому необходимо предпринимать меры предосторожности, как при их хранении, так и при их использовании.

Пожарная опасность СХП на основе СВС реакций будет обусловлена параметрами технологического процесса, а также конструктивными особенностями самой СХП.

При обобщении опыта создания и эксплуатации систем хранения и подачи водорода на основе СВС реакций определено, что при их разработке основное внимание уделялось термохимическим, физическим и эксплуатационным свойствам конечных продуктов и особенностям подготовки исходных систем [6,7]. Имеющиеся в литературе данные о генераторах водорода с использованием СВС реакций носят общий характер, основанный на констатации возможности получения водорода данным способом из ряда веществ, входящих в первоначальные системы.

Вопросы, связанные с пожарной опасностью использования таких систем, рассматривались только с точки зрения пожаровзрывоопасных свойств водорода, как рабочего тела, и конечного (побочного) продукта синтеза. Этих данных недостаточно для определения пожарной опасности СХП данного типа и возможности их использования в энергоустановках. Не определена взаимосвязь кинетических характеристик процесса генерации водорода и пожаровзрывоопасности СХП. Также не рассматривались динамические характеристики СХП водорода на основе СВС реакций, ко-

торые будут определяющими в случае разгерметизации технологического оборудования и резкого повышения уровня ПВО. Представляет интерес определение влияния способа инициации СВС реакции на уровень ПВО СХП водорода.

Таким образом, для оценки уровня ПВО СХП на основе СВС интерметаллидов необходимо решить комплекс следующих вопросов:

- определение степени изученности процессов, протекающих в СХП водорода на основе СВС интерметаллидов, а также обоснование перспективных направлений организации этих процессов с целью повышения уровня ПВО;
- теоретическое и экспериментальное определение комплекса термодинамических, кинетических, физико-химических и эксплуатационных характеристик и параметров процесса генерации водорода в СХП на основе СВС интерметаллидов;
- определение состава компонентов, участвующих в СВС реакции;
- определение приоритетных характеристик генерации водорода, влияющих на ПВО СХП;
- получение математических моделей, описывающих процессы генерации водорода в СХП данного типа;
- разработка математических моделей, определяющих характеристики генераторов водорода в аварийных и переходных режимах их работы;
- определение взаимосвязи параметров технологического процесса генерации водорода и ПВО СХП;

Выводы. Несмотря на то, что водород является перспективным широкоиспользуемым энергоносителем, а его хранение в виде твердых водородсодержащих веществ безопасно по сравнению с хранением в газообразном и жидком состояниях, ПВО таких систем остается малоизученной, а ее уровень неопределенным. Уровень ПВО СХП с использованием СВС реакций необходимо определять не только в зависимости от характеристик водорода и исходных компонентов, но и характеристик технологических процессов генерации водорода. При этом необходимо учитывать возможность возникновения аварийных ситуаций, которые также будут влиять на уровень ПВО.

В связи с этим необходимо определить взаимосвязь технологических параметров процесса хранения и генерации водорода с вероятностью возникновения ПВО ситуации и разработать комплекс мероприятий и рекомендаций по ее снижению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение: Справочное издание / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубов-

- нин и др.: под ред. Д.Ю. Гамбурга, И.Ф. Дубовнина, - М.:Химия, 1989. – 672с.
2. Водородная энергетика // H₂ power. Mod. Power System. - 2003. – №5. – С.5
 3. Полякова Т. Машины на водородном топливе // Промышленная безопасность. – 2003. - №5. – С.44-46
 4. Соловей О.И. Пожаровзрывоопасность гидридов переходных металлов при хранении водорода // Интегровані технології та енергозабезпечення. – 2004. - №1. - С. 111-113
 5. A.G. Merzhanov, V.M.Shkiro and I.P. Borovinskaya, Certif. №255221, 1967, Appl. № 1170735; France Pat. №2088668, 1972; US Pat. № 3726643, 1973, U.K. Pat. № 1321084.
 6. Патент РФ № 2069164 Способ получения водорода. /Подгорный А.Н., Соловей В.В., Кривцова В.И. Заявл. 26.06.91; Опубл. в БИ 20.11.96, № 32.
 7. Соловей ВВ., Кривцова В.И. Использование горения для выделения водорода из металлогидридов // Тезисы докладов X Симпозиума по горению и взрыву, Черногловка: 1992.-С. 145-146.

