

УДК 614.8

Ю.П. Ключка

Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ В ФОРМЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

С использованием вириального уравнения получены зависимости массового расхода водорода через отверстие от площади сечения, массы хранимого водорода. Получена зависимость остаточной массы водорода в баллоне во времени при его истечении через отверстие.

**Ключевые слова.** Водород, гидрид, давление, время, концентрация, температура, истечение, массовый расход.

### Введение

В настоящее время водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей для транспорта будущего [1, 2]. Хранение водорода в форме гидридов интерметаллидов является одним из способов его хранения на автотранспорте [1].

При этом параметры системы определяются исходя из характеристик автомобиля, таких как масса автомобиля, расход водорода, наличие рекуперационной установки и т.д.

Учитывая высокое давление в системе хранения водорода, вибрацию в процессе эксплуатации, постоянное изменение температурных режимов работы, данные системы хранения водорода представляют опасность в связи с возможным разрушением или истечением водорода через щели и свищи.

На рис. 1 приведены фото разрушенных систем хранения водорода в форме гидридов интерметаллидов.

Из рисунков следует, что в случае разрушения системы образовавшееся отверстие настолько велико, что истечение водорода из баллона, а соответственно, и образование горючей среды, можно считать мгновенным.

Кроме того, опасность представляет собой горючая среда, образование которой возможно в результате возникновения трещин, свищей, сквозных отверстий, обрыва трубопровода.

В работе [3] проведена оценка скорости уменьшения давления газа в сосудах при возникновении в них различного рода трещин и свищей.

Однако на сегодняшний день нет сведений касательно параметров истечения водорода из гидридных систем с учетом наличия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода.

**Целью данной работы** является получение зависимости массового расхода водорода через отверстие при его хранении в форме гидридов интерметаллидов.



Рис. 1. Фото гидридных систем хранения водорода после их разрушения

### Основной материал

Уравнение состояния газовой среды можно записать в следующем виде [4]:

$$P_{GG}(r, \tau) = \frac{\rho RT}{M} \left( 1 + \frac{\rho B_2(T)}{M} + \frac{\rho^2 B_3(T)}{M^2} \right),$$

где  $\rho$  – плотность водорода;  $T$  – температура в системе;  $B_2(T)$  и  $B_3(T)$  – коэффициенты вириального уравнения.

Одним из показателей системы металлгидрид – водород является изменение давления в системе в зависимости от температуры гидрида и содержания водорода в нем. Эти характеристики определяются так называемыми РСТ – диаграммами [5].

Существует множество экспериментальных данных частного характера, описывающих изменение давления в системе металлгидрид – водород в зависимости от температуры интерметаллида и содержания водорода в нем.

В работе [5] для расчета водородной подсистемы металлгидрида Pd-H была использована модель решеточного газа с междуатомным Леннард-Джонсовским потенциалом. Данный метод представляет характеристики исследуемых систем в виде рядов по параметрам, характеризующим отличия реального потенциала взаимодействия между частицами от потенциала системы нулевого приближения.

Тогда состояние гидрида интерметаллида можно представить в виде

$$P_g = P_{H_2}^{(PL)}(T) \cdot e^{2[\beta\mu_H^+(\theta, T) - \beta\mu_H^{+(PL)}(T)]}, \quad (2)$$

где  $\ln P_{H_2}^{(PL)}(T)$  – давление на уровне плато;

$\beta\mu_H^+(\theta, T)$  – значение химического потенциала при концентрации  $\theta$  и температуре  $T$ ;  $\beta\mu_H^{+(PL)}(T)$  – значение химического потенциала на уровне плато при температуре  $T$ .

Давление на уровне плато определяется согласно выражению

$$\ln P_{H_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$  – энтальпия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода;  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$  – энтропия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура в системе.

Энтальпия и энтропия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода определяются согласно выражениям:

$$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} \cong S_{H_2}^0 + 2R\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T_c); \quad (4)$$

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \cong H_{H_2}^0 + 2RT_c\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T_c), \quad (5)$$

где  $H_{H_2}^0, S_{H_2}^0$  – термодинамические свойства водорода в идеальном газовом состоянии [5];

$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T_c)$  – относительная разность удельных энтальпий решеточного газа, определяемая согласно уравнению

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T_c) = \Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = -\left. \frac{\partial \beta h_H^+(\theta, T)}{\partial \theta} \right|_{\substack{T=T_c \\ \theta=\theta_c}}, \quad (6)$$

где  $T_c$  – значение критической температуры;  $\theta_c$  – значение относительной критической концентрации;

$h_H^+(\theta, T)$  – удельная энтальпия, определяемая согласно выражению

$$\beta h_H^+(\theta, T) = -1 - \frac{\ln(1-\theta)}{\theta} + \frac{W_1\theta}{T(1+\alpha c_s\theta)} + \frac{4/3 W_2\theta^2}{T^2(1+\alpha c_s\theta)^2}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  – коэффициент дилатации;  $c_s$  – максимальное количество атомов водорода, поглощаемого одной молекулой интерметаллида;  $W_1, W_2$  – параметры модели.

В соответствии с [6], массовый расход сжатого газа из резервуара описывается следующим выражением:

$$Q = 609,5 \cdot S \cdot \rho \left[ \left( 1 + 7,167 \cdot 10^{-3} \rho + 9,09 \cdot 10^{-5} \rho^2 \right) \right]^{0,5}, \quad (8)$$

где  $S$  – площадь истечения водорода.

Дополнив выражения (2) – (8) условиями

$$\frac{dm}{dt} = -Q; \quad (9)$$

$$P_{GG} = P_g, \quad (10)$$

получим систему уравнений для определения параметров истечения водорода из его системы хранения.

На рис. 2 приведена зависимость массового расхода водорода от массы водорода в системе, а на рис. 3 – зависимость остаточной массы водорода в баллоне от времени.

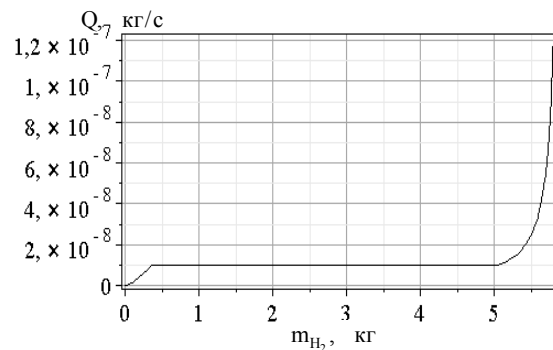


Рис. 2. Зависимость массового расхода

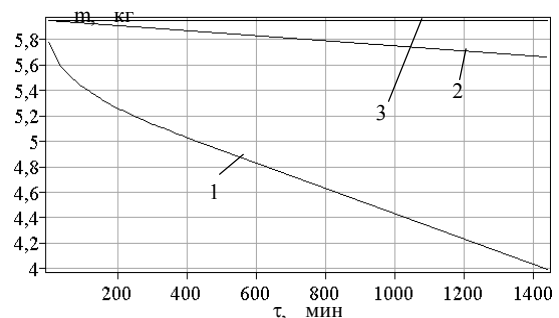


Рис. 3. Зависимость остаточной массы водорода в баллоне при истечении через отверстие площадью: 1 – 1 мм<sup>2</sup>; 2 – 0,2 мм<sup>2</sup>; 3 – 100 мкм<sup>2</sup>

Из рис. 2 следует, что массовый расход существенно зависит от массы хранимого водорода, т.е. степени насыщения гидрида водородом.

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{GG}(r, \tau) = \frac{\rho RT}{M} \left( 1 + \frac{\rho B_2(T)}{M} + \frac{\rho^2 B_3(T)}{M^2} \right); \\ P_g = P_{H_2}^{(PL)}(T) \cdot e^{2[\beta \mu_H^+(\theta, T) - \beta \mu_H^+(PL)(T)]}; \\ P_{GG} = P_g; \\ Q = 609,5 \cdot S \cdot \rho \left[ \left( 1 + 7,167 \cdot 10^{-3} \rho + 9,09 \cdot 10^{-5} \rho^2 \right) \right]^{0,5}; \\ \frac{dm}{dt} = -Q; \\ T = \text{const.} \end{array} \right.$$

### Выводы

В результате проведенной работы с использованием вириального уравнения определена зависимость массового расхода водорода через отверстие от площади сечения, массы хранимого водорода. Получены зависимости остаточной массы водорода в баллоне во времени при его истечении через отверстие. Полученные результаты в дальнейшем планируется использовать при оценке возможности образования горючей среды в замкнутом пространстве.

### Список литературы

1. Кривцова В.И. Особенности использования водорода на автомобильном транспорте / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – № 26. – С. 49-61.

2. Высокие технологии, водородная энергетика, платиновые металлы. Сборник документов и материалов традиционного "круглого стола", посвященного Дню космонавтики. – МИРЭА, АСМИ, 2005. – 288 с.

3. Билей Д.В. Исследование изменения давления газа в сосудах при его истечении из трещин в стенках / Д.В. Билей, М.В. Максимов, О.А. Назаренко, Р.В. Протопопов // Труды Одесского политехнического университета. – 1998. – № 6. – С. 87-91.

4. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение: Справочное издание / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовнин и др.; под ред. Д.Ю. Гамбурга, И.Ф. Дубовнина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

5. Умеренкова К.Р. Математичне моделювання фазових рівноваг у вуглеводневих та метало гідридних робочих тілах теплотехнічних пристроїв: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.06. / Умеренкова К.Р. – М., 2003. – 163 с.

6. Руководство по оценке пожарного риска для промышленных предприятий / [И.А. Болодьян, Ю.Н. Шебеко, В.Л. Карпов, В.И. Макеев и др.]. – М.: Федеральное государственное учреждение «Всероссийский ордена "Знак почета" научно-исследовательский институт противопожарной обороны», 2006. – 97 с.

Поступила в редколлегию 1.03.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.И. Кривцова, Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков.

### ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИТІКАННЯ ВОДНЮ ІЗ СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ У ФОРМІ ГІДРИДІВ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ

Ю.П. Ключка

З використанням віриального рівняння отримано залежності масової витрати водню через отвір від площі перерізу, маси водню, що зберігається. Отримано залежність залишкової маси водню в балоні в часі при його витіканні через отвір.

**Ключові слова:** водень, гідрид, тиск, час, концентрація, температура, витікання, масова витрата.

### DETERMINATION OF THE CHARACTERISTICS OF EXPIRATION OF HYDROGEN STORED IN THE FORM HYDRIDESINTERMETALLIC COMPOUNDS

Yu.P. Kluchka

By using the virial equation, the dependences of the mass flow of hydrogen through the opening of the cross-sectional area, the mass of stored hydrogen. The dependence of the residual mass of hydrogen in the tank at the time when the end through the hole.

**Keywords:** hydrogen, hydride, pressure, time, concentration, temperature, outflow, the mass flow rate.