

УДК 614.8

*Ю.П. Ключка, к.т.н., ст. научн. сотр., докторант, НУГЗУ,
В.И. Кривцова, д.т.н, профессор, профессор, НУГЗУ,
В.Г. Борисенко, к.ф.-м.н., доцент, доцент, НУГЗУ*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РАЗРУШЕНИЯ БАЛЛОНА С ВОДОРОДОМ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Получены зависимости температуры стенки баллона и водорода в нем от времени нагрева и температуры окружающей среды. С учетом ухудшения прочностных характеристик баллона при нагревании, определено значение пожаровзрывоопасных параметров (давление и температура, при которых происходит разрушение конструкции), а также время их достижения.

Ключевые слова. сжатый водород, баллон, пожаровзрывоопасность, теплопроводность, температура.

Постановка проблемы. В настоящее время водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей для транспорта будущего [1-6]. Необходимым условием для этой реализации является создание малогабаритных аккумуляторов водорода с высокой емкостью и минимальным уровнем пожаровзрывоопасности.

На рис. 1 приведены фото последствий пожаров, взрывов, в частности, на автомобильном транспорте, при использовании в качестве топлива пропан-бутана и природного газа.



Рис. 1 – Последствия аварийных ситуаций, связанных с газобаллонной системой хранения топлива на автомобиле

Из рисунка следует, что последствия аварийных ситуаций с газообразным топливом могут быть различными, начиная с разрушения транспортного средства разгерметизированным баллоном, и заканчивая разрушением построек, разбросом частей баллона на расстоянии до 100 метров.

Поэтому, одной из проблем хранения водорода на транспорте является разработка безопасных систем его хранения и подачи.

Анализ последних достижений и публикаций. На сегодняшний день одним из основных способов хранения водорода на транспортных средствах является хранение в сжатом виде в баллонах высокого давления до 70 МПа [1-6].

Анализ литературы показывает, что в большинстве случаев давление в баллоне определяется исходя из уравнения состояния идеального газа или же, в лучшем случае, из уравнения Ван-дер-Ваальса [3, 13, 14]. Недостатком данных уравнений, является то, что они не предназначены для описания состояний газа при высоких давлениях и температурах ($T=250\div 1000$ К; $P=0,1\div 100$ МПа).

На рис. 2 приведена классификация аварийных ситуаций, связанных с газобаллонной системой хранения водорода.



Рис. 2 – Аварийные ситуации, связанные с газобаллонной системой хранения водорода

Из рисунка следует, что основной причиной возникновения данных ситуаций может быть разгерметизация магистралей с водородом или же баллона высокого давления, а также нерасчетное повышение давления в системе вследствие повышения температуры окружающей среды.

Среди баллонов высокого давления можно выделить 3 основных типа [8].

Первый тип – это цельнометаллические баллоны, изготовленные из стали. Второй тип – металлопластиковые баллоны, конструк-

ция которых состоит из металлического лайнера, заключенного по всей поверхности в армирующую оболочку из композиционного материала. Основную нагрузку, в данном случае, несет композитная обмотка. Еще один тип баллонов – это полностью композитный полимерный баллон с полимерным лайнером, с обмоткой из композитного углеродного, базальтового или стекловолокна. В данном случае основную нагрузку несет обмотка, при этом имеется закладной элемент [9].

На сегодняшний день существует много производителей баллонов для сжатых газов, в том числе и для водорода. В табл. 1 приведены рабочие и испытательные характеристики некоторых баллонов для хранения водорода.

Таблица 1 – Характеристики баллонов для хранения водорода [10-12]

	Рабочее давление, МПа	Испытание давлением на		Min давление разрушения, МПа	V, л
		прочность, МПа	герметичность, МПа		
БМА-39 [10]	39,2	51	39,2	102	30/65
QUANTUM M [11]	70	–	–	162	
Worthington Heiser [12]	20	30	–	95	50
	30	45	–	95	50

Из таблицы следует, что минимальное давление разрушения баллонов в 2÷4 раза превосходит рабочее давление.

Однако информация о пожаровзрывоопасности использования сжатого водорода на транспортных средствах зачастую носит декларативный характер и не позволяет оценить количественный уровень опасности.

Кроме того отсутствуют данные о времени достижения критических параметров, которое является важной характеристикой при использовании баллонов с водородом.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является определение влияния температурного воздействия на изменение характеристик стального баллона с газообразным водородом в условиях пожара, а также определение интервала времени от начала воздействия до момента его разрушения.

Во время возникновения и развития пожара на транспортном средстве происходит изменение температуры стенок баллона и во-

дорода в нем. В связи с этим, необходимо определить скорость прогрева баллона и водорода в условиях пожара.

На рис. 3 приведена расчетная схема стенки баллона.

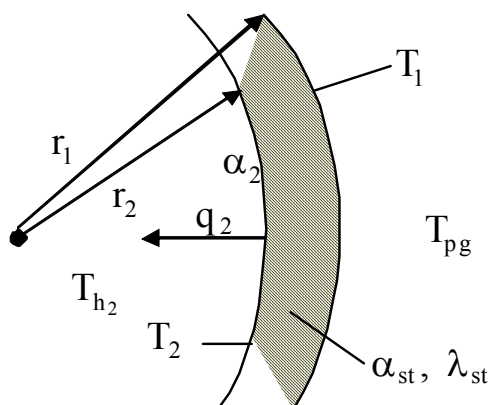


Рис. 3 – Расчетная схема нагрева стенки баллона и водорода в нем:
 $\alpha_{st}, \lambda_{st}$ – коэффициент температуропроводности и теплопроводности материала баллона; T_{h_2}, T_{pg} – температура водорода и продуктов горения (зависит от материалов, которые участвуют в процессе горения); r_1, r_2 – внешний и внутренний радиус баллона; T_1, T_2 – температура внешней и внутренней стенки баллона; α_2 – коэффициент теплоотдачи от внутренней стенки баллона к водороду; q_2 – тепловой поток от внутренней стенки баллона к водороду

Тогда уравнение теплопроводности для стенки баллона можно записать в следующем виде [13]

$$\frac{\partial}{\partial \tau} T(r, \tau) = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} T(r, \tau) + \frac{\frac{\partial}{\partial r} T(r, \tau)}{r} \right), \quad (1)$$

где α – коэффициент температуропроводности; $T(r, \tau)$ – значение температуры на расстоянии r от центра баллона в момент времени t .

Граничные условия первого рода на внешней и третьего рода на внутренней стенке можно записать в следующем виде

$$T_1 = T_{pg}; \quad (2)$$

$$\lambda_{st} \frac{\partial}{\partial r} T(r, \tau) \Big|_{r=r_2} = \alpha_2 (T_2 - T_{h_2}). \quad (3)$$

Также следует учесть, что T_{h_2} и q_2 взаимосвязаны, т.е.

$$T_{h_2} = f\left(\lambda_{st} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r}, S_{wb}, m_{h_2}, \alpha_2\right), \quad (4)$$

где S_{wb} – площадь, через которую проходит тепловой поток q_2 , m_{h_2} – масса водорода в баллоне.

Разобьем интервал времени от 0 до τ на множество интервалов τ_{int} , с условием, что решение задачи на интервале времени $(n \cdot \tau_{int} \div (n+1) \cdot \tau_{int})$ позволит определить начальные условия для решения задачи нестационарной теплопроводности на интервале $((n+1) \cdot \tau_{int} \div (n+2) \cdot \tau_{int})$.

На рис. 4 приведен алгоритм работы программы по расчету характеристик баллона и водорода в условиях пожара.

Блок «А» – начало работы программы.

Ввод исходных данных: $T(r, 0)$ – значение температуры на интервале $r \in (r_1, r_2)$; $T(r_1, \tau)$, $T(r_2, \tau)$ – значение температуры на границах стенки баллона; T_{pg} , T_{H_2} – температура продуктов горения и температура водорода, $\alpha_{st}(T)$, $\lambda_{st}(T)$ – зависимость теплопроводности и теплопроводности материала баллона от температуры; α_2 – зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры стенки баллона к водороду; S_{wb} – площадь через которую проходит тепловой поток q_2 ; m_{h_2} – масса водорода в баллоне; $\tau_{i\ddot{a}u}$ – время, по истечению которого необходимо определить температуру в баллоне или давление; τ_{int} – отрезок времени на котором производится решение дифференциального уравнения.

Определение количества циклов

$$N = \frac{\tau_{общ}}{\tau_{int}}. \quad (5)$$

Блок «В» – организация цикла.

Блок «С» – решение дифференциального уравнения (1). Получение зависимости $T(r, \tau_{int})$, определение $\frac{\partial}{\partial r} T(r_2, \tau_{int})$.

Определение количества тепла Q_p переданного водороду от внутренней стенки за время τ_{int}

$$Q_p = \alpha_2 (T_2 - T_{h_2}) \cdot S_{wb} \cdot \tau_{int}. \quad (6)$$

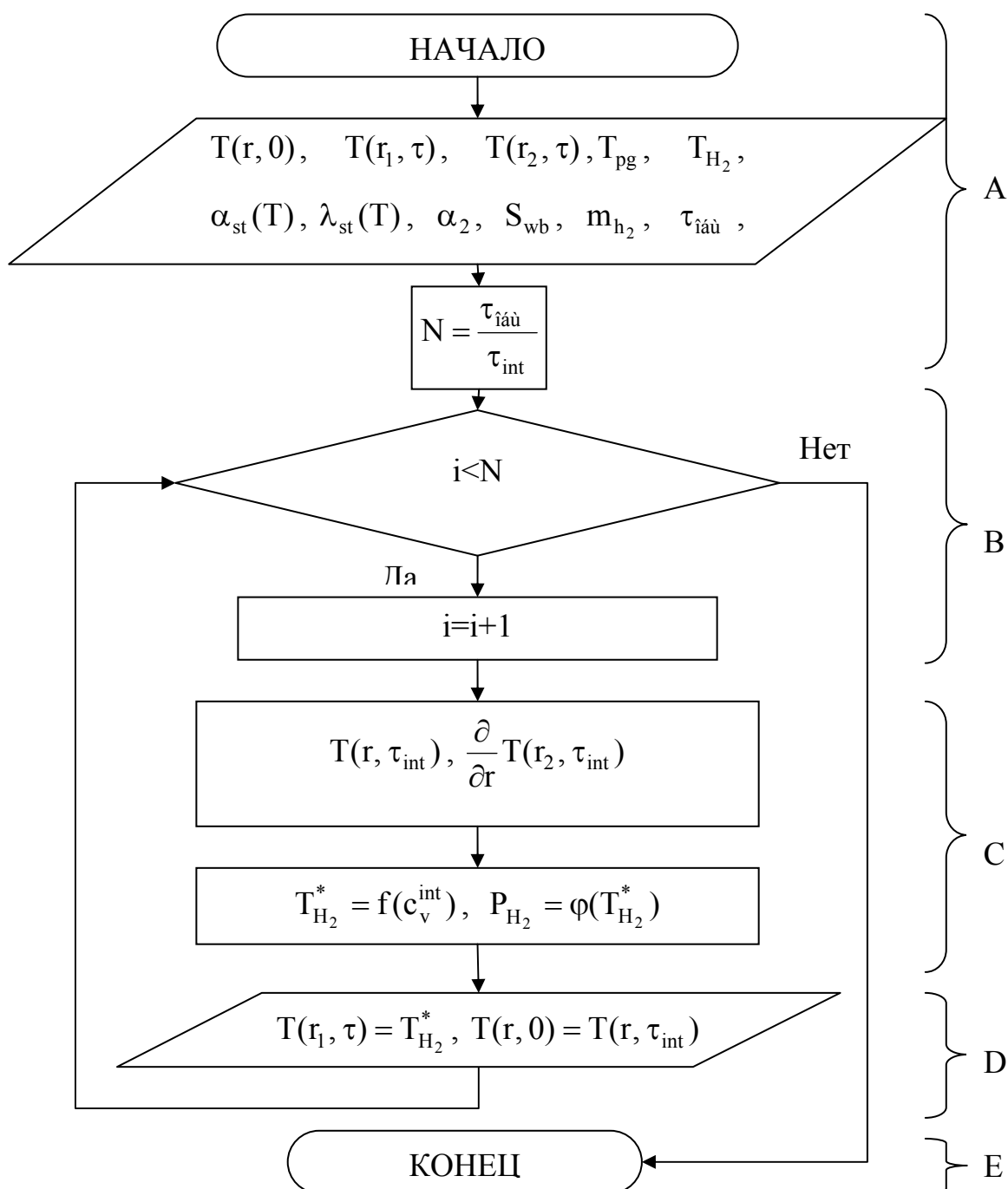


Рис. 4 – Алгоритм работы программы по определению температуры и давления водорода в газовом баллоне

Тогда изменение температуры водорода до $T_{H_2}^*$ с учетом воздействия теплового потока от стенок баллона на протяжении времени τ_{int} можно представить в виде

$$Q_p = m_{H_2} \cdot \int_{T_{H_2}}^{T_{H_2}^*} c_v(T_{H_2}) dT, \quad (7)$$

где $c_v(T_{H_2})$ – теплоемкость водорода.

Из выражения (6) и (7) следует

$$c_v^{int}(T_{H_2}^*) = \alpha_2(T_2 - T_{h_2}) \cdot \frac{S_{wb} \cdot \tau_{int}}{m_{H_2}} + c_v^{int}(T_{H_2}), \quad (8)$$

где $\frac{\partial c_v^{int}(T_{H_2})}{\partial T_{H_2}} = c_v(T_{H_2})$.

Далее из выражения (8) определяется $T_{H_2}^*$

$$T_{H_2}^* = f(c_v^{int}) = f\left(\alpha_2(T_2 - T_{h_2}) \cdot \frac{S_{wb} \cdot \tau_{int}}{m_{H_2}} + c_v^{int}(T_{H_2})\right). \quad (9)$$

На основе нового значения температуры водорода ($T_{H_2}^*$), определяется его давление.

Блок «D» – определение граничных и начальных условий на следующий цикл

$$\frac{\partial}{\partial r} T(r_2, \tau) = \frac{\alpha_2(T_2 - T_{H_2}^*)}{\lambda_{st}(T)}, \quad (10)$$

$$T(r, 0) = T(r, \tau_{int}). \quad (11)$$

Блок «E» – Окончание работы программы, вывод результатов.

Таким образом, в соответствии с алгоритмом (рис. 4), определяется температура и давление водорода в баллоне. Кроме этого определяется температура в стенке баллона в зависимости от r и t .

Для проведения расчетов, был выбран один из видов стали, характеристики которой находятся в середине диапазона характеристик используемых составов (сталь 20). На основе экспериментальных данных, приведенных в работе [9], были получены зависимости коэффициента теплопроводности и температуропроводности от температуры

$$\lambda_{st} = -0,0000167 \cdot T^2 - 0,0042095 \cdot T + 48,09135; \quad (12)$$

$$\alpha_{st} = (-0,0142 \cdot T + 18,481) \cdot 10^{-6}, \quad \left[\frac{\text{M}^2}{\text{c}} \right]. \quad (13)$$

Тогда, с учетом (13) выражение (1) примет следующий вид

$$\frac{\partial}{\partial \tau} T(r, \tau) = (-0,0142 \cdot T(r, \tau) + 18,481) \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} T(r, \tau) + \frac{\partial}{\partial r} T(r, \tau) \right). \quad (14)$$

На рис. 5 приведены зависимости температуры водорода и стенки баллона от времени с учетом зависимости теплопроводности и температуропроводности материала стенки баллона от температуры и без их учета.

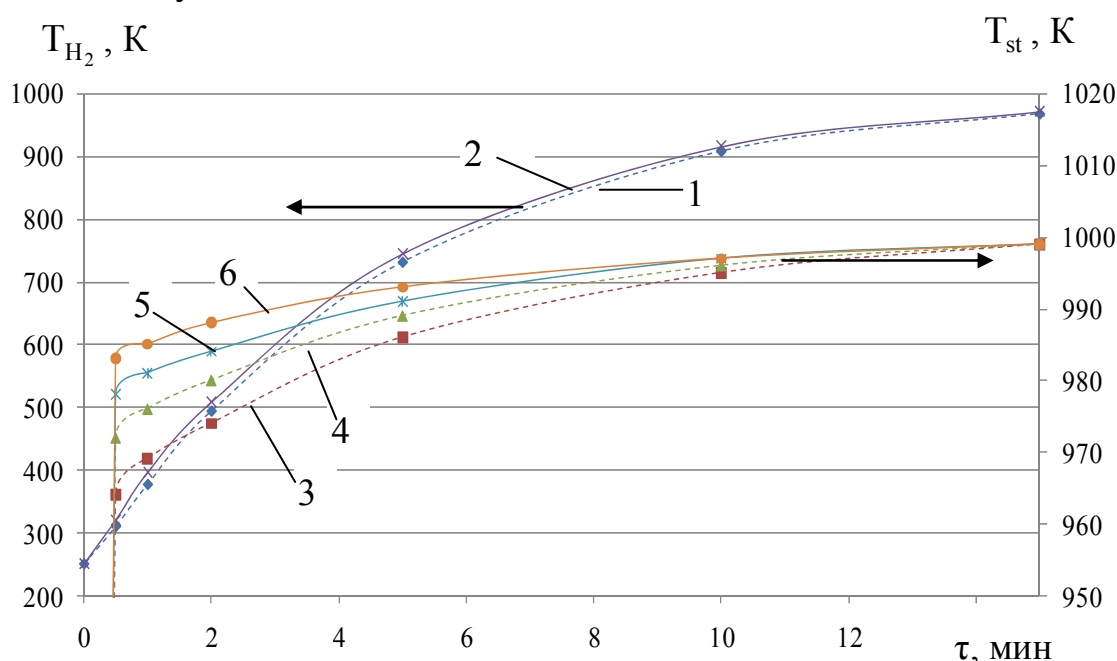


Рис. 5 – Зависимость температуры водорода и стенки баллона от времени: 1, 2 – температура водорода; 3, 5 – температура внутренней поверхности баллона; 4, 6 – температура стенки баллона на расстоянии 2 мм от внутренней поверхности; пунктирные кривые (1, 3, 4) – $\alpha_{st}(T)$, $\lambda_{st}(T)$ определяются в соответствии с выражением (12) и (13); сплошные кривые (2, 5, 6) – $\alpha_{st}(T) = \alpha_{st}(298 \text{ K})$, $\lambda_{st}(T) = \lambda_{st}(298 \text{ K})$; начальные условия $T_{pg} = 1000 \text{ K}$

Из рисунка следует, что учет зависимости теплопроводности и температуропроводности от температуры стенки баллона, практически не влияет на скорость прогрева водорода в баллоне (погрешность около 2%). В тоже время, при определении температуры стенки на

внутренней поверхности баллона или недалеко от нее (на рис. 5 кривая 5 на расстоянии 2 мм от внутренней поверхности), игнорирование данных характеристик приводит к погрешности до 30 %.

На основе экспериментальных данных, приведенных в работе [9], получена аналитическая зависимость относительных прочностных характеристики баллона от температуры ϖ

$$\varpi = -1,788 \cdot 10^{-15} T^6 + 5,882 \cdot 10^{-12} T^5 - 7,775 \cdot 10^{-9} T^4 + 5,254 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,909 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,538 \cdot 10^{-1} T - 25,19 \quad (15)$$

На рис. 6 приведены усредненные зависимости температуры стенки баллона от времени с учетом зависимости теплопроводности и температуропроводности материала стенки баллона от температуры и без их учета. По вспомогательной оси приведено максимальное давление P_{st} , которое может выдержать баллон с учетом изменяющейся температуры стенки баллона.

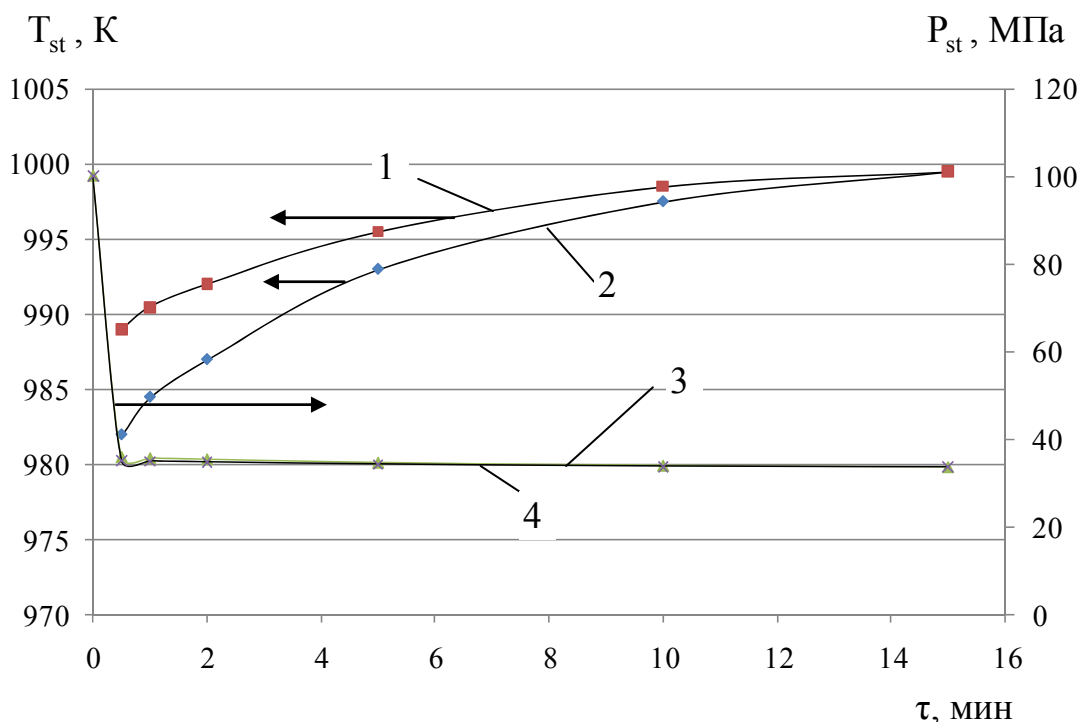


Рис. 6 – Зависимость температуры стенки баллона от времени: 1 – усредненная температура стенки баллона без учета зависимости $\alpha_{st}(T)$, $\lambda_{st}(T)$ от температуры; 2 – усредненная температура стенки баллона с учетом зависимости $\alpha_{st}(T)$, $\lambda_{st}(T)$ от температуры; 3, 4 – максимальное внутренне давление, которое может выдержать баллон при изменении прочностных характеристик в соответствии с уравнением (15); 3 – в соответствии с температурой стенки по кривой 1; 4 – в соответствии с температурой стенки по кривой 2; начальные условия $T_{pg} = 1000 \text{ K}$

Из рисунка следует, что учет зависимости $\alpha_{st}(T)$, $\lambda_{st}(T)$ от температуры позволяет получить меньшее усредненное значение температуры стенки (менее чем на 1%), что практически не влияет на максимальное внутренне давление, которое может выдержать баллон при изменении прочностных характеристик в соответствии с уравнением (15).

Для того чтобы определить зависимость давления в баллоне от температуры, необходимо воспользоваться уравнениями состояния газа, основные из которых приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Уравнения состояния газов

Ван-дер-Ваальса	$P = \frac{mRT}{MV - mb} - \frac{m^2a}{M^2V^2}$	(16)
Дитеричи	$P = \frac{mRT}{MV - mb} e^{\frac{-am}{RTVM}}$	(17)
Бертло	$P = \frac{mRT}{MV - mb} - \frac{m^2a}{TM^2V^2}$	(18)
Вириальное	$P = \frac{mRT}{MV} \left\{ 1 + \frac{mB_2(T)}{MV} + \frac{m^2B_3(T)}{M^2V^2} + \dots \right\}$	(19)
Уравнения состояния идеального газа	$P = \frac{mRT}{MV}$	(20)

Анализ литературы показал, что наиболее точно описывающим происходящие процессы, является вириальное уравнение. В доказательство этого, на рис. 7 приведены зависимости давления от массы хранимого водорода (плотности), полученные в соответствии с (16)-(20). На основе экспериментальных значений, приведенных в работе [13], были получены аналитические зависимости вириальных коэффициентов для водорода

$$B_2(T) = -6,27 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0588 \cdot T + 2,38; \quad (21)$$

$$B_3(T) = 6,6 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,3045 \cdot T + 1358,2. \quad (22)$$

Из рисунка следует, что наиболее точно происходящие процессы описывает вириальное уравнение, в то время как общеизвестное уравнение Ван-дер-Ваальса дает погрешность около 50%.

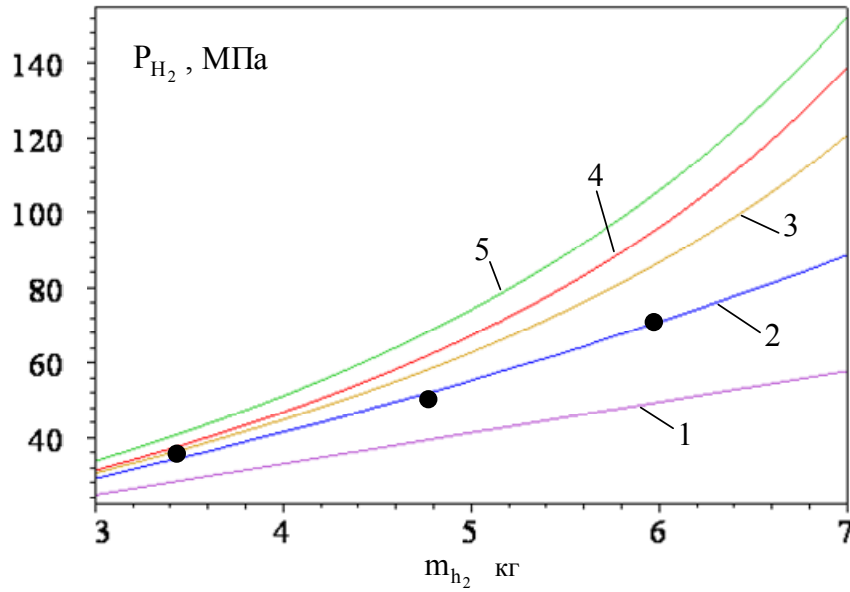


Рис. 7 – Зависимость давления водорода при нормальной температуре от его массы, соответственно: 1 – уравнению идеального газа; 2 – вириальному уравнению; 3 – уравнению Дитеричи; 4 – уравнению Ван-дер-Ваальса; 5 – уравнению Бертло; ● – экспериментальные значения [14-16]

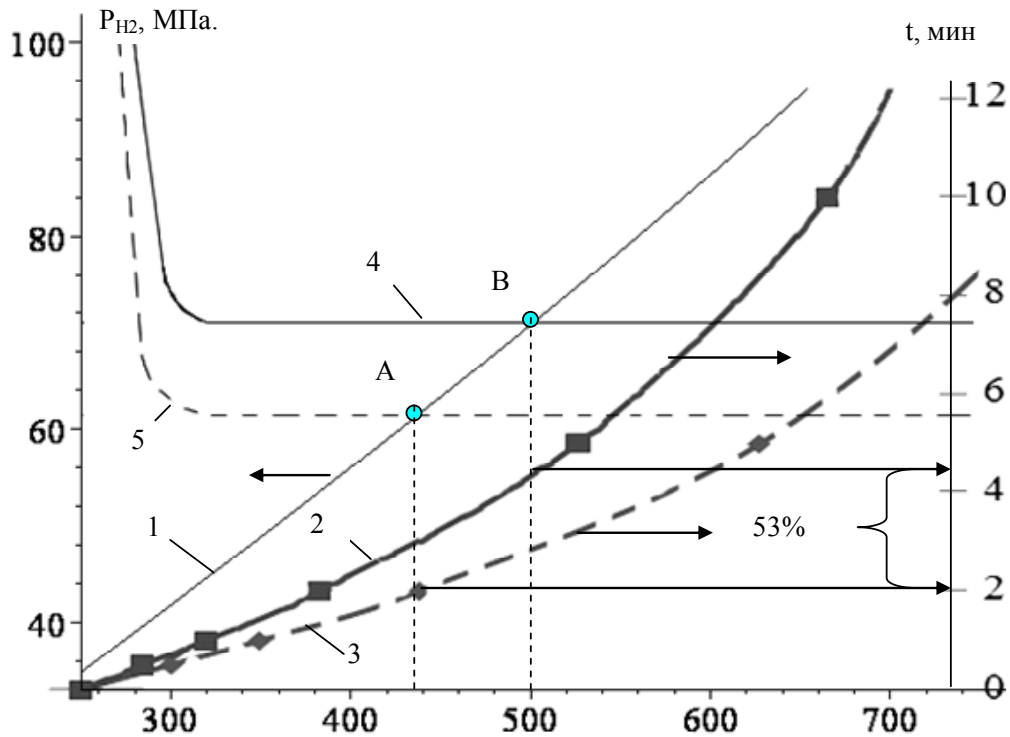


Рис. 8 – Зависимость давления водорода от температуры в баллоне: 1 – давление водорода в соответствии с (19); 2, 3 – время нагрева водорода до соответствующей температуры (представленной на оси абсцисс при $T_{pg}=800$ К и при $T_{pg}=900$ К, соответственно); 4, 5 – давление водорода, которое может выдержать баллон при $T_{pg}=800$ К и при $T_{pg}=900$ К, соответственно; А, В – точки разрушения баллона при $T_{pg}=900$ К и при $T_{pg}=800$ К, соответственно

На рис. 8 в соответствии с алгоритмом (рис. 4), с использованием выражений (15)-(16) и (19)-(22), приведены зависимости давления водорода в баллоне от температуры, а также время его нагревания до данной температуры. При этом для расчета давления в баллоне использовалось вириальное уравнение.

Из рисунка следует, что при $T_{pg} = 900 \text{ K}$ ($m_{h_2} = 4 \text{ кг.}$; $V_0 = 0,15 \text{ м}^3$) время до момента разрушения составляет около 4,5 минут, температура водорода при этом будет равна 500 К. При понижении температуры до $T_{pg} = 800 \text{ K}$ экспериментальное время до разрушения баллона сокращается на 53% и составляет 2 минуты, при этом температура водорода составляет 418 К.

Выводы:

- проведено сравнение экспериментальных данных состояния водорода с различными расчетными значениями, полученными согласно (16)-(20). Показано преимущество вириального уравнения;
- установлено, что учет зависимости теплопроводности и температуропроводности материала стенки баллона практически не влияет на значение температуры водорода в нем, несмотря на то, что данные характеристики могут изменяться более чем в два раза под воздействием температуры;
- на основе уравнения нестационарной теплопроводности с граничными условиями первого и третьего рода, получена зависимость температуры стенки баллона и водорода в нем от времени;
- предложен алгоритм определения критических значений давления водорода, температуры стенок баллона в зависимости от температурных параметров окружающей среды и времени их воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузык Б.Н. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике / Б.Н. Кузык, Ю.В. Яковец; Авт. предисл. С.М. Миронов – М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 400 с.

2. В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев. Материалы для хранения водорода. Анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках. // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 1. С.23-27.

3. Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей. Киев: Наукова Думка, 1984. – 281 с.

4. Водород на транспорте [Электронный ресурс] / Н.В. Болбас // – Режим доступа. : <http://engine.aviaport.ru/issues/38/page34.html>.

5. Левтеров А.М., Савицкий В.Д. Экспериментальный образец водородного автомобиля на базе модели ГАЗ-2705 // Автомобильный транспорт: Сб. науч. тр. ХНАДУ. – Вып. 22. – Харьков, 2008. – С.17 – 23.

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

7. Попова Л.А. Баллоны высокого давления для компримированного природного газа / Л.А. Попова, Е.Н. Пронин // Информационный бюллетень Национальной газомоторной ассоциации РФ. – 2000. – № 2. – С. 6–7.

8. Инновации в производстве газовых баллонов [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=5905.

9. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ / Н.Б. Варгафтик. – Ленинград: Государственное энергетическое издательство, 1956. — 367 с.

10. Баллоны для автомобильного транспорта [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.poisk-ltd.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=2>.

11. Шинкаренко В.В. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ / В.В. Шинкаренко, А.А. Евдокимов, В.О. Квитковский. — М., МИРЭА, 2004. – 167 с. – (Учебное пособие для студентов кафедры «Информатизация журналистики»).

12. Рубан А.Г. Анализ характеристик баллонов высокого давления для сжатых газов / А.Г. Рубан // Технические газы. – 2009. – № 2. – С. 48–55.

13. 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.

14. Автомобиль будущего [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://artykul.livejournal.com/49694.html>

15. Водород и автомобиль [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://novostey.com/science/news160190.html>.

16. Hyundai Introduces New Tucson ix35 Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicle [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.greencarcongress.com/2010/03/hyundai-fcev-20100304.html>
nuczu.edu.ua

Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко

Визначення часу руйнування балона з воднем, зумовленого зміною температурних параметрів навколишнього середовища.

Отримано залежності температури стінки балона і водню в ньому від часу нагрівання та температури навколишнього середовища. З урахуванням зменшення міцності балона при нагріванні, визначено значення пожежовибухонебезпечних параметрів (тиск і температура, при яких відбувається руйнування конструкції), а також час їх досягнення.

Ключові слова: стиснений водень, балон, пожежовибухонебезпека, теплопровідність, температура.

Yu.P. Kluchka, V.I. Krivtsova, W.G. Borisenko

Timing destruction hydrogen cylinder caused the temperature of environmental parameters.

Dependence cylinder wall temperature and hydrogen in it from time of heating and ambient temperature. Given the weakening of the container when heated, meaning fire explosion defined parameters (pressure and temperature at which structural failure) and time to achieve them.

Keywords: the compressed hydrogen gas cylinder, inflammation, thermal conductivity, temperature.