

В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка

**ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ
ВОДОРОДА НА АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ**

Рекомендовано ученым советом
Национального университета
гражданской защиты Украины
(протокол №__ от __.__.2013 г.)

Харьков – 2013

УДК 614.8

Пожаровзрывобезопасность систем хранения водорода на автотранспортных средствах / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка. – Харьков: НУГЗУ, 2013. – 236 с.

Установлено, что на автотранспортных средствах с использованием водорода наиболее целесообразным является применение систем хранения водорода в газообразном, сжиженном и связанном состояниях, в частности, в форме гидридов интерметаллидов. Показано, что возникновение пожаровзрывоопасных ситуаций при использовании водорода на автотранспортных средствах обусловлено механическими и термическими внешними факторами.

Для систем хранения водорода трех типов разработаны математические модели по описанию ПВО характеристик, а также алгоритмы выбора их параметров по критерию максимального времени до разрушения в условиях воздействия внешних тепловых потоков.

Для научных и научно-педагогических работников, докторантов, аспирантов (адъюнктов), слушателей, курсантов и студентов, владеющих математическим аппаратом в пределах учебной программы технического ВУЗа III-IV уровня аккредитации.

Рецензенты: докт. техн. наук, проф. Абрамов Ю.А.
докт. техн. наук, проф. Гулида Э.Н.

© Кривцова В.И., Ключка Ю.П., 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА НА АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ (АТС) И ЕГО ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ.....	9
1.1. Эффективность использования водорода на АТС.....	10
1.1.1. Автотранспортные средства, использующие водород	10
1.2. Системы хранения и подачи водорода, их использование на автотранспортных средствах.....	14
1.2.1. Хранение водорода в сжатом виде.....	17
1.2.2. Хранение водорода в криогенном виде.....	18
1.2.3. Хранение водорода в форме обратимых гидридов интерметаллидов.....	19
1.3. Особенности эксплуатации автотранспортных средств на водороде.....	21
1.3.1. Техническое обслуживание автомобиля.....	21
1.3.2. Влияние сезонных и суточных изменений климатических факторов.....	23
1.3.3. Аварийные ситуации на автотранспортных средствах.....	24
1.3.3.1. Температурный режим при пожаре на АТС...	27
1.4. Пожаровзрывоопасность водорода.....	29
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА (СХВ) В ГАЗООБРАЗНОМ ВИДЕ.....	41
2.1. Баллоны, используемые для СХВ в газообразном виде и их характеристики.....	41
2.2. Пожаровзрывоопасность систем хранения и подачи водорода в газообразном виде.....	42
2.3. Математическая модель процесса нагрева баллона с водородом и определения времени до его разрушения....	45
2.3.1. Определение коэффициента теплоотдачи в баллоне с водородом.....	46
2.3.2. Определение термодинамических характеристик водорода в баллоне.....	50
2.4. Определение состояния водорода в СХВ.....	55
2.5. Разрушение СХВ в газообразном виде.....	56
2.6. Регрессионная модель длительности нагрева стального баллона с водородом до момента его разрушения	59
2.7. Регрессионные модели времени до разрушения	

хранения водорода.....	141
4.6. Оценка влияния погрешности определения концентрации водорода в гидриде интерметаллида на время до разрушения системы под воздействием внешних тепловых потоков.....	144
4.7. Оценка воздействия климатических факторов на пожаровзрывоопасность данной СХВ.....	147
4.8. Определение параметров истечения водорода из металлогидридной СХВ.....	151
5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРО-ВЗРЫВООПАСНЫХ (ПВО) ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА.....	154
5.1. Экспериментальное исследование ПВО параметров СХВ в форме гидридов интерметаллидов.....	154
5.1.1. Описание стенда для экспериментальных исследований.....	154
5.1.2. Экспериментальное исследование ПВО гидридной системы в лабораторных условиях.....	158
5.1.3. Экспериментальное исследование ПВО гидридной СХВ при воздействии на нее открытого огня.....	163
5.1.4. Экспериментальное исследование ПВО гидридной системы под воздействием тепловых потоков, создаваемых электрической обмоткой.....	166
5.2. Экспериментальное исследование ПВО параметров СХВ в сжатом виде.....	170
5.2.1. Экспериментальное исследование ПВО хранения водорода в стальных баллонах.....	170
5.2.2. Экспериментальное исследование ПВО хранения водорода в композитных баллонах.....	174
6. СРАВНЕНИЕ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ.....	178
6.1. Сравнение СХВ по их пожаровзрывобезопасности при использовании на автотранспортных средствах.....	178
6.1.1. Сравнение СХВ по динамике изменения давления в системе при воздействии на них повышенных температур.....	178
6.1.2. Сравнение СХВ по времени до разрушения при воздействии на них повышенных температур.....	179
6.1.3. Сравнение СХВ по вероятности разрушения при воздействии на них повышенных температур.....	180
6.1.4. Сравнение СХВ по массовому расходу водорода при его истечении через отверстие и времени	

достижения его опасной концентрации.....	182
6.1.4.1. Сравнение СХВ по массовому расходу водорода при его истечении.....	182
6.1.4.2. Определение параметров струи истекающего водорода.....	183
6.1.4.3. Определение времени до возникновения пожаровзрывоопасных концентраций водорода в помещении.....	190
6.2.Рекомендации по оснащению помещений с эксплуатацией АТС с СХВ датчиками водорода	192
6.3.Определение параметров взрывов.....	196
6.3.1. Определение параметров пламени при взрыве металлогидридных систем хранения водорода.....	197
6.3.2. Определение последствий взрывов водородо- воздушных смесей.....	201
6.4.Рекомендации к проведению технического обслуживания АТС, использующих водород.....	203
6.4.1. Рекомендации к проведению ежедневного ТО на АТС с СХВ.....	203
6.4.2. Рекомендации к проведению ТО-1.....	203
6.4.3. Рекомендации к проведению ТО-2	204
6.5.Рекомендации по выбору типа СХВ и ее параметров.....	204
6.5.1. Выбор системы хранения водорода и ее параметров	206
6.5.1.1. Алгоритм выбора параметров системы хранения газообразного водорода	206
6.5.1.2. Алгоритм выбора параметров системы хранения водорода в жидком виде.....	207
6.5.1.3. Алгоритм выбора параметров системы хранения водорода в форме гидридов интерметаллидов.....	208
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	209
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	212

ВВЕДЕНИЕ

Водород является одним из перспективных, экологически чистых вторичных энергоисточников. В силу своих физико-химических свойств водород используется в космической и автомобильной промышленности, микро и наноэлектронике, химической промышленности, телекоммуникациях и т.д.

Рост цен на энергоносители, дефицит топлива, стремление различных стран достичь энергетической независимости способствует разработке и внедрению водорода, как топлива, на автотранспортных средствах (АТС). В тоже время, эффективность использования водорода определяется не только его физико-техническими характеристиками, но и характеристиками его системы хранения.

На сегодняшний день нашли свое применение на АТС следующие системы хранения водорода (СХВ): в газообразном (сжатом) виде, в жидком (криогенном) виде и в форме гидридов интерметаллидов. Особенностью СХВ для АТС являются предъявляемые к ним ограничения в виде массогабаритных характеристик, возможности заправки СХВ, длительности хранения без потерь и др. Вопросы использования СХВ на автотранспортных средствах рассматривались в работах А.И. Мищенко, П.М. Канило, В.Н. Коноплева и др.

Основным способом хранения водорода является хранение в газообразном виде. СХВ такого типа довольно глубоко изучены. Разработкой СХВ такого типа занимаются следующие концерны и автопроизводители: General Motors, Toyota, Volkswagen, Honda, Nissan, Ford, ГАЗ. При этом баллоны для водорода могут быть изготовлены как из стали, так из композитных материалов. Давление водорода в таких баллонах может достигать до 70 МПа.

Таковыми автопроизводителями, как BMW и RUC упор сделан на СХВ в жидком виде. Существует множество работ, посвященных определению характеристик водорода при низких температурах, а также хранению водорода данным способом в крупных хранилищах. В отличии от ракетных систем хранения криогенного водорода, куда он закачивается непосредственно перед стартом, системы его хранения на АТС характеризуются малыми массогабаритными характеристиками (до 0,2 м³) и относительно большим сроком хранения водорода без потерь (до 7 суток).

Достаточно хорошо известен способ хранения водорода в химически связанном состоянии, в частности, в форме обратимых гидридов интерметаллидов. Исследования в области разработки, создания и определения свойств обратимых гидридов интерметаллидов проводились в ИМЕТ АН РФ, ИПМаш НАН

Украины и др. Работы Гольцова В.А., Соловья В.В., Кривцовой В.И., Канило П.М., Мищенко А.И. и др. позволили оценить существующий уровень разработки СХП водорода с использованием гидридов интерметаллических соединений (ИМС), их свойства и характеристики. Однако, большинство работ посвящены изучению свойств сорбирующего вещества, определению его термодинамических и физических характеристик, при этом, поведение данных СХВ в чрезвычайных ситуациях практически не рассматривалось.

Пожаровзрывоопасность (ПВО) данных систем рассматривалась только с учетом прочностных свойств элементов системы и используемого оборудования. Однако, как показал анализ, ПВО таких систем зависит как от параметров водорода, характера конструктивных решений и параметров как СХВ, так и помещений, в котором они эксплуатируются. Приведенные сведения о ПВО СХВ при достаточно высоком научном уровне и глубине отдельных решений, носят отрывочный, частный характер и, несмотря на оптимистические прогнозы, не позволяют судить об их ПВО.

Таким образом, несмотря на то, что водород является перспективным энергоносителем и начинает широко использоваться на автотранспорте, ПВО систем хранения водорода на автотранспорте остается малоизученной.

1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА НА АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ (АТС) И ЕГО ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ

Современное состояние мировой энергетики, основанной на использовании углеводородных источников сырья, характеризуется как предкризисное [1–14]. Несмотря на то, что добыча нефти и газа сократится и к концу столетия составит менее 10% от общего энергопотребления, общее потребление энергосырья в мире будет расти [1].

Предполагается, что получаемая энергия частично будет расходована на получение водорода [1], доля которого в конечном потребителе, до конца столетия, составит около 50%. Доля электричества в конечном потребителе останется практически на том же уровне (рис. 1.1). При этом доля природного газа, нефтепродуктов, биомассы и угля снизится. Уменьшение этих источников энергии позволит водороду занять ключевую позицию.

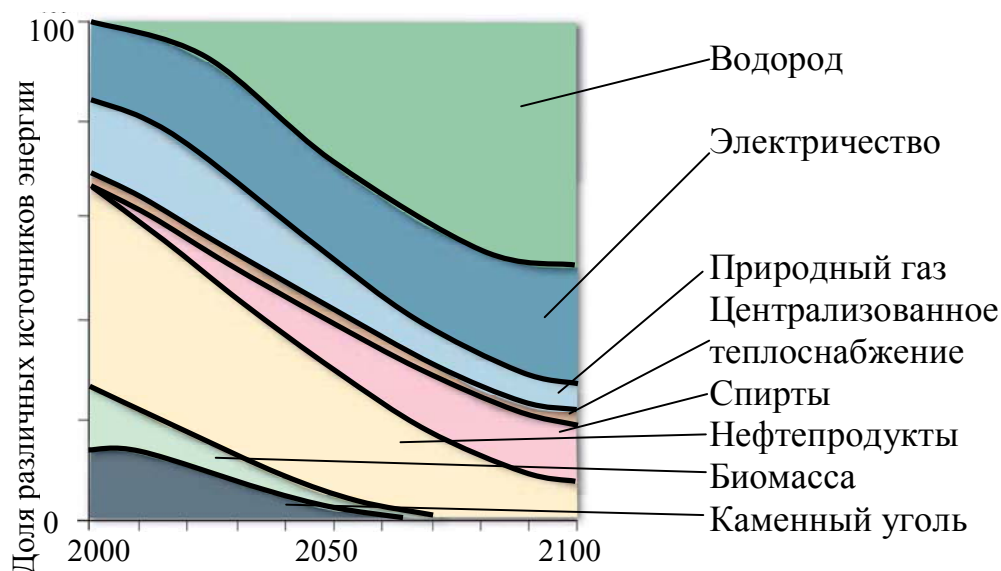


Рис. 1.1. Доля использования источников энергии в конечном потребителе [1]

В настоящее время водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей для транспорта будущего [1–22]. Необходимым условием для этой реализации, особенно на автомобильном транспорте, является создание пожаровзрывобезопасных аккумуляторов водорода с высокой емкостью ((3÷8) кг H_2 [1, 7, 8]), обеспечивающих при минимальных массе и габаритных размерах, сравнимых с современным

автомобильным бензобаком, пробег транспортного средства в несколько сот километров.

1.1. Эффективность использования водорода на АТС

На автомобильном транспорте водород может применяться как в чистом виде, так и в смеси с углеводородным топливом. И в том и другом случаях выброс вредных веществ при сгорании значительно снижается (табл. 1.1).

Таблица 1.1
Выброс вредных веществ при сгорании различных топлив [9]

Виды топлива	Выброс вредных веществ, г/км		
	СО	СН	NO _x
Бензин	42	8,5	9,1
Сжиженный нефтяной газ	19	4,8	8,7
Сжатый природный газ	8,5	4,5	8,5
Бензин в смеси с водородом	3	2,8	4,55
Метанол	28	4,6	4,4
Метанол в смеси с бензином	32	5,4	7,6
Метанол в смеси с (H ₂ +СО)	5	2,5	3,5
Синтез-газ (H ₂ +СО)	0	0,4	2,3
Водород	0	0	2,5

Благодаря его высокой физико-химической активности, небольшая (5-10% масс.) добавка водорода к бензину позволяет снизить токсичность выхлопных газов на 65-75% [8]. Причем, наиболее низкое содержание NO_x в продуктах сгорания наблюдается при нагрузках менее 50% максимальной мощности [8], т.е. при рабочих параметрах двигателя, представляющих наибольший интерес для условий городской эксплуатации автомобилей. Однако наиболее перспективным представляется использование водорода как основного топлива [1, 4, 5].

1.1.1. Автотранспортные средства, использующие водород

На сегодняшний день существует несколько способов использования и хранения водорода на автотранспортных средствах.

На рис. 1.2 приведена классификация установок преобразования энергии, выделяемой в процессе взаимодействия водорода с кислородом, в другие виды энергии на автомобиле.

Существует три принципиально разных способа преобразования энергии, из которых использование двигателя внешнего сгорания рассматривается как принципиально возможный вариант, недостатком которого является большая масса системы охлаждения.

В табл. 1.2 приведены характеристики топливных элементов [8], которые могли бы найти применение на АТС.

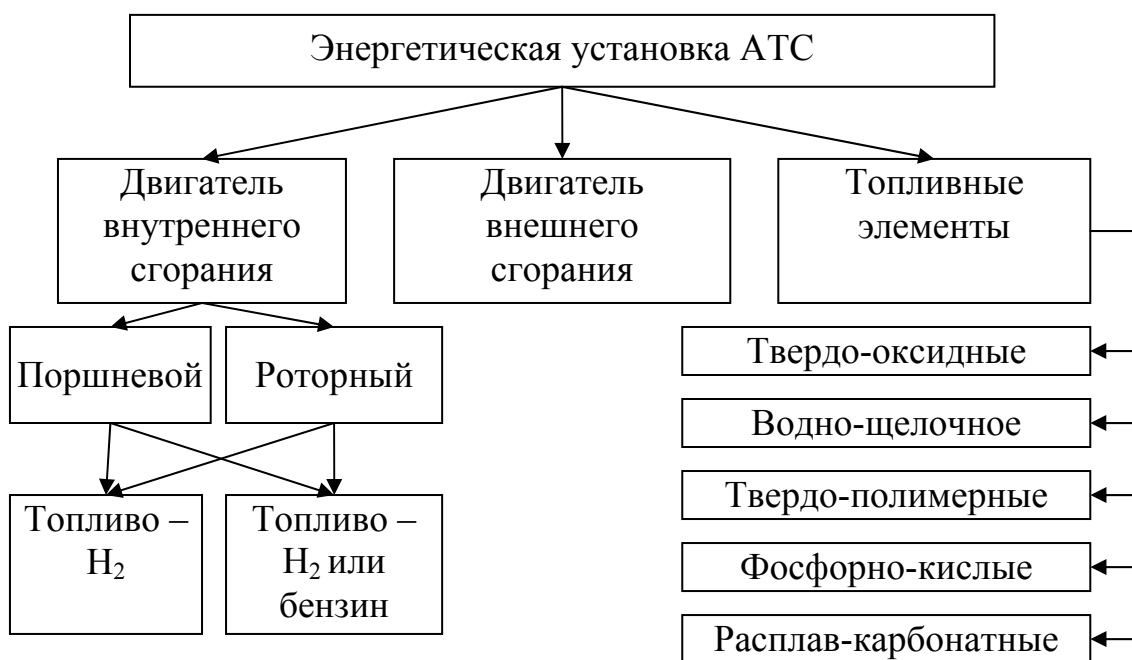


Рис. 1.2. Классификация способов преобразование энергии на АТС

Таблица 1.2.

Характеристики ТЭ различных типов [8]

Тип топливного элемента		Водно-щелочный	Твердо-полимерный	Фосфорно-кислый	Расплав-карбонатный	Твердо-оксидный
КПД производства электроэнергии, %	Реализованный	50-65	50-65	40-55	40-55	40-50
	Перспективный	70	70	60	60-70	55-70
Рабочая температура, °С		80...100	40...100	180..250	600...800	800...1000
Плотность тока, А/см ²		≥1	≥1	<0,5	<0,5	<0,5
Достигнутый ресурс, ч		<20000	>50000	>60000	<20000	>50000

Из таблицы следует, что для автомобильного транспорта наиболее приемлемыми являются твердо-полимерные топливные элементы, у которых высокая плотность тока и невысокая рабочая температура, что влияет на пожаровзрывоопасность этих узлов и автомобиля в целом. Недостатком водно-щелочного ТЭ является тот факт, что для реакции с водородом необходим кислород.

Заправка автомобиля водородом может производиться на различных типах водородных заправочных станциях. На рис. 1.3 приведена классификация водородных заправочных станций, а на рис. 1.4 представлены фото действующих водородных заправочных станций.



Рис. 1.3. Классификация водородных заправочных станций

В 2006 году во всём мире функционировало более 140 стационарных водородных автомобильных заправочных станций. Из них 46% было сконцентрировано в Северной Америке. В 2008 году количество заправочных станций выросло до 175. Планировалось строительство еще 108 водородных заправочных станций [10].



Рис. 1.4. Фотографии действующих водородных АЗС

Анализ существующих автомобильных средств, использующих водород в качестве топлива, позволил представить расходные характеристики этих систем в виде диаграммы (рис. 1.5).

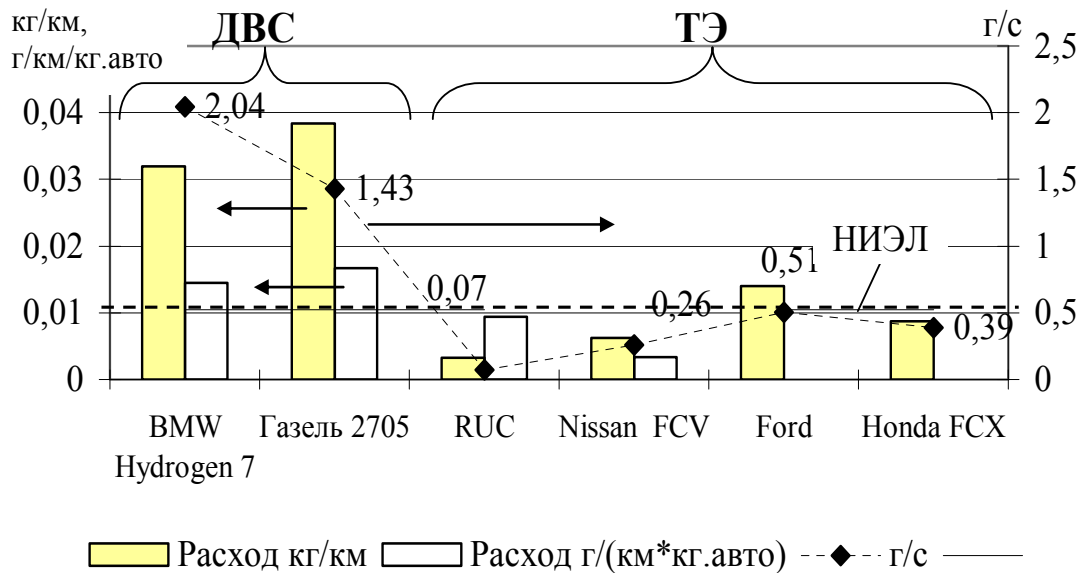


Рис. 1.5. Расходные характеристики автомобилей, использующих водород

Анализ показывает, что автомобили с ДВС имеют расходные характеристики в несколько раз хуже, нежели автомобили на топливных элементах и принятый показатель Национальной

исследовательской энергетической лабораторией (НИЭЛ) США (потребление водорода — 1 кг H₂ на 60 миль пробега) [21].

При использовании водорода на АТС возникает необходимость в определении пожаровзрывоопасности таких систем и разрешении неопределенности с выбором системы хранения водорода. Это обуславливает необходимость проведения анализа и выбора СХВ, обеспечивающих хранение и выделение водорода при массогабаритных показателях, характерных для АТС и определении их пожаровзрывоопасности.

1.2. Системы хранения и подачи водорода, их использования на автотранспортных средствах

Использование водорода на автотранспортных средствах влечет за собой необходимость наличия системы его хранения.

Емкостные характеристики систем хранения приведены на рис. 1.6, а на рис. 1.7. — классификация возможных способов хранения водорода.

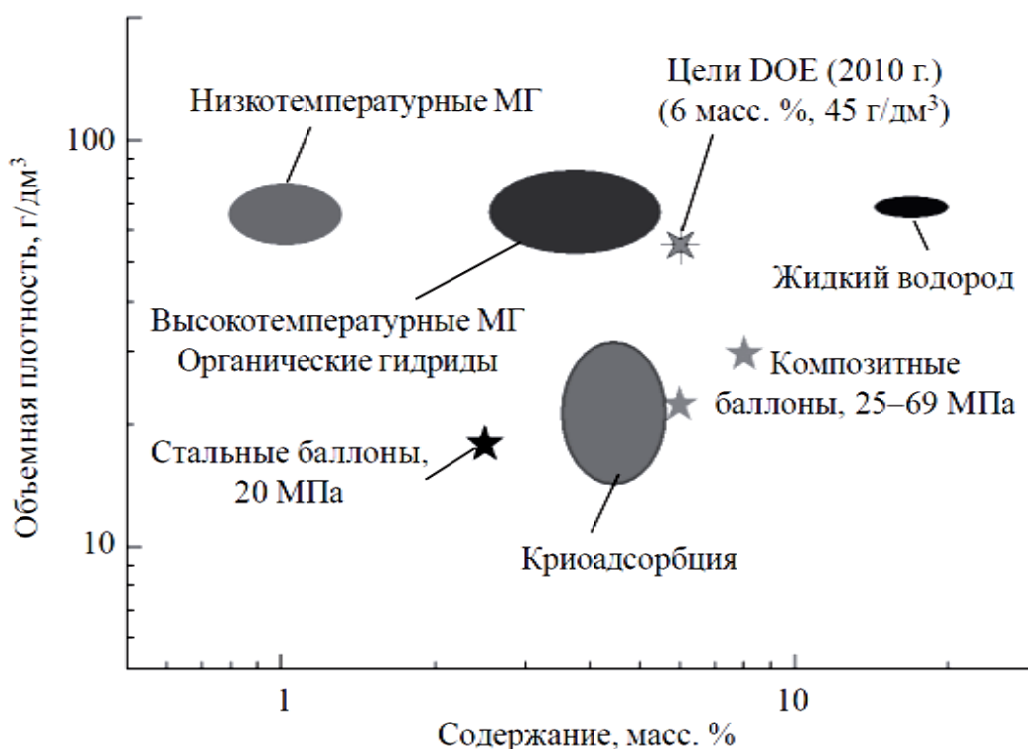


Рис. 1.6. Водородоемкостные характеристики способов хранения водорода [106, 107]

На этом же рисунке показаны целевые показатели этих характеристик, предусмотренные водородной программой (DOE) для мобильных систем хранения водорода [106, 107].



Рис. 1.7. Способы хранения водорода

В табл. 1.3 приведены характеристики систем хранения и подачи водорода как действующих, так и тех, которые находятся на стадии разработки. Из анализа таблицы следует, что часть способов хранения находятся на стадии разработки и зачастую характеризуются такими параметрами, которые можно создать лишь в лабораторных условиях.

Обеспечивающими необходимый расход водорода на АТС и используемыми в настоящее время являются системы хранения водорода в сжатом и криогенном виде, а также в химически связанном состоянии, например в форме гидридов интерметаллидов. Каждая из данных систем имеет свои преимущества и недостатки. В частных случаях возможно применение гидридов и гидрореагирующих составов.

Таблица 1.3.

Характеристики способов хранения водорода

	Метод хранения водорода	Обра- тимость	Т	Р, МПа	Вес СХП на 1 кг H ₂	Возможность получения расхода H ₂ г/с (л/с)	
						2 (44,8)	0,5 (11,2) 0,1 (2,24)
1	Сжиженное состояние	+	-253	0,2 ...0,3	10,3 [11] 7,7 [12] 14,6 [14]	Для получения СGH ₂ необходим источник тепла	+ + +
2	Газообразное состояние	+	-45..65 0С	20; 25; 35 70; 70	66 [14]; 42 [16]; 33 [13] 19,2 [14]; 16,7 [12]		+ + +
3	Кристаллические микропористые металлорганические каркасы	+	25 С 70К	2 2	100 [19] 22 [19]		На стадии разработки
4	Нанотрубки	+	25 77 К	0,1 0,1	200 [19] 22 [19]		На стадии разработки
5	Стеклые микрофосферы	+	200-400С	35-65	10 [14]		На стадии разработки
6	Нановолокна	+	25С 77К	10 0,65	142 [19] 28,6 [19]		На стадии разработки
7	Гидриды АНЗ	-	373 К	0,5	14 [14]*		+ + +
8	Обратимые гидриды ИМС MgH ₂ LaNi ₅ H La(Ce, Mm)Ni ₅	+	300 С 25...100 С 0...90 С		13,5 [14] 67 [14]; 71 [12] 146 [15]; 140 [15]		+ + +
9	Фуллерены	+	400	10	15,8 [19]		На стадии разработки
10	Гидрореагирующие составы NaAlH ₄	-+	373 К	4	25,4 [14]		+ + +
11	Клатратные гидраты	+	160 К -40...10 С 73 К	>100 20-200 1800	19,2 [18] 40 [20] 10 [20]		На стадии разработки
12	Криогенные резервуары высокого давления [7]	+	20 К	24,8			На стадии разработки

1.2.1. Хранение водорода в сжатом виде

Большинство существующих автомобилей на водороде в качестве системы хранения водорода имеют СХВ в сжатом виде [1, 6, 23–31]. На рис. 1.8 приведены фото действующих автомобилей с СХВ в сжатом виде (газобаллонная СХВ).



Рис. 1.8. Фото действующих автомобилей с СХВ в сжатом виде

На сегодняшний день существуют СХВ в сжатом виде с давлением 35 МПа и 70 МПа [1, 2, 6]. Планируется, что вскоре давление в системах повысится до 100 МПа [6].

На рис. 1.9. приведены зависимости массового содержания и объемной плотности хранения водорода для СХВ в сжатом виде.

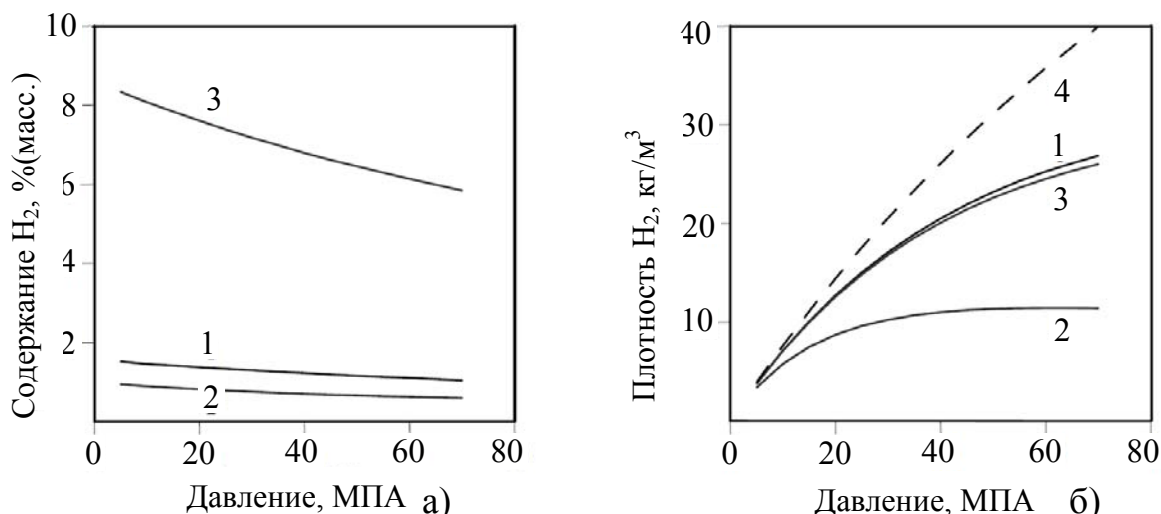


Рис. 1.9. Массовое содержание (а) и объемная плотность водорода (б) в газовых баллонах из различных материалов [32]: 1 – сталь; 2 – алюминий; 3 – композитный материал; 4 – плотность газообразного H₂ при T=298 К

Анализ зависимостей показывает, что для увеличения массового содержания водорода для изготовления баллонов необходимо выбирать легкие материалы, а для повышения объемной плотности – увеличивать в них давление. В частности, наилучшими показателями обладают баллоны, выполненные из композиционных материалов.

В табл. 1.4. приведены теплофизические характеристики материалов, из которых могут быть изготовлены баллоны для хранения водорода

Таблица 1.4.

Характеристики материалов баллонов для хранения водорода в газообразном виде [33–36]

	Базальтовое волокно	Углеволокно	Стекловолокно	Сталь
λ , Вт / (м · К)	0,45	0,8	0,75	45
ρ , кг / м ³	1900÷2000	1500÷1700	1800÷1900	7700
c , Дж / (кг · К)	1300÷1400	1200÷1500	1100	462
α , м ² / с	$0,17 \cdot 10^{-6}$	$0,41 \cdot 10^{-6}$	$0,358 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$

Необходимо отметить, что стальные баллоны имеют более высокий коэффициент теплопроводности (\approx в 50 раз), нежели баллоны из композиционных материалов. При этом композиционные баллоны существенно легче [2, 21], что является важным фактором при их использовании на автотранспортных средствах.

1.2.2. Хранение водорода в криогенном виде

При использовании такого типа СХВ возникает проблема удержания водорода в сжиженном состоянии при длительном хранении [1, 7]. Необходимость мощной теплоизоляции и газовой подушки над жидкостью резко увеличивает объемные характеристики СХВ – они близки к характеристикам баллонной СХВ, тогда как массовые характеристики могут быть в несколько раз лучше.

На рис. 1.10 представлены фото действующих автомобилей с СХВ в жидком виде [37, 38, 53-55].



Рис. 1.10. Фото действующих автомобилей с СХВ в жидком виде

Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь на автотранспортных средствах массовой плотности водорода более 15% (масс.) [1, 7].

Поскольку в случае использования криогенной СХВ потери газа на испарение составляют от 1 до 2 % от общей массы [2, 8], такая система может быть эффективно использована лишь в тех случаях, когда существует возможность заправки СХВ непосредственно перед работой, а длительность ее работы не превышает нескольких сотен часов. Кроме того, для безопасного функционирования данных СХВ необходимы дополнительные энергозатраты на поддержание температуры жидкого водорода [8].

1.2.3. Хранение водорода в форме обратимых гидридов интерметаллидов

Аккумуляция водорода в твердых гидридах интерметаллидов имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными способами хранения в баллонах высокого давления или в сжиженном состоянии [39–51].

Плотность водорода в гидриде может превышать плотность жидкого водорода, поэтому на базе существующих гидридообразующих составов могут быть разработаны системы хранения, по массе и объему соответственно легче и меньше водородных баллонов высокого давления, содержащих такое же количество водорода [7, 14].

При взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями уже при значениях температуры (298–373) К и давления (10^{-2} – 10) МПа происходит активное поглощение водорода металлическими порошками с образованием гидридных фаз, причем равновесие между газовой и двумя твердыми фазами устанавливается за относительно короткое время. Возможность смещения равновесия

при относительно небольшом изменении внешних условий (температуры и давления в реакторе) позволяет использовать гидридные фазы на основе полиметаллических композиций в качестве обратимо действующих аккумуляторов водорода.

Интерметаллические сплавы типа NM_5 , сорбирующие водород, характеризуются относительно мягкими условиями гидрирования ($T=(298-373)$ К и $P=(10^{-2} - 10)$ МПа), широким спектром разнообразных РСТ-диаграмм, относительной стойкостью к дезактивации кислородосодержащими газами.

На рис. 1.11 приведен график изотерм равновесия водорода в $LaNi_5H_x$ [116].

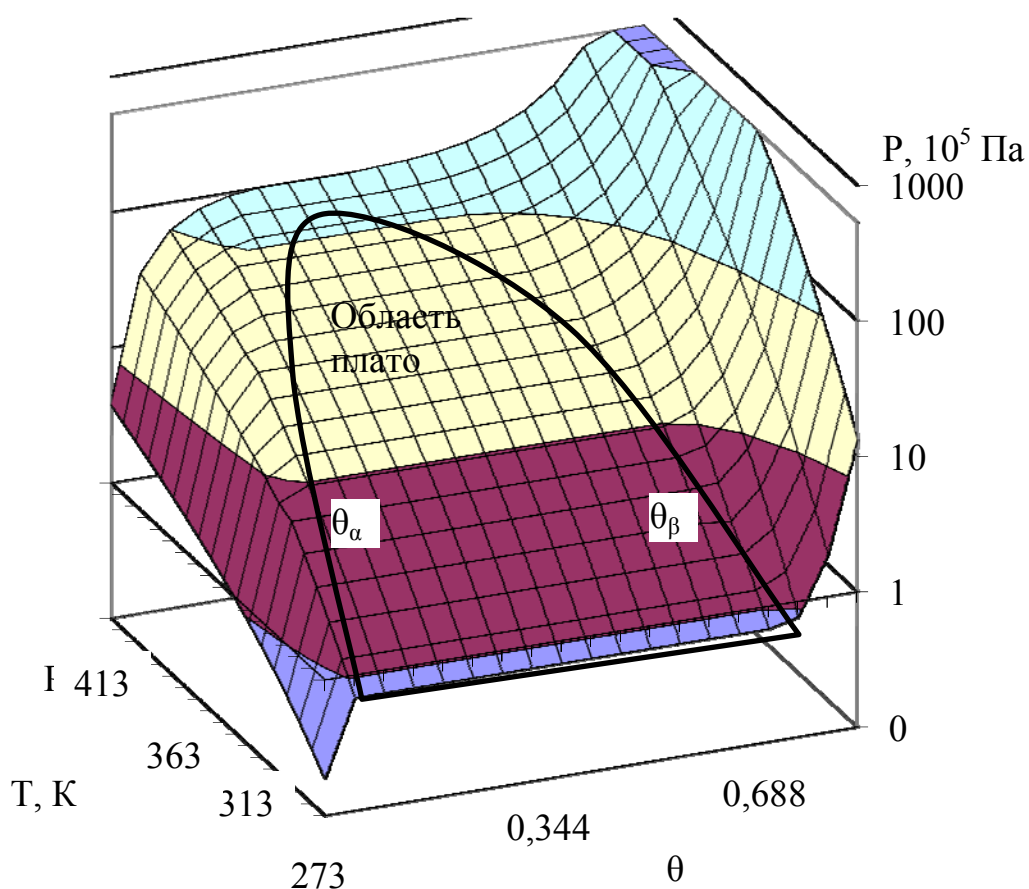


Рис. 1.11. Изотермы равновесия водорода в $LaNi_5H_x$ в зависимости от температуры гидрида и степени насыщения гидрида водородом

Анализ поверхности показывает, что давление в системе гидрид-водород с повышением температуры гидрида и концентрации водорода в нем, растет. Из этого же рисунка видна область постоянного давления в интервале изменения концентраций от θ_α до θ_β , а также область резкого повышения давления (при $\theta > \theta_\beta$).

Хранение водорода в форме гидридов ИМС, имеет следующие преимущества в сравнении с другими способами хранения:

- в баке находится сравнительно небольшое количество газообразного водорода;
- хранилище водорода разгружено от высокого давления при достаточно низких температурах;
- учитывая низкое давление и небольшое количество газообразного водорода, снижены утечки водорода;
- объемное содержание водорода выше, чем при хранении его в жидком и газообразном состояниях;
- низкие энергетические затраты на образование гидридов в сравнении с ожижением и сжатием водорода.

Таким образом, на сегодняшний день свое применение на АТС нашли следующие системы хранения водорода: в сжатом виде (газообразное состояние); в жидком виде (криогенное хранение); в форме гидридов интерметаллидов. Установлено, что вышеупомянутые СХВ в состоянии обеспечить необходимый расход водорода для функционирования АТС.

1.3. Особенности эксплуатации автотранспортных средств на водороде

1.3.1. Техническое обслуживание автомобиля

Техническое обслуживание подвижного состава подразделяется по периодичности, перечню и трудоемкости выполняемых работ на следующие виды:

- ежедневное техническое обслуживание (ЕО);
- первое техническое обслуживание (ТО-1);
- второе техническое обслуживание (ТО-2);
- сезонное техническое обслуживание (СО).

Техническое обслуживание АТС имеет свои особенности в зависимости от типа энергоустановки, топлива и способа его хранения. В настоящее время насчитывается более 200 типов автомобилей и автобусов, работающих на водороде [55]. При этом, треть из них оснащена двигателями внутреннего сгорания, две трети – энергоустановками на топливных элементах. Поэтому при обслуживании автомобилей на водородном топливе необходимо учитывать особенности этих АТС.

К особенностям АТС на водороде следует отнести:

- широкие концентрационные пределы воспламенения водорода и другие его ПВО характеристики;
- отсутствие запаха у водорода, что говорит о невозможности определения утечек на запах;
- наличие датчиков водорода на АТС;
- наличие магистралей высокого и низкого давления;
- наличие редукторов давления;
- наличие датчиков температуры, давления, степени заполнения бака;
- в случае применения СХВ в газообразном виде: высокое давление водорода; большая энергия разрушения СХВ в случае ее повреждения при ТО;
- для СХВ в жидком виде: наличие низких температур; возможность обмораживания при ТО; существенный рост давления в случае погрешности датчиков температуры на (10÷20) К; опасность накопления жидкого кислорода; высокая технологичность оболочки бака, что в «домашних» условиях может привести к существенным изменениям ее теплоизоляционных характеристик; наличие системы подогрева водорода; наличие системы нейтрализации водорода при простое автомобиля;
- для СХВ в форме гидридов интерметаллидов: характерная зависимость давления от температуры и степени заполнения гидрида водородом; возможность слеживания гидрида, его деградация; наличие фильтров для интерметаллида.

Следует отметить, что затраты на техническое обслуживание АТС на водороде с топливными элементами значительно ниже нежели для АТС с двигателями внутреннего сгорания. Это объясняется тем, что чем меньше движущихся частей, тем меньше трение и тем меньше вероятность повреждения транспортных средств. Система топливных элементов намного легче, чем традиционные двигатели. Кроме того, уменьшенная вибрация положительно сказывается на вождении и сроке эксплуатации систем автомобиля.

Несмотря на существование АТС, использующих водород, на сегодняшний день отсутствуют рекомендации к проведению технического обслуживания с учетом типа системы хранения водорода.

1.3.2. Влияние сезонных и суточных изменений климатических факторов

На территории Украины, несмотря на преобладающий умеренно-континентальный климат, свойственны значительные сезонные отличия во влажности климата, температурном режиме.

На рис. 1.12, в качестве примера, представлена зависимость средней температуры воздуха от месяца года, а на рис. 1.13 представлены диапазоны температур, в которых могут эксплуатироваться АТС с СХВ в зависимости от времени года.

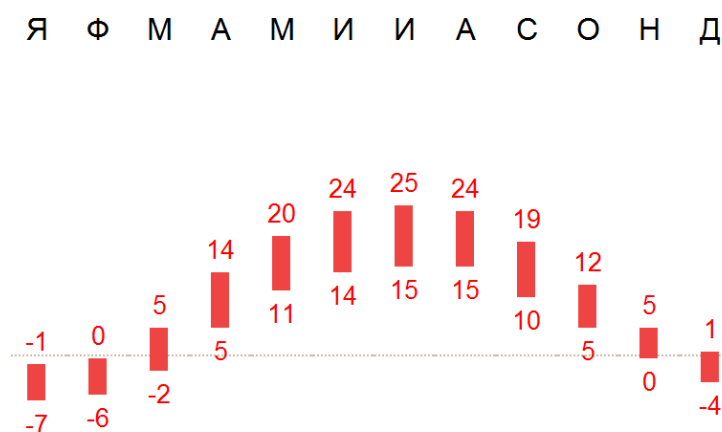


Рис. 1.12. Климатограмма (зависимость средней температуры от месяца года) [56]

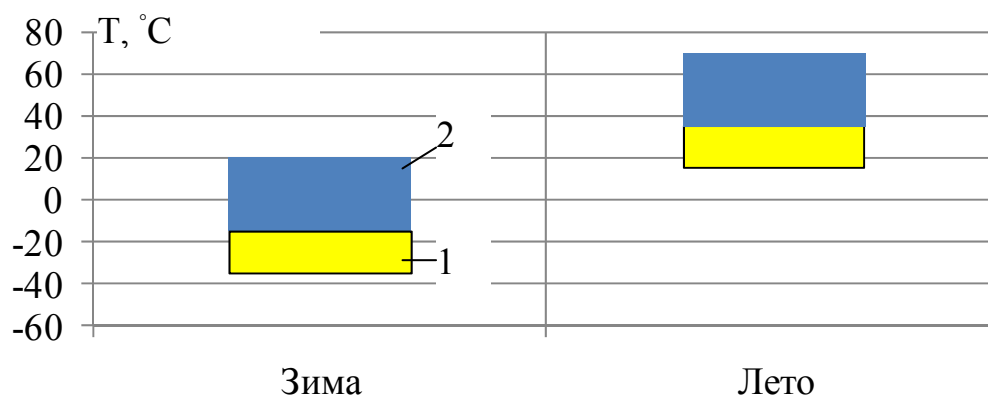


Рис. 1.13. Диапазон температур, в которых эксплуатируется АТС в зависимости от времени года: 1 – диапазон температур в дорожных условиях; 2 – диапазон температур в помещении (в гараже) или в салоне автомобиля

В Украине средняя температура зимой -8°C , а летом $+20^{\circ}\text{C}$. Самая высокая температура в Украине $+35^{\circ}\text{C}$, а самая низкая -35°C . Суточные колебания температуры могут достигать 20°C [57].

Однако, при создании систем хранения водорода на автотранспортных средствах необходимо учитывать, что температурное воздействие от природных факторов варьируется в интервале от -35°C до $+70^{\circ}\text{C}$.

1.3.3. Аварийные ситуации на автотранспортных средствах

В мире ежегодно происходит более 50000000 ДТП. В частности, в Украине ежегодно происходит около 200000 дорожно-транспортных происшествий (ДТП) [58]. На рис. 1.12 представлено распределение ДТП по типу происшествия, откуда следует, что количество ДТП (столкновений, наездов на препятствие и опрокидываний), в результате которых возможно разрушение или нарушение целостности СХВ, а также возникновение пожара составляет более 30% от общего количества.

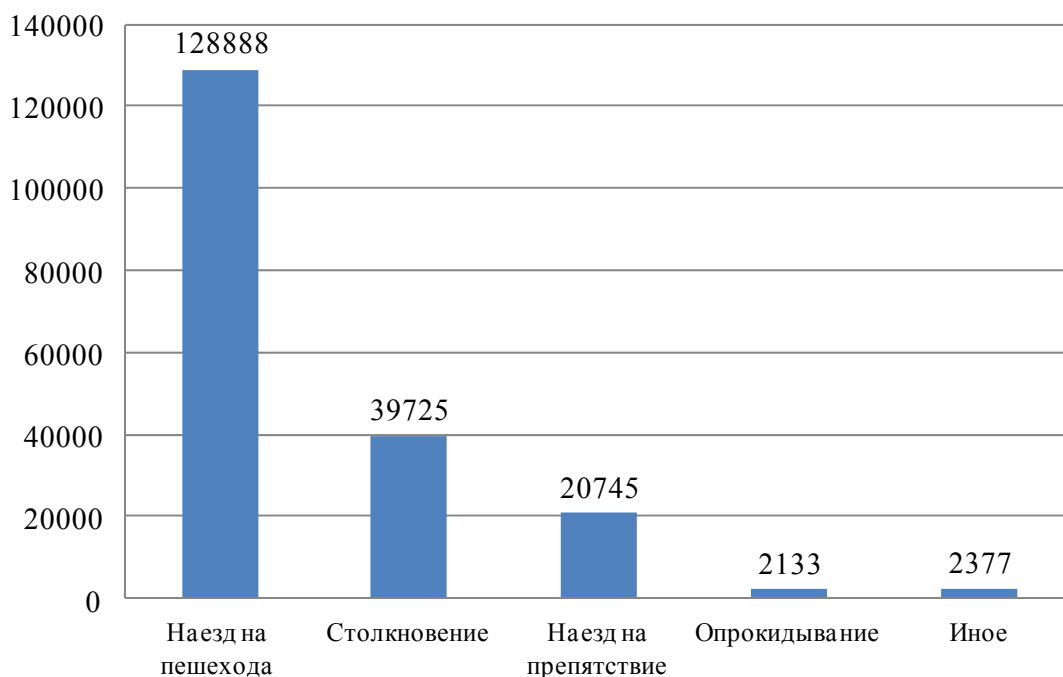


Рис. 1.14. Распределение ДТП в Украине за год по типу происшествия [58]

Ежегодно происходит более 3000 пожаров на АТС (рис. 1.15) [59].

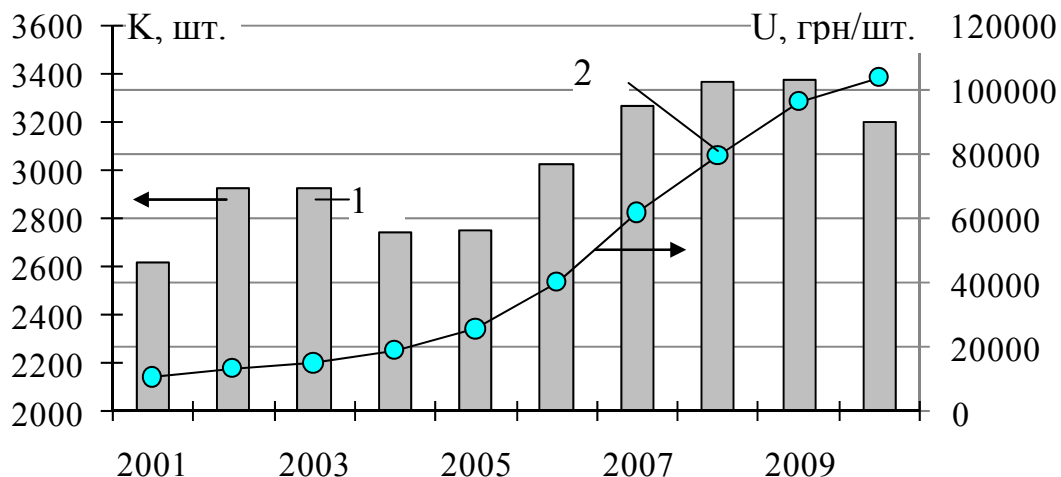


Рис. 1.15. Количество пожаров на АТС (1) и убыток от них (2)

Из рисунка следует, что количество пожаров на АТС за 10 лет выросло на (20÷30)%, а ущерб от них увеличился практически в 10 раз. На рис. 1.16 приведены фото последствий пожаров, взрывов на автомобильном транспорте, при использовании газобаллонных систем хранения.



Рис. 1.16. Последствия аварийных ситуаций, связанных с газобаллонной системой хранения топлива на автомобиле

Из рисунка следует, что последствия аварийных ситуаций с газомоторными топливами могут быть различными, начиная с разрушения транспортного средства разгерметизированным

баллоном, и заканчивая разрушением построек, разбросом частей баллона на расстояния до 100 метров.

Кроме того, АТС могут находиться под воздействием тепловых потоков, излучаемых пожаром, возникшим вблизи их расположения, или непосредственно на АТС. Наименьшее количество пожаров наблюдается весной (19%), а наибольшее зимой (33%). Распределение мест возникновения пожара в зависимости от типа АТС приведено на рис. 1.17.

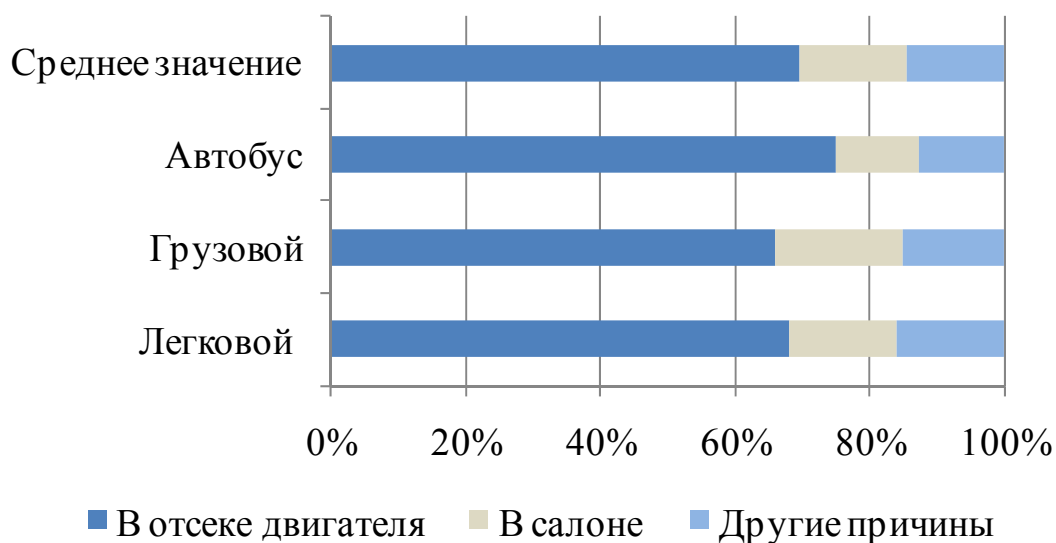


Рис. 1.17. Место возникновения пожара от типа АТС

Анализ рисунка показывает, что в АТС с ДВС в 70% случаев пожар возникает в отсека двигателя. В 15% случаев он начинается в салоне АТС. Таким образом, при определении воздействия пламени пожара на СХВ необходимо учитывать место возникновения пожара и время достижения огня от места возникновения до СХВ.

В результате возникновения и развития пожара на АТС происходит воздействие повышенных температур как на само средство, так и на людей, которые по разным причинам могут находиться в нем. На рис. 1.18 приведены зависимости количества погибших и травмированных людей при пожарах на АТС [59].

Анализ свидетельствует, что ежегодно при пожарах на АТС гибнет около 20 человек. Поэтому создание систем хранения водорода с повышенной стойкостью к воздействию внешних тепловых потоков позволит минимизировать количество погибших и травмированных.

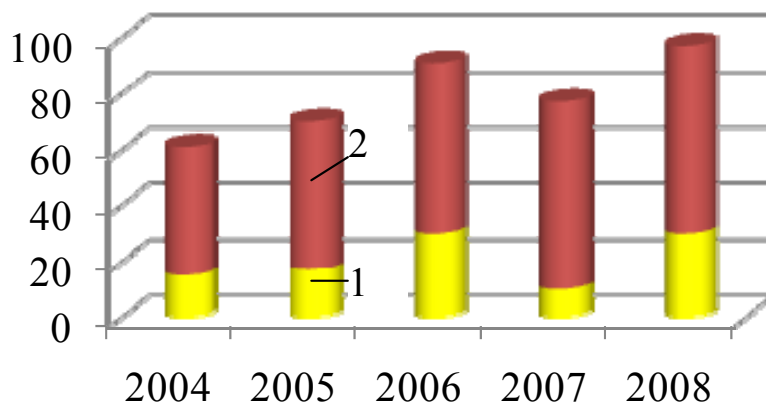


Рис.1.18. Количество погибших (1) и травмированных людей (2) при пожарах на АТС

1.3.3.1. Температурный режим при пожаре на АТС

В работе [61] приведены результаты исследования температурного режима при возгорании АТС и проведено сравнение со стандартным режимом пожара (рис. 1.19 и рис. 1.20).

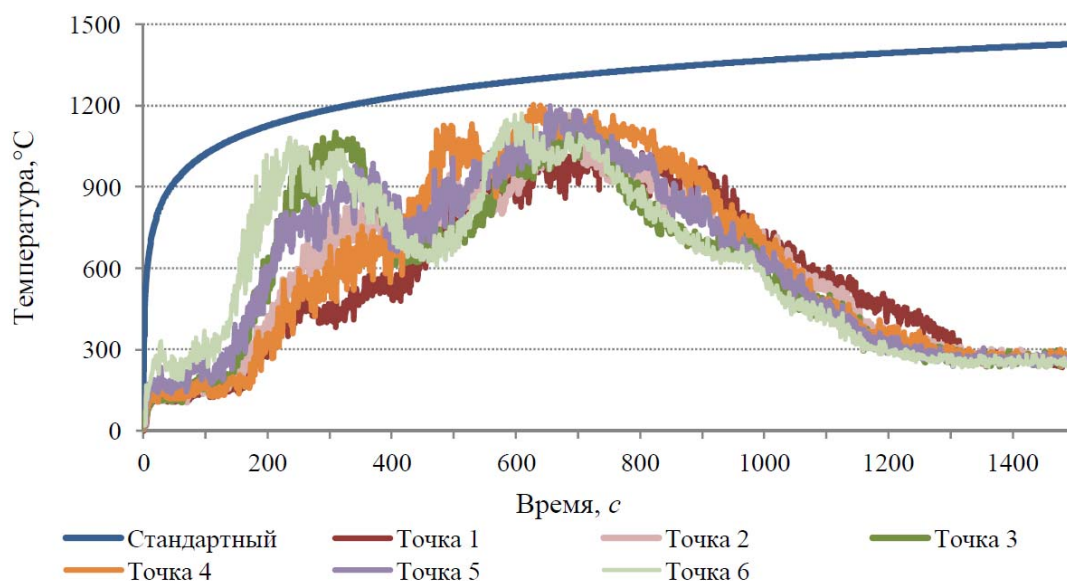


Рис. 1.19. Температура при возгорании автотранспортных средств[61]

Анализ температурных зависимостей позволяет говорить о том, что максимальное значение и закон изменения температуры могут существенно отличаться в зависимости от места возникновения и точки измерения температуры.

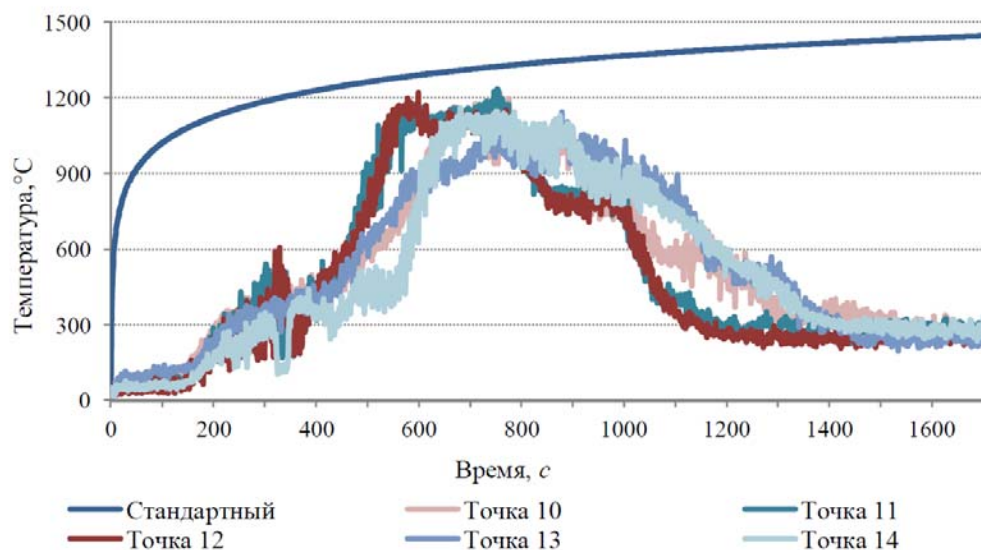


Рис. 1.20. Температура при возгорании автотранспортных средств [61]

В [62-64] показано, что температура при пожаре может достигать 900°C. Поэтому при рассмотрении возможных аварийных ситуаций с СХВ необходимо учитывать различную скорость изменения температуры при пожаре и ее максимальное значение.

На основе проведенных исследований в работах [65-68] получена феноменологическая математическая модель, которая определяет зависимость температуры стенки баллона при воздействии на нее тепловых потоков при пожаре (рис. 1.21)

$$T_{ст} = 80 + 220e^{-\frac{(t-9)^2}{3,66}}, \quad 1 \leq t \leq 9 \quad (1.1)$$

где t – время, мин.

Анализ показывает, что модель (1.1) обеспечивает существенный рост температуры только после 6 минут от начала пожара.

В работе [69] показано, что температура в автомобиле поднимается постепенно ((1÷6) минут), а ее значение и скорость развития пожара зависят от многих параметров, таких как: место возникновения, тип автомобиля, наличие дополнительных ЛВЖ, открытые или закрытые окна и т.д.

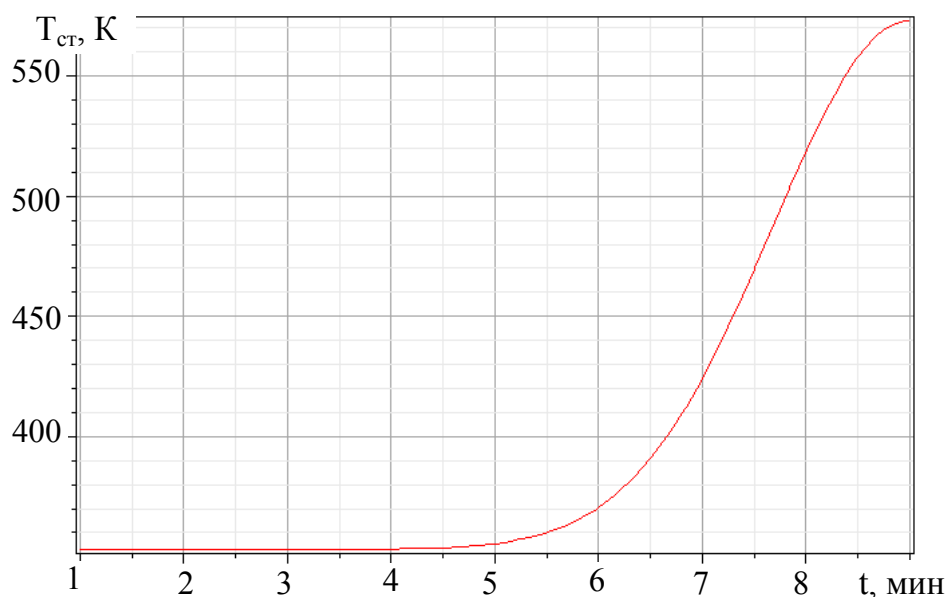


Рис. 1.21. Зависимость температуры стенки баллона от времени

Таким образом, при определении ПВО свойств систем хранения водорода необходимо учитывать, что температура, которая воздействует на СХВ, может составлять более 1000°C , а время ее достижения от одной до шести минут.

1.4. Пожаровзрывоопасность водорода

Несмотря на то, что водород является перспективным широкоиспользуемым энергоносителем, ПВО систем его хранения остается малоизученной. ПВО СХВ необходимо определять не только в зависимости от характеристик водорода, но и от характеристик технологических процессов хранения и генерации водорода [1-22].

При работе с водородом необходимо учитывать его ПВО характеристики, которые довольно широко изучены (рис. 1.22-1.24) [7].

Минимальная энергия искры (0,017 мДж), необходимая для воспламенения водорода, примерно на порядок ниже, чем для воспламенения метана (0,28 мДж) или бензина ((0,23÷0,41) мДж) [7]. Однако энергия воспламенения для всех трех горючих веществ достаточно мала, так что воспламенение гарантируется в присутствии даже слабых термических источников воспламенения, например искр или горячих поверхностей. Это говорит о том, что при использовании

водорода необходимо постоянно контролировать окружающую среду на возможность появления потенциального источника зажигания [7].

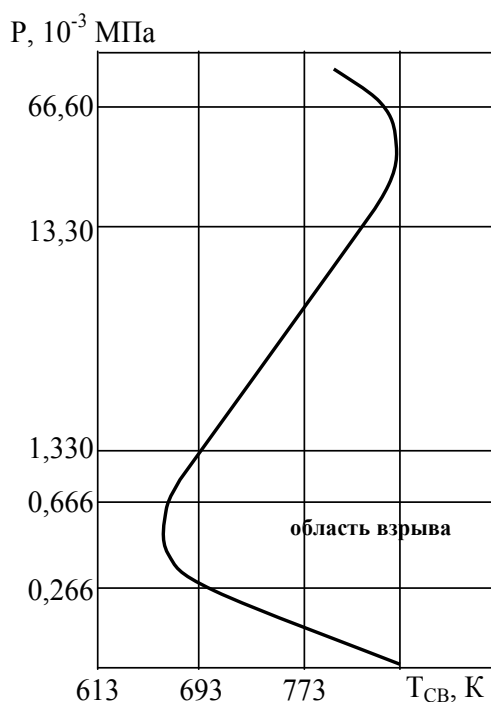


Рис. 1.22. Пределы самовоспламенения стехиометрических смесей водорода

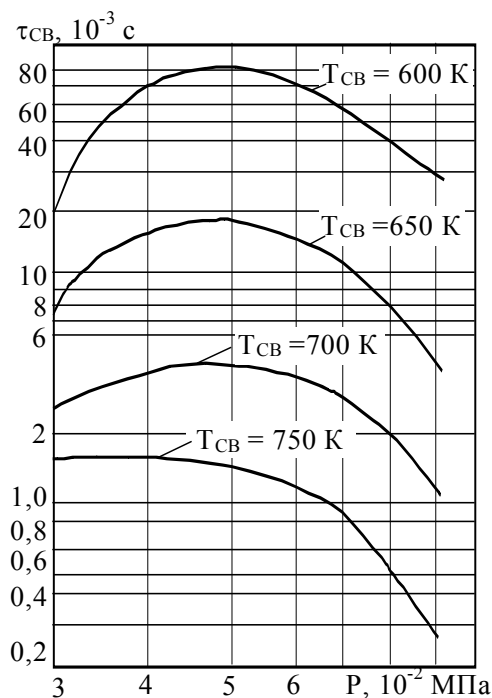


Рис. 1.23. Зависимость периода задержки самовоспламенения водородсодержащей смеси ($H_2 + \text{воздух}$) от давления для различной температуры самовоспламенения

Тенденция водорода к детонации от электрического разряда (искры) является одной из основных причин к сдерживанию его широкого использования. Давление при детонации водорода (730 кПа [7]) может быть на порядок выше, чем при вспышке. Экспериментальными исследованиями [7] было установлено, что детонирование смеси водород – воздух возможно только при условии, если образовалась соответствующего состава реагирующая смесь и имеется достаточно сильный источник ударной волны. Даже искра не всегда вызывает взрыв смеси. Для того, чтобы произошел взрыв или нормальное горение перешло в детонационное, должны существовать необходимые условия: соответствующее соотношение между горючим и окислителем и достаточная интенсивность источника воспламенения. В замкнутом объеме, вследствие влияния ограничивающих стенок, даже слабые источники воспламенения могут вызвать детонационное горение водородовоздушной смеси [7]. Сильные источники воспламенения могут инициировать детонацию и в открытых системах. Запалы, искры, горячие поверхности и

открытое пламя рассматриваются как слабые источники воспламенения, к сильным источникам воспламенения относятся капсулы-детонаторы, тринитротолуол, короткие замыкания высокой мощности (детонирующие проволоки), зажигательные и другие взрывные заряды.

На рис. 1.24 приведены характеристики смесей водорода с воздухом и кислородом [7], из анализа которого следует, что нижние концентрационные пределы распространения пламени (НКПРП) для водорода в воздухе и кислороде практически равны между собой, в то время как верхние концентрационные пределы распространения пламени (ВКПРП) отличаются на 20%.

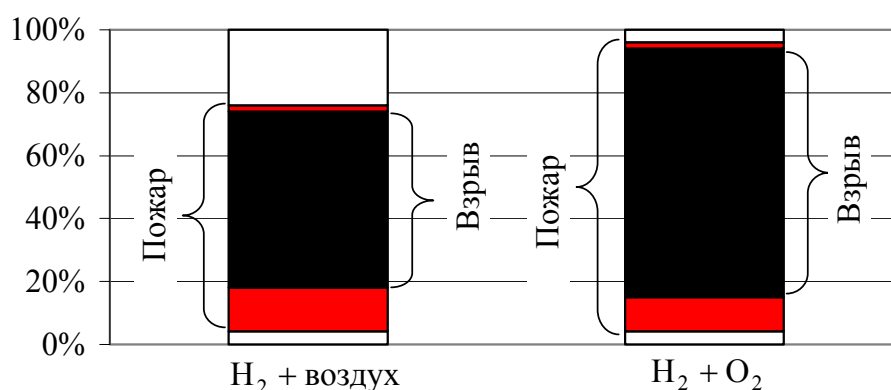


Рис. 1.24. Концентрационные пределы распространения пламени

Кроме того, необходимо отметить, что ВКПРП, при которых возможно загорание, отличаются всего на 2% от концентраций, при которых возможен взрыв. Однако для нижних концентраций такая незначительная разница уже не наблюдается, и она уже составляет более 10%. Наиболее опасной, с практической точки зрения, является ситуация, при которой достигается нижний концентрационный предел распространения пламени водорода с воздухом.

Анализ СХВ и АТС позволил представить пожаровзрывоопасные ситуации с СХВ на АТС в виде (рис. 1.25).

Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что наиболее опасные последствия аварийных ситуаций при использовании водорода на АТС имеют место при воздействии на систему тепловых потоков, а также при разгерметизации. Исходя из этого, следует проанализировать поведение СХВ под воздействием внешних источников тепла и возможность их разрушения. Кроме этого необходимо рассмотреть истечение водорода из системы хранения с учетом объема, в котором она находится.

В работах [70-75] рассматривается процесс взрыва облака водорода. Для моделирования процессов формирования водородо-воздушной смеси и ее сгорания была использована трехмерная модель взрыва на базе уравнений Эйлера, которые решались методом Годунова. Было установлено, что существенное влияние на величину избыточного давления (рис. 1.26) оказывает наличие различных препятствий.

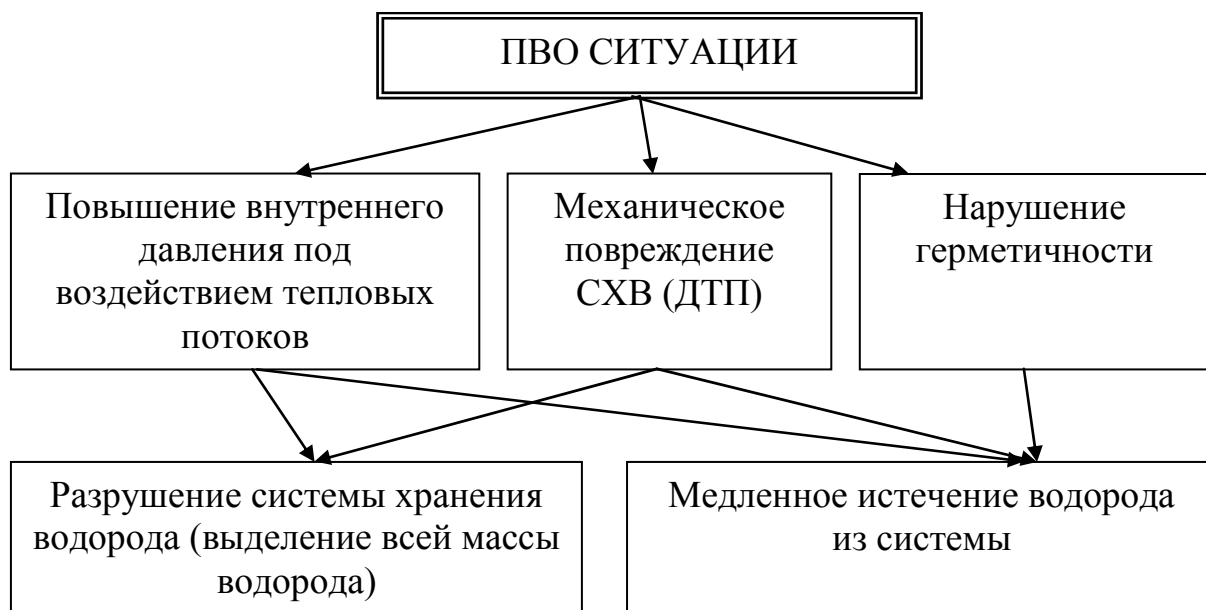


Рис. 1.25. ПВО ситуации, связанные с СХВ на АТС

Анализ показал, что наличие преград может способствовать уменьшению избыточно давления более чем в 10 раз (с 0,23 МПа до 0,02 МПа), что в свою очередь влияет на степень разрушения конструкций.

Детонация водорода в закрытом помещении может привести к полному или частичному разрушению здания, в котором эксплуатируется автотранспортное средство с СХВ, если не предусмотрены легкобрасывающие конструкции или иные конструктивные решения. Опасность поражения от осколков прямо связана с избыточным взрывным давлением.

На сегодняшний день существуют работы, в которых описываются экспериментальные исследования ПВО водорода [76-78]. В работе [76] описывается установка для исследования процессов горения и взрыва газовых смесей в сферических объемах (до 14 м³), ограниченных податливой оболочкой, и регистрации прохождения ударных волн и распространения фронта пламени по радиусу сферы. Установлено, что при прогнозировании последствий возможных

взрывов водородо-воздушных смесей необходимо принимать во внимание реальные условия их возникновения.

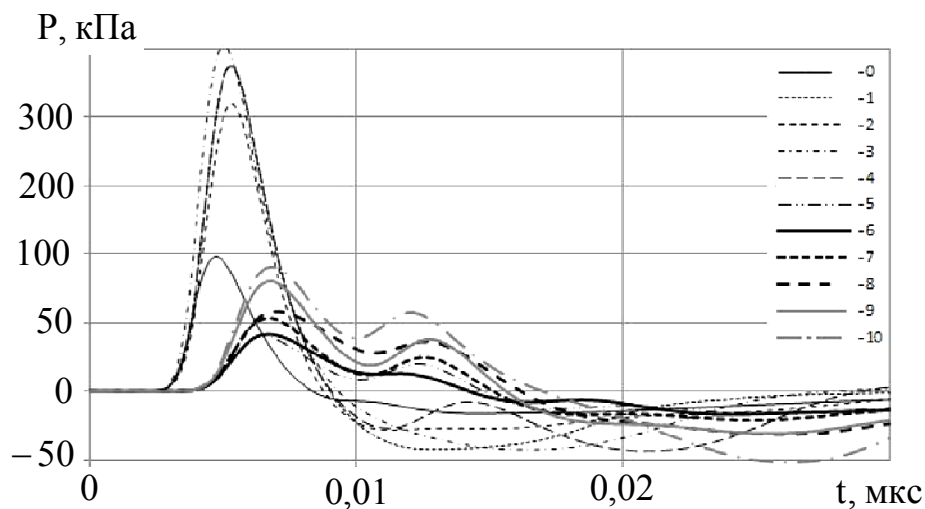


Рис. 1.26. Изменение избыточного давления в результате взрыва водорода при наличии различных преград

Горение водорода в помещении в большинстве случаев приводит к дефлаграции – взрывному режиму, характеризующемуся турбулентным распространением пламени с высокой скоростью, меньшей скорости звука в не охваченной горением среде, и существенным ростом давления после сгорания по сравнению с начальным для стехиометрической смеси. В то же время дефлаграция может переходить в наиболее опасный взрывной режим – детонацию, когда ударный фронт, скорость распространения которого превышает скорость звука в не охваченной горением среде, обуславливает появление зоны самовоспламенения и последующего горения, а давление может увеличиться в несколько раз. Поражающее действие газового взрыва определяется амплитудой взрывной волны (которая в основном зависит от скорости взрывного превращения) и ее импульсом (который зависит от уровня энергии взрыва). Следует отметить, что по показателю давления взрыва (амплитуде волны) водород намного превосходит другие горючие газы, что делает его более опасным [7].

Хранение водорода в жидком виде тоже имеет свои особенности. Многие материалы при охлаждении до температур жидкого водорода сжимаются и уменьшают свою пластичность, что может негативно повлиять на свойства СХВ, а, соответственно, и на ее ПВО характеристики. Важным следствием чрезвычайно низкой температуры кипения жидкого водорода (20,3 К) является то, что при взаимодействии с ним все газы, кроме гелия, конденсируются и

отвердевают, становясь потенциальным источником опасности для блокирования клапанов и закупорки труб. Конденсация других газов влечет снижение внутреннего давления в полости и вовлечение в нее газов из других полостей, что чревато вытеснением жидкого водорода большой массой скопившихся чужеродных веществ. Кроме того, если такую систему станут разогревать, например, для технического обслуживания, замороженные вещества вернуться в газообразное состояние, что может вызвать резкий подъем давления и образование гремучей смеси [7].

При разливе жидкого водорода происходит его испарение и, как следствие, возможна пожаро- или взрывоопасная ситуация. В работе [79] проведено моделирование ситуации с разливом жидкого водорода. При этом поля концентраций водорода (рис. 1.27) определялись в соответствии со следующим выражением

$$Y(\bar{r}, z) = \frac{1}{x} e^{-\frac{\bar{r}^2}{2x}} \int_0^{\frac{\lambda^2}{2x}} e^{-\frac{\lambda^2}{2x}} J_0\left(\lambda \frac{\bar{r}}{x}\right) \lambda d\lambda, \quad (1.2)$$

где λ – параметр интегрирования; $\bar{r} = \frac{r}{r_0}$; $\bar{x} = \frac{2x}{U_0 r_0^2}$; J_0 – модифицированная функция Бесселя; r – радиус; r_0 – начальный радиус; z – высота; U_0 – начальная скорость.

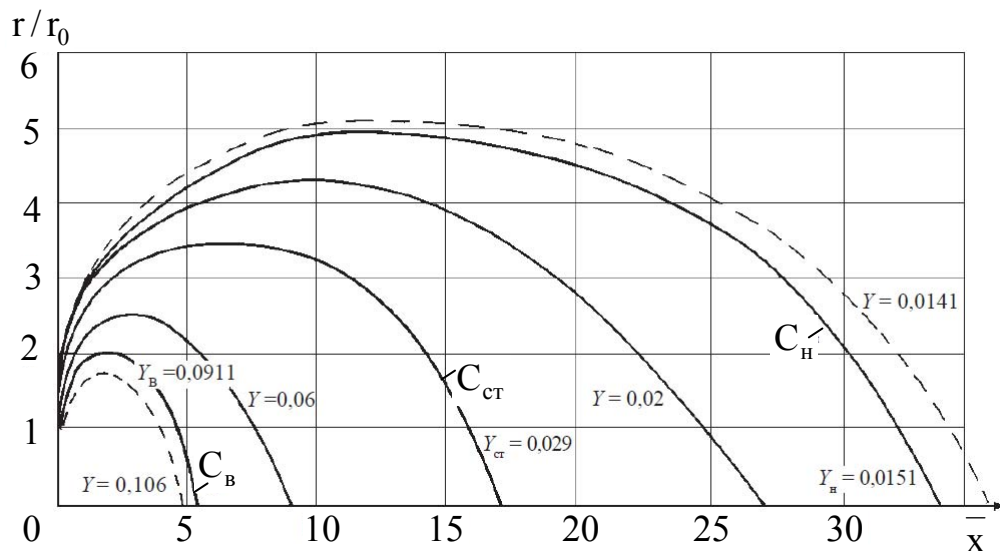


Рис. 1.27. Линии равных значений концентрации при испарении жидкого водорода в воздух: $C_{\text{н}}$, $C_{\text{в}}$ – нижний и верхний концентрационный предел распространения пламени водорода; $C_{\text{ст}}$ – стехиометрическая концентрация водорода

Из рисунка видно, что время для снижения концентрации водорода до нижнего концентрационного предела, практически в два раза больше, нежели время для формирования стехиометрической концентрации. При этом нижний концентрационный предел имеет границу на расстоянии, в шесть раз превышающий радиус разлива, т.е. опасным может являться даже источник зажигания, который находится на расстоянии около 10 метров. Кроме того, в [79] было показано, что в большинстве случаев при разливе водорода, происходит его горение без детонации.

Следует отметить, что на сегодняшний день отсутствуют данные о устойчивости данных СХВ к воздействию тепловых потоков, и, как следствие, времени до их разрушения.

В работах [80, 81] рассматривается ситуация с разгерметизацией гидридного аккумулятора при пожаре. На рис. 1.28 представлены результаты моделирования температурного режима при пожаре в помещении объемом 168 м^3 с гидридной системой хранения водорода.

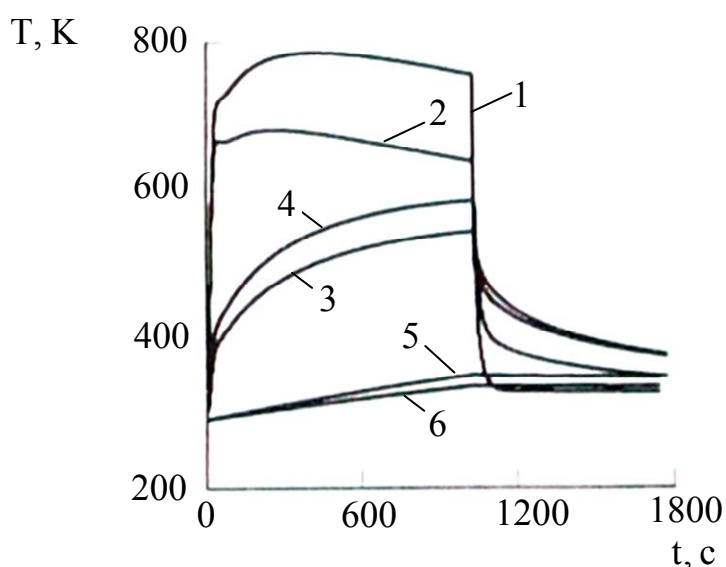


Рис. 1.28. Зависимость температуры при пожаре от времени: 1 – температура бетонных конструкций потолка; 2 – температура стальных конструкций потолка; 3 – температура бетонных конструкций стены; 4 – усредненная температура в помещении при бетонных конструкциях; 5 – температура стальных конструкций стены; 6 – усредненная температура в помещении при стальных конструкциях [81]

Из рисунка следует, что тип ограждающих конструкций влияет на значения температур в помещении, при этом разница может достигать более 100%. Резкий спад температуры объясняется выгоранием водорода из гидридного патрона. Следует отметить, что автором было упущено влияние пористости гидрида, инвариантность

величины давления к концентрации на характеристики СХВ при пожаре. Таким образом, данная модель не позволяет в полной мере оценить воздействие повышенных температур на СХВ в форме гидридов интерметаллидов.

В работах [82-84], посвященным разработке АТС, работающих на газомоторных топливах (ГМТ), в том числе и на водороде, разработан алгоритм для определения пожарной опасности АТС на ГМТ, в основе которого лежит величина пожарной нагрузки. Однако, какие-либо числовые значения отсутствуют. Также в данной работе приведены результаты испытаний на нагрев баллонов:

- разрушение стальных баллонов происходило при давлении 61,0-63,5 МПа, а стеклопластикового - при 40,0 МПа;
- при оборудовании баллонов предохранительными клапанами срабатывание происходило при 31,0-39,0 МПа.

Время до взрыва баллонов составило от 14,2 до 37,5 мин. Однако отсутствует методика и комплексный подход к проведению теоретических расчетов данных величин.

Медленное истечение водорода из СХВ может быть в случае нарушения целостности бака или магистральных трубопроводов.

В соответствии с [85] (Руководство по оценке пожарного риска), массовый расход сжатого газа из резервуара описывается следующими выражениями:

– докритическое истечение

$$Q = S \cdot \mu \left(P \cdot \rho \cdot k \left(\frac{2k}{k-1} \right) \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{2}{k}} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \right)^{0,5}, \quad \text{при} \quad \frac{P_a}{P} \geq \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}; \quad (1.3)$$

– сверхкритическое истечение

$$Q = S \cdot \mu \left(P \cdot \rho \cdot k \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}} \right)^{0,5}, \quad \text{при} \quad \frac{P_a}{P} < \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \quad (1.4)$$

где Q - массовый расход, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$; P - давление газа в резервуаре, Па; P_a - атмосферное давление, Па; γ - показатель адиабаты газа; S - площадь отверстия, м^2 ; μ - коэффициент истечения (0,6-0,8); ρ - плотность газа в резервуаре, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Следует отметить, что в данном «Руководстве» отсутствуют математические модели, которые бы учитывали особенности СХВ, какого либо типа.

На сегодняшний день существует ряд стандартов ISO, связанных с хранением и использованием водорода [86–93]. Однако данные стандарты не рассматривают пожаровзрывоопасные ситуации, связанные с функционированием СХВ.

В работе [94] проведена оценка скорости уменьшения давления газа в сосудах при возникновении в них различного рода трещин и свищей. В качестве уравнения состояния газа использовалось уравнение состояния идеального газа и уравнение Ван-дер-Ваальса, расчет по которым применительно к водороду в баллонах с высоким давлением, приводит к существенным погрешностям (до 50%).

В работах [95-101] рассматриваются подходы к определению уровня пожаровзрывоопасности СХВ, основанные на использовании теории надежности. В [100] проведен анализ используемых методов оценки уровня пожаровзрывоопасности объектов, в том числе и систем хранения водорода, которые условно можно разделить на два класса (см. рис. 1.29) [102–115].

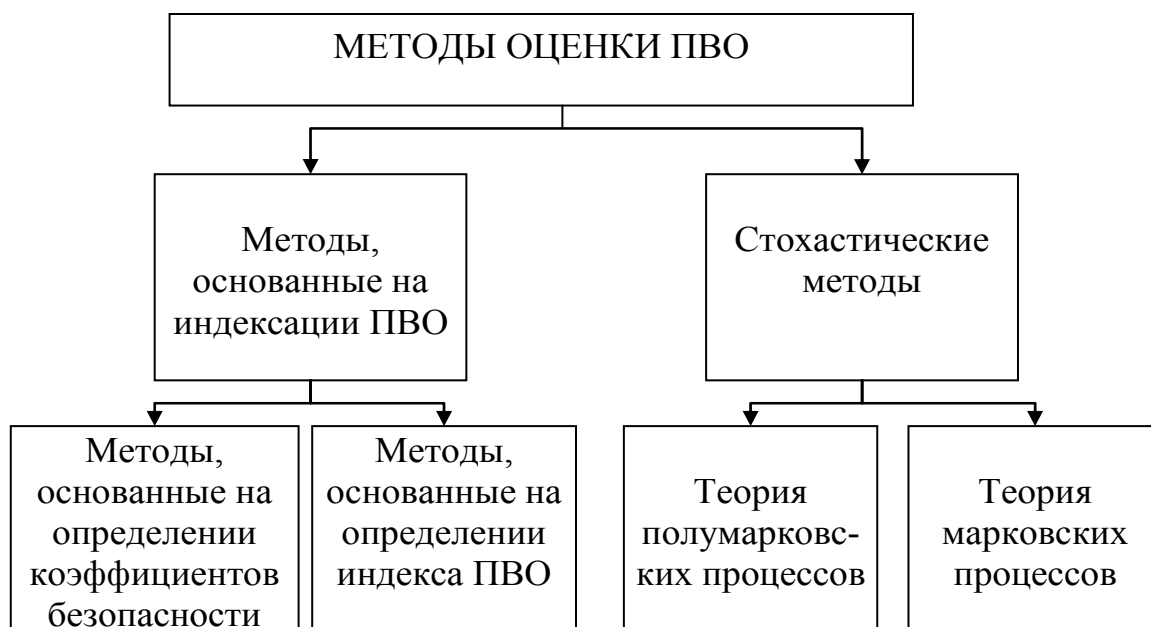


Рис. 1.29. Методы оценки ПВО

Методы, основанные на индексации ПВО, позволяют получать оценки условного уровня ПВО, что целесообразно использовать при ранжировании СХВ. Стохастические методы ориентированы на получение оценок вероятности возникновения пожаровзрывоопасных

ситуаций в СХВ, и, соответственно, эти методы учитывают случайный характер возникновения пожаровзрывоопасных событий и позволяют получать оценки фактического уровня ПВО систем.

Для определения вероятности возникновения ПВО ситуации в СХВ на основе гидрида ИМС в [100] предложено воспользоваться граф-схемой, изображенной на рис. 1.30 и объединяющей свойства граф-схем алгоритмов [114] и схем дерева событий [115].

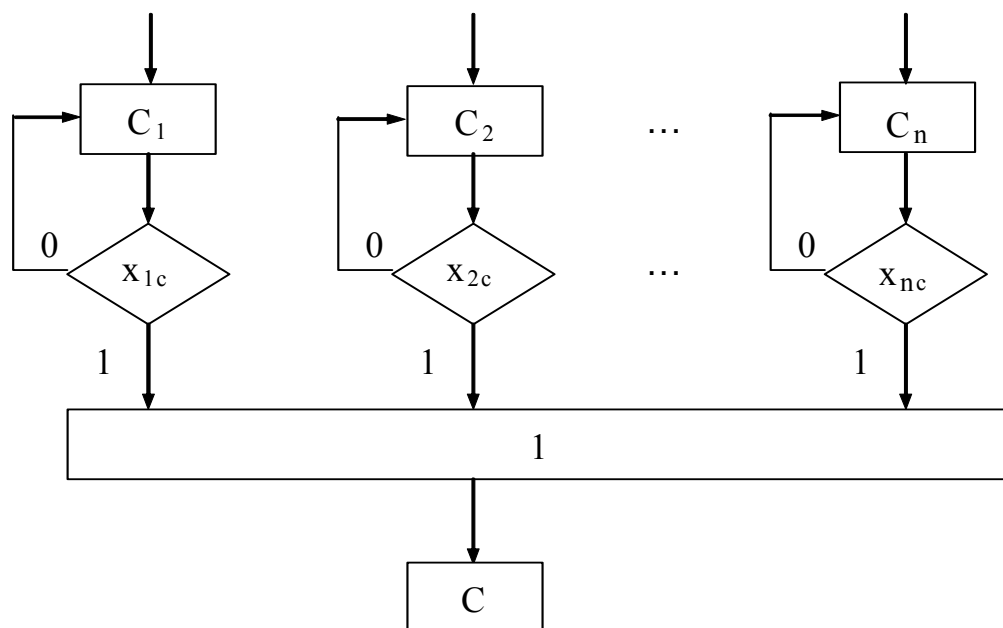


Рис. 1.30. Граф-схема возникновения пожара (взрыва) в СХВ

На этой схеме прямоугольниками обозначены операторы C_i , $i = 1, n$ и C , которым соответствует возникновение пожара (взрыва) в i -ом элементе СХВ или во всей системе. Логические операторы x_{ic} могут принимать два значения – 0 или 1, что соответствует отсутствию или появлению соответствующего события C_i . Оператору 1 соответствует операция объединения. С целью проведения оперативной оценки показателей, характеризующих либо уровень ПВО, либо критические значения технологических параметров СХВ металлургического типа в работе [116] построены номограммы (рис. 1.31) для определения максимально допустимого времени сорбции и десорбции в зависимости от необходимой величины вероятности возникновения ПВО ситуации на протяжении года.

Однако данные номограммы и модели, на основе которых они построены, не учитывают воздействие таких факторов как, температура и давление водорода, внешние тепловые потоки на СХВ.

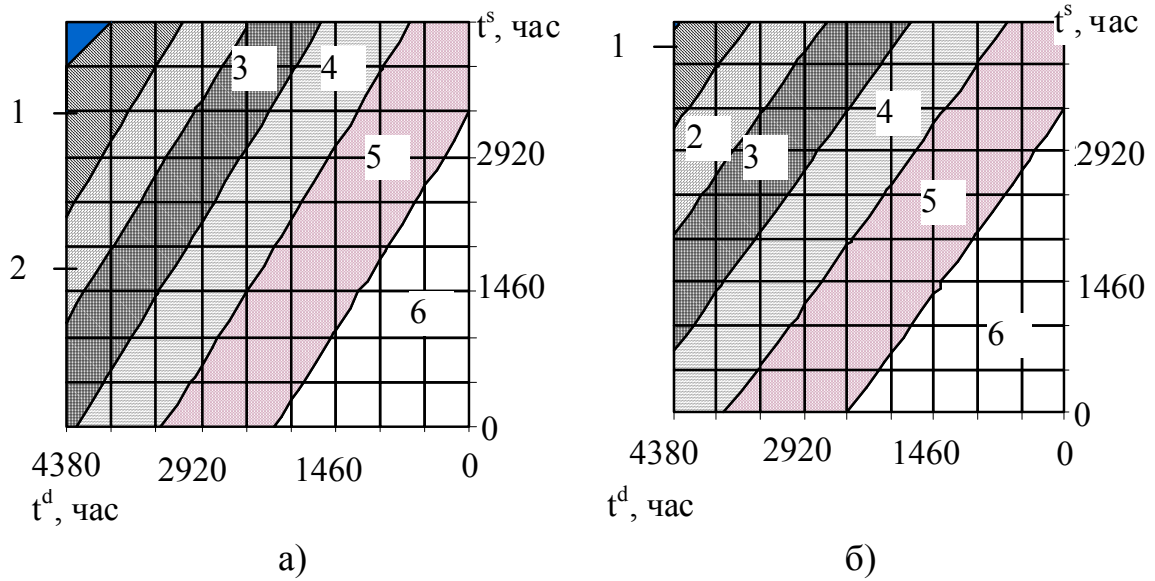


Рис. 1.31. Вероятность возникновения ПВО ситуации в смешанном режиме для минимальных (а) и максимальных (б) значений интенсивности отказов: а) 1 - $P_{СХП}=(4,5 \div 5,4) \cdot 10^{-5}$; 2 - $P_{СХП}=(3,6 \div 4,5) \cdot 10^{-5}$; 3 - $P_{СХП}=(2,7 \div 3,6) \cdot 10^{-5}$; 4 - $P_{СХП}=(1,8 \div 2,7) \cdot 10^{-5}$; 5 - $P_{СХП}=(0,9 \div 1,8) \cdot 10^{-5}$; 6 - $P_{СХП} < 0,9 \cdot 10^{-5}$; б) 1 - $P_{СХП}=(7,5 \div 9) \cdot 10^{-3}$; 2 - $P_{СХП}=(6 \div 7,5) \cdot 10^{-3}$; 3 - $P_{СХП}=(4,5 \div 6) \cdot 10^{-3}$; 4 - $P_{СХП}=(3 \div 4,5) \cdot 10^{-3}$; 5 - $P_{СХП}=(1,5 \div 3) \cdot 10^{-3}$; 6 - $P_{СХП} < 1,5 \cdot 10^{-3}$

В работах [95-100] получены выражения (1.5)–(1.9) для оценки уровня ПВО СХВ, учитывающие нагрузку на элементы системы, а также установлена зависимость вероятности возникновения ПВО ситуации от времени, коэффициента нагрузки и времени между возникновением и ликвидацией источника зажигания или горючей среды

$$P_{СХВ} = \sum_{n=1}^N \left[\int_{(n-1)\Delta\tau}^{n\Delta\tau} (\lambda_A e^{(-\lambda_A \cdot t)}) dt \cdot \int_{(n-1)\Delta\tau}^{n\Delta\tau} (\lambda_B e^{(-\lambda_B \cdot t)}) dt \right], \quad (1.5)$$

$$P_{СХВ(h)} = \psi_h \frac{\Delta\tau \lambda_A \lambda_B (\omega_h^{D+1} - \omega_h)}{(\lambda_A + \lambda_B)(\omega_h - 1)}, \quad (1.6)$$

$$\psi_h = \zeta_h \eta_h^{h-25} (1 - \eta_h), \quad (1.7)$$

$$\omega_h = \eta_h^{24}, \quad (1.8)$$

$$\eta_h = \left(\frac{1}{1 + \zeta_h (\lambda_A + \lambda_B) \Delta\tau} \right)^{\frac{1}{\Delta\tau}}, \quad (1.9)$$

где λ_A (λ_B) – суммарная интенсивность отказов элементов СХВ, которые могут привести к возникновению горючей среды (ГС) (источника зажигания (ИЗ)); $\Delta\tau$ – промежуток времени, в течении которого возможны два события – возникновение горючей среды и источника зажигания (фиксированное время, которое можно интерпретировать, как время между возникновением и ликвидацией источника зажигания или горючей среды); N – количество интервалов $\Delta\tau$, $N = \tau / \Delta\tau$; τ – время, для которого определяется уровень ПВО СХВ.

В то же время данные зависимости невозможно применить при определении пожаровзрывоопасности СХВ на АТС. Это обусловлено сложностью учета характеристик СХВ и ее особенностей, а также невозможностью задания внешних тепловых потоков на СХВ.

На основе обобщения в [117, 118] разработана методика уменьшения опасности наземных испытаний двигательных установок ракет, работающих на водороде. Методика сформирована в виде иерархической структуры, включающей концептуальные положения, комплекс оперативно-технических мероприятий и конкретные способы уменьшения вероятности аварийного проведения работ. Виды предлагаемых мероприятий и способов, особенности их применения определяются в результате анализа конструктивного исполнения технических устройств, режимов их функционирования, потенциальных нештатных и аварийных ситуаций. Однако данная методика оперирует лишь качественными показателями и не позволяет провести оценку опасности СХВ в той или иной ситуации.

Таким образом, существующие математические модели не позволяют оценить в полном объеме воздействие внешних тепловых потоков, в том числе и пожара, на системы хранения водорода. Кроме того, следует учитывать особенности СХВ для АТС, а именно – ограничения по массе, объему и расходу водорода. При этом представляет интерес устойчивость СХВ к разрушению под воздействием внешних тепловых потоков.

Существующие работы по оценке ПВО систем хранения водорода не позволяют в полной мере учесть воздействие на систему хранения комплекса таких факторов как температура, скорость ее изменения, форма СХВ и ее характеристики, а также плотность и давление водорода в системе.

Также остается открытым вопрос по динамике истечения водорода из СХВ в случае разгерметизации или ее повреждения и скорости образования пожаровзрывоопасной концентрации.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ГАЗООБРАЗНОМ ВИДЕ

Хранение водорода в баллонах высокого давления на сегодняшний день является одним из основных способов его хранения на автомобильном транспорте [1, 22].

Пожаровзрывоопасность таких систем будет определяться характеристиками материала, из которого изготовлены баллоны, его геометрических параметров, параметров внешней среды и условий эксплуатации АТС.

2.1.2.1. Баллоны, используемые для СХВ в газообразном виде и их характеристики

Расположение баллонов с водородом и их размер определяются предъявляемыми характеристиками к автомобилю, а также его конструктивными особенностями. На рис. 2.1 приведены возможные варианты расположения баллонов в автомобиле [119, 120].



Рис. 2.1. Способы расположения баллонов с водородом в автомобиле [119,120]

Предполагается, что в будущем емкости для водорода смогут иметь неправильную форму с целью минимизации потери пространства в автомобиле [2]. В любом случае основной характеристикой таких систем является давление водорода в баллоне.

Среди баллонов высокого давления можно выделить 3 основных типа (рис. 2.2) [121-126].

Первый тип – это цельнометаллические баллоны, изготовленные из стали. Второй тип – металлопластиковые баллоны, конструкция которых состоит из металлического лайнера, заключенного по всей поверхности в армирующую оболочку из композиционного материала, которая несет основную нагрузку. 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 [123].

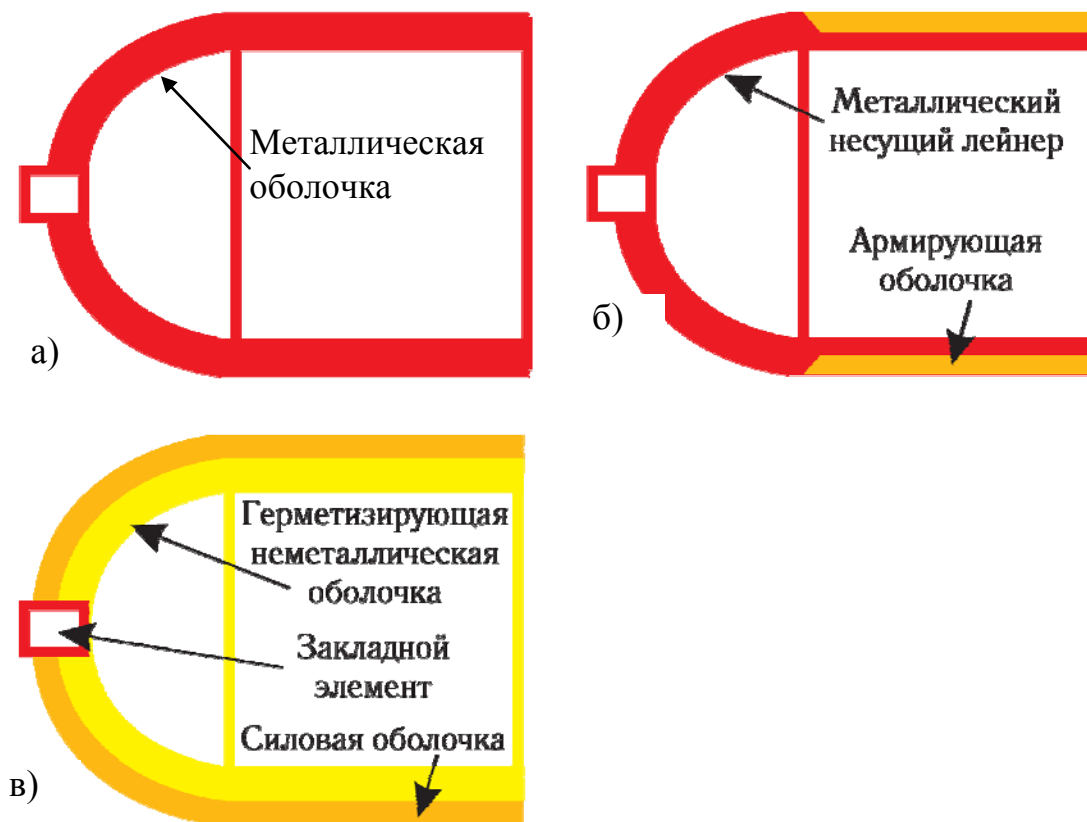


Рис. 2.2. Конструкции баллонов высокого давления: а – цельнометаллические баллоны; б – металлопластиковые баллоны; в – композитные баллоны

Объем таких баллонов для водорода может колебаться от 50 до 150 литров [121-124], а давление может достигать 70 МПа.

2.2. Пожаровзрывоопасность систем хранения и подачи водорода в газообразном виде

Одной из опасных ситуаций является повышение давления в баллоне вследствие повышения температуры окружающей среды, с последующим его разрушением. Поэтому определение изменения характеристик водорода и баллона в результате воздействия внешних факторов является важным условием безопасного хранения и использования водорода на автомобильном транспорте.

В работах, посвященных разработке автотранспортных средств, в том числе и на водороде, упоминается о возможности разрушения

баллона (рис. 2.3) в результате повышения температуры и давления водорода, однако какие либо количественные характеристики не приводятся [82–84].



Рис. 2.3. Фото разрушенных баллонов

На рис. 2.4 приведена классификация аварийных ситуаций, связанных с использованием газобаллонной системы хранения водорода.



Рис. 2.4. 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 разрушения баллона высокого давления, а также нерасчетное повышение давления в системе вследствие повышения температуры окружающей среды.

На сегодняшний день существует много производителей баллонов для сжатых газов, в том числе и для водорода. В табл. 2.1 приведены рабочие и испытательные характеристики некоторых баллонов для хранения водорода.

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

Несмотря на существование приведенных количественных характеристик, информация о пожаровзрывоопасности использования сжатого водорода в таких баллонах на транспортных средствах зачастую носит декларативный характер и не позволяет оценить реальный уровень опасности.

Таблица 2.1

Характеристики баллонов для хранения водорода [124, 127, 128]

Тип баллона	Рабочее давление, МПа	Испытание давлением на		Min давление разрушения, МПа	V, л
		прочность, МПа	герметичность, МПа		
БМА-39	39,2	51	39,2	102	30; 65
QUANTUM	70	–	–	162	
Worthington Heiser	20	30	–	95	50
	30	45	–	95	50

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

В связи с этим необходимо определить влияние температурного воздействия на изменение характеристик баллона с газообразным водородом в условиях повышения температуры окружающей среды, в частности, в результате пожара. Одним из условий повышения безопасности использования систем данного типа является наличие математического аппарата, позволяющего определять временной интервал от начала воздействия повышенной температуры на баллон с водородом до момента его разрушения в зависимости от свойств материала баллонов и его геометрических параметров.

2.3. Математическая модель процесса нагрева баллона с водородом и определения времени до его разрушения

Рассмотрим расчетную схему процесса нагрева стенки баллона в результате воздействия внешней температуры (рис. 2.5).

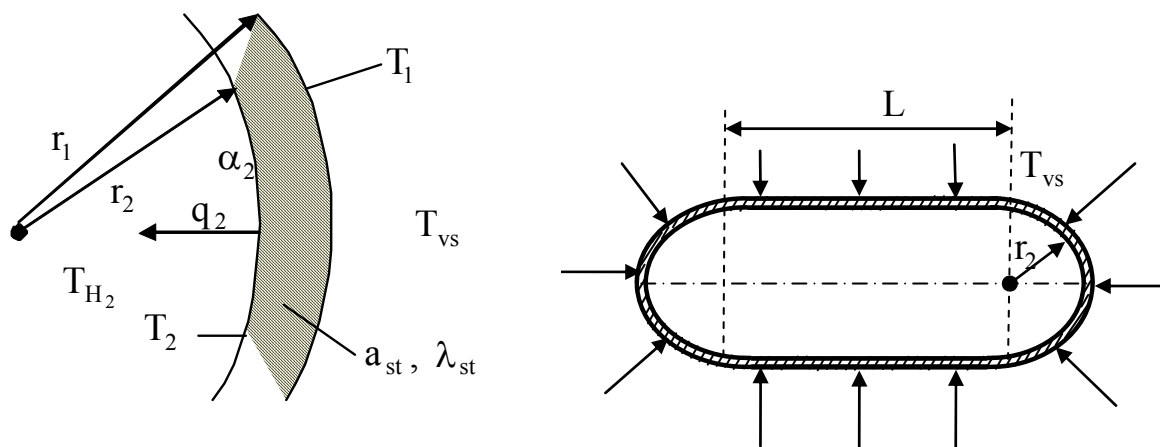


Рис. 2.5. Расчетная схема нагрева стенки баллона и водорода в нем: a_{st} , λ_{st} – коэффициент температуропроводности и теплопроводности материала баллона; T_{H_2} , T_{vs} – температура водорода и внешней среды; r_1 , r_2 – внешний и внутренний радиус баллона; L – длина цилиндрической части; T_1 , 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

При построении математической модели приняты следующие допущения:

- температура на внешней стенке одинакова и равна температуре внешней среды (граничные условия первого рода);
- в расчетной схеме не учитывается теплопроводность через вентиль;
- распределение температуры в сферической части баллона равно распределению температуры в цилиндрической части;
- в процессе нагрева геометрические параметры баллона не изменяются.

Тогда уравнение теплопроводности для стенки баллона можно записать в следующем виде [129 – 131]

$$\frac{\partial}{\partial \tau} T(r, \tau) = a_{st} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} T(r, \tau) + \frac{\frac{\partial}{\partial r} T(r, \tau)}{r} \right), \quad (2.1)$$

где a_{st} – коэффициент температуропроводности; $T(r, \tau)$ – значение температуры на расстоянии r от центра баллона в момент времени τ .

Для построения математической модели приняты граничные условия первого рода на внешней и третьего рода на внутренней поверхности стенки баллона. Учитывая начальные условия, можно записать

$$T_1 = T_{pg}; \quad \lambda_{st} \frac{\partial}{\partial r} T(r, \tau) \Big|_{r=r_2} = \alpha_2 (T_2 - T_{H_2}); \quad (2.2)$$

$$T(r, 0) = T_0. \quad (2.3)$$

Также следует учесть, что T_{H_2} и q_2 взаимосвязаны, т.е.

$$T_{H_2} = f \left(\lambda_{st} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r}, S_{wb}, m_{H_2}, \alpha_2 \right), \quad (2.4)$$

где S_{wb} – площадь, через которую проходит тепловой поток q_2 , m_{H_2} – масса водорода в баллоне.

2.3.1. Определение коэффициента теплоотдачи в баллоне с водородом

Коэффициент теплоотдачи в баллоне с газообразным водородом можно определить исходя из выражения [131]

$$Nu = \frac{\alpha_{H_2} \cdot L}{\lambda_{H_2}}, \quad (2.5)$$

где Nu – критерий подобия тепловых процессов, характеризующий соотношение между интенсивностью теплообмена за счёт конвекции и интенсивностью теплообмена за счёт теплопроводности; α_{H_2} – коэффициент теплоотдачи; λ_{H_2} – коэффициент теплопроводности; L – характерный размер.

$$x_3 = \frac{\rho_{H_2} - \rho_{H_2(0)}}{\Delta\rho_{H_2}}; \quad x_4 = \frac{V_6 - V_{6(0)}}{\Delta V_6}, \quad (2.34)$$

где $T_{vs(0)}, \tau_{H(0)}, \rho_{H_2(0)}, V_{6(0)}$ – значения факторов на нулевом уровне, представленные в табл. 2.3; $\Delta T_{vs}, \Delta \tau_H, \Delta \rho_{H_2}, \Delta V_6$ – интервалы варьирования факторов, указанные в той же таблице.

План-матрица эксперимента представлена в табл. 2.4. Приведенный план позволяет проводить независимую оценку коэффициентов уравнения регрессии.

Таблица 2.4

Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента типа 2^4 и результаты опытов

№ п/п	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_1 x_4$	$x_2 x_3$	$x_2 x_4$	$x_3 x_4$	$x_1 x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_4$	$x_1 x_3 x_4$	$x_2 x_3 x_4$	$x_1 x_2 x_3 x_4$	t, мин.
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1,09
2	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	0,64
3	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	5,32
4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	2,73
5	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	0,80
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0,50
7	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	3,4
8	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1,9
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1,6
10	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	0,95
11	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	5,75
12	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	3,15
13	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1,21
14	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	0,80
15	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	3,95
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2,2

Число вычислительных процедур для такого плана должно составлять

$$N = 2^m = 16, \text{ при } m = 4. \quad (2.35)$$

По результатам эксперимента в ядре плана получена оценка

$$m_0 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{u=1}^N t_u = 2,25. \quad (2.36)$$

Так как при проведении любого числа опытов в каждом эксперименте среднеквадратическое отклонение будет равно нулю, то значения выходов в каждой попытке n -го варианта будут одинаковы. По этой же причине будет невозможно оценить значимость коэффициентов регрессии, так как выборочная дисперсия будет равна нулю. Однако в реальных условиях дисперсия не будет равна нулю по целому ряду причин, таким как изменение температуры и давления, старение и износ материалов и т.д. Согласно [145, 146], чтобы оценить ошибку опыта, исходный план был дополнен n_0 параллельными вычислительными процедурами в центре плана (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Результаты опытов в центре плана

Номер опыта Время τ_i	1	2	3	4	5	6	7	8
t_r, c	2,29	2,27	2,19	2,21	2,25	2,18	2,22	2,24
Номер опыта Время τ_i	9	10	11	12	13	14	15	
t_r, c	2,31	2,21	2,26	2,19	2,21	2,17	2,21	

Среднее значение наблюдений в центре плана определим из выражения

$$\bar{t}_{ц.п.} = \frac{1}{n_0} \cdot \sum_{j=1}^{n_0} t_{ц.п.,j} = 2,227, \text{ при } n_0 = 15, \quad (2.37)$$

где $t_{ц.п.,j}$ – результаты повторных опытов в центре плана (табл. 2.5).

Оценка дисперсии ошибок наблюдений определяется по результатам шести параллельных опытов в центре плана с помощью следующего выражения [5]

$$s_y^2 = \frac{1}{\varphi_{ц.п.}} \cdot \sum_{j=1}^{15} (t_{ц.п.j} - \bar{t}_{ц.п.})^2 = 0,0017. \quad (1.38)$$

Данная оценка имеет $\varphi_{ц.п.} = n_0 - 1 = 14$ степеней свободы.

Коэффициенты регрессии определялись по формулам

$$m_i = \frac{1}{N} \cdot \sum_{u=1}^N x_{i_u} \cdot t_u; \quad i = \overline{1,4} \quad (2.39)$$

$$m_{ij} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{u=1}^N x_{i_u} \cdot x_{j_u} \cdot t_u; \quad i = \overline{1,3}; \quad j = \overline{i+1,4}. \quad (2.40)$$

$$m_{ijc} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{u=1}^N x_{i_u} \cdot x_{j_u} \cdot x_{c_u} \cdot t_u; \quad i = \overline{1,3}; \quad j = \overline{i+1,4}; \quad c = \overline{j+1,4}. \quad (2.41)$$

В результате расчетов получены следующие значения коэффициентов регрессии

$$\begin{aligned} m_1 &= -0,64; \quad m_2 = 1,3; \quad m_3 = -0,404; \quad m_4 = 0,202; \\ m_{12} &= -0,414; \quad m_{13} = 0,145; \quad m_{14} = -0,036; \\ m_{23} &= -0,283; \quad m_{24} = 0,011; \quad m_{34} = -0,007; \\ m_{123} &= 0,0969; \quad m_{124} = 0,003; \quad m_{134} = -0,009; \\ m_{234} &= 0,007; \quad m_{1234} = -0,0204. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Оценка статистической значимости коэффициентов регрессии выполнялась с помощью критерия Стьюдента. Соответствующий коэффициент признается статистически значимым в случае выполнения неравенства

$$|m_i| \geq m_{кр} = t_{(0.05;14)} \cdot s_y = 0,088, \quad (2.43)$$

где s_y определяется выражением (2.38); $t_{(0.05;14)}$ – 5%-ная точка распределения Стьюдента с пятью степенями свободы при $t_{(0.05;14)}=2.1448$.

На рис. 2.14 приведена графическая интерпретация выражений (2.42)-(2.43).

Из рисунка следует, что незначимыми являются следующие коэффициенты регрессии: $m_{14}, m_{24}, m_{34}, m_{124}, m_{134}, m_{234}, m_{1234}$. Следовательно, модель (1.30) целесообразно представить в виде

$$t_r = 2,24 - 0,64 \cdot x_1 + 1,301 \cdot x_2 - 0,404 \cdot x_3 + 0,202 \cdot x_4 - 0,414 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,145 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,283 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,097 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (2.44)$$

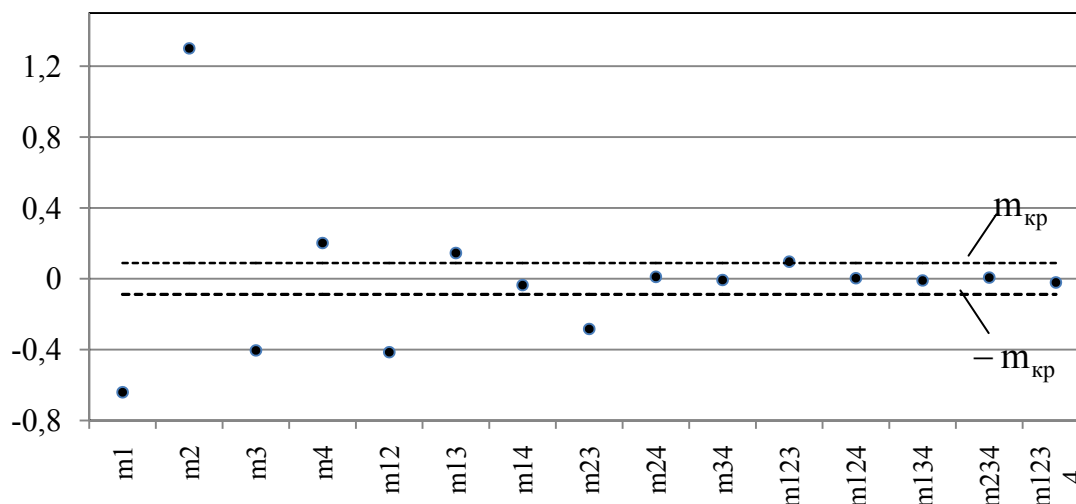


Рис. 2.14. Оценка статистической значимости коэффициентов регрессии

В соответствии с выражением (2.44) на рис. 2.15 и 2.16 представлены зависимости времени нагрева баллона от начала воздействия повышенной температуры до момента его разрушения для диапазона параметров, приведенных в табл. 2.3.

Анализ рис. 2.15 и 2.16 свидетельствует, что вариации объема баллона практически не влияют на время его разрушения, в то время как температура окружающей среды и характер ее изменения оказывают значительное влияние.

Адекватность модели (2.44) проверялась с помощью критерия Фишера. Так как в каждой точке плана было проведено по одному эксперименту, то ошибку опытов, согласно [145, 146], можно оценить по результатам повторных экспериментов в центре плана. В соответствии с критерием Фишера, должно выполняться неравенство

$$F_{Ад} = \frac{s_{ад}^2}{s_{ц.п.}^2} < F_{кр}, \quad (2.45)$$

где $F_{кр}$ – критическое значение критерия Фишера [146].

Дисперсия адекватности $s_{ад}$ определяется согласно выражению

$$s_{ад}^2 = \frac{1}{\Phi_{ад}} \cdot \sum_{u=1}^N (t_u - t_{r_u})^2 = 0,0031, \quad (2.46)$$

где t_{r_u} – время, рассчитанное по формуле (2.44); t_u – время, полученное в результате вычислительного эксперимента; $\varphi_{ад}$ – число степеней свободы дисперсии адекватности, равное [5]

$$\varphi_{ад} = N - k - 1 = 4. \quad (2.47)$$

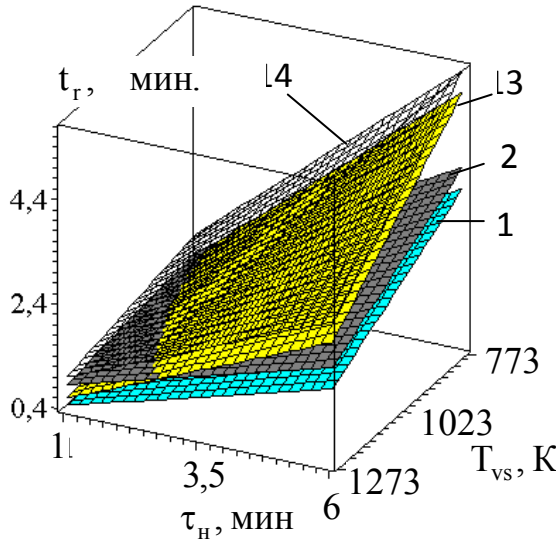


Рис. 2.15. Зависимость времени от начала воздействия повышенной температуры до момента разрушения баллона от температуры внешней среды (T_{vs}) и характера ее изменения (τ_n):
 1 – $\rho_{H_2}=50$ кг/м³, $V_6=0,05$ м³;
 2 – $\rho_{H_2}=50$ кг/м³, $V_6=0,015$ м³;
 3 – $\rho_{H_2}=30$ кг/м³, $V_6=0,05$ м³;
 4 – $\rho_{H_2}=30$ кг/м³, $V_6=0,15$ м³

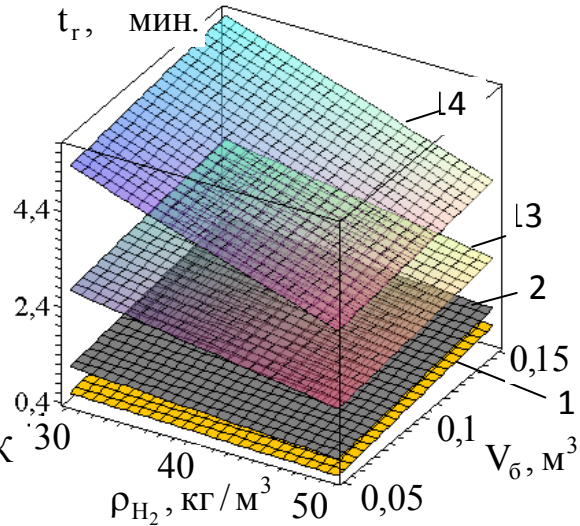


Рис. 2.16. Зависимость времени от начала воздействия повышенной температуры до момента разрушения баллона от объема баллона (V_6) и плотности водорода (ρ_{H_2}):
 1 – $T_{vs}=1273$ К, $\tau_n=1$ мин;
 2 – $T_{vs}=773$ К, $\tau_n=1$ мин;
 3 – $T_{vs}=1273$ К, $\tau_n=6$ мин;
 4 – $T_{vs}=773$ К, $\tau_n=6$ мин

В соответствии с критерием Фишера модель (2.44) является адекватной.

2.7. Регрессионные модели времени до разрушения композитных баллонов с водородом

По аналогии с п. 2.6 построим регрессионные модели длительности нагрева композитных баллонов с водородом до момента их разрушения в зависимости от температуры окружающей среды, характеристик баллона и водорода в нем.

В таблице 2.6 приведены характеристики композиционных материалов, из которых производятся композитные баллоны [148].

Таблица 2.6

Характеристики материалов для изготовления композитных баллонов

	Базальтовое волокно	Стекловолокно
λ , Вт/(м·К)	0,45	0,75
ρ , кг/м ³	1900÷2000	1800÷1900
c , Дж/(кг·К)	1300÷1400	1100
α , м ² /с	$0,17 \cdot 10^{-6}$	$0,358 \cdot 10^{-6}$

Интервалы варьирования факторов принимались согласно данным из табл. 2.3.

В результате проведенных расчетов были получены значения откликов времени до разрушения для баллона из базальтового волокна и стекловолокна (табл. 6).

На рис. 2.17 представлены зависимости времени до разрушения для баллонов из стекловолокна, базальтового волокна и стали при изменении значений факторов (табл. 2.7).

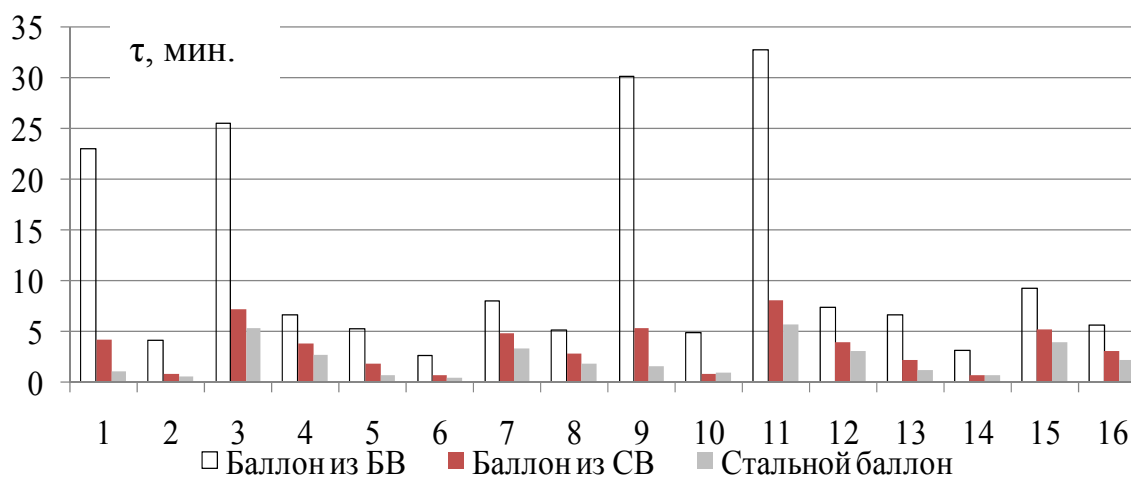


Рис. 2.17. Зависимость времени от начала воздействия повышенной температуры до момента разрушения баллона при вариации факторов согласно табл. 2.7

Таблица 2.7

Матрица планирования вычислительного эксперимента [149]

№	Кодовое обозначение				Время отклика, мин.		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Базальто- волокно	Стекло- волокно	Сталь
1	-1	-1	-1	-1	23	4,2	1,09
2	1	-1	-1	-1	4,08	0,87	0,64
3	-1	1	-1	-1	25,5	7,18	5,32
4	1	1	-1	-1	6,6	3,84	2,73
5	-1	-1	1	-1	5,28	1,92	0,8
6	1	-1	1	-1	2,68	0,7	0,5
7	-1	1	1	-1	7,94	4,84	3,4
8	1	1	1	-1	5,1	2,92	1,9
9	-1	-1	-1	1	30,1	5,3	1,6
10	1	-1	-1	1	4,86	0,92	0,95
11	-1	1	-1	1	32,8	8,04	5,75
12	1	1	-1	1	7,36	4,02	3,15
13	-1	-1	1	1	6,68	2,24	1,21
14	1	-1	1	1	3,1	0,72	0,8
15	-1	1	1	1	9,3	5,24	3,95
16	1	1	1	1	5,58	3,08	2,2

Анализ рисунка показывает, что баллон из базальтового волокна более устойчив к разрушению и, по сравнению с баллоном из стекловолокна, а также с баллоном из стали, разница во времени до разрушения может составлять 25 и 27 минут соответственно.

В результате расчетов были получены следующие регрессионные модели для определения времени от начала воздействия повышенной температуры до момента разрушения баллона [156]:

– для баллонов из стекловолокна

$$t_{sw} = 3,48 - 1,35 \cdot x_1 + 1,37 \cdot x_2 - 0,77 \cdot x_3 + 0,174 \cdot x_4 +$$

$$+ 0,496 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,123 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0,124 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3; \quad (2.48)$$

– для баллонов из базальтового волокна

$$t_{bw} = 11,24 - 6,32 \cdot x_1 + 1,27 \cdot x_2 - 5,54 \cdot x_3 + 1,22 \cdot x_4 +$$

$$4,73 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,92 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0,77 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,68 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (2.49)$$

2.8. Определение областей параметров разрушения СХВ

На основе выражений (2.44), (2.48) и (2.49), на рис. 2.18 приведены границы областей возможного разрушения баллона из базальтоволокна, стекловолокна и стали.

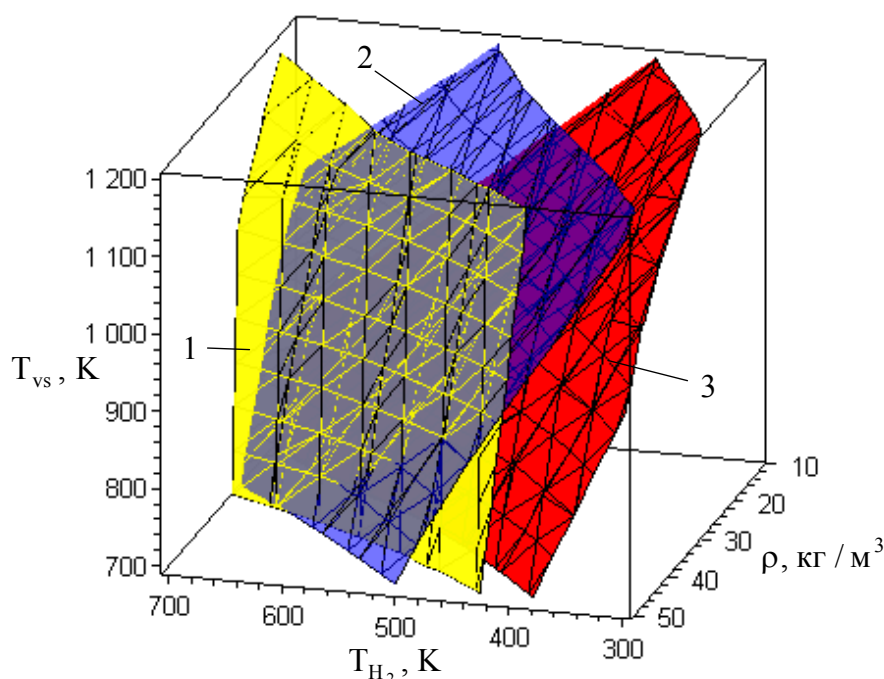


Рис. 2.18. Границы областей, обуславливающих возможное разрушение баллона: 1 – базальтоволокно; 2 – сталь; 3 – стекловолокно

Анализ рисунка показывает, что у баллонов из стекловолокна наибольший диапазон параметров (слева от соответствующей плоскости), при которых возможно разрушение баллона, в то время как у баллона из базальтового волокна – наиболее узкий диапазон параметров. Необходимо отметить, что, не смотря на то, что у стального баллона более широкий диапазон параметров разрушения по сравнению с базальтовым, есть область, в которой он оказывается лучше, нежели базальтовый. Это связано с различным поведением материалов во время нагревания, а, соответственно, и различным изменением их характеристик.

2.9. Оценка воздействия климатических факторов на пожаровзрывоопасность данной системы хранения водорода

В процессе эксплуатации СХВ на автотранспортных средствах, они подвергаются воздействию климатических параметров среды, таких как температура, влажность и давление воздуха. Поэтому необходимо определить влияние этих факторов на систему хранения.

Сезонные колебания температуры могут быть в диапазоне от -35 до $+50$ °С [57, 58]. Кроме этого, температура в багажнике автомобиля, где находится баллон с водородом может подниматься до $+70$ °С .

На рис. 2.19 представлена зависимость давления водорода от его температуры и степени заполнения бака водородом ψ

$$\psi = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2(\max)}} . \quad (2.50)$$

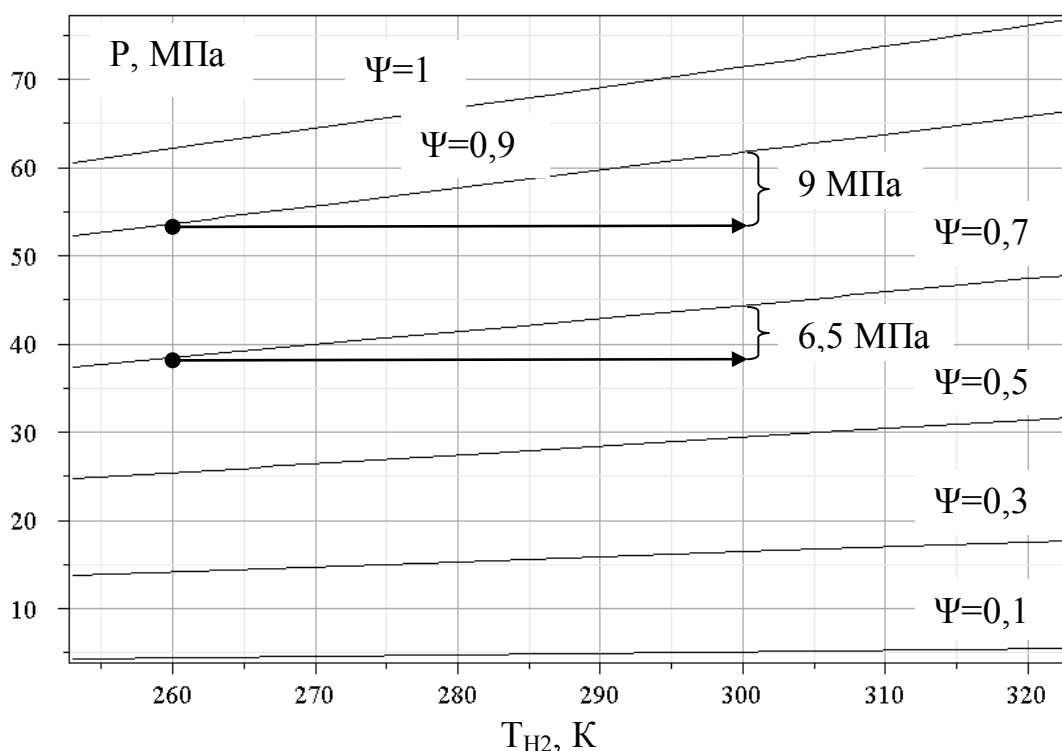


Рис. 2.19. Зависимость давления водорода в баллоне от температуры и степени заполнения

Из рисунка следует, что, если автомобиль заправлен при температуре водорода 260 К после чего температура, например в гараже, поднимается до 300 К, то увеличение давления может составлять до 9,5 МПа.

Таким образом, учитывая запас прочности баллонов, климатические факторы не могут являться причиной разрушения СХВ, однако необходимо учитывать на какое давление рассчитан предохранительный клапан, в целях предотвращения истечения водорода при повышении температуры.

2.10. Оценка вероятности разрушения СХВ в сжатом виде

С целью определения вероятности разрушения баллона с водородом под воздействием повышенной температуры окружающей среды при различных параметрах баллона и водорода в нем, проведем расчет времени до разрушения путем случайного генерирования исходных параметров системы.

Интервал изменения параметров приведен в табл. 2.8. Минимальные и максимальные значения интервала параметров избирались исходя из требований к СХВ на АТС, а также исходя из диапазона параметров, которому они могут подвергаться при воздействии повышенных температур при пожаре [61–67, 147–148].

Таблица 2.8

Значения параметров

Параметры		Максимальное значение	Минимальное значение
Температура внешней среды	T_{vs}, K	1273	773
Время достижения $T_{vs(max)}$	$\tau_n, \text{мин}$	6	1
Плотность водорода	$\rho, \text{кг/м}^3$	50	30
Объем баллона	$V_b, \text{м}^3$	0,15	0,05

Было получено 10^4 возможных вариантов состояния системы, в которых рассчитывалось время до разрушения баллона в соответствии с работой [130]. Учитывая, что выборка состоит из 10000 значений, определим количество диапазонов, на которые будет разбит интервал $(\tau_{i(min)}; \tau_{i(max)})$, исходя из следующего выражения [150, 151]

$$n = 3,3 \cdot \lg(N) + 1 \approx 15. \quad (2.51)$$

В табл. 2.9 приведены значения границ интервалов, полученные частоты и другие расчетные значения для стального баллона.

Анализ столбца 5 табл. 2.9 позволил предположить, что исследуемая величина распределена в соответствии с гамма распределением.

Тогда плотность вероятности времени до разрушения СХВ можно представить в следующем виде [151]

$$f(\tau) = \frac{\tau^{k-1} \cdot e^{-\frac{\tau}{\theta}}}{\theta^k \cdot \Gamma(k)}, \quad \tau \geq 0, \quad k > 0, \quad \theta \geq 0, \quad (2.52)$$

где $\Gamma(k)$ - гамма-функция Эйлера, определяемая в соответствии с выражением

$$\Gamma(k) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^z}{k(k+1) \dots (k+n)} = \frac{1}{k} \prod_{n=1}^{\infty} \frac{\left(1 + \frac{1}{n}\right)^k}{1 + \frac{k}{n}}; \quad (2.53)$$

θ – коэффициент масштаба, определяемый в соответствии с выражением

$$\theta = \frac{\sigma^2}{\mu}; \quad (2.54)$$

k – коэффициент, определяемый в соответствии с выражением

$$k = \frac{\mu}{\theta}. \quad (2.55)$$

При этом, μ – математическое ожидание и σ – дисперсия случайной величины определялись в соответствии с выражениями

$$\mu = \sum_{i=1}^n \tau_i p_i, \quad (2.56)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n m_i (\tau_i - \mu)^2 . \quad (2.57)$$

Таблица 2.9

Расчетные значения

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
	Границы интервалов									
$\tau_{i(н)}$	$\tau_{i(к)}$									
1	0,5	0,84	0,67	184	0,0184	0,01232	-1,555	445,3	0,0186	0,013
2	0,84	1,18	1,01	692	0,0692	0,06989	-1,215	1022,8	0,0661	1,437
3	1,18	1,52	1,35	1298	0,1298	0,17523	-0,875	995,5	0,1244	2,360
4	1,52	1,86	1,69	1597	0,1597	0,26989	-0,535	458,4	0,1620	0,333
5	1,86	2,2	2,03	1594	0,1594	0,32358	-0,195	61,1	0,1665	3,066
6	2,2	2,54	2,37	1427	0,1427	0,33819	0,1442	29,7	0,1452	0,428
7	2,54	2,88	2,71	1093	0,1093	0,29620	0,4842	256,3	0,1121	0,722
8	2,88	3,22	3,05	825	0,0825	0,25162	0,8242	560,5	0,0790	1,590
9	3,22	3,56	3,39	542	0,0542	0,18373	1,1642	734,7	0,0517	1,238
10	3,56	3,9	3,73	338	0,0338	0,12607	1,5042	764,8	0,0319	1,167
11	3,9	4,24	4,07	201	0,0201	0,08180	1,8442	683,7	0,0187	1,016
12	4,24	4,58	4,41	116	0,0116	0,05115	2,1842	553,4	0,0106	1,036
13	4,58	4,92	4,75	52	0,0052	0,0247	2,5242	331,3	0,0057	0,519
14	4,92	5,26	5,09	28	0,0028	0,01425	2,8642	229,7	0,0030	0,183
15	5,26	5,6	5,43	13	0,0013	0,00705	3,2042	133,5	0,0016	0,440

Исходя из значений табл. 2.9, где $\mu = 2,22$, $\sigma^2 = 0,726$, $k=6,8229$ и $\theta=0,3262$, выражение (2.52) можно представить в виде

$$f_{st}(\tau) = 4,0281 \cdot \tau^{5,8229} \cdot e^{-3,065\tau} . \quad (2.58)$$

Оценим согласованность выбранного теоретического распределения с опытными данными в соответствии с критерием Пирсона (критерий χ^2)

$$\chi_p^2 = N \sum_i^n \frac{(P_i^{th} - P_i^{emp})^2}{P_i^{th}} , \quad (2.59)$$

где P_i^{th} – предполагаемая вероятность попадания в i -й интервал

$$P_i^{th} = \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} f(\tau) d\tau. \quad (2.60)$$

По таблице критических точек χ^2 -распределения [150, 151], для числа степеней свободы $r = 15 - 4 - 1 = 10$, определим $\chi_{кр}^2$ ($\chi_{кр}^2 = 18,3$).

Из табл. 2.9 следует, что критерий Пирсона $\chi_p^2 = 15,54$. Поскольку $\chi_p^2 < \chi_{кр}^2$, то принятая гипотеза о гамма распределении не противоречит имеющимся выборочным данным на уровне значимости 0,05.

На рис. 2.20 приведены зависимости частот, полученных эмпирическим и теоретическим путями, и значения χ_i^2 для стального баллона [155].

Аналогичным образом были получены характеристики для баллона из стекловолокна: $\mu = 3,49$, $\sigma^2 = 1,417$, $\chi_p^2 = 16,63$ (рис. 2.21). Принятая гипотеза о нормальном распределении на уровне значимости 0,05 подтвердилась.

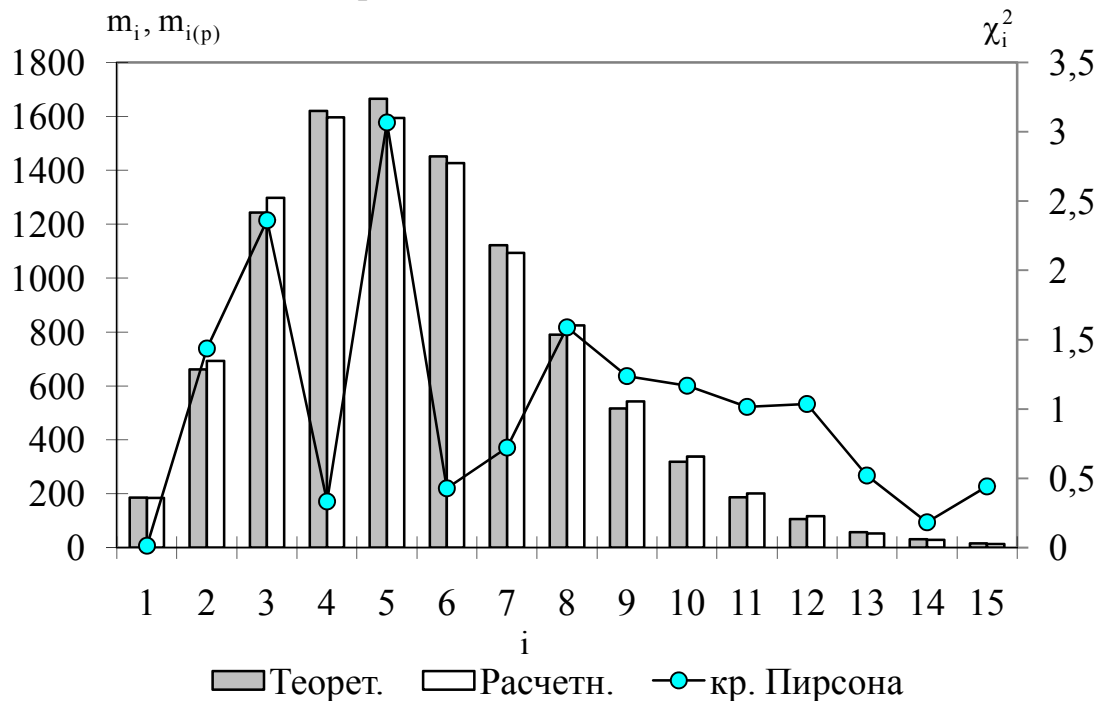


Рис. 2.20. Зависимость частот, полученных эмпирическим и теоретическим путями, а также значения χ_i^2 для стального баллона

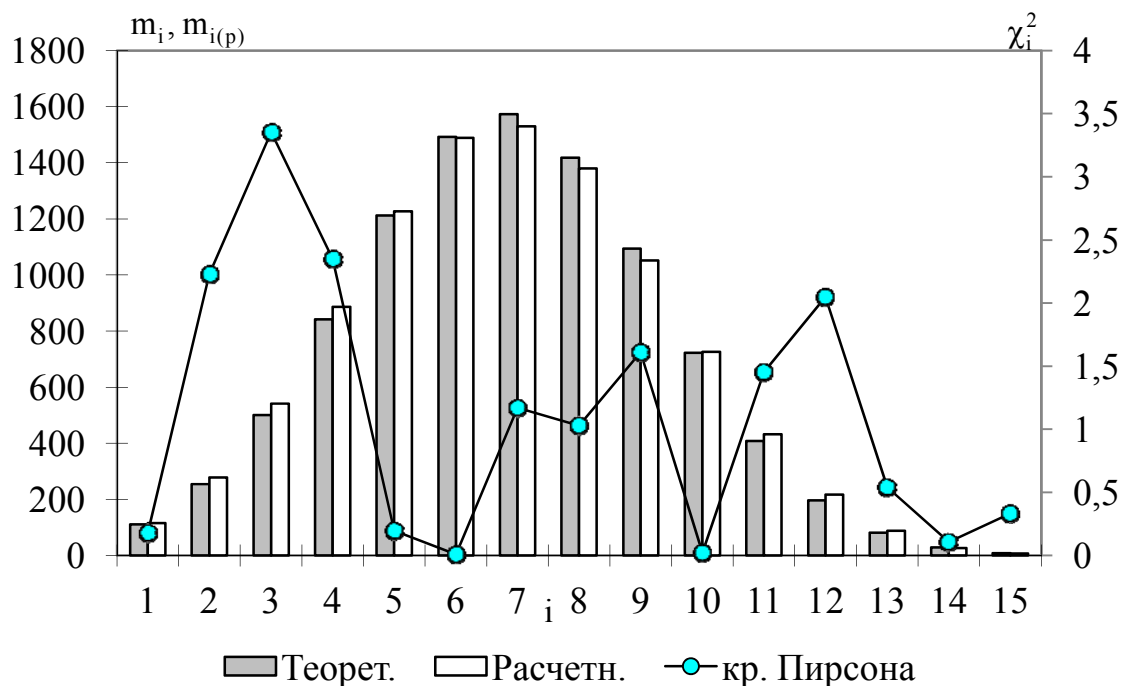


Рис. 2.21. Зависимость частот, полученных эмпирическим и теоретическим путями, а также значения χ_i^2 для баллона из стекловолокна

Также были получены характеристики для баллона из базальтоволокна: $\mu = 10,82$, $\sigma^2 = 26,85$, $\chi_p^2 = 16,44$ (рис. 2.22). Принятая гипотеза о гамма распределении на уровне значимости 0,05 подтвердилась.

Плотности вероятностей времени до разрушения для баллонов из стекловолокна и базальтоволокна можно представить в следующем виде, соответственно

$$f_s(\tau) = 0,3352 \cdot e^{-0,353(\tau-3,499)^2}, \quad (2.61)$$

$$f_b(\tau) = 0,01227 \cdot \tau^{3,2274} \cdot e^{-0,5782\tau}. \quad (2.62)$$

В соответствии с (2.58), (2.61) и (2.62) на рис. 2.23 и 2.24 представлены плотности вероятности и функции распределения времени до разрушения баллонов с водородом трех типов баллонов для диапазона параметров, приведенных в табл 2.3.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ЖИДКОМ ВИДЕ

Наряду с системой хранения водорода в сжатом виде, довольно широко применяется и система хранения водорода в жидком (криогенном) виде. Плотность жидкого водорода эквивалентна газообразному, сжатому до 170 МПа [157].

3.1. Системы хранения водорода в жидком виде и их характеристики

СХВ в жидком виде используются главным образом в тех случаях, когда есть жесткие ограничения по массе системы хранения водорода. В частности, на рис. 3.1 приведена схема системы питания водородом автомобиля.

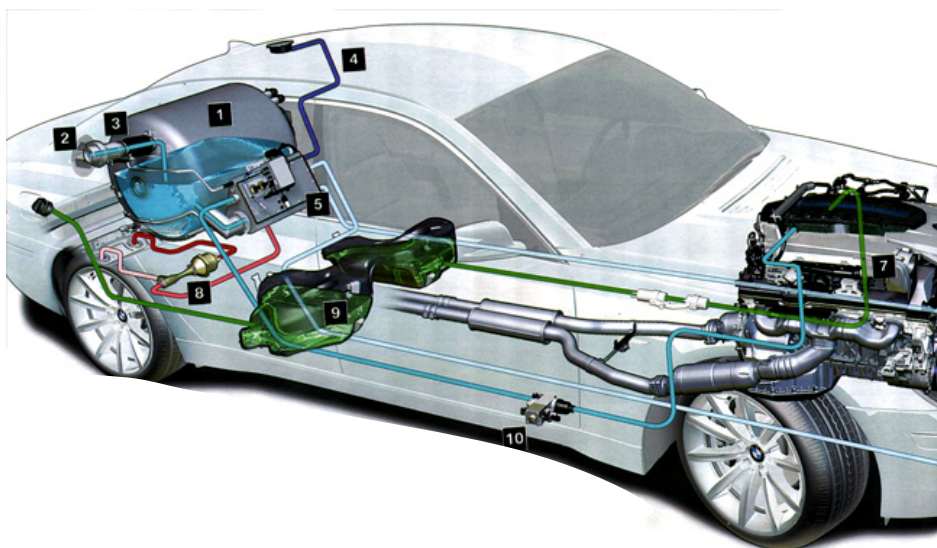


Рис. 3.1. Схема автомобиля BMW Hydrogen 7 [38]: 1 – водородный бак; 2 – крышка заливной горловины; 3 – заливная горловина; 4 – трубка сброса избыточного давления; 5 – теплообменник; 6 – двигатель; 7 – впускной коллектор с водородными магистралями; 8 – управляющее устройство отвода избыточного давления; 9 – бензобак; 10 – регулятор давления к впускному коллектору BMW Hydrogen 7 с использованием СХВ в жидком виде [38].

Бак представляет собой термоизолированную емкость с прочными стенками с теплоотражающим внутренним покрытием, вакуумной прослойкой и предохранительными клапанами, обеспечивающими постепенное безопасное испарение водорода в случае его неиспользования в течение 3 дней. После того, как в

результате повышения температуры в баке образуется газообразный водород, предохранительный клапан обеспечивает его плавное стравливание.

На рис. 3.2 приведена фото СХВ в жидком виде, а также его схема бака для водорода[38].

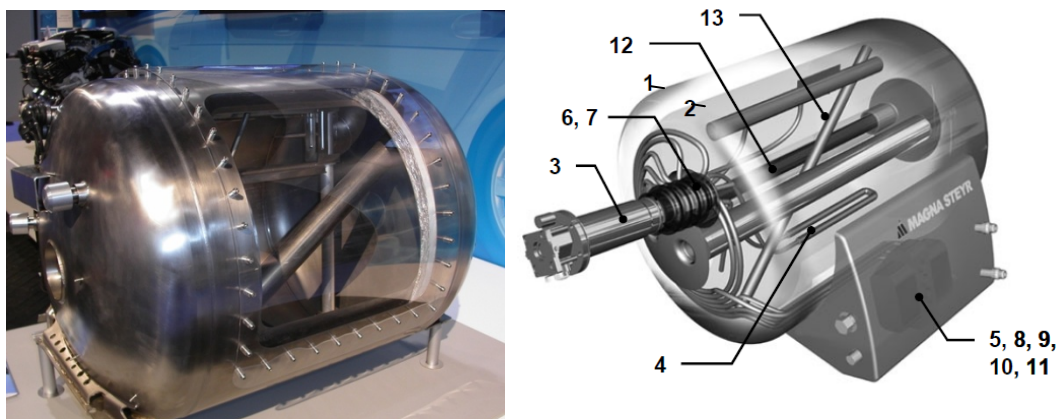


Рис. 3.2. Фото и схема бака для хранения жидкого водорода [38]:
1 – вакуумный бак; 2 – внутренняя стенка; 3 – магистраль;
4 – нагреватель; 5 – теплообменник; 6 – криогенный клапан заправки;
7 – криогенный обратный клапан; 8 – клапан регулирования давления;
9 – запорный клапан; 10 – система контроля; 11 – предохранительный клапан; 12 – внутренние элементы; 13 – датчик уровня водорода

Процедура наполнения бака имеет особенности. В версии BMW при заправке водородного бака на стенках его вначале разбрызгиваются "затравочные" капли жидкого водорода, которые, испаряясь, понижают температуру. Это вызывает конденсацию газа в баке, падение давления и его выравнивание при наполнении бака жидким водородом [38].

Водород в жидком состоянии находится в узком интервале температур: от точки кипения 20К до точки замерзания 17К, когда он переходит в твердое состояние. Если температура поднимается выше точки кипения, водород мгновенно переходит из жидкого состояния в газообразное, что связано с неизбежными потерями от испарения и с повышением давления.

3.2. Пожаровзрывоопасность систем хранения и подачи водорода в жидком виде

В работе [38] упоминается о пожаровзрывоопасности СХВ в жидком виде, однако какие-либо численные характеристики не приводятся. Практика эксплуатации жидкого водорода показывает,

что разливы его не представляют большой опасности, если поблизости нет источника зажигания [7].

Поскольку в СХВ жидкий водород может существовать лишь в ограниченном диапазоне температур (14÷32 К), то необходимо контролировать его температуру. На рис. 3.3 представлены возможные способы нагрева водорода в баке.

Наибольшую опасность представляют собой внештатный режим нагрева водорода стационарной системой подогрева и внештатный нагрев бака с водородом повышенными тепловыми потоками, возникающими, например, в результате воздействия окружающей среды, имеющей высокую температуру, в частности, при возгорании как самого транспортного средства, так и окружающих его предметов.

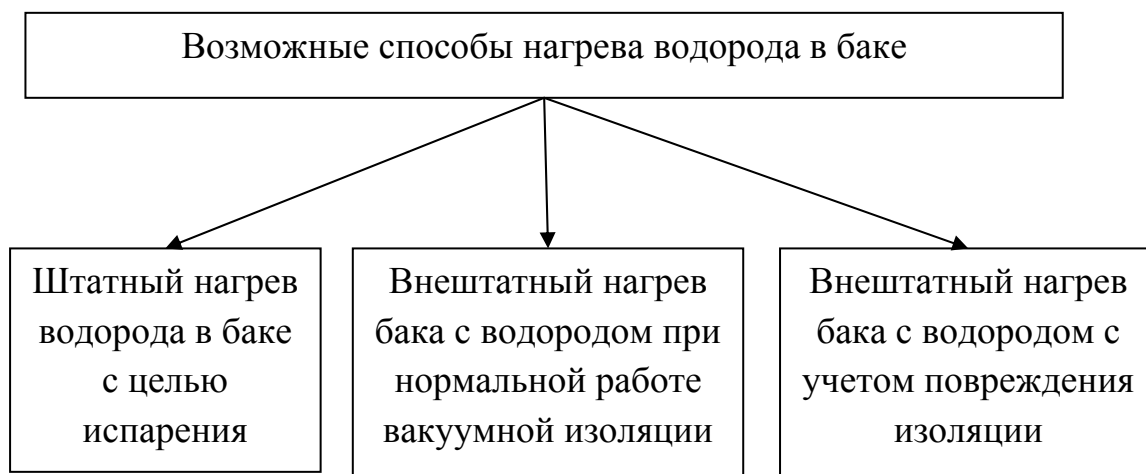


Рис. 3.3. Возможные способы нагрева водорода в баке

В результате проведения экспериментальных исследований, представленных в работе [158], была составлена карта распределения деформаций в автомобиле с водородным баком (рис. 3.4), возникающих в результате ДТП.

Из рисунка следует, что уровень деформаций в зоне, где располагается система хранения водорода, не превышает 5%. Поэтому, при оценке опасности использования бака с жидким водородом, кроме воздействия повышенных температур на бак, следует учитывать его возможную деформацию, а также разрушение вакуумной изоляции бака.

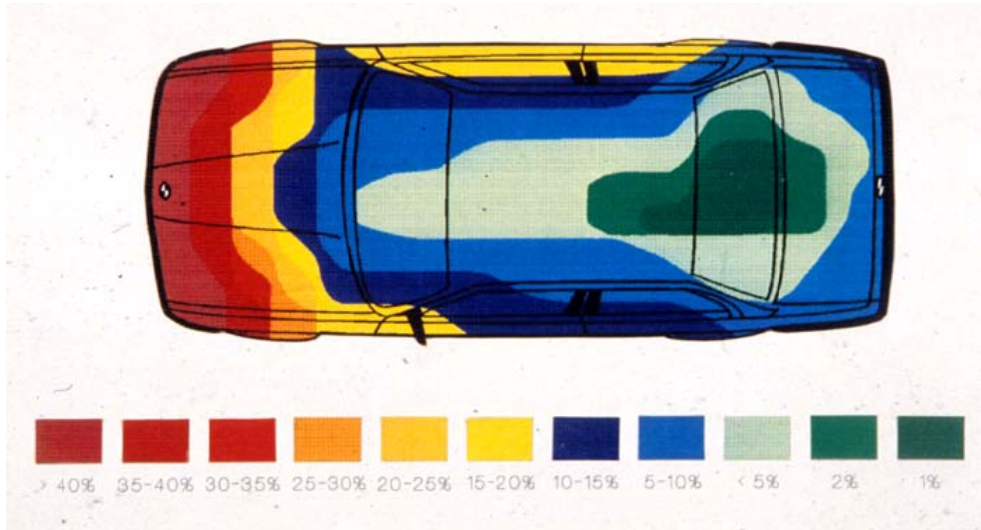


Рис. 3.4. Уровень деформации при тестах [158]

3.3. Определение характеристик жидкого водорода в баке до критической температуры

С целью определения изменения давления в системе при воздействии внешних тепловых потоков, необходимо определить зависимости энтальпии водорода в СХВ от температуры и массы водорода. Поскольку водород до критической точки находится в жидком и газообразном состояниях [7], то необходимо установить зависимости плотности жидкой и газообразной фаз водорода от температуры, массовое соотношение данных фаз, а также энтальпию системы с учетом наличия двух фаз в СХВ.

На рис. 3.5 приведены экспериментальные значения плотности газообразного и жидкого водорода при фазовом равновесии в зависимости от температуры [7, 160], а также их аппроксимация.

С увеличением температуры, плотность жидкого водорода уменьшается, а газообразного увеличивается. В критической точке, где исчезает различие между данными фазами и водород переходит в газообразное состояние, плотность составляет $\rho=32,3 \text{ кг/м}^3$. Исходя из рисунка, плотности жидкого ρ_{LH_2} и газообразного ρ_{GGH_2} водорода, соответственно, можно представить в следующем виде

$$\rho_{\text{LH}_2}(T_{\text{H}_2}) = 10^{\left(-0,2612 \cdot 10^{-5} \cdot T_{\text{H}_2}^5 + 0,2866 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{H}_2}^4 - 0,01236 \cdot T_{\text{H}_2}^3 + 0,26147 \cdot T_{\text{H}_2}^2 - 2,7138 \cdot T_{\text{H}_2} + 12,951\right)}, \quad (3.1)$$

$$\rho_{\text{GGH}_2}(T_{\text{H}_2}) = 10^{\left(0,29610^{-4} \cdot T_{\text{H}_2}^4 - 0,0023624 T_{\text{H}_2}^3 + 0,064 T_{\text{H}_2}^2 - 0,5474 T_{\text{H}_2} - 0,38097\right)} \quad (3.2)$$

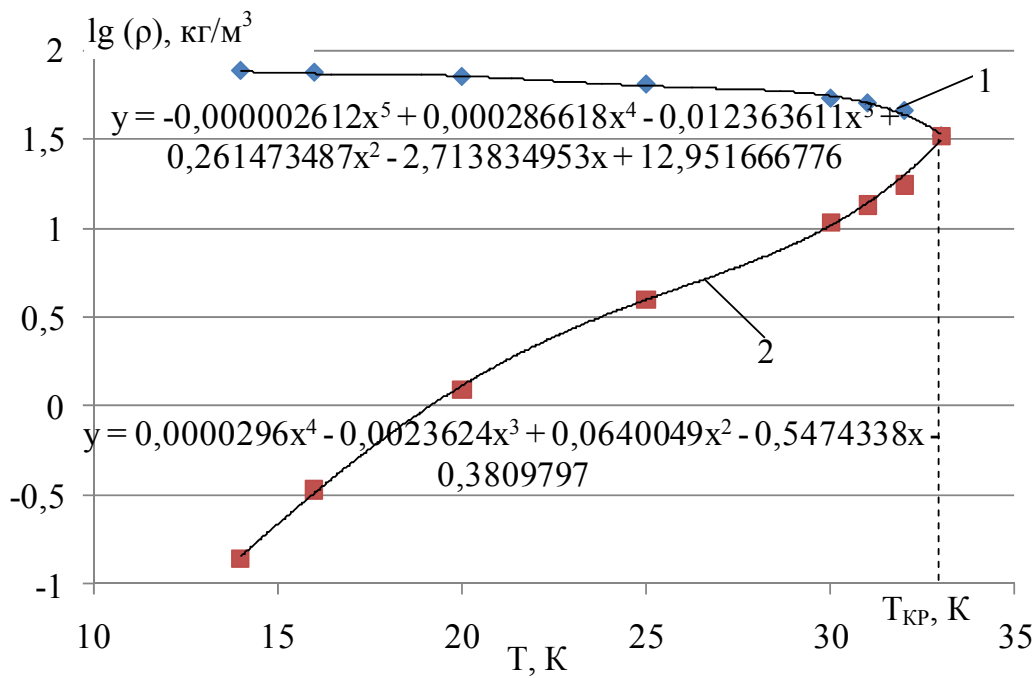


Рис. 3.5. Свойства водорода при фазовом равновесии: 1 – плотность жидкого водорода; 2 – плотность газообразного водорода

На рис. 3.6 представлена схема бака с водородом с учетом наличия двух фаз водорода.

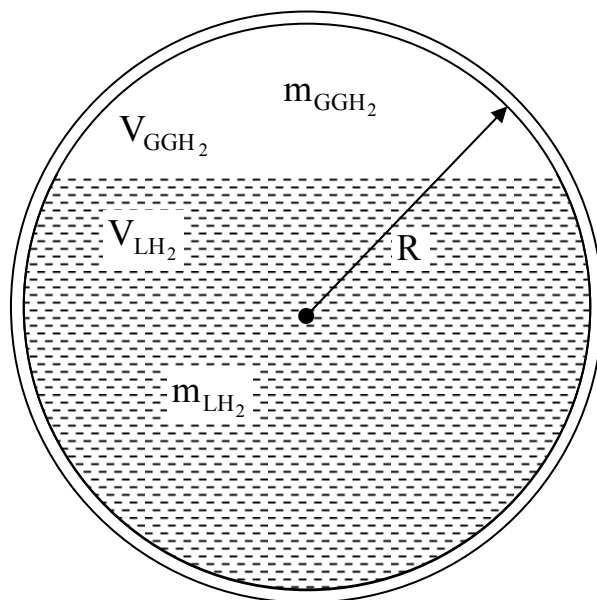


Рис. 3.6. Схема бака с водородом в разрезе: V_{GGH_2}, V_{LH_2} – объем газообразной и жидкой фаз водорода; m_{GGH_2}, m_{LH_2} – масса газообразной и жидкой фаз водорода

Полный объем бака можно представить в следующем виде

$$V_6 = V_{GGH_2} + V_{LH_2}. \quad (3.3)$$

Полную массу водорода запишем как

$$m_{H_2} = m_{GGH_2} + m_{LH_2}. \quad (3.4)$$

Учитывая, что масса вещества равна произведению его плотности на объем, то выражение (3.4) можно представить в следующем виде

$$m_{H_2} = V_{GGH_2} \cdot \rho_{GGH_2}(T_{H_2}) + V_{LH_2} \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}). \quad (3.5)$$

В результате преобразований (3.6) – (3.7) объем газообразного водорода можно представить в виде (3.8)

$$m_{H_2} = V_{GGH_2} \cdot \rho_{GGH_2}(T_{H_2}) + (V_6 - V_{GGH_2}) \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}), \quad (3.6)$$

$$m_{H_2} = V_{GGH_2} \cdot \rho_{GGH_2}(T_{H_2}) + V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}) - V_{GGH_2} \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}), \quad (3.7)$$

$$V_{GGH_2} = \frac{m_{H_2} - V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{[\rho_{GGH_2}(T_{H_2}) - \rho_{LH_2}(T_{H_2})]}. \quad (3.8)$$

Тогда объем жидкого водорода можно определить из выражения

$$V_{LH_2} = V_6 - \frac{m_{H_2} - V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{[\rho_{GGH_2}(T_{H_2}) - \rho_{LH_2}(T_{H_2})]}. \quad (3.9)$$

На рис. 3.7, в соответствии с выражением (3.8) и (3.9), представлены зависимости объема газообразной и жидкой фаз водорода в баллоне от массы хранимого водорода и его температуры.

Из рисунка следует, что с уменьшением массы хранимого водорода увеличивается объем газообразного водорода в криогенном баке, а с увеличением температуры уменьшается объем газообразного водорода.

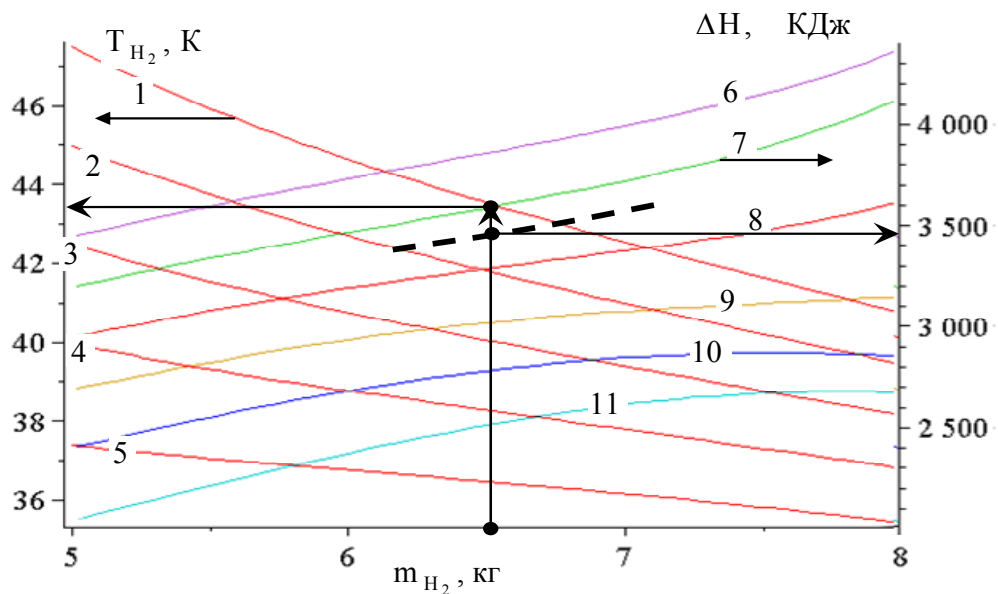


Рис. 3.26. Номограмма для определения изменения энтальпии системы до момента ее разрушения в зависимости от критического давления и массы хранимого водорода: 1 – $P_{кр}=40$ атм.; 2 – $P_{кр}=35$ атм.; 3 – $P_{кр}=30$ атм.; 4 – $P_{кр}=25$ атм.; 5 – $P_{кр}=20$ атм.; 6 – $T_{H_2}=46$ К; 7 – $T_{H_2}=44$ К; 8 – $T_{H_2}=42$ К; 9 – $T_{H_2}=40$ К; 10 – $T_{H_2}=38$ К; 11 – $T_{H_2}=36$ К

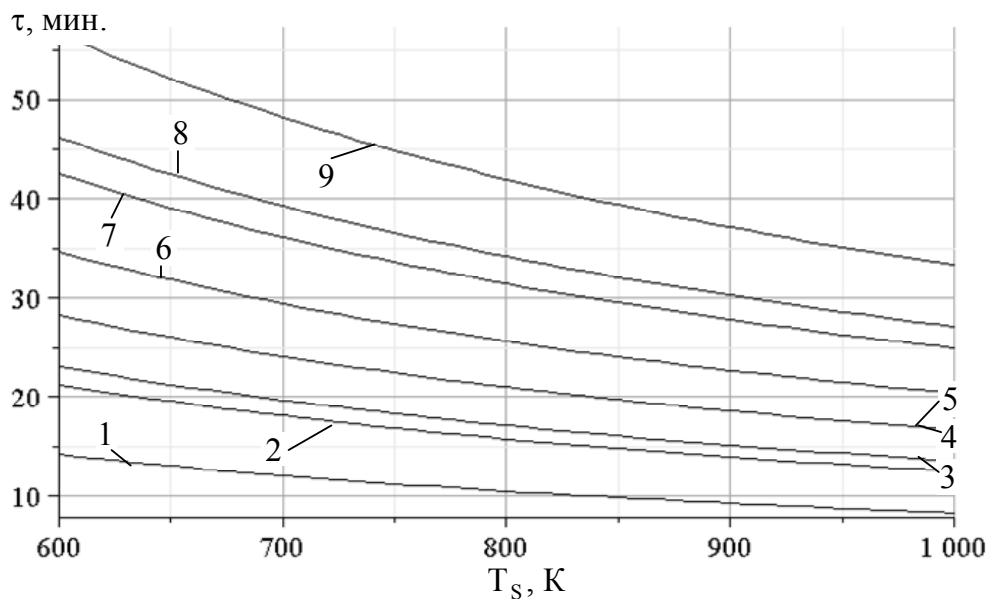


Рис. 3.27. Время передачи количества теплоты водороду через стенку бака, в зависимости от температуры окружающей среды: 1 – $\xi_{db}=1\%$, $\Delta H=2000$ КДж; 2 – $\xi_{db}=1\%$, $\Delta H=3000$ КДж; 3 – $\Delta H=2000$ КДж; 4 – $\xi_{db}=1\%$, $\Delta H=4000$ КДж; 5 – $\xi_{db}=0,5\%$, $\Delta H=2000$ КДж; 6 – $\Delta H=3000$ КДж; 7 – $\xi_{db}=0,5\%$, $\Delta H=3000$ КДж; 8 – $\Delta H=4000$ КДж; 9 – $\xi_{db}=0,5\%$, $\Delta H=4000$ КДж

Таким образом, с помощью номограмм можно определить время до разрушения СХВ исходя из начальной температуры водорода, его массы, температуры внешней среды и возможной деформации стенки бака с водородом.

3.7. Оценка вероятности разрушения СХВ в жидком виде

Рассмотрим СХВ в жидком виде, в интервале параметров, приведенных в табл. 3.2, с целью определения вероятности разрушения данной СХВ под воздействием внешних факторов [163].

Таблица 3.2

Значение параметров

Параметры		Максимальное значение	Минимальное значение
Температура внешней среды	T_{VS} , К	1273	773
Время достижения $T_{VS(max)}$	τ_n , мин	6	1
Масса водорода	m , кг	8	5
Степень деформации бака	ξ , %	5	0

В соответствии с табл. 3.2 случайным образом сгенерировано 10^4 возможных вариантов состояния системы, в которых рассчитано время до разрушения в соответствии с работой [160].

В табл. 3.3 приведены значения границ интервалов, полученные частоты и другие расчетные значения для СХВ в жидком виде ($\xi=0$).

Анализ значений, приведенных в столбце 5 табл. 3.3, позволил предположить, что исследуемая величина распределена в соответствии с гамма распределением. Тогда плотность вероятности времени до разрушения можно представить в следующем виде [150]

$$f(\tau) = \frac{\tau^{k-1} \cdot e^{-\frac{\tau}{\theta}}}{\theta^k \cdot \Gamma(k)}, \quad \tau \geq 0, \quad k > 0, \quad \theta \geq 0. \quad (3.35)$$

Исходя из значений табл. 3.2, $k=2,44$ и $\theta=133,15$, тогда выражение (3.35) можно представить в виде

$$f_z(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau \in [0;100); \\ 5,588 \cdot 10^{-6} \cdot (\tau-100)^{1,419} \cdot e^{-0,007408(\tau-100)}, & \tau \in [100;+\infty). \end{cases} \quad (3.36)$$

Таблица 3.3

Расчетные значения

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
	Границы интервалов									
$\tau_{i(n)}$	$\tau_{i(k)}$									
1	100,0	176,7	38,3	599	0,0599	2,30	-286,70	49236853	0,0564	2,161
2	176,7	253,3	115,0	1549	0,1549	17,81	-210,04	68334323	0,1504	1,368
3	253,3	330,0	191,7	1754	0,1754	33,62	-133,37	31199063	0,1778	0,330
4	330,0	406,7	268,3	1577	0,1577	42,32	-56,70	5070358	0,1634	1,968
5	406,7	483,3	345,0	1309	0,1309	45,16	19,96	521717	0,1327	0,245
6	483,3	560,0	421,7	987	0,0987	41,62	96,63	9216098	0,1002	0,226
7	560,0	636,7	498,3	703	0,0703	35,03	173,30	21112472	0,0721	0,445
8	636,7	713,3	575,0	514	0,0514	29,56	249,96	32115749	0,0501	0,332
9	713,3	790,0	651,7	367	0,0367	23,92	326,63	39154346	0,0339	2,232
10	790,0	866,7	728,3	231	0,0231	16,82	403,30	37571859	0,0225	0,138
11	866,7	943,3	805,0	157	0,0157	12,64	479,96	36167374	0,0147	0,635
12	943,3	1020,0	881,7	108	0,0108	9,52	556,63	33462471	0,0095	1,768
13	1020,0	1096,7	958,3	68	0,0068	6,52	633,30	27272455	0,0061	0,892
14	1096,7	1173,3	1035,0	46	0,0046	4,76	709,96	23186249	0,0038	1,528
15	1173,3	1250,0	1111,7	31	0,0031	3,45	786,63	19182422	0,0024	2,004

По таблице критических точек χ^2 -распределения, исходя из того, что число степеней свободы $r = 15 - 4 - 1 = 10$, определим $\chi_{\text{кр}}^2$ ($\chi_{\text{кр}}^2 = 18,3$). Из таблицы следует, что критерий Пирсона $\chi_p^2 = 16,27$. Поскольку $\chi_p^2 < \chi_{\text{кр}}^2$, то принятая гипотеза о гамма распределении не противоречит имеющимся выборочным данным на уровне значимости 0,05.

На рис. 3.28 приведены зависимости частот, полученных теоретическим и расчетным путем, и значения χ_i^2 для СХВ в жидком виде.

В табл. 3.4 приведены значения границ интервалов, полученные частоты и другие расчетные значения для СХВ в жидком виде ($\xi = (0 \div 5)$).

Таблица 3.4

Расчетные значения

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
	Границы интервалов									
$\tau_{i(n)}$	$\tau_{i(k)}$									
1	1,00	5,73	2,37	4682	0,4682	1,108	-6,72	211426,18	0,4682	0,659
2	5,73	10,47	7,10	2112	0,2112	1,500	-1,99	8335,01	0,2112	0,069
3	10,47	15,20	11,83	1192	0,1192	1,411	2,75	8993,23	0,1192	1,570
4	15,20	19,93	16,57	729	0,0729	1,208	7,48	40788,79	0,0729	0,606
5	19,93	24,67	21,30	448	0,0448	0,954	12,21	66827,10	0,0448	0,591
6	24,67	29,40	26,03	301	0,0301	0,784	16,95	86444,93	0,0301	0,345
7	29,40	34,13	30,77	195	0,0195	0,600	21,68	91655,10	0,0195	0,702
8	34,13	38,87	35,50	121	0,0121	0,430	26,41	84417,92	0,0121	0,171
9	38,87	43,60	40,23	80	0,008	0,322	31,15	77609,62	0,008	0,446
10	43,60	48,33	44,97	54	0,0054	0,243	35,88	69518,55	0,0054	0,905
11	48,33	53,07	49,70	32	0,0032	0,159	40,61	52782,40	0,0032	0,084
12	53,07	57,80	54,43	24	0,0024	0,131	45,35	49351,87	0,0024	1,030
13	57,80	62,53	59,17	17	0,0017	0,101	50,08	42636,26	0,0017	1,578
14	62,53	67,27	63,90	12	0,0012	0,077	54,81	36054,13	0,0012	1,899
15	67,27	72,00	68,63	9	0,0009	0,062	59,55	31912,34	0,0009	2,754

Аналогичным образом были получены характеристики для СХВ водорода с учетом деформации $k=0,779$, $\theta=11,19$, $\chi_p^2=13,4$. Принятая гипотеза о нормальном распределении на уровне значимости 0,05 подтвердилась.

Плотности вероятностей времени до разрушения СХВ в жидком виде с учетом возможной деформации бака можно представить в следующем виде

$$f_{zd}(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau \in [0;1]; \\ \frac{0,1282 \cdot e^{-0,0893(\tau-1)}}{(\tau-1)^{0,221}}, & \tau \in (1;+\infty). \end{cases} \quad (3.37)$$

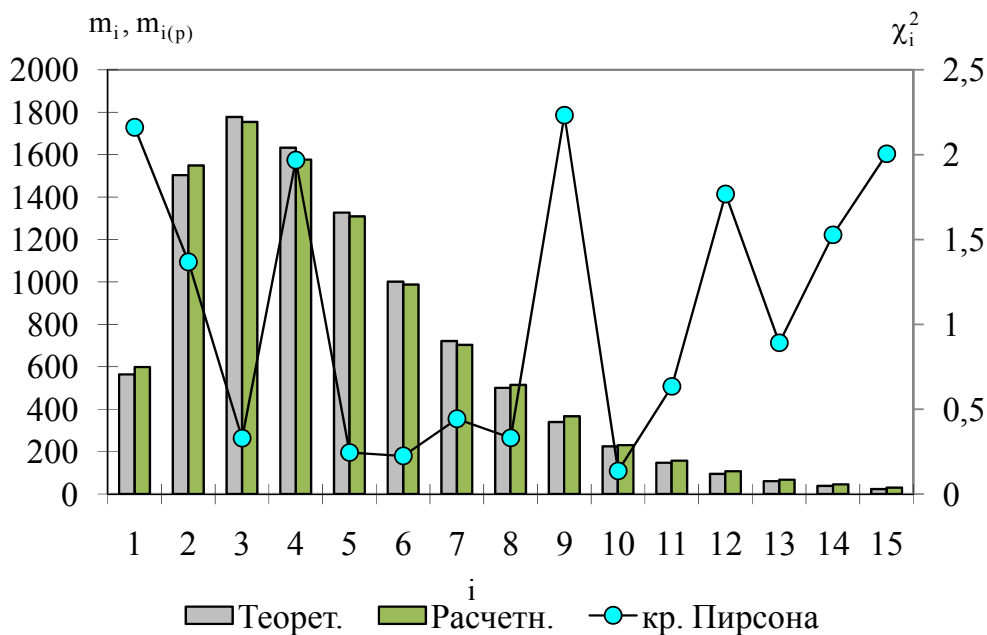


Рис. 3.28. Зависимость частот, полученных эмпирическим и теоретическим путем, а также значения χ_i^2 для СХВ в жидком виде

На рис. 3.29 приведены зависимости частот, полученных эмпирическим и теоретическим путями, и значения χ_i^2 для СХВ в жидком виде.

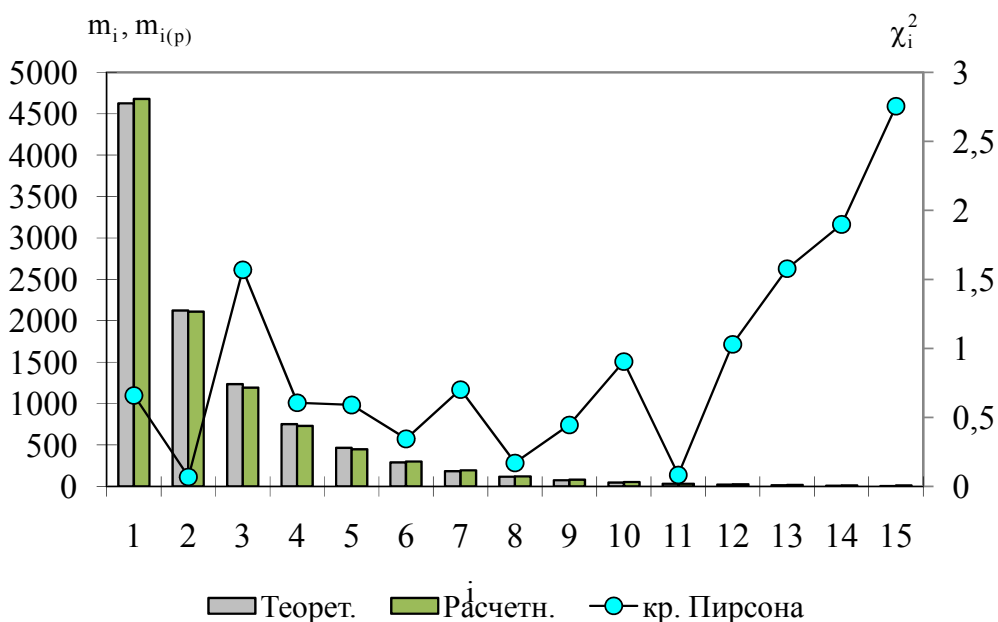


Рис. 3.29. Зависимость частот, полученных эмпирическим и теоретическим путями, а также значения χ_i^2 для СХВ в жидком виде с учетом возможной деформации бака

На рис. 3.30 и 3.31, в соответствии с (3.36) и (3.37), представлены плотности вероятности и функции распределения времени до разрушения СХВ в жидком виде (табл.3.2 – табл.3.4).

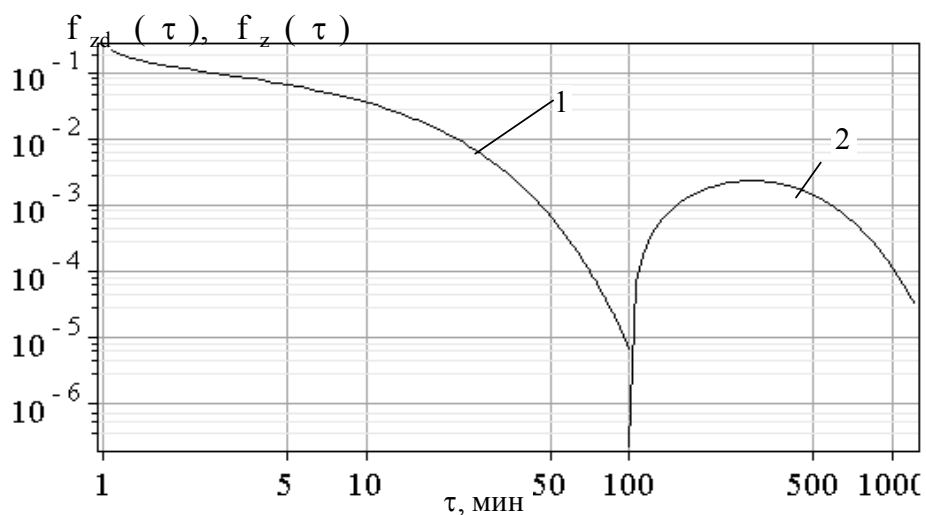


Рис. 3.30. Плотность вероятности времени до разрушения СХВ с жидким водородом: 1 – деформированный бак; 2 – недеформированный бак

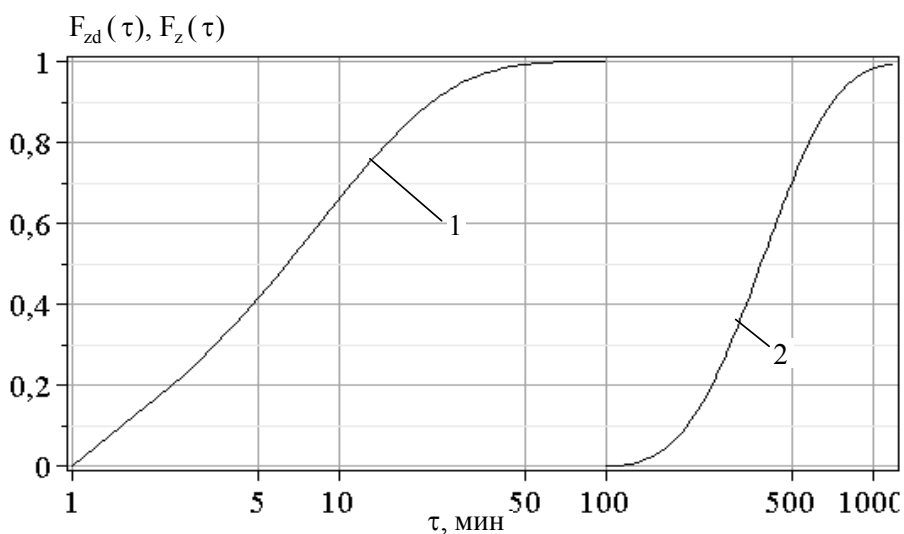


Рис. 3.31. Функция распределения времени до разрушения СХВ с жидким водородом: 1 – деформированный бак; 2 – недеформированный бак

Анализ рис. 3.31 показывает, что вероятность разрушения СХВ в жидком виде с учетом деформации существенно выше, нежели без деформации. Так, например, вероятность разрушения 0,8 достигается через 22 и 600 минут, соответственно.

3.8. Оценка воздействия климатических факторов на пожаровзрывоопасность данной СХВ

Так как в процессе эксплуатации автомобилей они подвергаются воздействию климатических параметров среды, среди которых и температура, необходимо определить влияние этих факторов на систему. В соответствии с п. 2.9. сезонные колебания температуры могут быть в диапазоне от -40 до $+50$ °С, а температура в багажнике автомобиля, где находится СХВ может подниматься до $+70$ °С.

Определим изменение тепловых потоков через стенку бака при изменении температуры окружающей среды. В соответствии с (3.30) и (3.31) относительное изменение теплового потока через стенку бака, при изменении температуры внешней среды, можно записать в виде

$$\zeta = \frac{\left(Q_{s-H_2}^i + Q_{s-H_2}^t \right)_{T_s=T_{vs}}}{\left(Q_{s-H_2}^i + Q_{s-H_2}^t \right)_{T_s=293\text{ К}}}, \quad (3.38)$$

или

$$\zeta = 0,00889 \cdot \left(\frac{T_s}{100} \right)^4 + 0,00107 \cdot (T_s - 20). \quad (3.39)$$

На рис. 3.32 представлена зависимость относительного изменения теплового потока через стенку бака от температуры окружающей среды.

Анализ рисунка показывает, что понижение температуры окружающей среды до 240 К приводит к уменьшению теплового потока на 45%, в то время как увеличение до 330К, приводит к увеличению теплового потока на 40%.

Таким образом, влияние температуры, как климатического фактора, не является опасным для данной СХВ. Это объясняется тем, что данные системы хранения водорода обеспечивают его сохранность в течении продолжительного времени (до недели [38]), поэтому уменьшение этого показателя, например на 50%, не является критическим значением.

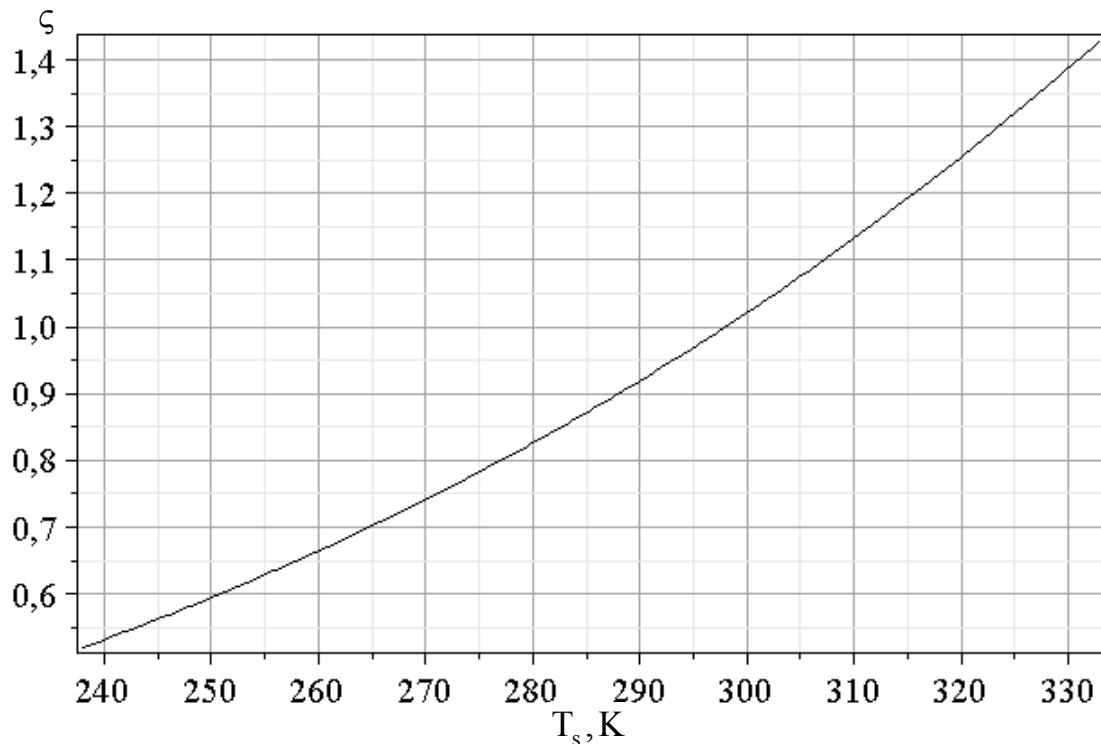


Рис. 3.32. Относительное изменение теплового потока через стенку бака от температуры окружающей среды

3.9. Определение параметров истечения водорода из СХВ

В соответствии с [85, 164], массовый расход водорода из резервуара через отверстие описывается выражениями (2.63) и (2.64).

Зависимость давления водорода от температуры можно представить в виде [164]

$$P_{H_2}(T_{H_2}) = 0,0059 \cdot T_{H_2}^2 - 0,2235 \cdot T_{H_2} + 2,1909, \quad (3.40)$$

где T_{H_2} – температура водорода.

Плотность водорода, как функцию температуры, запишем в виде [159]

$$\rho_{H_2}(T_{H_2}) = 10^{(0,296 \cdot 10^{-4} \cdot T_{H_2}^4 - 0,0023624 \cdot T_{H_2}^3 + 0,064 \cdot T_{H_2}^2 - 0,5474 \cdot T_{H_2} - 0,38097)} \quad (3.41)$$

В соответствии с (2.63), (2.64), (3.40) и (3.41) на рис. 3.36 показаны зависимости относительного расхода водорода от температуры.

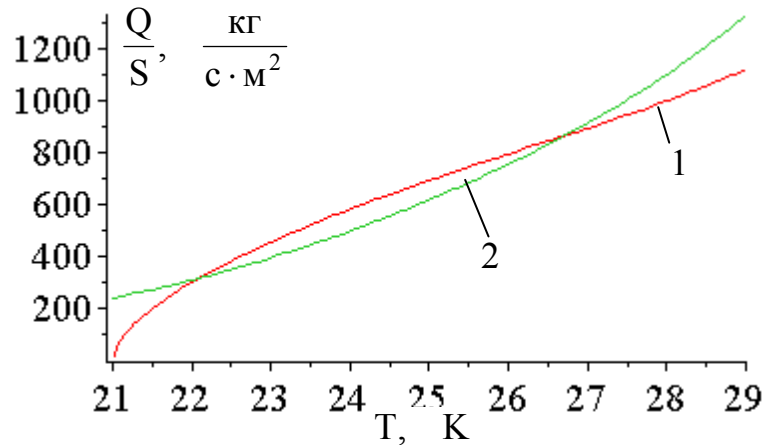


Рис. 3.33. Зависимость относительного расхода водорода от температуры: 1 – докритическое истечение; 2 – сверхкритическое истечение

Анализ рисунка показал, что температура, при которой происходит изменение закона истечения водорода, составляет 22,1 К.

На рис. 3.34 приведены зависимости изменения относительного расхода водорода $\frac{\partial(Q/S)}{\partial T_{H_2}}$ от температуры.

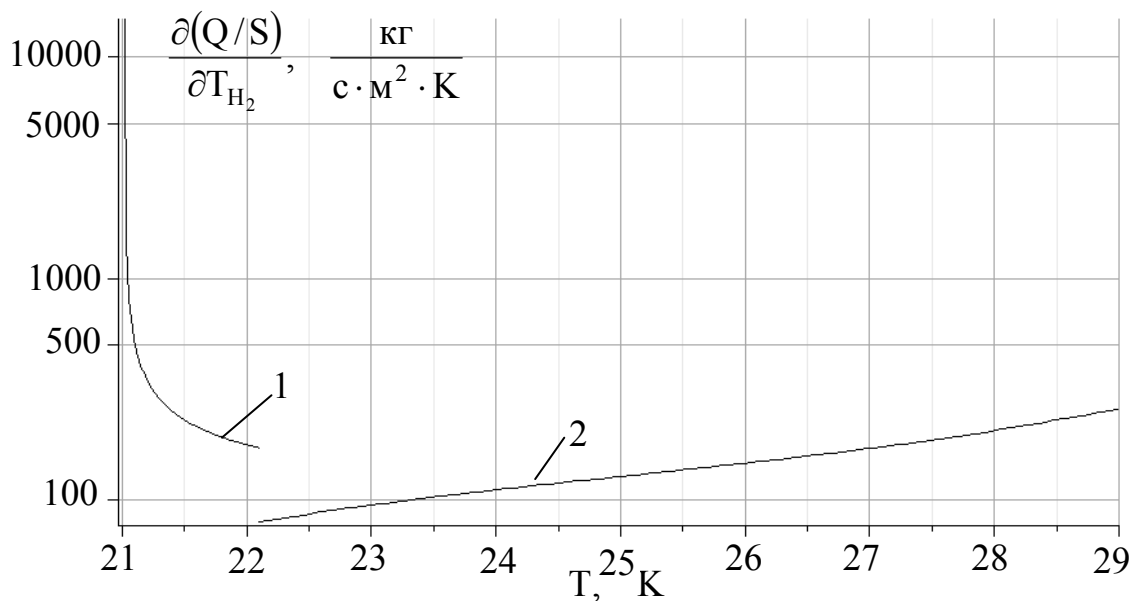


Рис. 3.34. Зависимость изменения относительного расхода водорода от температуры: 1 – докритическое истечение; 2 – после критическое истечение

Из рисунка следует, что с увеличением температуры, ее влияние на величину $\frac{\partial(Q/S)}{\partial T}$ резко уменьшается, а начиная с $T=22,1$ К – увеличивается.

Дополнив (2.63), (2.64), (3.40) и (3.41) выражением

$$\frac{dm}{dt} = -Q, \quad (3.42)$$

получим систему уравнений для определения параметров истечения водорода из СХВ

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{H_2}(T_{H_2}) = 0,0059 \cdot T_{H_2}^2 - 0,2235 \cdot T_{H_2} + 2,1909 ; \\ \rho_{H_2}(T_{H_2}) = 10 \left(\begin{array}{l} 0,296 \cdot 10^{-4} \cdot T_{H_2}^4 - 0,0023624 \cdot T_{H_2}^3 + \\ + 0,064 \cdot T_{H_2}^2 - 0,5474 \cdot T_{H_2} - 0,38097 \end{array} \right) ; \\ Q_{ДКИ} = S \mu \left[P_{H_2} \rho_{H_2} \left(\frac{2k}{k-1} \right) \cdot \left(\frac{P_a}{P_{H_2}} \right)^{2/k} \left(1 - \left(\frac{P_a}{P_{H_2}} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right) \right]^{0,5} ; \\ Q_{ПИКИ} = S \mu \left[P_{H_2} \rho_{H_2} k \cdot \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}} \right]^{0,5} ; \\ \frac{dm}{dt} = -Q. \end{array} \right. \quad (3.43)$$

На рис. 3.35 приведена графическая интерпретация системы уравнений (3.43).

Из рисунка следует, что увеличение площади отверстия и температуры приводит к существенному увеличению количества выделившегося водорода.

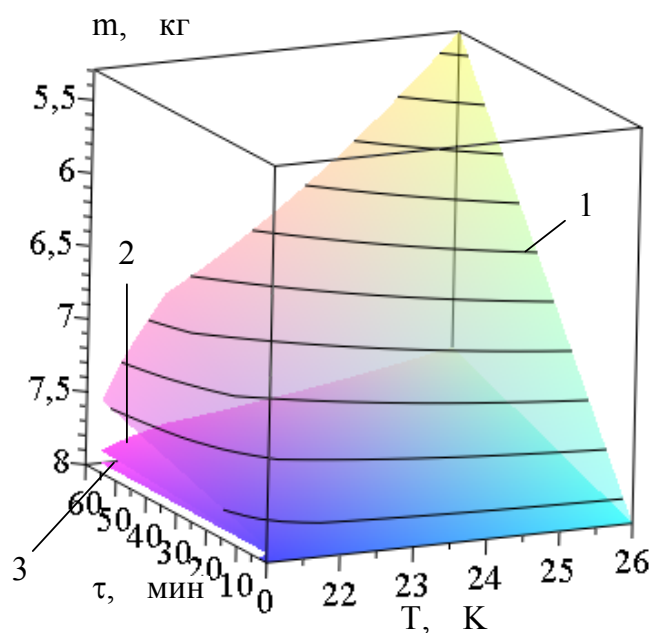


Рис. 3.35. Зависимость остаточной массы водорода в баллоне при истечении через отверстие площадью: 1 – 1 мм^2 ; 2 – $0,2 \text{ мм}^2$; 3 – $0,0001 \text{ мм}^2$

Так, например, увеличение температуры с $21,1 \text{ К}$ до 26 К приводит к интенсификации процесса истечения водорода в 5 раз.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ФОРМЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Параллельно с криогенным и газообразным способом хранения водорода в автомобиле применяется и хранение в форме гидридов интерметаллических соединений (ИМС) и гидридов металлов: LaNi_5H_x , MnNi_5H_x , MgH_x [165–186]. На рис.4.1 приведено фото гидридной системы хранения водорода в автомобиле.



Рис. 4.1. Фото гидридной системы хранения водорода в автомобиле

На сегодняшний день наибольший интерес представляют гидриды интерметаллидов, в частности, LaNi_5H_x [165–173].

Существует множество работ, посвященных изучению свойств гидридов интерметаллидов [165–186], а именно:

- изучению сорбирующей способности в зависимости от состава и дисперсности;
- изучению теплоемкости и теплопроводности в зависимости от состава и пористости;
- определению равновесного состояния системы с учетом наличия α и β фаз;
- скорости выделения и поглощения водорода в зависимости от температуры и давления;
- возможности использования гидридов интерметаллидов в системах хранения водорода на различных видах транспорта.

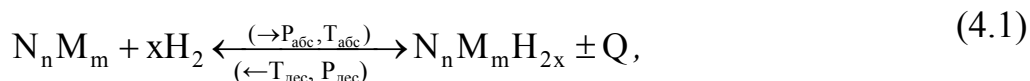
Кроме того, в работе [55] была получена РСТ – диаграмма для

LaNi_5H_x , описывающая равновесное давление водорода в системе в зависимости от температуры и концентрации водорода в гидриде интерметаллида. Однако, на сегодняшний день не определены изменения термодинамических параметров СХВ, определяющих ПВО этих систем в зависимости от количества находящегося в свободном пространстве газогенератора водорода, температуры в системе и других параметров.

Поскольку в СХВ данного типа водород находится как в газообразном, так и в связанном состоянии, то, с целью определения параметров СХВ, данную систему необходимо рассматривать с учетом наличия этих двух фаз.

4.1. Характеристики используемых систем хранения водорода в форме гидридов интерметаллидов

Процесс сорбции-десорбции водорода ИМС можно представить реакцией [7]



где N – гидридообразующий металл II, III, IV групп; M – 3d- и 4d-переходной металл; n, m=1÷5; Q – теплота реакции; $T_{\text{абс}}$, $P_{\text{абс}}$ – температура и давление, при которых протекает поглощение (адсорбирование) водорода; $T_{\text{дес}}$, $P_{\text{дес}}$ – температура и давление, при которых протекает выделение (десорбция) водорода.

Направление протекания реакции будет определяться значением температуры и давления водорода в системе, а также его концентрацией в гидриде интерметаллида.

Система хранения водорода на основе гидридов интерметаллидов представляет собой совокупность элементов, представленных в виде обобщенной схемы на рис. 4.2.

Функционирование данной СХВ, например, в процессе сорбции, осуществляется следующим образом. Водород через электромагнитный клапан 3 поступает в корпус газогенератора 1. Контроль за температурой, давлением и концентрацией осуществляют элементы 19, 21, 23, которые, в свою очередь, передают информацию на сравнивающие устройства 18, 20, 22. Сравнивающие устройства сравнивают значение характеристик с максимально допустимым значением и отправляют информацию на элемент 17, который анализирует и отправляет сигнал системе управления о том, превышает ли какой-то параметр в системе допустимую величину. Необходимый температурный режим при этом поддерживается

элементом 25, который контролируется системой управления 12 через электромагнитный клапан 14. При этом электромагнитный клапан 5 закрыт. Предохранительный клапан 2 в нормальном режиме работы закрыт.

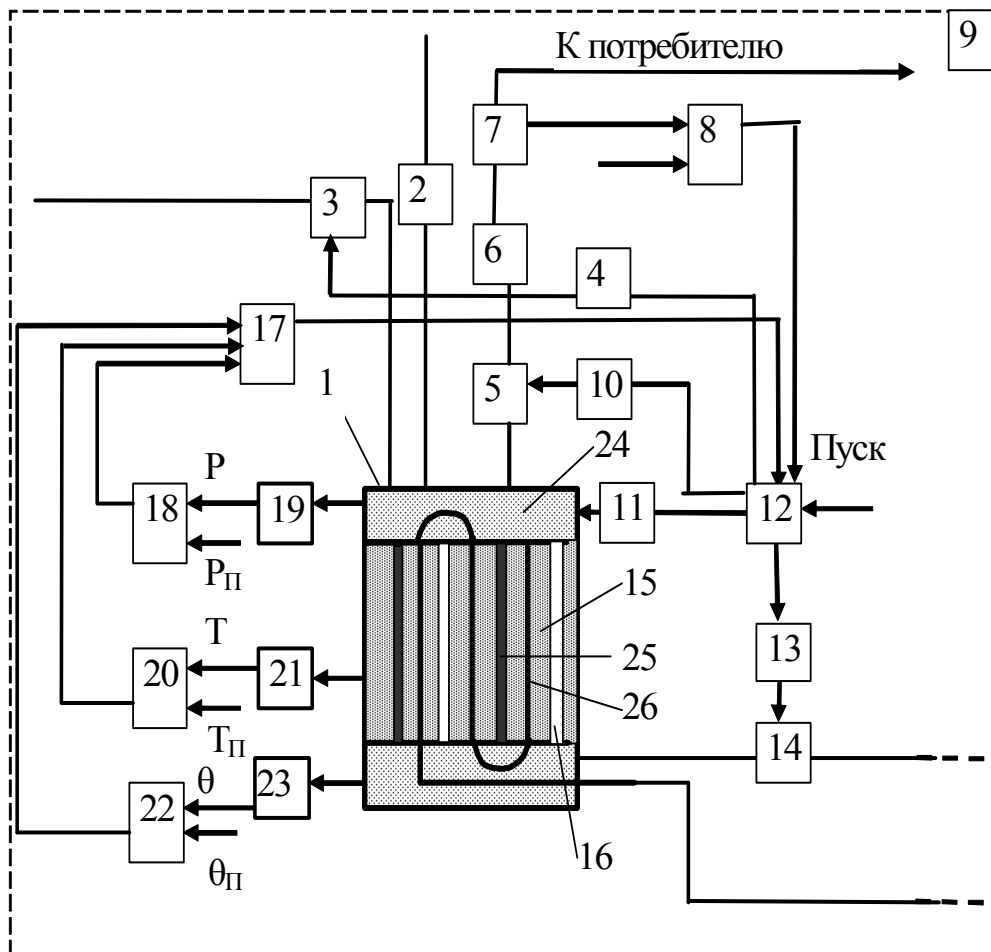


Рис. 4.2. Обобщенная схема СХВ на основе ИМС: 1 – корпус газогенератора; 2 – предохранительный клапан; 3, 5, 14 – электромагнитные клапаны; 4, 10, 13 – усилитель-формирователь; 6 – система очистки водорода; 7 – расходомер; 8, 18, 20, 22 – сравнивающее устройство; 9 – источник электрического питания; 11 – электронный ключ; 12 – система управления; 15 – ИМС; 16 – канал отвода выделившегося водорода; 17 – элемент И; 19 – датчик давления; 21 – датчик температуры; 23 – элемент определения концентрации; 24 – полость для сбора водорода; 25 – тепловыделяющий элемент; 26 – теплопоглощающий элемент

В процессе десорбции элементы 17-23 функционируют в том же режиме. При этом электромагнитный клапан 3 закрыт системой управления, но открывается электромагнитный клапан 5, через который из газогенератора поступает водород. Водород, пройдя систему очистки 6, попадает в расходомер, который подает

информацию о производительности СХВ по водороду на сравнивающий элемент 8. Из сравнивающего элемента 8 информация попадает в систему управления, которая на основе полученных данных о расходе изменяет температуру в системе с помощью элементов 25 или 26.

В зависимости от назначения СХВ водорода технологические параметры режимов работы могут изменяться в широком интервале значений. В частности, основным назначением СХВ данного типа может быть как хранение водорода, так и его сжатие [49].

В таблице 4.1 приведены свойства водородсодержащих веществ, как обратимых гидридов интерметаллидов, так и гидридов металлов [7, 185].

Таблица 4.1

Свойства некоторых твердых водородсодержащих веществ

№ п/п	Гидриды	Молек. масса гидрида	Масс. доля H ₂ , кг H ₂ /кг	Плотность, кг/м ³	Число атомов H, ×10 ⁻²²	Темп. разложения, К
1	LiH	7.950	12.68	800	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	250	–	–
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	4317	–	–
8	LiAlH ₄	37.95	10.62	910	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	–	–

Анализ таблицы показал, что интерметаллиды LaNi₅ и FeTi обладают наиболее низкой температурой разложения, а,

соответственно, и более низкими энергозатратами на процесс генерации. Анализ литературы показал, что гидрид на основе обратимого интерметаллида LaNi_5 получил наибольшее распространение, по его использованию имеется много экспериментальных и практических данных [1, 18, 21]. Учитывая вышеперечисленное, далее в работе в качестве сорбирующего вещества будет рассматриваться гидрид интерметаллида LaNi_5H_x .

4.2. Пожаровзрывоопасность систем хранения водорода в форме гидридов интерметаллидов

Конструктивные особенности СХП водорода на основе ИМС определяются, с одной стороны, требованиями, предъявляемыми к ним потребляющей водород установкой, а с другой стороны – технологическими параметрами процессов, определяющих режимы хранения водорода, его сорбции и десорбции (температура процесса, давление в системе, концентрация водорода в ИМС и т.д.).

На рис. 4.3 приведена фотография автотранспортного средства (погрузчика), использующего систему хранения водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов [165–186].

Значения давления и температуры в системе могут ограничиваться как прочностью элементов СХВ, так и скоростью выделения и поглощения водорода интерметаллидом. Необходимо также учитывать, что с ростом давления, температуры и концентрации водорода в ИМС повышается уровень ПВО СХВ в целом.



Рис. 4.3. Погрузчик, использующий систему хранения водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов

При многократном повторении циклов гидрирования-дегидрирования происходит уменьшение первоначальных размеров частиц сплава, что, естественно, сказывается на таких важных характеристиках, как эффективная теплопроводность и проницаемость засыпки. Поскольку активированный сплав ИМС является мелкодисперсным порошком, в процессе работы аккумулятора водорода со свободной засыпкой может происходить флюидизация засыпки и вынос порошка из контейнера. Для предотвращения этих нежелательных явлений применяются тонкие фильтры, пористые трубы, капсулирование и т.д.

Схематично режимы работы СХВ данного типа можно представить следующим образом.



Рис. 4.4. Режимы работы СХВ на основе ИМС и их параметры

Анализ рис. 4.4. показывает, что параметры технологических процессов изменяются в довольно широком интервале температур и давлений ($P=(0,1\div 10)$ МПа; $T=(273\div 450)$ К). Наиболее опасные параметры, с точки зрения ПВО, достигаются в процессе десорбции ($P=(0,1\div 100)$ МПа; $T=(273\div 450)$ К).

ПВО гидридов металлов в сравнении с ПВО водорода менее изучена. Параметры пожаровзрывоопасности гидридов определены для ограниченного количества материалов [188, 189].

В работе [190], на основе проведенных опытов описывается, что температура самовоспламенения гидроксида зависит от дисперсности порошка, существенно снижаясь с ее уменьшением и, для большинства исследованных образцов, значительно ниже температуры дегидрирования. Вместе с этим, на температуру самовоспламенения взвесей порошков влияет содержание

водорода в гидриде. Максимальные температуры горения аэровзвесей порошков гидридов ниже, чем для исходных металлов, но максимальное значение давления взрыва находятся на том же уровне, что связано с образованием воды в продуктах горения.

Еще одним из свойств гидридов является самовоспламенение при контакте с воздухом, который наиболее вероятен как при загрузке гидрида в газогенератор, так и при его утилизации.

Таким образом, гидриды металлов и интерметаллидов могут стать инициаторами ПВО ситуации, поэтому необходимо предпринимать меры предосторожности как при их хранении, так и при их использовании.

4.3. Определение теплофизических характеристик металлогидридной системы хранения водорода

Теплоемкость является одной из основных характеристик, необходимых для проведения теплотехнических расчетов.

В литературе имеются сведения о численных значениях удельной теплоемкости наиболее часто используемых интерметаллических соединений [191–197]. Однако приведенные в различных работах значения противоречивы. В работе [198] для определения удельной теплоемкости металлогидрида LaNi_5H_x используется зависимость

$$c_{\Gamma} = 365 + 33,2x, \quad (4.2)$$

где c_{Γ} - удельная теплоемкость LaNi_5H_x , Дж/(кг.К); x - содержание водорода, г.атом/моль.

Значение теплоемкости для LaNi_5H_x , подсчитанное по этой зависимости, равно $c_{\Gamma} = 565$ Дж/(кг.К). В работе [198] для того же состава металлогидридов приводится значение $c_{\Gamma} = 449$ Дж/(кг.К).

В работах [199, 200] при определении значения теплоемкости металлогидрида предполагалась аддитивность этой характеристики. При этом вклад в теплоемкость соединения каждого из компонентов считается пропорциональным его массовой доле и теплоемкости компонента в свободно молекулярном состоянии:

$$c = \frac{\sum_i m_i c_i}{\sum_i m_i}, \quad (4.3)$$

где c_i – теплоемкость i – го компонента; m_i – массовая доля i – го компонента.

Соотношение (4.3) применимо для химически не взаимодействующих композиций и дает для них результаты, хорошо согласующиеся с данными калориметрических измерений. Однако, применение этого соотношения для определения теплоемкости металлгидридов приводит к существенной ошибке. Так, например, при использовании зависимости (4.3) результат получается завышенным более, чем на 20% [101].

Подобное расхождение данных различных источников имеет место и для других металлгидридов. Как правило, в этих работах значения удельной теплоемкости указываются либо для интерметаллического соединения, либо для отдельно взятых величин удельного массосодержания водорода в металлгидриде. Условия, для которых приводятся данные, как правило, не конкретизируются, хотя очевидно, что в процессе сорбции водорода теплоемкость металлгидрида может значительно изменяться.

Поскольку водород в металлгидриде находится в атомарном состоянии [101], то при определении теплоемкости необходимо учитывать теплоемкость одноатомного газа. В работе [201] на основе экспериментальных данных было получено следующее выражение для определения теплоемкости LaNi_5H_x в зависимости от температуры и количества поглощенного водорода

$$c = c_{\text{имс}} + 6,68 \cdot 10^3 \cdot \chi, \quad (4.4)$$

где $c_{\text{имс}} = 3,56 \cdot T^{0,8}$; χ – массосодержание водорода.

На рис. 4.5 представлена графическая интерпретация выражения (4.4).

Для определения динамики изменения характеристик металлгидридных систем необходимо знать зависимость теплопроводности гидрида от его температуры и механических характеристик.

Анализ показал, что информация о теплопроводности данного гидрида имеет зачастую частный характер и может быть применена лишь в конкретных условиях. В работе [101] была получена зависимость теплопроводности гидрида от его температуры и пористости

$$\lambda_{\text{имс}} = \lambda_{\text{H}_2}(T) + 1,17(1 - \Pi)^2. \quad (4.5)$$

Из работы [7] следует, что

$$\lambda_{\text{H}_2}(T) = 0,098 \cdot (3,68 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1), \quad (4.6)$$

тогда выражение (4.5) можно представить в виде

$$\lambda_{\text{имс}} = 0,098 \cdot (3,68 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{имс}} + 1) + 1,17 \left(1 - \frac{\Pi}{100}\right)^2, \quad (4.7)$$

где $T_{\text{имс}}$ – температура интерметаллида.

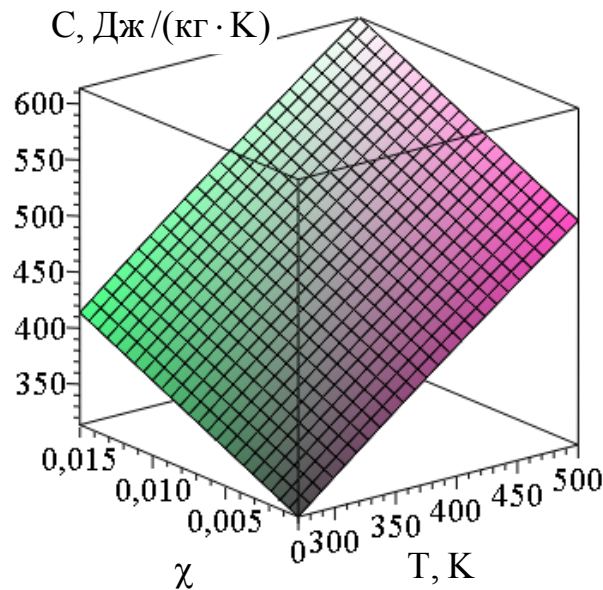


Рис. 4.5. Зависимость теплоемкости LaNi_5H_x от температуры и массосодержания водорода

В соответствии с выражением (4.7), на рис. 4.6 представлена зависимость теплопроводности LaNi_5H_x от его температуры и пористости.

Анализ рисунка показал, что теплопроводность гидроида интерметаллида практически инвариантна к значению температуры (при увеличении температуры в 2 раза, значение теплопроводности изменяется не более чем на 10%).

Перенос тепла в слое металлгидрида возможен как с помощью теплопроводности, так и конвективным путем с выделяющимся водородом. Интенсивность фильтрационного переноса теплоты через слой металлгидрида определяется зависимостью [101]

$$\varepsilon = \lambda_{\text{эф}} / \lambda_{\text{конд}} = 4,94 \cdot 10^5 \text{Re}_0^{1,62}, \quad (4.8)$$

$$n_M = \sum_{k=1}^a \frac{1}{s}, \quad (4.24)$$

где a - количество атомов металла, задействованных при создании элементарной ячейки; s - количество ячеек, в которых задействован атом.

В соответствии с рис. 4.11 для LaNi_5 ,
 $n_M = 4 \cdot \frac{1}{12} + 4 \cdot \frac{1}{6} + 4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{1} = 6.$

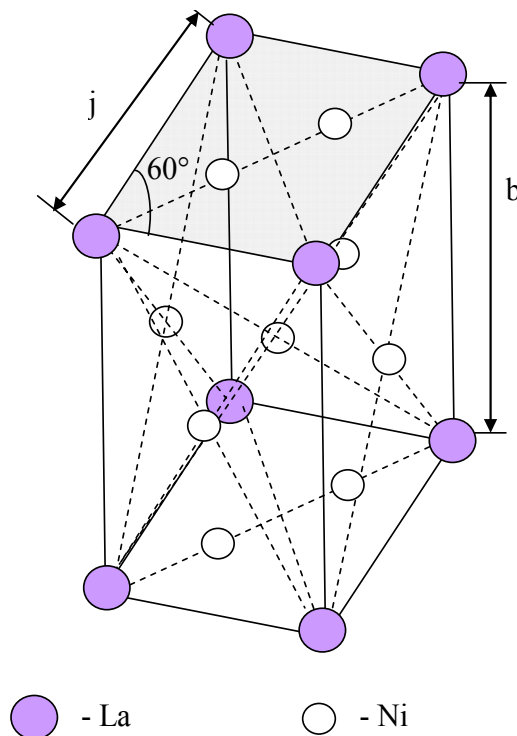


Рис. 4.11. Схема кристаллической структуры интерметаллида LaNi_5 [116]: j, b - периоды решетки

Расчет объема элементарной ячейки для LaNi_5 проводится в соответствии с выражением:

$$V_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} j^2 b, \quad (4.25)$$

где j, b - периоды решетки (рис. 4.11), соответственно равные 0,5015 нм и 0,3987 нм [218, 219]. Исходя из этих значений, объем кристаллической ячейки LaNi_5 составляет $V_0=86,84 \text{ \AA}^3$.

Максимальное количество поглощенных атомов водорода на один атом LaNi_5 рассчитывается в соответствии с выражением

$$c_s = \frac{C_s}{n_M}, \quad (4.26)$$

где C_s - максимальное количество поглощенных атомов водорода молекулой LaNi_5 ($C_s = 6,7$ [213]); n_M – количество атомов металлов в молекуле LaNi_5 .

В соответствии с выражением (4.26) $c_s = 1,12$.

Коэффициент дилатации рассчитывается согласно выражению:

$$\alpha = \frac{2,9A^3 n_M}{V_0}, \quad (4.27)$$

В соответствии с выражением (4.27), коэффициент дилатации для LaNi_5 $\alpha = 0,2$.

4.4.2. Математическая модель металлогидридной системы хранения водорода

При воздействии на СХВ в форме гидридов интерметаллидов внешней температуры, происходит повышение температуры и давления, в первую очередь, во внешних слоях гидрида. При этом происходит выделение водорода и, как следствие, его перераспределение по слоям гидрида. В связи с этим необходимо получить математическую модель, описывающую изменение температуры, давления, плотности газообразного водорода и степени насыщения гидрида водородом.

На рис. 4.12 приведено схематическое распределение температуры и концентрации водорода в гидриде по радиусу гидридного патрона, а также плотности водорода в зависимости от температуры и времени.

Учитывая, что в процессе воздействия тепловых потоков на гидрид, происходит изменение температуры в гидриде в соответствии с выражением (4.14), то зависимость для определения количества водорода в гидриде можно записать в виде

$$\zeta_\theta(\tau) = \pi b L \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} r^2(\theta, \tau) d\theta, \quad (4.28)$$

где $\theta_{\max}, \theta_{\min}$ – соответственно максимальное и минимальное значение концентрации водорода в гидриде в момент времени τ ; $r(\theta, \tau)$ – функция, обратная к $\theta(r, \tau)$, L – длина цилиндрической части патрона; b – коэффициент пропорциональности между сорбированным и газообразным водородом.

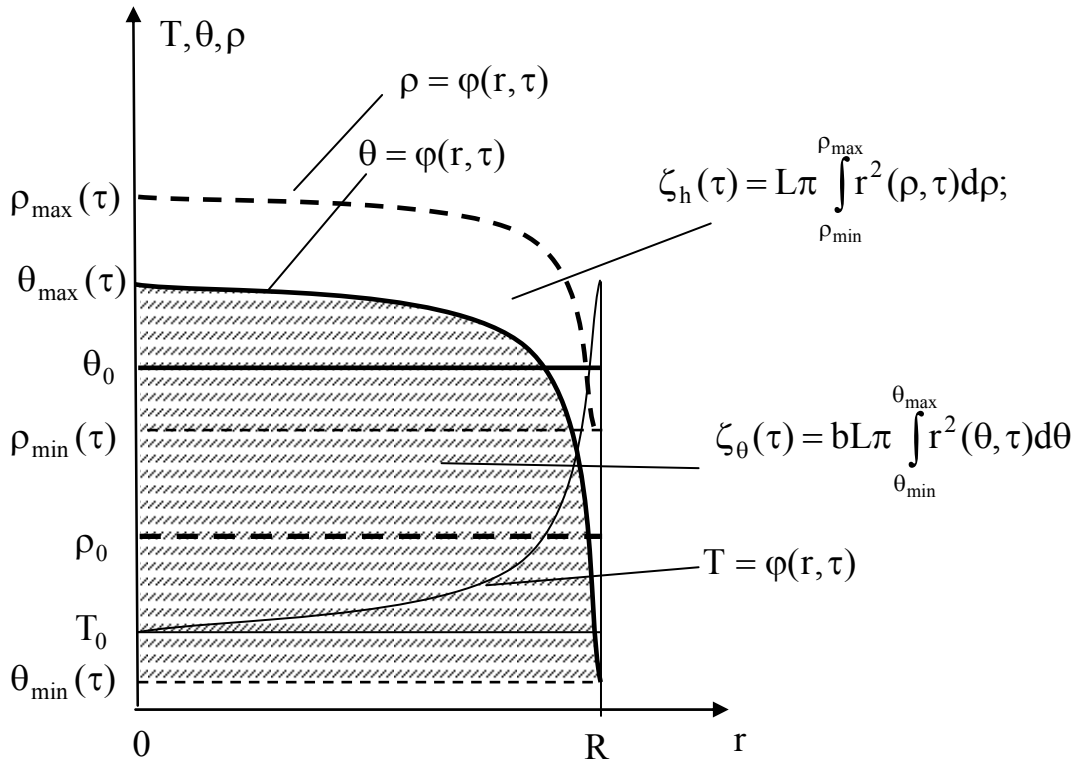


Рис. 4.12. Распределение температуры, плотности водорода и его концентрации в гидриде по радиусу баллона в зависимости от температуры и времени

Аналогичным образом можно записать выражение для определения количества газообразного водорода

$$\zeta_h(\tau) = \pi L \int_{\rho_{\min}}^{\rho_{\max}} r^2(\rho, \tau) d\rho, \quad (4.29)$$

где ρ_{\max}, ρ_{\min} – соответственно максимальное и минимальное значение плотности газообразного водорода в момент времени τ ; $r(\rho, \tau)$ – функция обратная к $\rho(r, \tau)$.

Выражения для определения количества водорода в гидриде, количества газообразного водорода в сферической части гидридного патрона можно, соответственно, записать

$$\zeta_{\theta S}(\tau) = 4b\pi \int_0^R r^2 \cdot \theta(r, \tau) dr, \quad (4.30)$$

$$\zeta_{hS}(\tau) = 4\pi \int_0^R r^2 \cdot \rho(r, \tau) dr. \quad (4.31)$$

Тогда, с учетом вириального уравнения для газообразного водорода и уравнения для равновесного состояния водорода в гидриде (4.17), можно записать математическую модель (4.32), описывающую металлогидридную систему в процессе ее нагрева.

Решение системы уравнений (4.32) позволило определить распределение концентрации водорода в гидриде, плотности водорода в патроне и давления в системе с отклонением $0,23 \cdot 10^{-6} \%$, т.е. шаг в методе половинного деления приблизился к 2^{-32} .

Пример изменения распределения концентрации водорода в гидриде приведен на рис. 4.13 и рис. 4.14.

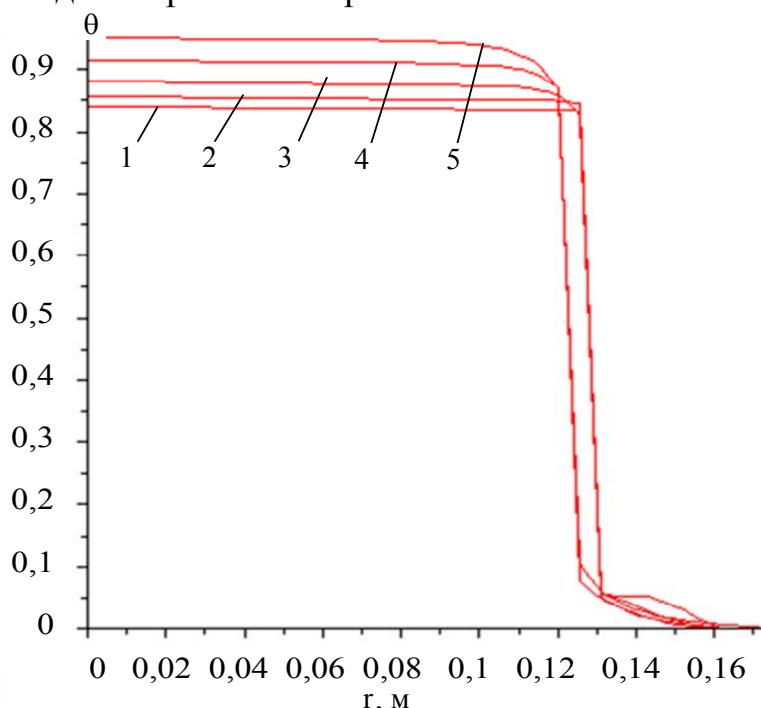


Рис. 4.13 Распределение концентрации водорода θ в гидриде по радиусу гидридного патрона: 1 – через 3 мин.; 2 – через 6 мин.; 3 – через 9 мин.; 4 – через 12 мин.; 5 – через 15 мин.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{\partial}{\partial \tau} T(r, \tau) = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} T(r, \tau) + \frac{\frac{\partial}{\partial r} T(r, \tau)}{r} \right); \\
P_{GG}(r, \tau) = \frac{\rho(r, \tau)RT}{M} \left(1 + \frac{\rho(r, \tau)B_2(T)}{M} + \frac{\rho(r, \tau)^2 B_3(T)}{M^2} \right); \\
P_h(r, \tau) = P_{H_2}^{(PL)}(T) \cdot e^{2[\beta\mu_H^+(\theta, T) - \beta\mu_H^+(PL)(T)]}; \\
P_{GG}(r, \tau) = P_h(r, \tau) = P(\tau), \quad r \in [0; R]; \\
\zeta_h(\tau) = \pi L \int_{\rho_{min}}^{\rho_{max}} r^2(\rho, \tau) d\rho; \quad \zeta_\theta(\tau) = \pi L b \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} r^2(\theta, \tau) d\theta; \\
\zeta_{hS}(\tau) = 4\pi \int_0^R r^2 \cdot \rho(r, \tau) dr; \quad \zeta_{\theta S}(\tau) = 4b\pi \int_0^R r^2 \cdot \theta(r, \tau) dr; \\
\zeta_h(\tau) + \zeta_{hS}(\tau) + \zeta_\theta(\tau) + \zeta_{\theta S}(\tau) = \text{const.}
\end{array} \right. \quad (4.32)$$

Анализ показал, что с увеличением времени воздействия теплового потока происходит перераспределение водорода в гидриде, т.е. в тех местах, которые ближе к стенке и где выше температура, происходит выделение водорода и падение его концентрации в гидриде. Соответственно в области, которая ближе к центру происходит повышение концентрации водорода в гидриде за счет возрастающего давления водорода в процессе нагрева внешних слоев.

На рис. 4.15 приведены полученные зависимости давления в системе от времени в процессе ее нагрева при различных значениях начальной концентрации водорода и температуры стенки.

практически не влияет на изменение концентрации водорода в гидриде, в то время, как, например, при $\theta_0=0,65$ и $\Pi=75\%$, повышение температуры приводит к уменьшению θ более, чем на 20%.

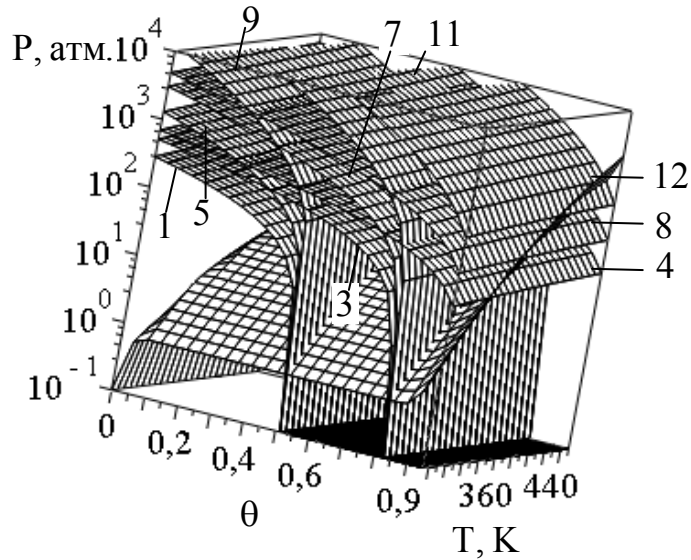


Рис. 4.23. Зависимость равновесного состояния в гидридном патроне от температуры при различных значениях пористости гидрида и начальной концентрации (подписи значений параметров смотреть на рис. 4.24)

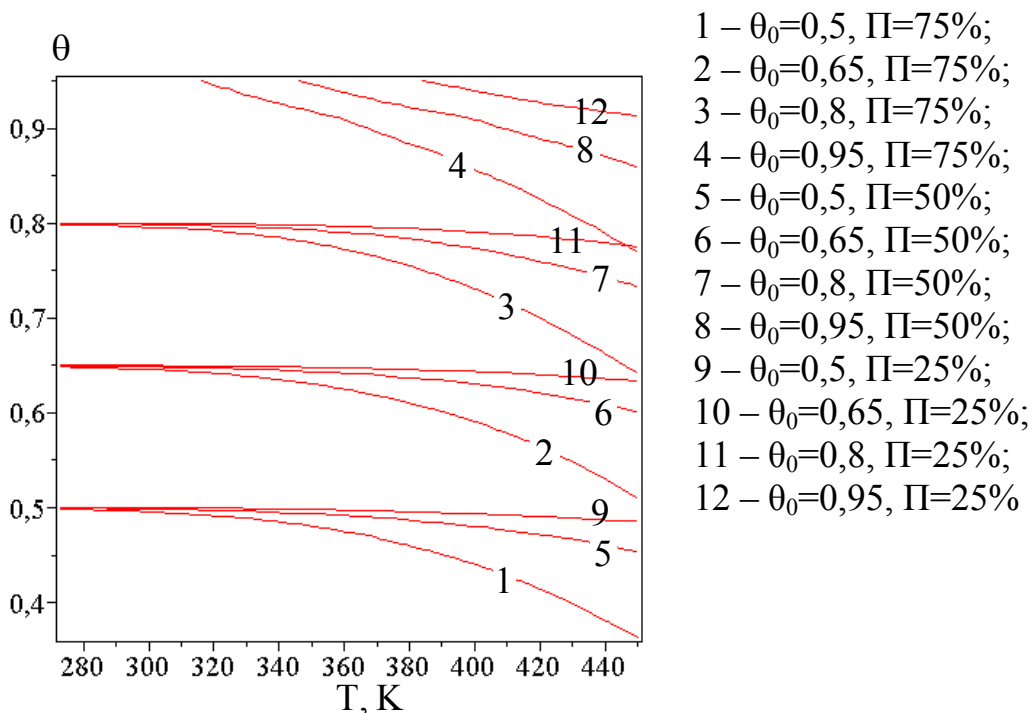


Рис. 4.24. Зависимость равновесного состояния в гидридном патроне от температуры и начальной концентрации водорода в гидриде при различных значениях пористости гидрида и начальной концентрации водорода

На рис. 4.25 приведены зависимости равновесного состояния в гидридном патроне от температуры и пористости гидроида при различных значениях свободного объема в СХВ и начальной концентрации.

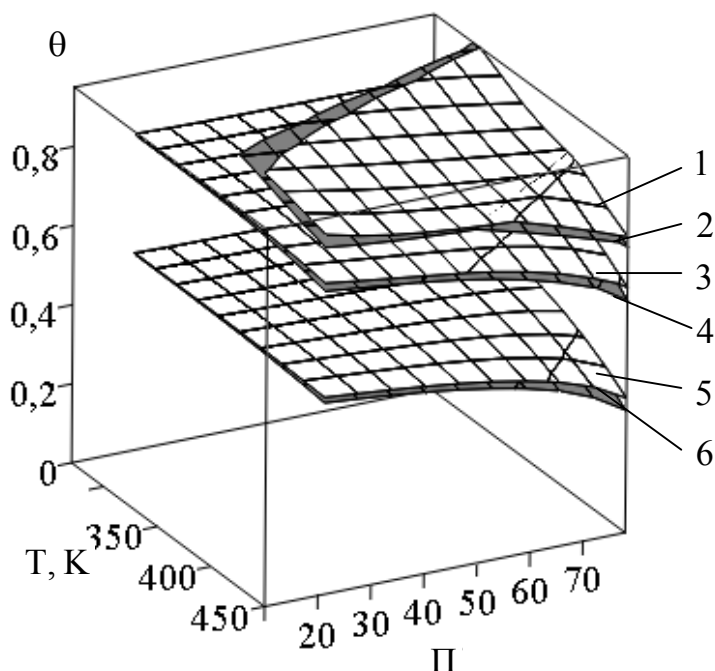


Рис. 4.25. Зависимость равновесного состояния в СХВ от температуры и пористости гидроида при различных значениях свободного объема в СХВ и начальной концентрации: 1 – $\theta_0=1, V_{sw}=0$; 2 – $\theta_0=1, V_{sw}=0,01$; 3 – $\theta_0=0,8, V_{sw}=0$; 4 – $\theta_0=0,8, V_{sw}=0,01$; 5 – $\theta_0=0,5, V_{sw}=0$; 6 – $\theta_0=0,5, V_{sw}=0,01$

Из рисунка следует, что на характер изменения равновесного состояния в большей степени влияет начальная концентрация водорода в гидроиде, в то время как свободный объем практически не оказывает воздействия. Следует отметить, что с повышением температуры в системе увеличивается воздействие пористости на характер равновесного состояния.

Таким образом, установлено, что пористость гидроида не оказывает значительного влияния на величину давления водорода при изменении температуры, как климатического фактора.

Учет климатических факторов, а именно зависимости давления в СХВ при изменении температуры, при различных значениях насыщения гидроида водородом представлены на рис. 4.26.

Максимальное несоответствие расчетных и экспериментальных значений составляет около 2 МПа. Это можно объяснить погрешностью измерения давления, погрешностью определения насыщенности гидрида на начальном этапе, а также колебанием значения температуры в костре. Максимальное значение относительной погрешности составляет 20%. Среднее значение относительной погрешности составляет около 7%, что позволяет говорить об адекватности модели, полученной в работе [203, 204].



Рис. 5.17. Фото взрыва и гидридного патрона после взрыва

В табл. 5.1. приведены расчетные значения давления и времени до разрушения (в соответствии с моделью (п.п. 2.4–2.6)) и экспериментальные результаты.

Таблица 5.1.

Расчетные и экспериментальные показатели точки разрушения.

	Давление, МПа	Время, мин
Теор. значения разрушения	19	6,58
Эксп. значения разрушения	22	5,75
Относительная погрешность	13,6 %	14,5 %

В ходе эксперимента гидридный патрон взорвался при давлении $P=22$ МПа, ожидаемое расчетное давление, при котором разрушится гидридный патрон, составляло $P=19$ МПа. Разницу экспериментального и теоретического давления разрушения можно объяснить погрешностью определения насыщенности гидрида водорода на начальном этапе, а

также колебанием значения температуры в костре. Относительная погрешность по определению времени разрушения составила 14,5 %, что позволяет говорить об адекватности значений, получаемых в соответствии с математической моделью (4.32).

5.1.4. Экспериментальное исследование ПВО гидридной системы под воздействием тепловых потоков, создаваемых электрической обмоткой

Для проведения второй серии экспериментов по оценке динамики изменения давления и времени до разрушения был использован гидридный патрон диаметром 30мм и длиной 360 мм (рис. 5.18).

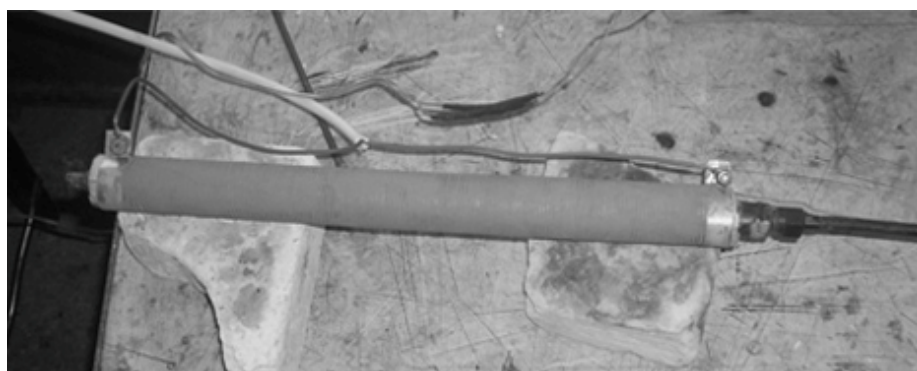


Рис. 5.18. Фото гидридного патрона в процессе подготовки к эксперименту

Подготовка гидридного патрона к эксперименту проводилась аналогично схеме, приведенной на рис. 5.8. Внешний вид гидридного патрона, подготовленного к эксперименту, приведен на рис. 5.19.

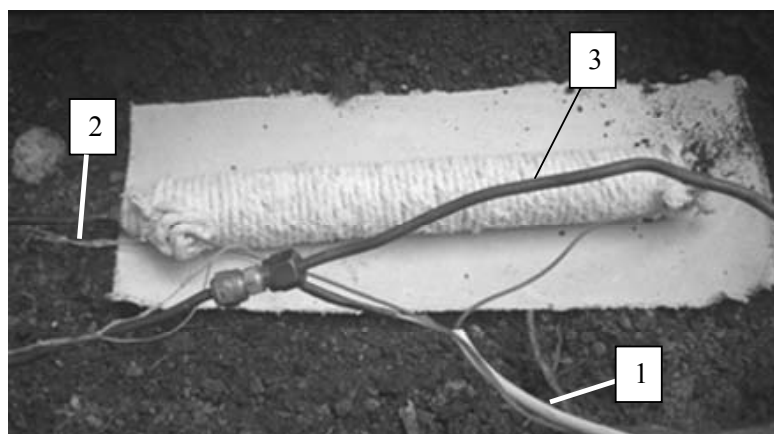


Рис. 5.19. Гидридный патрон, подготовленный к эксперименту: 1 – силовой электрокабель; 2 – кабель термопары; 3 – магистральная линия к манометру

Патрон был уложен горизонтально в приямке глубиной 50 см (рис. 5.20).

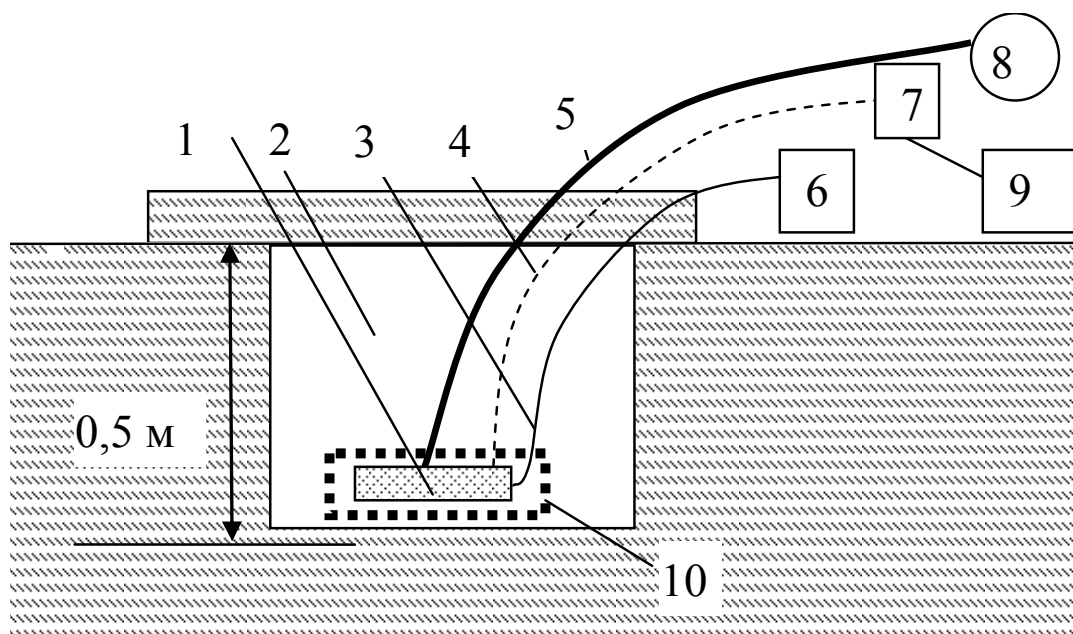


Рис. 5.20. Схема экспериментальной площадки: 1 – гидридный патрон с насыщенным гидридом; 2 – приямок; 3 – магистральная линия к манометру; 4 – кабель термопары; 5 – силовой электрокабель; 6 – манометр МТП-160; 7 – преобразователь температуры; 8 – источник электропитания 220 В; 9 – персональный компьютер; 10 – теплоизоляция

В качестве измерителя температуры использовался прибор измерительный и регулирующий РТЭ-4.8-11 «Эргос» с погрешностью измерения температуры $\pm 0,25\%$ и хромель-копелевая термопара – ТХК — Тип L. Давление в патроне измерялось с помощью манометра МТП-160 (0÷40 МПа) с классом точности 1,5. Напряжение 220 В подавалось к нагревателю из нихромовой проволоки диаметром 0,8 мм и длиной 14 м..

На рис. 5.21 приведены результаты, полученные при проведении эксперимента.

Анализ показывает, что по истечении 180 секунд расчетные значения давления становятся несколько выше, чем экспериментальные, что можно объяснить погрешностью измерений температуры и давления, а также погрешностью определения исходной насыщенности гидрида.

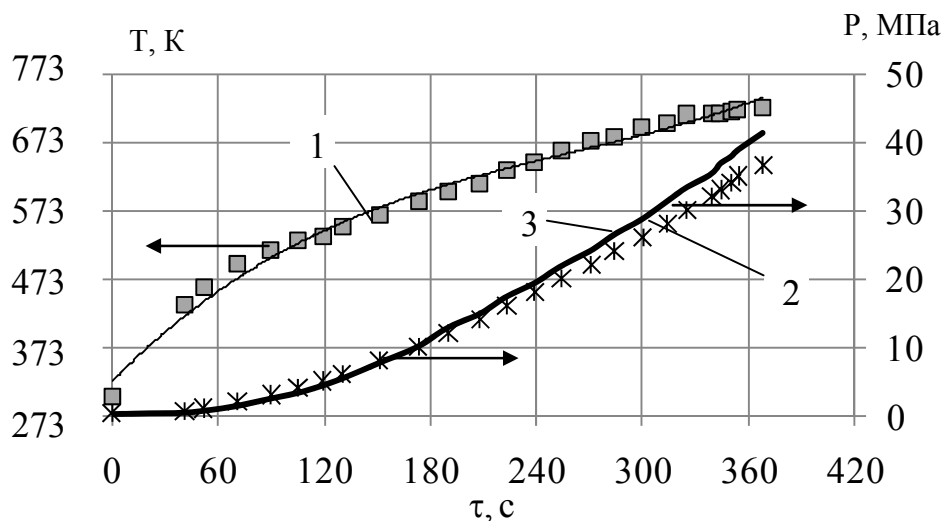


Рис. 5.21. Зависимость изменения температуры и давления водорода в патроне при его нагревании: 1 – экспериментальные значения температуры на стенке патрона; 2 – экспериментальные значения давления в патроне; 3 – расчетное значение давления в соответствии с [203, 204]

На рис. 5.22 приведена зависимость относительной погрешности расчетных значений давления от времени, а на рис. 5.23 – фото взорвавшегося гидридного патрона в результате эксперимента.

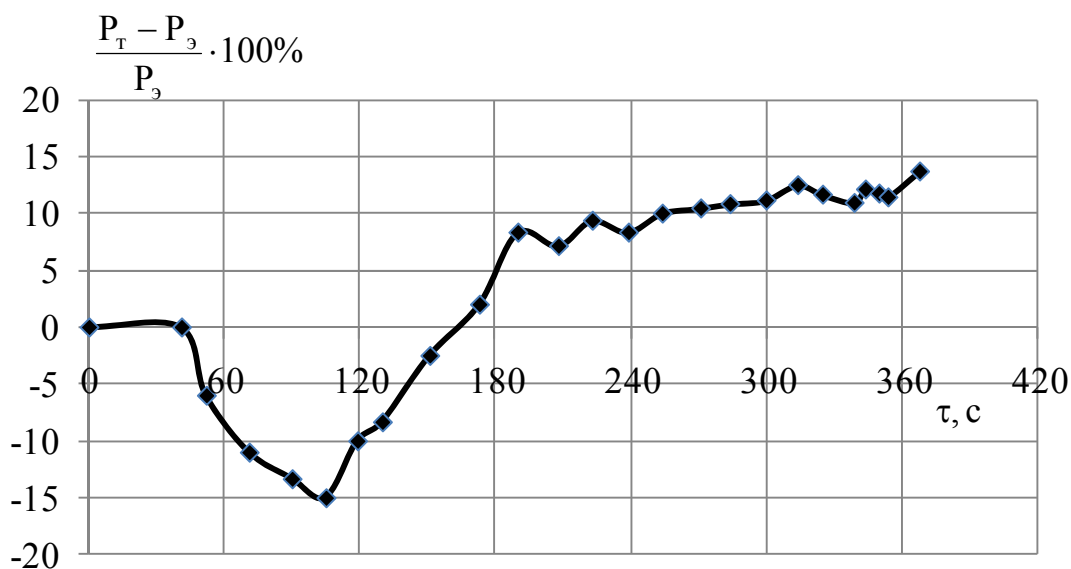


Рис. 5.22. Относительная погрешность расчетных значений давления водорода в патроне от времени

Из рис. 5.22 следует, что максимальное значение относительной погрешности математической модели (4.32) составляет 15%, а среднее значение – около 5%.



Рис. 5.23. Фото гидридного патрона после взрыва

В табл. 5.2. приведены расчетные значения давления и времени до разрушения, полученного согласно (4.32) и экспериментальные результаты.

Таблица 5.2.

Расчетные и экспериментальные значения
разрушения гидридной СХВ

	Давление, МПа	Время, мин
Теор. значения разрушения	22,5	4,23
Эксп. значения разрушения	36,5	6,1
Относительная погрешность	37,5 %	30,6 %

В ходе эксперимента гидридный патрон взорвался при значениях $T=733$ К и $P=36,5$ МПа, что говорит о некотором рассогласовании экспериментальных данных и теоретических. Ожидаемое расчетное давление, при котором разрушится гидридный патрон, составляло $P=22,5$ МПа. Разницу экспериментального и теоретического давления разрушения можно объяснить наличием нихромовой обмотки как армирующего слоя на корпусе патрона.

5.2. Экспериментальное исследование ПВО параметров СХВ в сжатом виде

5.2.1. Экспериментальное исследование ПВО хранения водорода в стальных баллонах

В соответствии с [226], металлические баллоны предназначены для эксплуатации при температуре от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно [227], данные баллоны подвергаются гидравлическому испытанию при давлении $1,5 P_{\text{раб}}$.

Следует отметить, что на сегодняшний день, отсутствуют результаты испытаний баллонов в случае воздействия на них повышенных температур, например при пожаре. Поэтому целью экспериментальных исследований являлось получение экспериментальным путем зависимостей давления водорода в баллоне при его нагревании и проверка адекватности предложенной модели (рис. 2.9.).

Для проведения эксперимента было использовано два стандартных металлических баллона для водорода объемом 5 литров (рис. 5.24), рассчитанных на рабочее давление 15 МПа (поверочное – 22,5 МПа) [226].

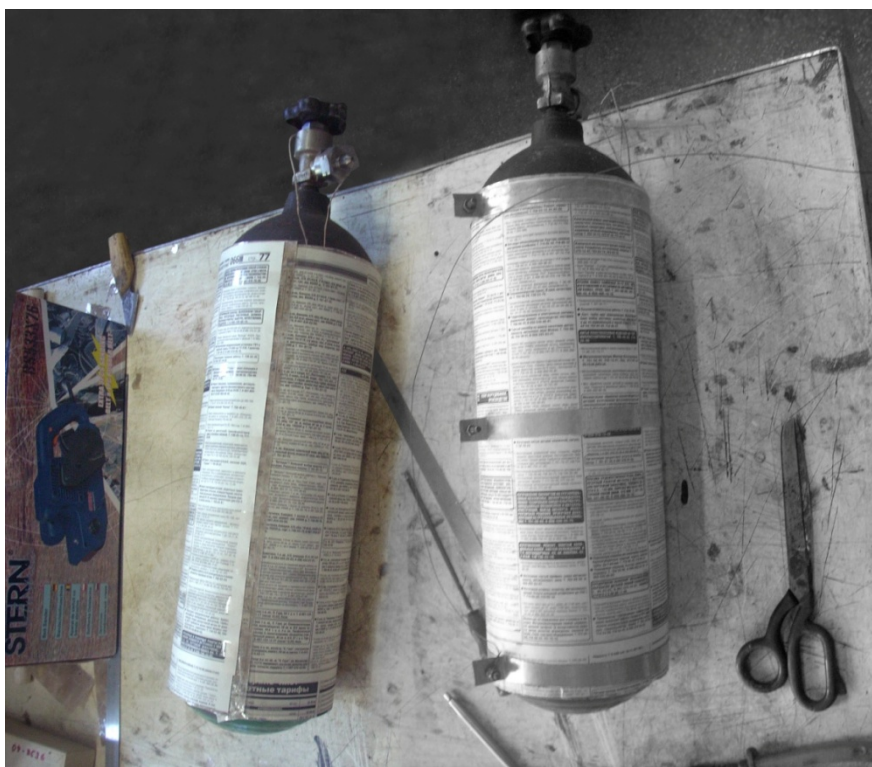


Рис. 5.24. Фото баллонов, используемых в эксперименте

В качестве измерителя температуры использовался «Измеритель температуры ХК(L) $-50\div 0\div 800$ » с погрешностью измерения температуры $\pm 0,2\%$ и хромель-копелевая термопара – ТХК — Тип L [228].

Давление в баллоне измерялось с помощью манометра МТП-160, рассчитанного на максимальное давление 40 МПа с классом точности 1,5. Напряжение 220 В подавалось от бензиновой электростанции.

Порядок подготовки баллона к эксперименту, согласно схеме, представленной на рис. 5.25, следующий:

1. Металлический баллон 1, заполнялся водородом.
2. К внешней оболочке баллона крепилась термопара 2 и баллон в цилиндрической его части обматывался электроизоляционной слюдой 3.
3. На баллон наматывалась нихромовая проволока 4 и 5.
4. Поверх нихромовой обмотки наматывался асбестовый шнур 6.
5. Подключение силового кабеля 8 к обмоткам 4 и 5.
6. Теплоизолировался баллон с помощью асбестокартон 9 и минерального утеплителя 10.

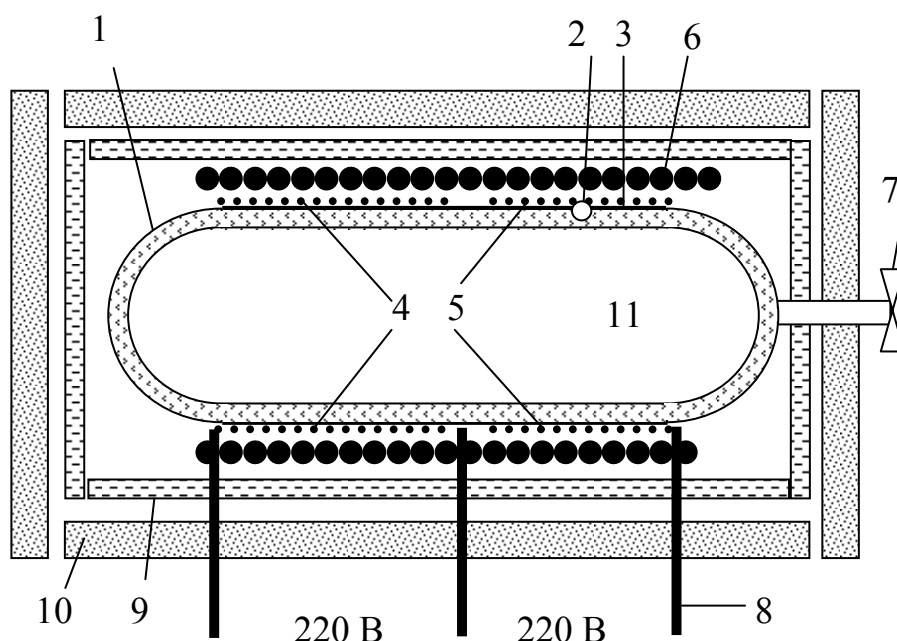


Рис 5.25. Схема баллона, подготовленного к эксперименту:
 1 – баллон; 2 – термопара; 3 – электроизоляционная слюда;
 4 – нихромовая обмотка №1; 5 – нихромовая обмотка №2; 6 – асбестовый шнур; 7 – вентиль баллона; 8 – силовой электрокабель; 9 – асбестокартон; 10 – минеральный утеплитель

На рис. 5.26 приведены фото баллона в процессе подготовки к эксперименту [229, 230].

Баллон был установлен вертикально в приемке глубиной 70 см (рис. 5.27). В свою очередь приемок с баллоном располагались в яме глубиной около 1 м.

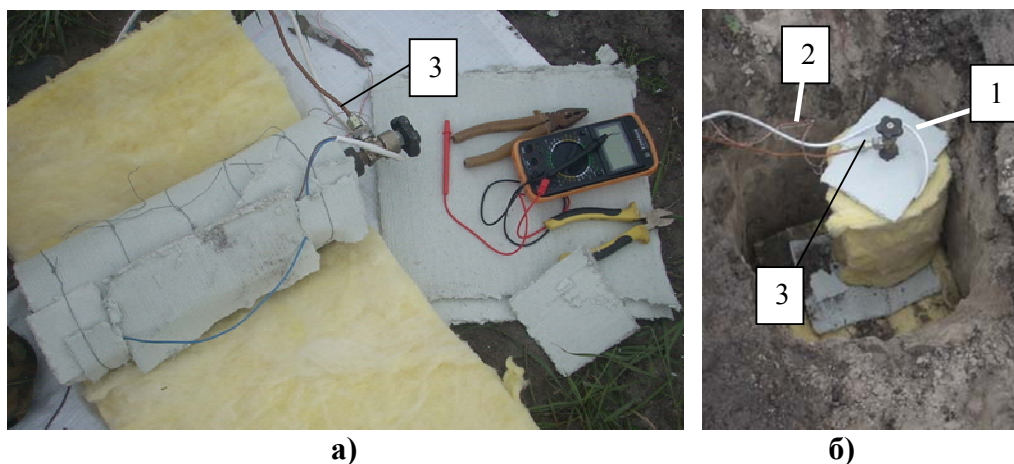


Рис. 5.26. Подготовка к эксперименту: а) теплоизоляция баллона асбестокартонном и минеральным утеплителем; б) установка баллона в углубление в земле; 1 – силовой электрокабель; 2 – кабель термопары; 3 – магистральная линия к манометру

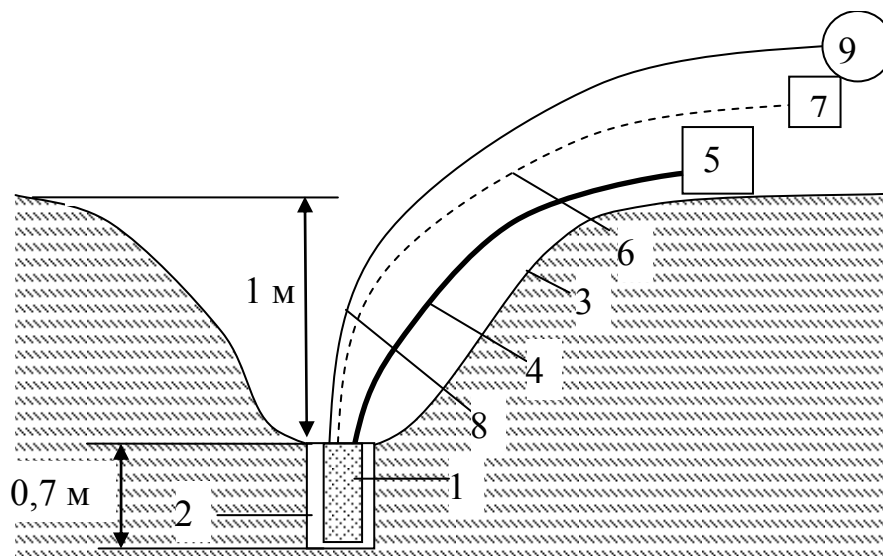


Рис. 5.27. Схема экспериментальной площадки: 1 – теплоизолированный баллон с водородом; 2 – приемок; 3 – яма; 4 – силовой электрокабель; 5 – электростанция; 6 – кабель термопары; 7 – измеритель температуры ХК(L) $-50\div 0\div 800$; 8 – магистральная линия к манометру; 9 – манометр МП-160

На рис. 5.28 приведены полученные результаты измерения температуры и давления водорода в баллоне от времени.

Из рисунка следует, что по истечению 4 минут рост экспериментальных значений давления имеет практически линейный характер (кривые 2 и 3). Разница экспериментальных значений давления для баллона №1 и №2 составляет не более 4%.

На рис. 5.29 приведено фото баллона №1 после эксперимента.

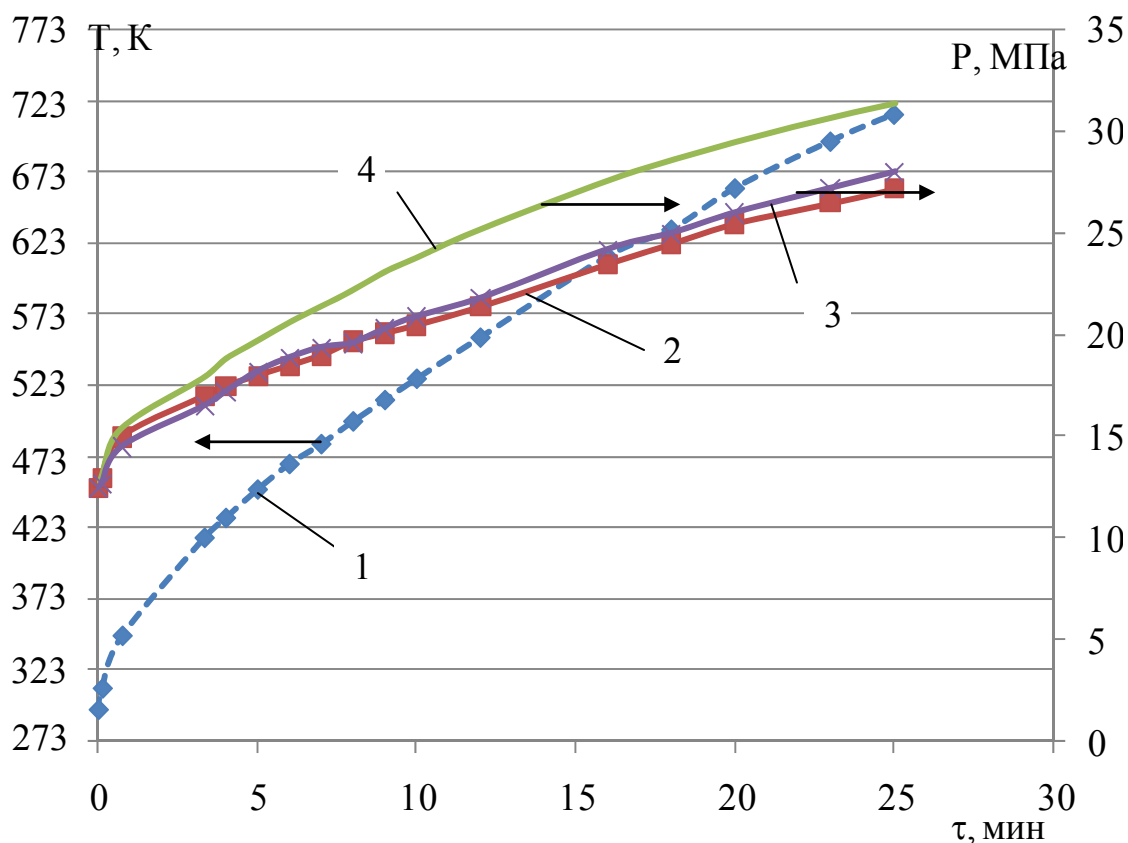


Рис. 5.28. Зависимость температуры и давления водорода в баллонах при их нагреве: 1 – экспериментальная зависимость температуры на стенке баллона от времени; 2 – экспериментальная зависимость давления в баллоне №1 от времени; 3 – экспериментальная зависимость давления в баллоне №2; 4 – расчетное значение давления в соответствии с [4]

На рис. 5.30 приведены зависимости относительной погрешности от времени.

Из рисунка следует, что максимальное значение относительной погрешности составляет 16% (баллон №2) и 18% (баллон №1). Среднее значение относительной погрешности составляет около 13%, что позволяет говорить об адекватности предложенной модели.



Рис. 5.29. Фото баллона №1 после эксперимента

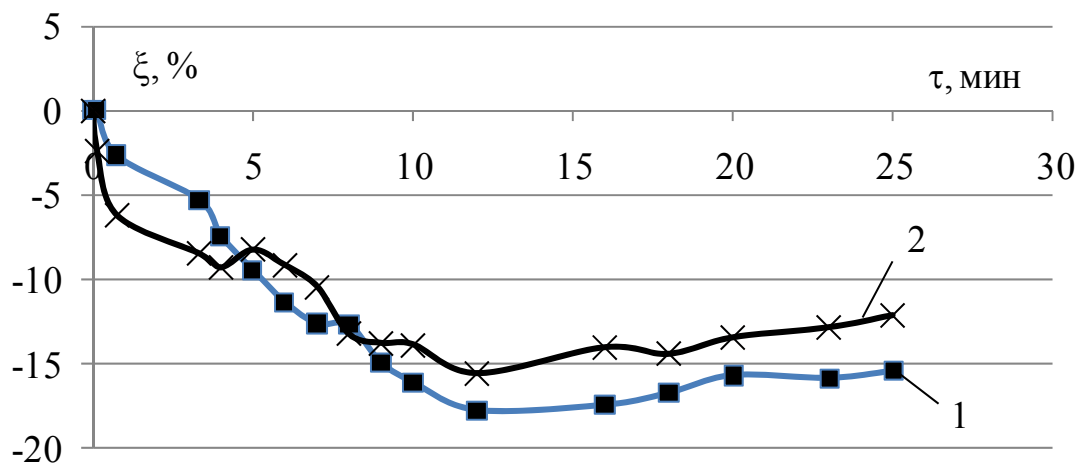


Рис. 5.30. Относительная погрешность расчетных значений давления водорода в баллоне от времени: 1 – баллон №1; 2 – баллон №2

5.2.2. Экспериментальное исследование ПВО хранения водорода в композитных баллонах

В работе [1] показано, что широкое применение находят композитные баллоны для хранения водорода. С целью определения адекватности математической модели по описанию времени до разрушения был проведен эксперимент по оценке динамики изменения давления в композитном баллоне при воздействии на него повышенных температур.

Для проведения эксперимента был использован композитный баллон объемом 4 л (рис. 5.31) и рассчитанный на рабочее давление 20 МПа, поверочное – 30 МПа. Для измерения температуры

использовался А565 ХК с погрешностью измерения температуры $\pm 0,2\%$ и хромель-копелевая термопара. Давление в баллоне измерялось с помощью манометра МТП-160 с диапазоном измерения (0÷40 МПа) и классом точности 1,5.



Рис. 5.31. Фото композитного баллона, используемого в эксперименте

На рис. 5.32 показана схема экспериментальной площадки.

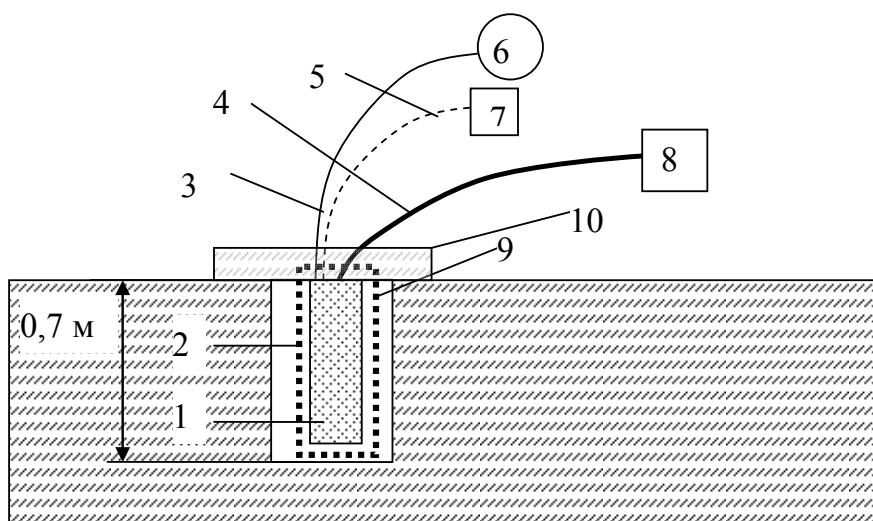


Рис. 5.32. Схема экспериментальной площадки [231]:
1 – теплоизолированный баллон; 2 – яма; 3 – магистральная линия к манометру; 4 – силовой электрокабель; 5 – кабель термопары; 6 – манометр МТП-160; 7 – измеритель температуры ХК(L) -50÷0÷800; 8 – источник электропитания; 9 – теплоизоляция; 10 – преграда

Взрыв баллона на экспериментальной площадке показан на рис. 5.33.



Рис. 5.33. Взрыв баллона в ходе эксперимента

На рис. 5.34 приведены полученные результаты измерения температуры и давления водорода в баллоне.

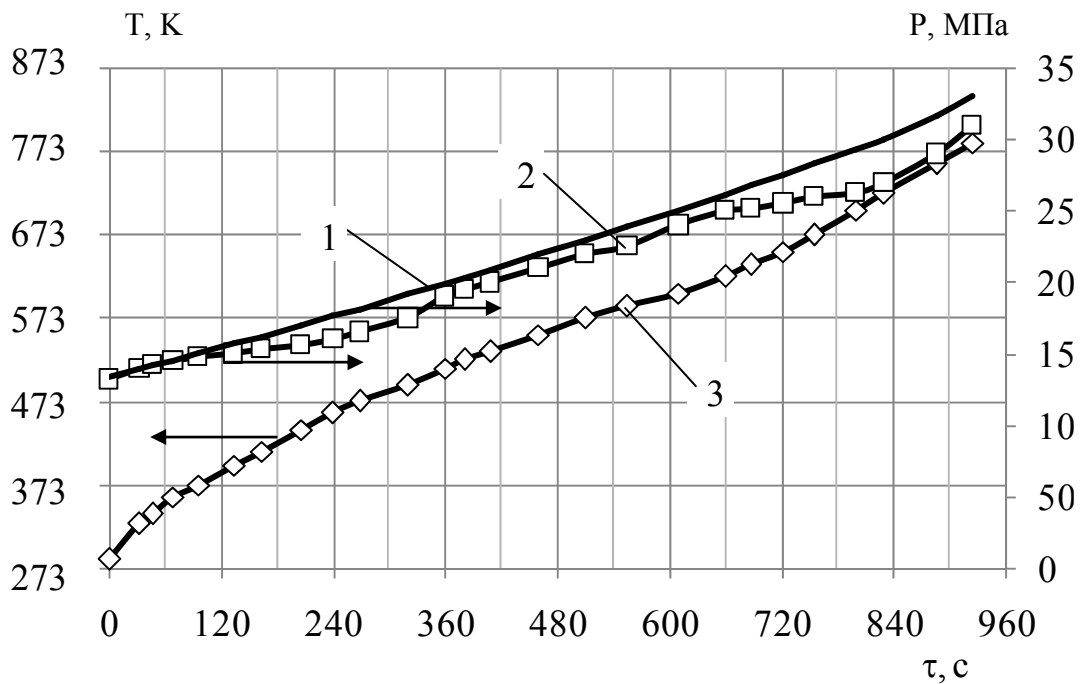


Рис. 5.34. Зависимость изменения температуры и давления в баллоне при его нагреве: 1 – расчетные значения давления в соответствии с алгоритмом (рис. 2.9); 2 – экспериментальная зависимость изменения давления в баллоне от времени; 3 – экспериментальная зависимость изменения температуры на стенке баллона от времени

Из рисунка следует, что по истечении 720 секунд расчетные значения давления становятся немного выше, чем экспериментальные. Это можно объяснить изменением характеристик композитного материала в процессе нагрева, в частности, деструкцией.

Зависимости относительной погрешности теоретического значения давления по отношению к экспериментальным данным от времени приведены на рис. 5.35.

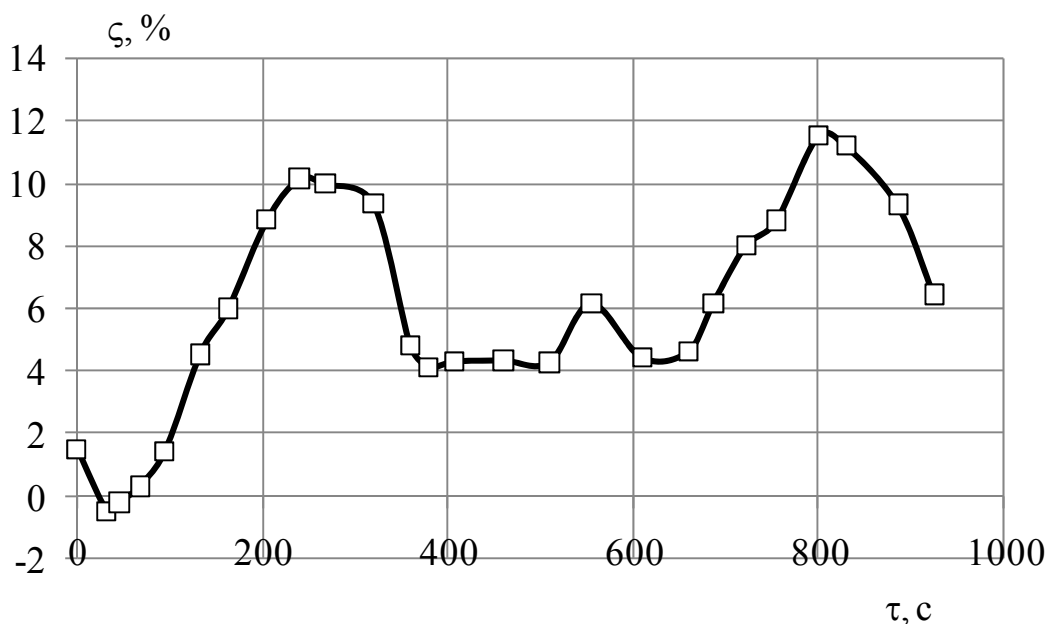


Рис. 5.35. Относительная погрешность расчетных значений давления в баллоне от времени

Анализ показывает, что максимальное значение относительного отклонения составляет 12%, а среднее значение – около 6%, что позволяет говорить об адекватности предложенной математической модели.

6. СРАВНЕНИЕ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

6.1. Сравнение СХВ по их пожаровзрывобезопасности при использовании на автотранспортных средствах

При выборе СХВ для АТС руководствуются не только массогабаритными и термодинамическими характеристиками этих систем, но и параметрами, характеризующими безопасность их эксплуатации. На рис. 1.26 приведены возможные пожаровзрывоопасные ситуации при использовании СХВ на автотранспортных средствах. Уровень опасности, в определенной степени, будет определяться типом используемой системы хранения водорода. С целью определения более безопасной СХВ, необходимо сравнить данные системы хранения водорода по следующим параметрам:

- динамике изменения давления в системе при воздействии на нее повышенных температур;
- времени до разрушения СХВ при воздействии на нее повышенных температур;
- вероятности разрушения СХВ при воздействии на нее повышенных температур;
- массовым расходам водорода при его истечении через отверстие (трещины, негерметичности);
- времени до возникновения пожара или взрывоопасных концентраций водорода при его истечении через отверстие (трещины, негерметичности).

6.1.1. Сравнение СХВ по динамике изменения давления в системе при воздействии на них повышенных температур

В соответствии с полученными в работе математическими моделями (п. 2.3), (п. 3.3 –3.6) и (4.32), на рис. 6.1 представлены зависимости давления водорода в системах от времени (в диапазоне $\tau=(0\div 15)$ минут, без учета возможности деформации СХВ) при воздействии на них повышенных температур.

Из рисунка следует, что наибольшее давление (175 МПа) достигается в газобаллонной СХВ при использовании стального баллона уже через 6 мин. Наименьшее давление (120 МПа) достигается в газобаллонной СХВ при использовании композитного

баллона на основе базальта. Следует отметить, что минимальные значения давления характерны для СХВ в жидком виде (1,2 МПа).

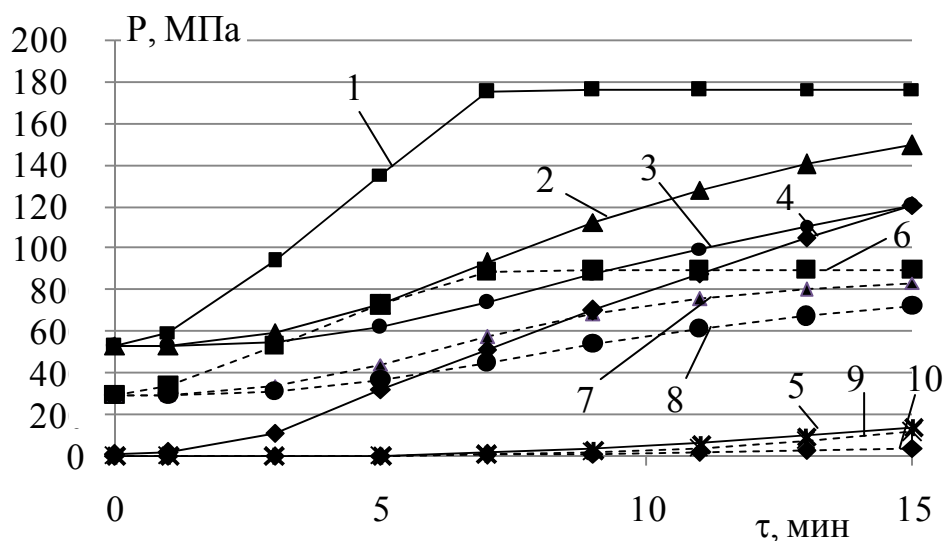


Рис. 6.1. Зависимость давления в системах хранения водорода от времени ($T_{vs}=873\text{ К}$): 1, 6 – баллон из стали; 2, 7 – баллон на основе стекловолокна; 3, 8 – баллон на основе базальта; 4, 9 – гидридная СХВ; 5, 10 – СХВ в жидком виде $\xi_{db}=0,5\%$; сплошные линии – степень заполнения СХВ $\Psi=0,8$; пунктирные – $\Psi=0,5$

6.1.2. Сравнение СХВ по времени до разрушения при воздействии на них повышенных температур

При воздействии на СХВ повышенных температур происходит повышения давления водорода внутри и, соответственно, может произойти разрушение СХВ. В соответствии с полученными в работе математическими моделями (п. 2.3– 2.5), (п. 3.3 –3.6) и (4.32), на рис. 6.2 представлены зависимости времени до разрушения СХВ при воздействии на нее повышенных температур от степени заполнения системы водородом.

Из рисунка следует, что в диапазоне заполнения СХВ $\psi=(0,1\div 1)$ уменьшение степени заполнения, для СХВ в сжатом виде и форме гидридов интерметаллидов, приводит к увеличению времени до разрушения данных систем на (40÷1500)%.

Для системы хранения водорода в жидком виде уменьшение степени заполнения – к уменьшению времени до разрушения данных систем на (56÷61)%.

При этом установлено, что наибольшим временем до разрушения обладает СХВ в жидком виде, при этом, даже с учетом возможной деформации оболочки ($\xi_{db}=0,5\%$) при степени заполнения

$\psi=(0,7\div 1)$, она имеет значение времени до разрушения больше, чем остальные СХВ. При небольшой степени заполнения СХВ ($0,1\div 0,5$) наибольшее время до разрушения имеют СХВ в сжатом виде (баллон из базальтоволокна) и СХВ в форме гидридов интерметаллидов.

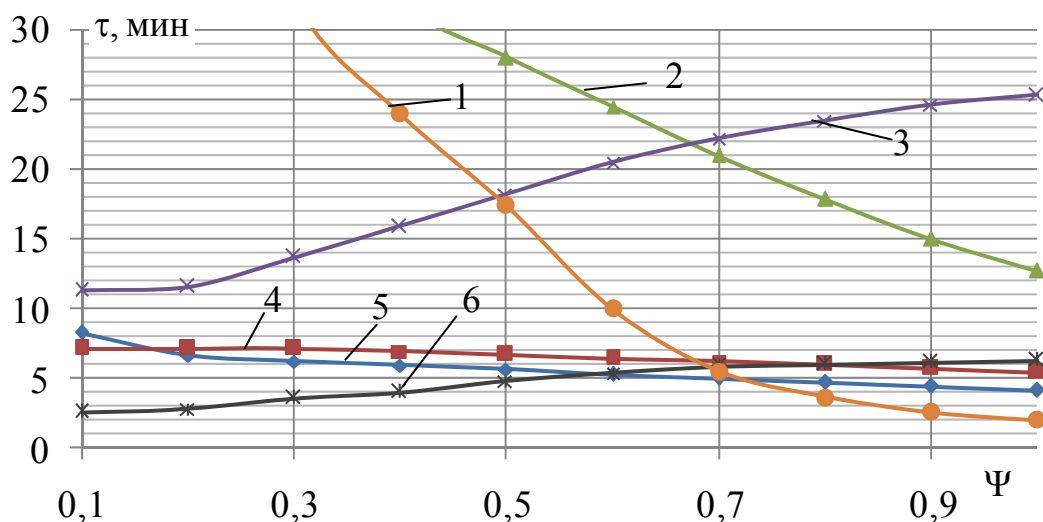


Рис. 6.2. Время до разрушения различных СХВ водорода в зависимости от степени ее заполнения водородом (ψ): 1 – гидридная СХВ; 2 – баллон из базальта; 3 – СХВ в жидком виде $\xi_{дв}=0,5\%$; 4 – баллон из стекловолокна; 5 – баллон из стали; 6 – СХВ в жидком виде $\xi_{дв}=2\%$; $T=873\text{ К}$

6.1.3. Сравнение СХВ по вероятности разрушения при воздействии на нее повышенных температур

В соответствии с полученными в работе вероятностями разрушения СХВ при воздействии на них повышенных температур (2.58, 2.61, 2.62), (3.36, 3.37) и (4.34), на рис. 6.3 представлены плотности вероятности времени до разрушения, а на рис. 6.4. – функции распределения времени до разрушения СХВ трех типов.

Из рис. 6.4 следует, что наименьшую вероятность разрушения имеет система хранения водорода в жидком виде (без учета возможной деформации криогенного бака). В частности, для данной СХВ вероятность разрушения по истечению 500 минут составляет 0,7.

Если учесть возможную деформацию криогенного бака СХВ в жидком виде, то данная СХВ по вероятности разрушения близка к СХВ в форме гидридов интерметаллидов и газообразном виде в базальтовом баллоне. При этом наибольшей вероятностью

разрушения обладают СХВ в газообразном виде (баллон из стали и стекловолокна).

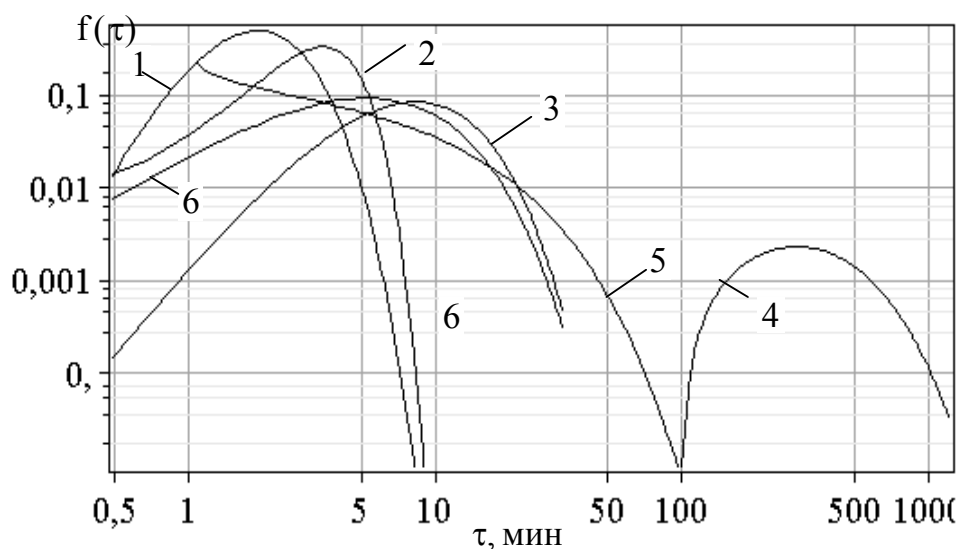


Рис. 6.3. Плотность вероятности времени до разрушения: 1 – стальной баллон; 2 – баллон из стекловолокна; 3 – баллон из базальтоволокна; 4 – криогенный бак; 5 – криогенный бак с деформацией; 6 – система хранения в форме гидридов

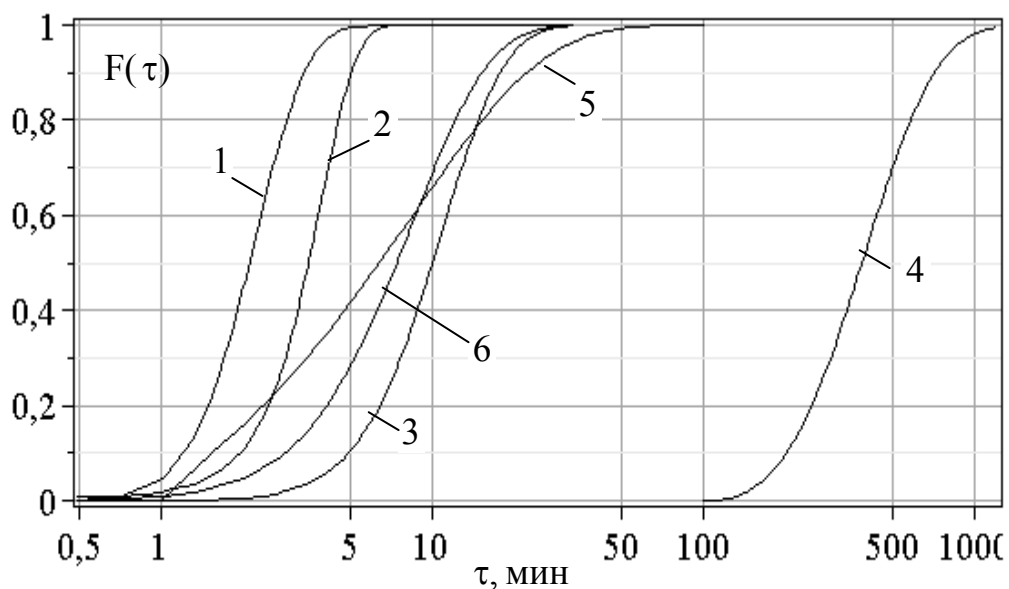


Рис. 6.4. Вероятность разрушения СХВ: 1 – стальной баллон; 2 – баллон из стекловолокна; 3 – баллон из базальтоволокна; 4 – криогенный бак; 5 – криогенный бак с деформацией; 6 – система хранения в форме гидридов

6.1.4. Сравнение СХВ по массовому расходу водорода при его истечении через отверстие и времени достижения его опасной концентрации

6.1.4.1. Сравнение СХВ по массовому расходу водорода при его истечении

Полученные в работе выражения массового расхода водорода для СХВ трех типов (2.69), (3.43) и (4.43) позволили построить зависимости относительного расхода водорода от степени заполнения СХВ (рис. 6.5).

Анализ рисунка показывает, что наибольший массовый расход присущ СХВ в газообразном виде, а наименьший – гидридной системе хранения водорода.

Зависимости выделившейся массы водорода при истечении его через отверстие для СХВ трех типов представлены на рис. 6.6.

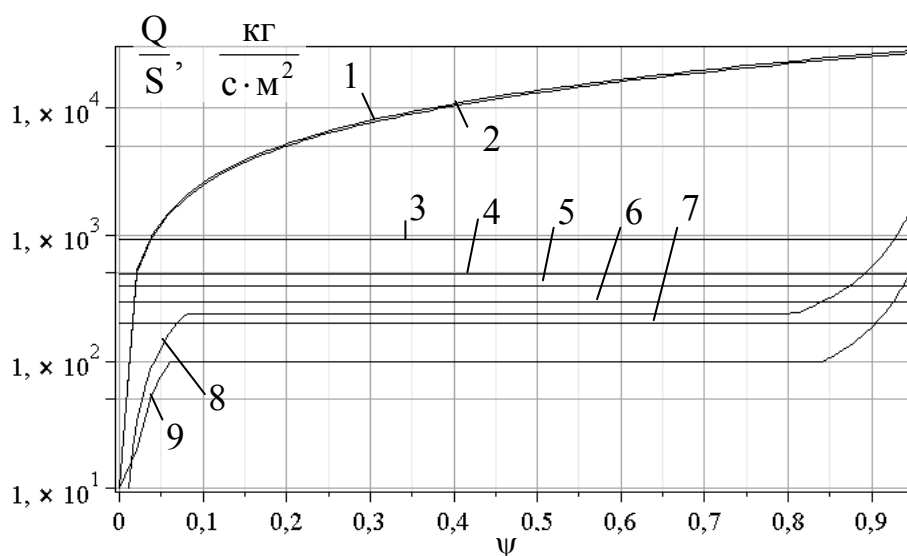


Рис. 6.5. Зависимость относительного расхода водорода от степени заполнения системы: 1 – СХВ в газообразном виде $T=323$ К; 2 – СХВ в газообразном виде $T=298$ К; 3-7 – СХВ в жидком виде; 3 – $T=22$ К; 4 – $T=23$ К; 5 – $T=24$ К; 6 – $T=25$ К; 7 – $T=27$ К; 8 – СХВ в форме гидридов $T=323$ К; 9 – СХВ в форме гидридов $T=298$ К

Из рисунка следует, что наибольшая масса водорода истекает из газообразной системы хранения, а наименьшая – из жидкостной (на интервале времени от 0 до 7 минут) или гидридной (на интервале времени от 7÷25 минут и более). Полученные результаты послужат основой при определении времени до возникновения пожаровзрывоопасных концентраций водорода в помещении.

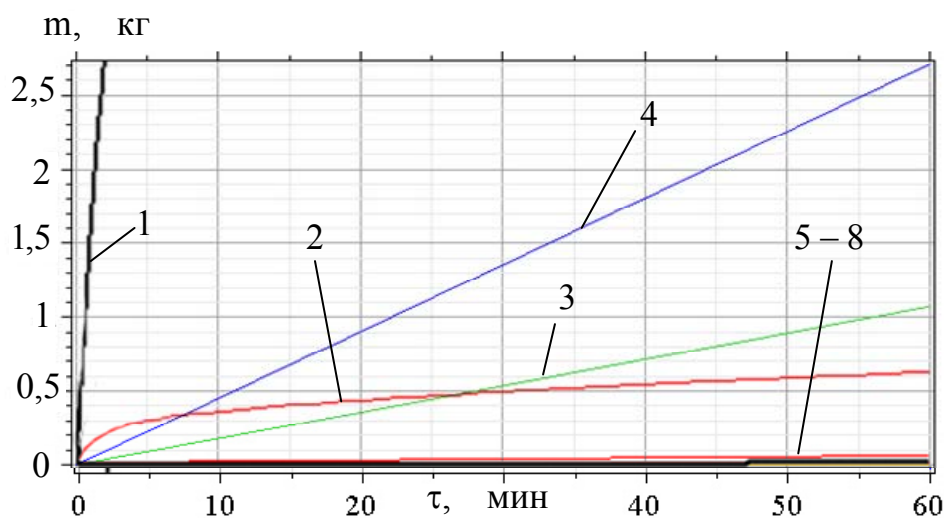


Рис. 6.6. Зависимость выделившейся массы водорода при истечении через отверстие площадью 1 мм^2 (1-4) и 100 мкм^2 (5-8) от времени: 1, 5 – СХВ в газообразном виде; 2, 6 – СХВ водорода в форме гидридов; 3, 4, 7, 8 – СХВ в жидком виде; 3 – $T=22 \text{ К}$; 4 – $T=26 \text{ К}$

6.1.4.2. Определение параметров струи истекающего водорода

При истечении водорода формируется струя, параметры которой зависят от характеристик водорода и самого сечения. Также значение имеет и направление истечения водорода. При наличии источника зажигания возможно возгорание данной струи водорода, поэтому представляет интерес определение параметров данной струи.

В работах [232–235] приведена упрощенная схема расчета вертикальной турбулентной осесимметричной струи водорода в воздухе (изотермический случай) с учетом действия архимедовой силы и привлечением лишь одного эмпирического коэффициента. Предполагается, что изменения концентрации поперек струи нет, а концентрация изменяется только от сечения к сечению вдоль направления потока. На рис. 6.7 приведена схема струи водорода для расчета по упрощенной схеме.

В соответствии с рис. 6.7, в работе [232], для описания истечения водорода используются следующие исходные уравнения:

– уравнение баланса количества движения, в котором приращение количества движения от сечения с координатой x до сечения $x+dx$ равно подъемной силе, действующей на элементарный диск струи толщиной dx

$$d(\rho c u^2 y^2) = \rho g (c_a - c) y^2 dx ; \quad (6.1)$$

– уравнение изменения массового расхода от сечения к сечению за счет подмешивания окружающего воздуха через боковую поверхность диска с радиусом y и толщиной $2\pi y dx$

$$d(\rho c u y^2) = 2k \sqrt{\frac{\rho}{\rho_a}} \rho c_a y u dx, \quad (6.2)$$

где k - эмпирический коэффициент подмешивания, $k = 0,05625$ [232]; y - поперечная координата; u - скорость в произвольном сечении струи, м/с; ρ - плотность в произвольном сечении струи, кг/м³; ρ_a - плотность воздуха, кг/м³; g - ускорение силы тяжести, м/с²; c - концентрация водорода, об. доли; p - давление в произвольном сечении струи, МПа.

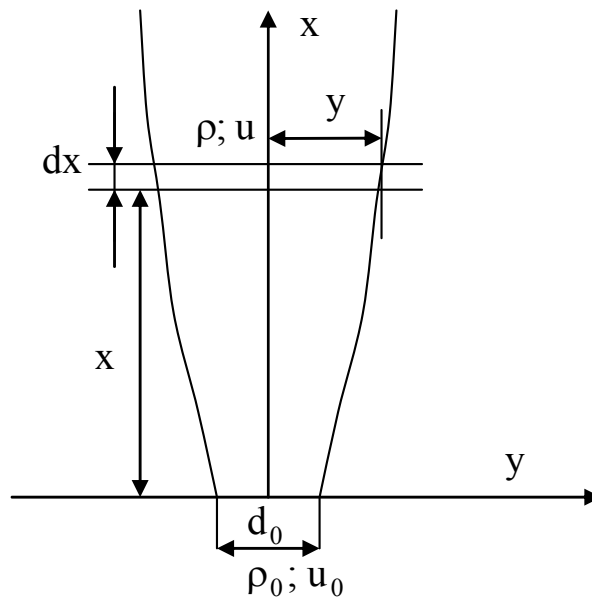


Рис. 6.7. Расчетная схема струи водорода, истекающей из бака через отверстие

В результате преобразований была получена зависимость, связывающая относительное расстояние от точки истечения до точки с концентрацией c по оси x и параметры истечения водорода [232]

$$\int_1^{G^*} \frac{dG^*}{\left[G^{*2} - \left(1 - \frac{4}{5B}\right)\right]^{1/5}} = 4k\sqrt{c_a^*} \left(\frac{5B}{4}\right)^{1/5} x^*, \quad (6.3)$$

где $B = \frac{1}{4k\sqrt{c_a^*}} \frac{c_a^* - 1}{Fr}$; $G^* = 1 + c_a^* \left(\frac{1}{c} - 1\right)$; $c_a^* = \rho_a^* = \rho_a / \rho_0$; Fr – число Фруда, $Fr = u_0^2 / gd_0$; $x^* = x / d_0$.

Для оценки размеров опасной зоны вдоль оси истечения водорода необходимо определить расстояние от точки истечения до точки с пожаровзрывоопасной концентрацией, а также определить параметры, влияющие на величину расстояния, а также характер их воздействия.

Для решения этой задачи проинтегрируем левую часть выражения (6.3) по G^* , в результате чего получим зависимость относительного расстояния по оси x до точки с концентрацией c

$$x^* = - \frac{0,434 \cdot \text{hypergeom} \left(\left[0,2; 0,5\right], \left[1,5\right], \frac{-5(c_a^* - 1)}{-5c_a^* + 5 + 16k\sqrt{c_a^*} Fr} \right)}{\left(\frac{-5c_a^* + 5 + 16k\sqrt{c_a^*} Fr}{k\sqrt{c_a^*} Fr} \right)^{1/5} k\sqrt{c_a^*}} + \frac{0,434 \cdot \text{hypergeom} \left(\left[0,2; 0,5\right], \left[1,5\right], \frac{-5 \left(1 + c_a^* \left(\frac{1}{c} - 1\right)\right)^2 (c_a^* - 1)}{-5c_a^* + 5 + 16k\sqrt{c_a^*} Fr} \right)}{\left(1 + c_a^* \left(\frac{1}{c} - 1\right)\right)^{-1} \cdot \left(\frac{-5c_a^* + 5 + 16k\sqrt{c_a^*} Fr}{k\sqrt{c_a^*} Fr} \right)^{1/5} k\sqrt{c_a^*}}, \quad (6.4)$$

где $\text{hypergeom}([n_1; n_2; \dots], [m_1; m_2; \dots], z)$ – гипергеометрическая функция Бернса, то есть

$$\begin{aligned} &\text{hypergeom}([n_1; n_2; \dots], [m_1; m_2; \dots], z) = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} z^k \frac{1}{k!} \frac{\Gamma(n_1 + k)\Gamma(n_2 + k) \dots \Gamma(m_1 + k)\Gamma(m_2 + k) \dots}{\Gamma(n_1)\Gamma(n_2) \dots \Gamma(m_1)\Gamma(m_2) \dots}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

где $(n_i; m_i; z) \in (-\infty; +\infty)$.

Учитывая то, что $c_a^* = \rho_a^* = \rho_a / \rho_0 = 29/2 = 14,5$ и $k = 0,05625$ [232], выражение (6.4) принимает следующий вид

$$x^* = -0,886 \frac{\text{hypergeom}\left([0,2; 0,5], [1,5], \frac{-67,5}{-67,5 + 3,427 \cdot \text{Fr}}\right)}{(-5 + 0,2538 \cdot \text{Fr})^{1/5} \cdot \text{Fr}^{-1/5}} + \left(-13,5 + \frac{14,5}{c}\right) \text{hypergeom}\left([0,2; 0,5], [1,5], \frac{-67,5 \cdot \left(-13,5 + \frac{14,5}{c}\right)^2}{-67,5 + 3,427 \cdot \text{Fr}}\right) \cdot (6.6) + 0,886 \frac{1}{(-5 + 0,2538 \cdot \text{Fr})^{1/5} \cdot \text{Fr}^{-1/5}}$$

В соответствии с (6.6) на рис. 6.8 представлена зависимость относительного расстояния в струе водорода до точки с концентрацией c от числа Фруда и концентрации водорода в струе.

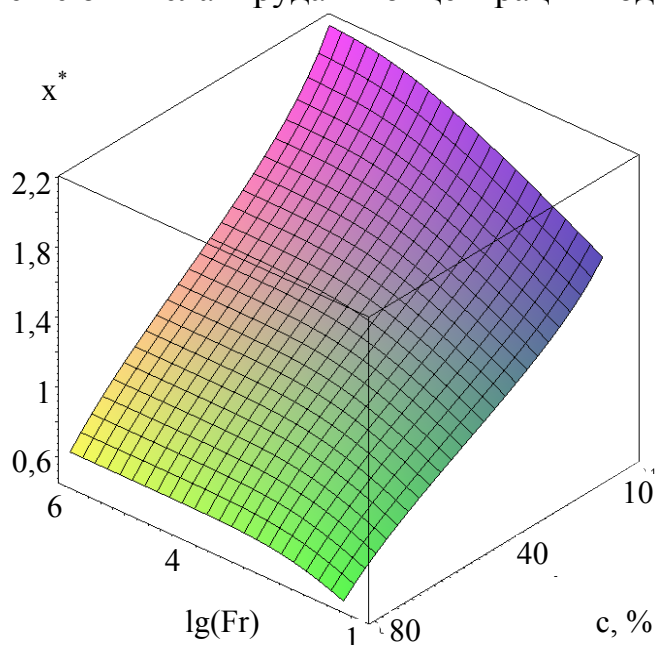


Рис. 6.8. Зависимость x^* от числа Фруда и концентрации водорода в струе

Анализ рис. 2 показывает, что увеличение концентрации во всех случаях влечет за собой увеличение x^* , в то время как увеличение числа Фруда не всегда влечет за собой рост x^* .

В работе [232] было показано, что небольшое расхождение расчета с экспериментом вызвано тем, что турбулентная струя имеет вблизи выхода так называемый начальный участок [232], в котором

концентрация по оси струи не меняется, а его длина x_n составляет примерно $(4\div 5)d_0$ и уменьшается с уменьшением числа Фруда по зависимости

$$x_{n(\text{Fr})} = x_n - 6,3 \cdot \text{Fr}^{-0,2}. \quad (6.7)$$

Также было установлено, что коэффициент подмешивания увеличивается с уменьшением числа Фруда по зависимости [232]

$$k_{(\text{Fr})} = k(1 + \text{Fr}^{-0,2}). \quad (6.8)$$

Тогда, с учетом (6.7) и (6.8), выражение (6.6) принимает следующий вид [235]

$$x_m^* = \left[\frac{\text{hypergeom} \left[0,2; 0,5 \right], [1,5], \frac{-67,5 \cdot \text{Fr}^{-1}}{-67,5 + 60,9 \left(0,05625 + \frac{0,05625}{\text{Fr}^2} \right)}}{0,0886^{-1} \cdot \left(-5 + 4,51 \left(0,05625 + \frac{0,05625}{\text{Fr}^2} \right) \cdot \text{Fr} \right)^{1/5}} + \frac{\text{hypergeom} \left[0,2; 0,5 \right], [1,5], \frac{-67,5 \left(-13,5 + \frac{14,5}{c} \right)^2 \cdot \text{Fr}^{-1}}{-67,5 + 60,9 \left(0,05625 + \frac{0,05625}{\text{Fr}^2} \right)}}{0,0886^{-1} \cdot \left(-13,5 + \frac{14,5}{c} \right)^{-1} \cdot \left(-5 + 4,51 \left(0,05625 + \frac{0,05625}{\text{Fr}^2} \right) \cdot \text{Fr} \right)^{1/5}} \right] \cdot (6.9)$$

$$\cdot \left[\left(0,05625 + \frac{0,05625}{\text{Fr}^2} \right) \left(\frac{1}{\left(0,05625 + \frac{0,05625}{\text{Fr}^2} \right) \text{Fr}} \right)^{1/5} \right]^{-1} + 4,5 - 6,3 \cdot \text{Fr}^{-0,2}$$

На рис. 6.9 приведены графические зависимости (6.6) и (6.9), а на рис. 6.10 – $x_{n(\text{Fr})}$ и $(x_m^* - x^*)$.

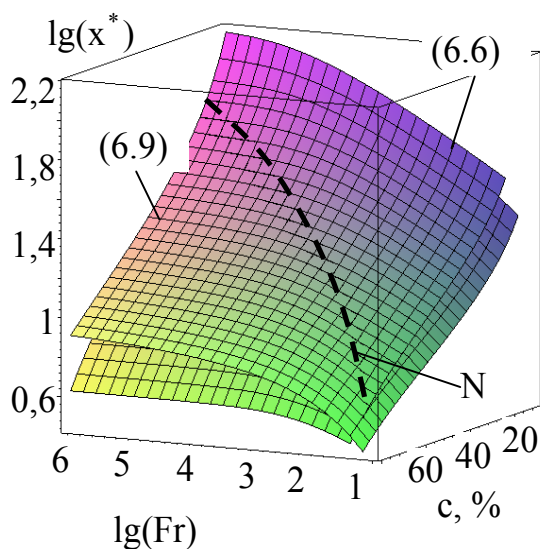


Рис. 6.9. Зависимость x_m^* и x^* от числа Фруда и концентрации водорода в струе

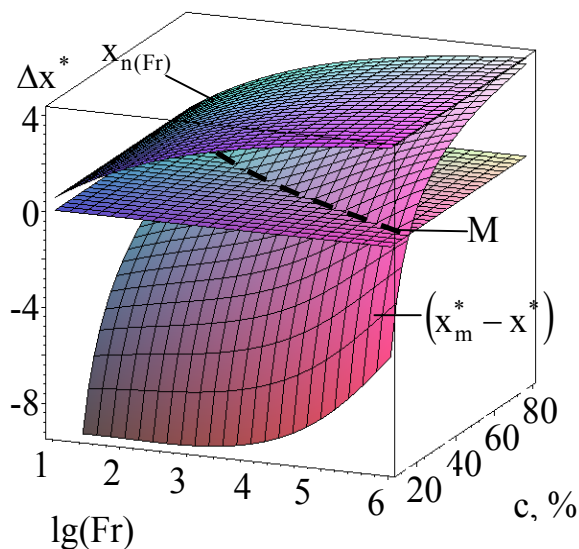


Рис. 6.10. Зависимость $(x_m^* - x^*)$ и $X_{n(\text{Fr})}$ от числа Фруда и концентрации водорода в струе

Анализ рис. 6.9 показывает, что при значениях концентрации и числа Фруда, которые принадлежат области справа от кривой N (рис. 6.9) и слева от кривой M (рис. 6.10), значение относительного расстояния уменьшается на несколько единиц (максимум на $9d_0$ - рис. 6.10). В других случаях значение относительного расстояния увеличивается на максимум на $4d_0$. Также из рис. 6.10 следует, что при высоких значениях концентрации и числа Фруда увеличение x_m^* по отношению к x^* происходит в основном за счет учета $x_{n(\text{Fr})}$.

Целесообразно посмотреть, как скорость истечения и диаметр выходного отверстия влияет на безопасное расстояние. На рис. 6.11 приведены скорости изменения относительного расстояния (частные производные x_m^*).

Из рис. 6.11 а следует, что наибольшая скорость приращения x_m^* наблюдается при высоких значениях концентрации, причем с ростом числа Фруда скорость сначала увеличивается, а потом уменьшается практически до начального состояния. Из рис. 6.11б следует, что скорость уменьшения x_m^* при увеличении c уменьшается, при этом зависимость $\frac{\partial(x_m^*)}{\partial(c)}$ от концентрации при больших значениях

Fr по своему внешнему виду приближается к гиперболе.

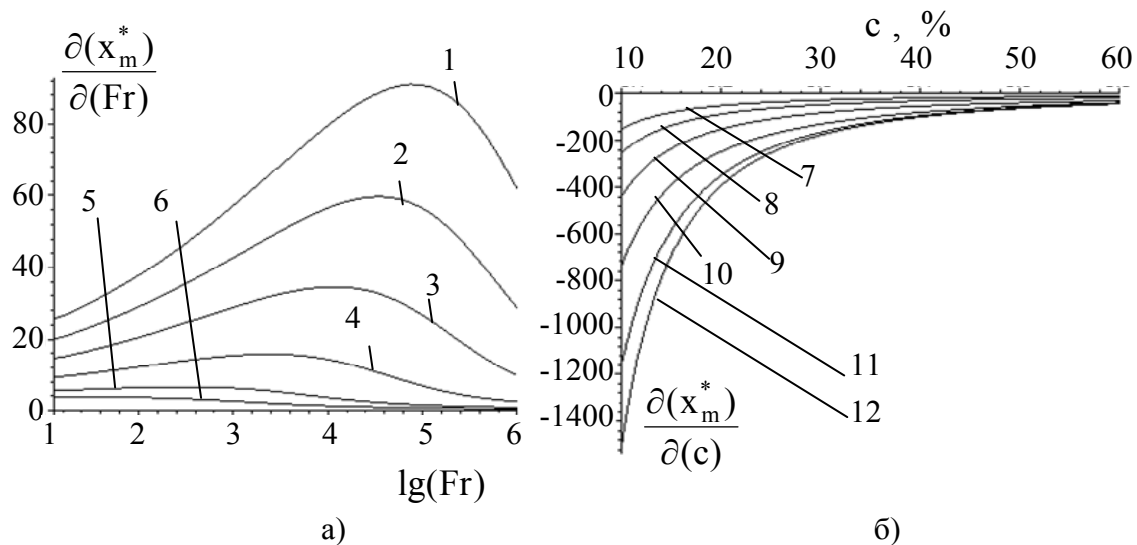


Рис. 6.11. Скорость изменения x_m^* : а – $\frac{\partial(x_m^*)}{\partial(\text{Fr})}$; б – $\frac{\partial(x_m^*)}{\partial(c)}$; 1 – $c=4\%$; 2 – $c=6\%$; 3 – $c=10\%$; 4 – $c=20\%$; 5 – $c=40\%$; 6 – $c=60\%$; 7 – $\text{Fr}=12,5$; 8 – $\text{Fr}=100$; 10 – $\text{Fr}=1000$; 11 – $\text{Fr}=10000$; 12 – $\text{Fr}=100000$

На рис. 6.12 в соответствии с (6.9) и тем, что $u_0 = \sqrt{\text{Fr} \cdot g d_0}$, приведена номограмма определения x_m^* в зависимости от u и d_0 .

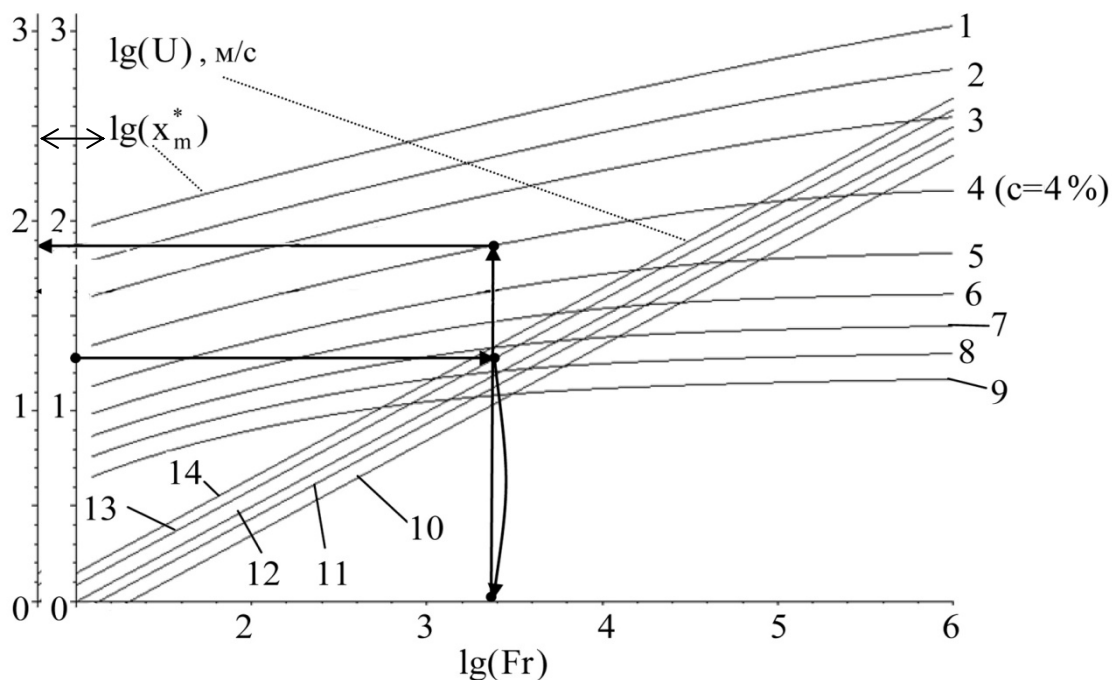
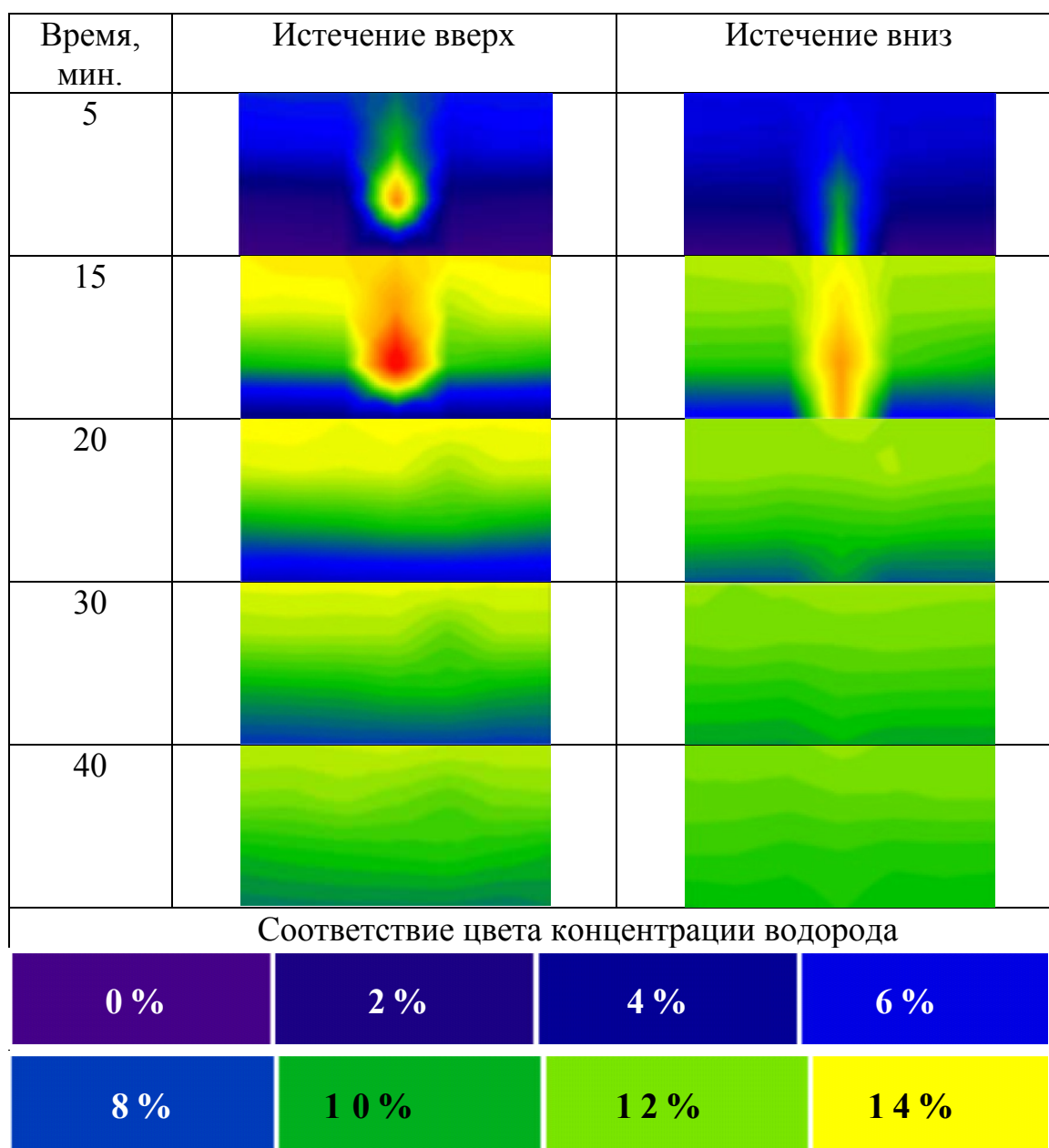


Рис. 6.12. Номограмма определения x_m^* в зависимости от u и d_0 : 1 – $c=1\%$; 2 – $c=2\%$; 3 – $c=4\%$; 4 – $c=10\%$; 5 – $c=20\%$; 6 – $c=30\%$; 7 – $c=40\%$; 8 – $c=50\%$; 9 – $c=60\%$; 10 – $d_0=0,005$ м; 11 – $d_0=0,0075$ м; 12 – $d_0=0,01$ м; 13 – $d_0=0,015$ м; 14 – $d_0=0,02$ м

6.1.4.3. Определение времени до возникновения пожаровзрывоопасных концентраций водорода в помещении

В работе [236] представлены результаты экспериментальных исследований по определению полей концентраций в помещении при вертикальном истечении водорода вверх и вниз. В табл. 6.1. представлены результаты этих исследований [236].

Таблица 6.1
Распределение концентрации водорода в зависимости от времени и направления истечения



прохождения ударных волн и распространения фронта пламени по радиусу сферы.

Однако, на сегодняшний день отсутствуют сведения о параметрах горения (взрыва) водородо-воздушных смесей, образование которых возможно в результате разрушения гидридных систем хранения водорода при повышении температуры внешней среды, например, при пожаре.

6.3.1. Определение параметров пламени при взрыве металлгидридных систем хранения водорода

С целью идентификации параметров пламени при взрыве водорода, выделяемого из металлгидридных систем хранения, были проведены эксперименты по определению геометрических параметров пламени при взрыве. Для проведения эксперимента были использованы гидридные патроны, выполненные из стали и заполненные интерметаллидом LaNi_5 диаметром 38 мм и длиной 240 мм (7,15 г водорода), а также диаметром 30 мм и длиной 360 мм (12 г водорода). На рис. 6.15 приведена схема экспериментальной площадки и фото взрыва водородо-воздушной смеси в результате разрушения гидридной системы хранения водорода под воздействием внутреннего избыточного давления.

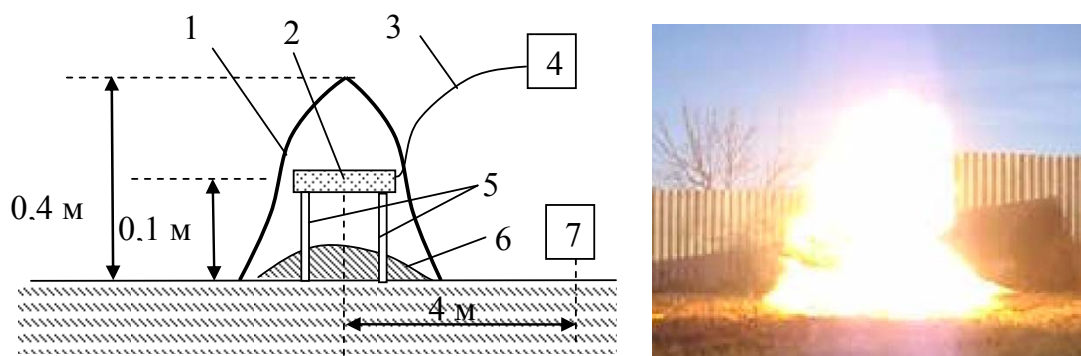


Рис. 6.15. Схема экспериментальной площадки и фото взрыва водорода: 1 – пламя костра; 2 – гидридный патрон с насыщенным гидридом; 3 – магистральная линия к манометру; 4 – манометр МТП-160; 5 – металлические опоры для гидридного патрона; 6 – горючее вещество, костер; 7 – фотоаппарат Nikon L10

При допущении, что форма пламени симметрична относительно вертикальной оси, форму контура пламени можно описать в виде

$$r_h = f(h) \quad (6.13)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ тенденций использования водорода в качестве топлива показал, что на автотранспортных средствах с использованием водорода наиболее целесообразным является применение систем хранения водорода в газообразном, сжиженном и связанном состояниях, в частности, в форме гидридов интерметаллидов. Показано, что возникновение ПВО ситуаций при использовании водорода на автотранспортных средствах обусловлено механическими и термическими внешними факторами.

Дальнейшее развитие получила математическая модель с использованием уравнения нестационарной теплопроводности, описывающая состояние водорода в баллонах высокого давления и позволяющая определить время до их разрушения при воздействии на них внешних источников тепла. Определено, что максимальное время до разрушения, обуславливающего возникновение пожаровзрывоопасной ситуации, характерно для баллонов, выполненных из базальтового волокна, и которое составляет не менее 30 минут.

Дальнейшее развитие получила математическая модель, в основе которой лежит учет энтальпии водорода в СХВ в жидком состоянии, и которая позволяет оценить изменение давления в СХВ при воздействии на нее повышенных температур с возможностью деформации изоляционной оболочки бака. Получены алгоритмы (номограммы) для оценки изменения энтальпии двухфазной системы до момента разрушения системы хранения, определяющего возникновение пожаровзрывоопасной ситуации.

Показано, что деформация изоляции бака (величина которой не превышает 5% от общей поверхности изоляции бака) обуславливает уменьшение времени до его разрушения (возникновения пожаровзрывоопасной ситуации) более чем в 2 раза и составляет не более 100 минут для типовых конструктивных решений.

Впервые, с использованием метода, основанного на определении свойств неидеальной водородной подсистемы металлогидрида и равновесной с ним молекулярной фазы водорода, для СХВ в форме гидридов интерметаллидов LaNi_5H_x , а также с учетом перераспределения водорода между двумя фазами в процессе нагрева системы, получена математическая модель, описывающая распределения давления, температуры и концентрации водорода в системе и обеспечивающая получение оценок времени до разрушения СХВ, определяющего возникновение пожаровзрывоопасной ситуации

в системе. Показано, что минимальное время до разрушения системы хранения водорода в форме гидрида LaNi_5H_x составляет не менее 30 минут.

Дальнейшее развитие получили математические модели, описывающие процессы истечения водорода при нарушении целостности систем хранения водорода в газообразном, жидком и связанном состоянии и показано, что минимальный относительный расход водорода при нарушении целостности СХВ имеет место в системе его хранения в форме гидридов интерметаллидов и не превышает $3 \cdot 10^2 \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$.

Построена номограмма для определения времени до возникновения нижнего концентрационного предела воспламенения водорода в помещении и показано, что при использовании СХВ в газообразном виде пожаровзрывоопасные концентрации достигаются быстрее (в $10 \div 50$) раз), нежели при использовании СХВ в форме гидридов или СХВ в жидком виде.

Дальнейшее развитие получила математическая модель применительно к вертикальной турбулентной осесимметричной струи водорода в воздухе, на основе которой, для трех типов СХВ, разработаны алгоритмы (номограммы), обеспечивающие получение оценок параметров струи истекающего водорода. Показано, что в струе водорода расстояние от места истечения до точки с концентрацией 4% может составлять $(10 \div 500) \cdot d_0$.

Впервые, на основе полученных в работе математических моделей, получены оценки вероятности разрушения СХВ трех типов. Показано, что наименьшую вероятность разрушения имеет система хранения в жидком виде (без учета возможной деформации изоляционной оболочки бака). Для такой СХВ вероятность разрушения по истечении 500 минут составляет 0,7. С учетом возможной деформации оболочки бака в жидком виде, вероятность разрушения данной СХВ близка к системе в форме гидридов интерметаллидов и газообразном виде в базальтовом баллоне. Наибольшей вероятностью разрушения обладают СХВ в газообразном виде (баллоны из стали и стекловолокна), величина которой может достигать 0,95 уже через 3,5 и 6 минут, соответственно.

Экспериментальным путем показано, что разработанные математические модели адекватно описывают состояние водорода в системах его хранения с погрешностью, не превышающей 10%.

Экспериментально показано, что погрешность несовпадения по времени разрушения систем хранения водорода, обуславливающая возникновение пожаровзрывоопасной ситуации в связанном

состоянии в форме гидрида LaNi_5H_x для лабораторных условий не превышает 18%, а в натуральных – 20%.

Экспериментальным путем определено, что для системы хранения водорода в газообразном состоянии (стальной баллон) погрешность рассогласования теоретических и экспериментальных данных по времени разрушения, обуславливающего возникновение пожаровзрывоопасной ситуации в системе не превышает 18%.

Впервые экспериментальным путем установлено, что наличие активного порошка гидрида интерметаллида при взрыве гидридного патрона не влияет на параметры взрыва водородно-воздушной смеси.

Впервые показано, что лучшими взрывобезопасными свойствами обладает система хранения водорода в жидком виде (при отсутствии деформаций теплоизоляционной оболочки), время до разрушения которой в условиях термического воздействия ((298÷1273) К), составляет не менее 100 минут. Наихудшим показателем по взрывобезопасности обладают СХВ в газообразном виде в случае использования баллонов, выполненных из стали (время до разрушения составляет порядка 5 минут).

Установлено, что, в результате изменения климатических параметров, увеличение температуры окружающей среды в диапазоне (253÷343) К, приводит к ухудшению ПВО свойств СХВ, что обусловлено увеличением давления в этих системах. В частности, для СХВ в газообразном состоянии увеличение температуры окружающей среды на 40 К влечет повышение давления в баллоне на 9 МПа (при коэффициенте заполнения 0,9), а для СХВ в форме гидридов интерметаллидов – на (8÷11) МПа (при водородосодержании (0,9÷1)).

Для СХВ трех типов разработаны алгоритмы выбора их параметров по критерию максимального времени до разрушения в условиях воздействия внешних тепловых потоков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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. Евдокимов А. А. Высокие технологии, водородная энергетика, платиновые металлы: сборник документов и материалов традиционного "круглого стола", посвященного Дню космонавтики. МИРЭА, 12 апреля 2005 года / А. А. Евдокимов [и др.]. – Моск. гос. ин-т радиотехники, электроники и автоматики. – М.: АСМИ, 2005. – 288 с.
3. Пономарев–Степной Н.Н. Атомно–водородная энергетика – пути развития / Н.Н. Пономарев–Степной, А.Я. Столяревский // «Энергия». –2004. – № 1. – С. 3–9.
4. Водородная энергетика и топливные элементы – взгляд в будущее: Заключительный отчет экспертной группы Евросоюза, 2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf.
5. Водородная энергетика и топливные элементы [Электронный ресурс] / Г.А. Месяц, М.Д. Прохоров // Вестник Российской академии наук – 2004. – № 7. – С. 579 – 597. – Режим доступа: http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/VRAN/2004/04_07/HYDRO.HTM.
6. Ажажа В.М. Материалы для хранения водорода. Анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках/ В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев. // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 1. – С.23–27.
7. Гамбург Д.Ю. 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.
8. Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей / Мищенко А.И. – Киев: Наукова Думка, 1984. – 281 с.
9. Крутнев В.Ф. Перспективы применения водородного топлива для автомобильных двигателей / В.Ф. Крутнев, В.Ф. Каменев // Конверсия в машиностроении. 1997. – №6. – С.73–79.
10. Fifteen New Hydrogen Refuelling Stations in 2008 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://fuelcellsworld.com/news/2009/05/07/fifteen-new-hydrogen-refuelling-stations-in-2008-worldwide>.

11. Hydrogen is often advocated as an energy medium [Электронный ресурс] / John McCarthy – Режим доступа: <http://www-formal.stanford.edu/jmc/progress/hydrogen.html>.
12. Асланян Г.С. Проблематичность становления водородной энергетики / Г.С. Асланян, Б.Ф. Реутов // Теплоэнергетика: Сб. науч. тр. – Вып. 4. – 2006. – С. 66–73.
13. Водород на транспорте [Электронный ресурс] / Н.В. Болбас // – Режим доступа: <http://engine.aviaport.ru/issues/38/page34.html>.
14. Тарасов Б. П. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов / Б. П. Тарасов, В. В. Бурнашева, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Альтернативная энергетика и экология: Международный научный журнал. – Вып. 12. – Саров, 2005. – С.14 – 37.
15. Разработка высокоэффективных водород-аккумулирующих материалов и технологии создания на их основе безопасных и компактных систем хранения и очистки водорода для обеспечения работы топливных элементов: (Отчет по Государственному контракту № 02.516.11.6033) [Электронный ресурс] / Б.П. Тарасов // Презентация ppt. – Режим доступа: dis.informika.ru/images/nano/02.516.11.6033.ppt.
16. Левтеров А.М. Экспериментальный образец водородного автомобиля на базе модели ГАЗ-2705/ А.М.Левтеров, В.Д. Савицкий // Автомобильный транспорт: Сб. науч. тр. ХНАДУ. – Вып. 22. – Харьков, 2008. – С.17 – 23.
17. Aceves S. M., Martinez-Frias J., Garsia-Villazana O., Espinosa-Loza F. Performance and certification testing of insulated pressure vessels for vehicular hydrogen storage // Proc. 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535.
18. Манаков А.Ю. Использование клатратных соединений для хранения водорода / А.Ю. Манаков, С.С. Скиба // Рос.хим. ж. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2006. – т.1. №6. – С.73–82.
19. Материалы для водородной энергетики [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://elar.usu.ru/bitstream/1234.56789/1468/4/1334893_methodinst.pdf.
20. Ефимченко В.С. Фазовые превращения в системе вода-водород при высоких давлениях: автореф. дис. на соиск. уч. ступени канд. физ.-мат. наук : спец. 01.04.07 „ Физика конденсированного состояния ” / Вадим Сергеевич Ефимченко. – Черногловка, 2008. – 24 с.
21. Водородный транспорт [Электронный ресурс] // Электронная энциклопедия. – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Водородный_транспорт.

22. Ключка Ю.П. Особенности использования водорода на автомобильном транспорте / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2009. – № 26. – С. 49–61.
23. 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.
24. Инновации в производстве газовых баллонов [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=5905.
25. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ / Н.Б. Варгафтик. – Ленинград: Государственное энергетическое издательство, 1956. – 367 с.
26. Баллоны для автомобильного транспорта [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.poisk-ltd.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=2>.
27. 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»).
28. Рубан А.Г. Анализ характеристик баллонов высокого давления для сжатых газов / А.Г. Рубан // Технические газы. – 2009. – № 2. – С. 48–55.
29. Автомобиль будущего [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://artykul.livejournal.com/49694.html>.
30. Водород и автомобиль [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://novostey.com/science/news160190.html>.
31. Hyundai Introduces New Tucson ix35 Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicle [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.greencarcongress.com/2010/03/hyundai-fcev-20100304.html>
32. Тарасов Б.П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляирования водорода / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Российский химический журнал. – Москва: МГУ, 2006. – № 4. – С. 34–48.
33. Обзор рынка армирующих изделий и материалов из непрерывного базальтового волокна в России [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://megaresearch.ru/files/demo_file/4635.pdf.

34. Обзор рынка стекловолокна и изделий из него в России и странах СНГ [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://megaresearch.ru/files/demo_file/1781.pdf.
35. Применение углеродных композиционных материалов [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.compozit.su/f/news/21/807520/doklad.pdf>
36. Учебник для высших технических учебных заведений / [Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.] под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – [2-е изд., испр. и доп.] – М.: Машиностроение, 1986. – 384 С.
37. Автомобиль для массового покупателя [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.rb.ru/article/britantsy-sozdali-pervuyu-vodorodnyu-avtomobil-dlya-massovogo-pokupatelya/5892897.html>.
38. BMW Hydrogen 7 [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://www.press.bmwgroup.com/pressclub/p/ru/download.html?textId=76206&textAttachmentId=94634>.
39. Evaluation solid-state hydrogen storage systems [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2008/e08043.pdf>.
40. Куландин А.А. Энергетические системы космических аппаратов / А.А. Куландин, С.В. Тимашев, В.П. Иванов – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1979. – 320 с.
41. Тарасевич В.Л. Исследование зависимости коэффициентов переноса тепла в слое интерметаллида от массосодержания связанного водорода/ В.Л. Тарасевич // Тепло- и массоперенос в электрохимических генераторах энергии. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР. – 1981. – С. 59 – 68.
42. Лебедь Н.Г. К вопросу об использовании гидридных аккумуляторов водорода в судовых энергетических установках/ Н.Г. Лебедь, Б.Г. Тимошевский, С.Ю. Беляков // Судостроение: Респ. межвед. науч. техн. сб. – Киев – Одесса: Вища школа, 1986. – С. 73–79.
43. Zynch Frank E. Metal hydride practical applications / Int. Sump. Metal-Hydrogen Syst. Fundam. and Appl., Banff, Sept. 2–7, 1990, Pt// J. Less-Common metals. – 1991. – p. 172–174; p. 943–958.
44. Кивало Л.И. Аккумуляция водорода интерметаллидом титан-железо / Л.И. Кивало, М.М. Антонова, В.В. Скорород // К. ин-т пробл. материаловедения, 1983. – № 6. – 45 с. – (Препр. АН УССР. Ин-т пробл. материаловедения).

45. Лукьянчиков В.С. Получение водородсодержащего газа для топливных элементов / В.С. Лукьянчиков, А.И. Стеженский. – Киев: Наук. Думка, 1970. – 40 с.
46. Абрамсон И.И. Катализаторы для процессов производства водорода и синтеза аммиака: [справочник – руководство]/ И.И. Абрамсон – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1973. – 270 с.
47. Циклаури Г.В. Комбинированные фотоэлектрические и тепловые модули с водородным аккумулярованием для солнечных электростанций / Г.В. Циклаури, В.В. Балуюев, И.И. Середя [и др.] //Senior Advis. ECE Gov. Energy: Semin Solar Power Syst. Alushta, 22–26 Apr., 1991/ Объед. нации. Экон. комис. для Европы. – 1991. – С.1.
48. Словецкий Д.И. Производство чистого водорода / Д.И. Словецкий, Е.М. Чистов, Н.Р. Рошан // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – №1. – С.43–46.
49. Тарасов Б.П. Сорбция водорода углеродными наноструктурами / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер // Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – №2. – С.20–38.
50. Абрамов Ю.А. Пожаровзрывобезопасность систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов / Ю.А. Абрамов, В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Сборник тезисов докладов III Междунар. научно–практической конференции. В 3 т. Т. 2 / Ред. кол.: Э.Р. Бариев и др. – Мн., 2005. – С.171 – 173.
51. Коротеев А.С. Перспективы использования водорода в транспортных средствах / А.С. Коротеев, В.В. Миронов, В.А. Смоляров // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – №1. – С.5–13.
52. Черников А.С. Гидридные материалы, как аккумуляторы водорода/ А.С. Черников, В.Н. Фадеев, В.И. Савин // Атомно водородная энергетика и технология. – 1980. – Вып.3. – С.248–266.
53. Сайдадь Г.И. Особенности выхода на режим измерений криогенных резервуаров при определении потерь криопродуктов от испарения / Г.И. Сайдадь, Н.М. Каландийская // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2003. – №11. С. 22 – 23.
54. Сайдадь Г.И. Испытания жидководородных криогенных резервуаров на потери водорода от испарения / Г.И.Сайдадь,

- Ю.В. Горбатинский, В.И. Куприянов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – №1. – С.30–33.
55. Применение водорода в качестве моторного топлива для автомобильных двигателей внутреннего сгорания. История, настоящее и перспективы / А. Ю. Раменский, П. Б. Шелищ, С. И. Нефедкин // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 11. – С. 63–70.
56. Климат Украины [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Климат_Украины.
57. Температура воздуха [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Температура_воздуха.
58. Статистический анализ дорожно–транспортных происшествий в украине [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://termit.lds.net.ua/SIAD/Articles/06/Kovalenko.pdf>.
59. Міщенко С.М. Шляхи підвищення ефективності протипожежного захисту колісних транспортних засобів / С.М. Міщенко, А.В. Антонов // Науковий вісник УкрНДІПБ. – Київ: УкрНДІПБ, 2008. – № 2(18). – С. 131–138.
60. Исхаков Х.И. Пожарная безопасность автомобиля / Х.И. Исхаков, А.В. Пахомов, Я.Н. Каминский. – М.: Транспорт, 1987. – 87 с.
61. Есин В.М. Моделирование пожаров на подземных автостоянках Вьетнама / В.М. Есин, Нгуен Суан Хынг // Технологии техносферной безопасности. М.: АГПСМЧС РФ, 2011. – № 5 (39). – С. 1 – 4.
62. Yuguang L. Assessment of Vehicle Fires in New Zealand Parking Buildings / Li Yuguang. – Christchurch, 2004. – 174 p.
63. Butcher E.G. Fire and Car-park Buildings / Butcher E.G., Langdon–Thomas G. J., Bedford G. K. // Fire Research Station. – London, 1968. – pp. 87–90.
64. Bukowski R.W. A Review of International Fire Risk Prediction Methods / R.W. Bukowski // Fire Safety 6th International Fire Conference (Oxford, England), March 30 – 1April. – Oxford, 1993. – pp. 437–446.
65. Коноплев В.Н. Опыт использования и перспективы применения водородного топлива на грузовых автотранспортных средствах / В.Н. Коноплев // Ж. «Грузовик» – № 1. – 2006. – С. 49–54.
66. Коноплев В.Н. Водородная энергетика, стратегия международного энергопотребления и ее связь с перспективой развития автотранспортных средств / В.Н. Коноплев // Ж. «Теоретические и прикладные проблемы автосервиса». – № 2. – 2008. – С.27–32.

67. Коноплев В.Н. Научные основы проектирования автотранспортных средств, работающих на газомоторных топливах: автореф. дис. на соискание науч. степени докт. техн. наук: спец. 05.05.03 «Колесные и гусеничные машины» / В.Н. Коноплев – Москва, 2010. – 45 с.
68. Демин Ю.Н. Техническое обслуживание и ремонт автомобилей: механизация и экологическая безопасность производственных процессов / Ю.Н. Демин, В.Н. Коноплев, В.И. Сарбаев [и др.]. – Ростов н/Д: «Феникс», 2004. – 448 с.
69. Клаус Д.П. Роль естественно–научной криминалистики / Клаус Дитер Польш. – Москва, 1985. – 311 с.
70. Скоб Ю.А. Численная оценка эффективности устройств снижения избыточного давления при взрыве водорода / Ю.А. Скоб // *Авиационно–космическая техника и технология*. – Харьков: НАУ им. Н.Е. Жуковского, 2011. – № 4(81). – С. 70–79.
71. Скоб Ю.А. Численное моделирование взрывов газо–воздушных смесей в атмосфере / Ю.А. Скоб // *Авиационно–космическая техника и технология*. – Харьков: НАУ им. Н.Е. Жуковского, 2007. – № 3(39). – С. 72–76.
72. Computational Modeling of Pressure Effects from Hydrogen Explosions / E.A. Granovskiyy, V.A. Lyfar, Yu.A. Skob, M.L. Ugryumov // *Abstracts Book and CD–ROM Proceedings of the 2–nd International Conference on Hydrogen Safety*. – San Sebastian (Spain). – 2007. – 15 p. (ICHS Paper No. 1.3.52)
73. Коробчинский К.П. Численная оценка последствий взрыва водорода в атмосфере / К.П. Коробчинский, Ю.А. Скоб, М.Л. Угрюмов, В.В. Шенцов // *Авиационно–космическая техника и технология*. – Харьков: НАУ им. Н.Е. Жуковского, 2008. – № 1 (48). – С. 79 – 88.
74. Медведев С.Н. Математическое моделирование пределов детонации водороде о держащих смесей и ингибирования детонации / С.Н. Медведев, С.М. Фролов // *Научная сессия МИФИ–2008. Сборник научных трудов*. М.: МИФИ. – 2008. – Т. 4 – С. 47–48.
75. Азатян В.В. Математическое моделирование химического ингибирования детонации водородо–воздушных смесей / В.В. Азатян, С.Н. Медведев, С.М. Фролов // *Химическая физика*. – 2010. – Т. 29. – № 4. – С. 56–69.
76. Набоко И.М. Исследование развития горения водородно–воздушных смесей в больших объемах, ограниченных податливой поверхностью / И.М. Набоко, Н.П. Бублик, П.А.

- Гусев [и др.] // Физико–химическая кинетика в газовой динамике. – 2012. – Т. 13. — С. 1–13.
77. Архипов В.А. Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий: [учебное пособие] / Архипов В.А., Синогина Е.С. Томск: Издательство Томского государственного педагогического университета, 2008. – 156 с.
78. Набоко И.М. Горение и взрыв водородно–воздушной смеси в условиях, моделирующих элементы объёмов загазованных помещений / И.М. Набоко, Н.П. Бублик, П.А. Гусев, В.А. Петухов // Химическая физика. – 2009. – Т.28, № 5. – С.26–33
79. Домашенко А.М. Проблемы взрывобезопасности при создании и эксплуатации промышленных систем хранения и транспортирования жидкого водорода. Стандарты / А.М. Домашенко // Альтернативная энергетика и экология. 2006. – № 11. – С. 28–38.
80. Пузач С.В. Математическое моделирование тепломасообмена в гидридном аккумуляторе при пожаре / С.В. Пузач // ТВТ, 1999. – Т.37, №2. – С. 319–325
81. Пузач С.В. Теплофизические основы пожаровзрывобезопасности водородной энергетики: дис. ...доктора техн. наук: 05.26.03 / Пузач Сергей Владимирович. – М., 2000. – 383 с.
82. Коноплев В.Н. Опыт использования и перспективы применения водородного топлива на грузовых автотранспортных средствах/ В.Н. Коноплев // Ж. «Грузовик», № 1. – 2006. – С. 49–54.
83. Коноплев В.Н. Водородная энергетика, стратегия международного энергопотребления и ее связь с перспективой развития автотранспортных средств/ В.Н. Коноплев // Ж. «Теоретические и прикладные проблемы автосервиса», № 2. – 2008. – С.27–32.
84. Коноплев В.Н. Научные основы проектирования автотранспортных средств, работающих на газомоторных топливах : автореф. дис. на соиск. науч. степени докт. техн. наук: спец. 05.05.03 «Колесные и гусеничные машины» / В.Н. Коноплев. – Москва, 2008. – 45 с.
85. 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.
86. Liquid hydrogen. Land vehicle fuelling system interface: ISO 13984:1999. – [First edition 2009–12–18]. – Genève: Printed in Switzerland, 2009. – 13 p. – (International standard).

87. Liquid hydrogen. Land vehicle fuel tanks: ISO 13985:2006. – [First edition 2010–03–29]. – Genève: Printed in Switzerland, 2010. – 17 p. – (International standard).
88. Hydrogen fuel. Product specification. Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles: ISO / TS 14687–2:2008. – [First edition 2009–08–07]. – Genève: Printed in Switzerland, 2009. – 7 p. – (International standard).
89. Airport hydrogen fuelling facility operations: ISO/PAS 15594:2004. – [First edition 2007–12–19]. – Genève: Printed in Switzerland, 2007. – 17 p. – (International standard).
90. Basic considerations for the safety of hydrogen systems: ISO/TR 15916:2004. – [First edition 2010–04–19]. – Genève: Printed in Switzerland, 2010. – 61 p. – (International standard).
91. Gaseous hydrogen. Fuelling stations: ISO/TS 20100:2008. – [First edition 2009–10–06]. – Genève: Printed in Switzerland, 2009. – 47 p. – (International standard).
92. Gaseous hydrogen and hydrogen blends. Land vehicle fuel tanks: ISO / TS 15869:2009. – [First edition 2009–06–29]. – Genève: Printed in Switzerland, 2009. – 41 p. – (International standard).
93. Transportable gas storage devices. Hydrogen absorbed in reversible metal hydride: ISO 16111:2008. – [First edition 2012–03–17]. – Genève: Printed in Switzerland, 2012. – 38 p. – (International standard).
94. 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.
95. Кривцова В.И. Оценка вероятности возникновения аварийной ситуации в системе хранения и подачи водорода / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка, А.И. Грушко // Проблеми надзвичайних ситуацій. – Харьков: УГЗУ, 2008. – № 8. – С. 92–102.
96. Ключка Ю.П. Определение уровня ПВО СХП водорода от ее характеристик и системы пожарной автоматики / Ю.П. Ключка // Науковий вісник будівництва. Збірник наукових праць. – Харків: ХДТУБА, 2009. – Вип. 51. – С. 347–351.
97. Ключка Ю.П. Погрешность определения вероятности возникновения аварийной ситуации в системе хранения и подачи водорода / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблеми надзвичайних ситуацій. – Харьков: УГЗУ, 2009. – № 9. – С. 63–66.

98. Ключка Ю.П. Вероятность возникновения пожаровзрывоопасной ситуации в СХП водорода в зависимости от режима ее работы / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2009. – № 25. – С. 82–89.
99. Ключка Ю.П. Оценка вероятности возникновения аварийной ситуации в системе хранения и подачи водорода / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова // Актуальні проблеми технічних та природничих наук у забезпеченні цивільного захисту: II міжвузівська науково–практична конференція. Збірник матеріалів: Частина I. – Черкаси, АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2009. – С.96 – 97.
100. Кривцова В.И. Теоретические и экспериментальные пути создания систем хранения и подачи водорода на основе твердых веществ для двигательных и энергетических установок летательных аппаратов: Дис... д-ра техн. наук: 05.07.05 / НАН Украины; Институт проблем машиностроения им. А.Н.Подгорного. – Х., 2001. – 420 с.
101. Абрамов Ю.А. Системы хранения и подачи водорода на основе твердых веществ для бортовых энергетических установок / Ю.А. Абрамов, В.И. Кривцова, В.В. Соловей. – Харьков:2002. – 277 с.
102. Бесчастнов М.В. Количественная оценка опасностей и методы взрывозащиты химико–технологических процессов / М.В. Бесчастнов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1982. – №1. – С. 41– 48.
103. Иванов Б.А. Априорная оценка вероятности невоспламенения систем материал – кислород / Б.А. Иванов, С.Е. Наркунский, В.Ф. Плешаков [и др.] // Химическая промышленность. – 1977. – № 2. – С. 63 – 67.
104. Иванов Б.А. Оценка вероятности загорания кислородного оборудования и обоснование выбора материалов / Б.А. Иванов, С.Е. Наркунский, В.Ф. Плешаков [и др.] // Химическая промышленность. – 1975. – № 1. – С. 37 – 39.
105. Иванов Б.А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом / Б.А. Иванов. – М.: Химия, 1984. – 272 с.
106. Борисов В.С. Вероятностная оценка пожароопасности электрической цепи / В.С. Борисов, Ю.К. Писков, Б.Г. Попов // Пожарная профилактика. – М.: ВНИИПО, 1980. – №.16. – С.34 – 42.
107. Гаврилей В.М. Вероятностная оценка пожарной опасности источников зажигания в производственных зданиях /

- В.М. Гаврилей, В.Н.Тарасов // Проблемы пожаро- и взрывозащиты технологического оборудования. – М.: ВНИИПО, 1977. – С. 148 – 154.
108. Попов Б.Г. Предупреждение взрывов в крупнотоннажных производствах пластмасс / Б.Г. Попов, А.И. Жуков // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1979. – Т. 24. – № 4, – С.370 – 375.
109. Имайкин Г.А. Оценка взрывоопасности технологического оборудования методами теории надежности / Г.А. Имайкин // Химическая промышленность. – 1975. – №5. – С.62 – 66.
110. Попов В.Г. Взрывы пылей и их предупреждение / В.Г. Попов, В.С. Медведева, В.А. Бондарь //Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1974. – Т. 19. – № 5, – С.520 – 525.
111. Ландесман Я.М. Метод оценки вероятности возникновения взрыва / Я.М. Ландесман, В.Г. Михайленко, В.К. Биткцкий, [и др.] // Проблемы взрывоопасности технологических процессов. – Черкассы: Минхимпром, 1980. – 71 с.
112. Buffham В.А. Reability engineering / В.А. Buffham, D.C. Freshwater, F.P. Lees // A rationaal technigue for minimissing foss. – 1971. – № 34. – P. 87 – 98.
113. Баратов А.Н. Общая методика оценки уровня пожаровзрывоопасности оборудования, используемого в химической промышленности / А.Н. Баратов, Б.Г. Попов, Ю.К. Писков // Пожарная профилактика. – М.: Стройиздат, 1977. – № 11. – С. 43 – 48.
114. Дурдаков Н.И. Статистическая модель динамики пожарной безопасности объектов Н.И. Дурдаков, В.М. Гаврилей, В.Н. Тарасов // Пожарная профилактика. – М.: ВНИИПО, 1980. – Вып. 16. – С. 110 – 121.
115. Ковалев П.Ф. О критериях оценки эффективности мер и средств обеспечения безопасности применения электрооборудования в шахтах / П.Ф. Ковалев, В.П. Коптиков, А.П. Ковалев // Безопасность труда в промышленности. – 1972. – № 8. – С. 34 – 36.
116. Ключка Ю.П. Оценка пожаровзрывоопасности систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов и разработка рекомендаций по ее снижению: дис. ...канд. техн. наук: 21.06.02 / Ключка Юрий Павлович. – Х., 2006. – 134 с.
117. Бершадский В.А. Методика уменьшения опасности при функционировании на водороде сложных технических устройств / В.А. Бершадский // Международный научный

- журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2009. – № 3(71). – С. 75–83.
118. Бершадский В.А. Стратегия уменьшения опасности стендовых испытаний ракетных двигательных установок / В.А. Бершадский, А.Г. Галеев // Авиакосмическая техника и технология. – 2004. – № 2. – С. 38–45.
 119. Мерседес F800 на топливных элементах [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.autoreview.ru/_archive/section/detail.php?ELEMENT_ID=68802&SECTION_ID=1960.
 120. Mazda RX–8 Hydrogen RE – "ротор" на водороде [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.autoreview.ru/archive/2006/17/mazda_rx8_hydrogen.
 121. 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.
 122. Инновации в производстве газовых баллонов [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=5905.
 123. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ / Н.Б. Варгафтик. – Ленинград: Государственное энергетическое издательство, 1956. – 367 с.
 124. Баллоны для автомобильного транспорта [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.poisk-ltd.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=2>.
 125. Vladimir I. Designing of metal–base composite vessels of high pressure on the set servicelife / Vladimir Ivanovskiy // Commission of motorization and power industry in agriculture Lublin University of Technology, Polish Academy of Sciences Branch in Lublin. – Lublin 2010, p. 211–217.
 126. Ивановський В.С. Массово–ценовая эффективность композитного баллона / В.С. Ивановський // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля – Луганськ: СУНУімВД, 2011. – № 14. – С. 46–49.
 127. 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»).

128. Рубан А.Г. Анализ характеристик баллонов высокого давления для сжатых газов / А.Г. Рубан // Технические газы. – 2009. – № 2. – С. 48–55.
129. Коваленко А.Д. Основы термоупругости / А.Д. Коваленко. – Киев: «Наукова думка», 1970. – 309 с.
130. Ключка Ю.П. Определение времени разрушения баллона с водородом, обусловленного изменением температурных параметров окружающей среды / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2010. – № 27. – С. 83–95.
131. Рябова І.Б. Термодинаміка і теплопередача / І.Б. Рябова, І.В. Сайчук, А.Я. Шаршанов. – Харків : АПБУ, 2002. – 352 с.
132. Free convection from horizontal cylinders [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://users.wpi.edu/~chslt/courses/es3003/lect25_6.pdf.
133. Безразмерные переменные и уравнения подобия [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://fast-const.ru/articles.php?article_id=87.
134. Ключка Ю.П. Аналитическое определение коэффициента теплоотдачи в баллоне с водородом / Ю.П. Ключка // Авиационно–космическая техника и технология. – 2010. – № 70. – С. 89–92.
135. Кривцова В.И. Аналитическое определение коэффициента теплоотдачи в баллоне с водородом / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы: материалы междунар. научно–практической конференции. В 2 Ч. Ч. 1. – Воронеж: ВИ ГПС МЧС России, 2010. – С.188 – 190.
136. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ / Н.Б. Варгафтик. – Ленинград: Государственное энергетическое издательство, 1956. – 367 с.
137. Базаров И.П. Термодинамика / И. П. Базаров. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
138. Квасников И.А. Теория равновесных систем: Термодинамика / И.А. Квасников. – М.: Наука, 2002. – 240 с.
139. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – М.: Наука, 1975. – 519 с.
140. Автомобиль будущего [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://artykul.livejournal.com/49694.html>.
141. Водород и автомобиль [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://novostey.com/science/news160190.html>.

142. Hyundai Introduces New Tucson ix35 Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicle [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.greencarcongress.com/2010/03/hyundai-fcev-20100304.html>.
143. ГОСТ 14249–89 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. – Введен взамен ГОСТ 14249–80; введ. 01.01.1990. – М.: Министерство химического и нефтяного машиностроения, 1990. – 55 с.
144. СТ СЭВ 597–77 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. – Введен впервые; введ. 01.01.1978. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 53 с.
145. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М.С. Винарский, М.В. Лурье – К.: Техника, 1975, – 168 с.
146. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский – М.: Наука, 1976. – 254 с.
147. Ключка Ю.П. Имитационная модель времени нагрева баллона с водородом до момента его разрушения / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2010. – № 28. – С. 93–100.
148. Ключка Ю.П. Определение времени нагрева баллонов из композиционных материалов с водородом / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко // Проблемы надзвичайних ситуацій. – Харьков: НУГЗУ, 2010. – № 12. – С. 86–91.
149. Борисенко В.Г. Алгоритм определения времени разрушения баллона с водородом, обусловленного изменением температурных параметров окружающей среды / В.Г. Борисенко, Ю.П. Ключка // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы: материалы междунар. научно-практической конференции. В 2 Ч. Ч. 1. – Воронеж: ВИ ГПС МЧС России, 2010. – С.125 – 127.
150. Свешников А.А. Прикладные методы теории случайных функций/ А.А.Свешников – М.: Наука, 1968. – 464 с.
151. Александр Алексеевич Боровков Теория вероятностей / А.А. Боровков – М.: Наука, 1986. – 432 с.
152. 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 // Труды Одесского политехнического университета. – 1998. – № 6. – С. 87–91.
153. Ключка Ю.П. Определение характеристик истечения газообразного водорода из баллон / Ю.П. Ключка,

- В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2011. – № 29. – С. 84–91.
154. Ключка Ю.П. Определение характеристик истечения газообразного водовода из баллона / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова // Пожежна безпека: теорія і практика: міжнародна науково–практична конференція. Збірник матеріалів. – Черкаси, АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – С.192 – 195.
155. Кривцова В.И. Оценка вероятности разрушения баллонов с водородом / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблеми надзвичайних ситуацій. – Харьков: НУГЗУ, 2011. – № 13. – С. 85–93.
156. Ключка Ю.П. Определение времени нагрева баллонов из композиционных материалов с водородом до момента их разрушения / Ю.П. Ключка // Пожежна безпека–2011: X міжнародна науково–практична конференція. Збірник матеріалів. – Харків, НУЦЗУ, 2011. – С.244 – 245.
157. Газообразные топлива [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://gendocs.ru/v32182>.
158. Скрытые опасности внутри автомобиля [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://boronextrication.com/tag/erg/>.
159. Ключка Ю.П. Определение характеристик водорода в баке в диапазоне температур 20 – 32 К / Ю.П. Ключка // Автомобильный транспорт: сб. науч. тр. – 2011. – Вип. 28. – С. 32–36.
160. Ключка Ю.П. Определение параметров нагрева жидкого водорода в баке автомобиля / Ю.П. Ключка // Науковий вісник будівництва. Збірник наукових праць. – Харків: ХНУБА, 2012. – Вип. 68. – С. 348–352.
161. Энергетический резервуар. Бак для жидкого водорода с двойной стенкой и вакуумной изоляцией [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://bmwnews.ru/news38551.html>.
162. Новиков Н.В. Конструкционная прочность при низких температурах / Н.В. Новиков, А.Л. Майстренко, А.П. Ульяновко [и др.]. – Киев: Наук.думка, 1979. – 232 с.
163. Ключка Ю.П. Оцінка імовірності руйнування систем зберігання водню в рідкому вигляді / Ю.П. Ключка // Системи озброєння і військова техніка. Науковий журнал. – Харків, ХУПС, 2012. – Вип. 1(29). – С. 121–124.
164. Ключка Ю.П. Определение характеристик истечения водорода из криогенной системы хранения / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова

- // Проблеми надзвичайних ситуацій. – Харьков: НУГЗУ, 2012. – № 15. – С. 78–83.
165. Ramachandrom R.V. An overview of industrial uses of hydrogen / R.V. Ramachandrom, R.K. Menon // *Hydrogen Energy*. – 1998. – Vol. 23. – № 7. – P. 593 – 598.
166. Куландин А.А. Энергетические системы космических аппаратов / А.А. Куландин, С.В. Тимашев, В.П. Иванов; 2 –е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1979. – 320 с.
167. Тарасевич В.Л. Исследование зависимости коэффициентов переноса тепла в слое интерметаллида от массосодержания связанного водорода / В.Л. Тарасевич // Тепло– и массоперенос в электрохимических генераторах энергии. – Минск: Ин–т тепло– и массообмена АН БССР. – 1981. – С. 59 – 68.
168. Грушко А.И. Анализ характеристик систем хранения и подачи водорода на основе СВС процессов / А.И. Грушко, В.И. Кривцова, Р.В. Корниенко, Ю.П. Ключка // Пожарная и аварийная безопасность объектов: материалы II Международ. научно–практической конференции. – Иваново: Иван. ин–т ГПС МЧС России, 2006. – С.44 – 47.
169. Лебедь Н.Г. К вопросу об использовании гидридных аккумуляторов водорода в судовых энергетических установках / Н.Г. Лебедь, Б.Г. Тимошевский, С.Ю. Беляков // Судостроение: Респ. межвед. науч. техн. сб. – Киев – Одесса: Вища школа, 1986. – С. 73–79.
170. Zynch Frank E. Metal hydride practical applications / *Jnt. Sump. Metal–Hydrogen Syst. Fundam. and Appl., Banff, Sept. 2–7, 1990, Pt// J. Less– Common metals*. – 1991. – p. 172–174; p. 943– 958.
171. Кивало Л.И. Аккумуляция водорода интерметаллидом титан–железо / Л.И. Кивало, Антонова М.М., В.В. Скороход. – Киев: Ин–т пробл. материаловедения, 1983. – 45 с. – (Препр. / АН УССР, Ин–т пробл. материаловедения; 1983–6).
172. Лукьянчиков В.С. Получение водородсодержащего газа для топливных элементов / В.С. Лукьянчиков, А.И. Стеженский. – Киев: Наук. Думка, 1970. – 40 с.
173. Абрамов Ю.А. Оценка эффективности введения мониторинга в системы хранения и подачи водорода на основе гидрореагирующих составов с точки зрения пожарной опасности / Ю.А. Абрамов, В.И. Кривцова, Р.В. Корниенко, Ю.П. Ключка // Пожарная и аварийная безопасность объектов: материалы II Международ. научно–практической конференции. – Иваново: Иван. ин–т ГПС МЧС России, 2006. – С.7 – 11.

174. Абрамсон И. И. Катализаторы для процессов производства водорода и синтеза аммиака / И. И. Абрамсон, В. А. Муравский. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1972. – 270 с.
175. Циклаури Г.В. Комбинированные фотоэлектрические и тепловые модули с водородным аккумулярованием для солнечных электростанций / Г.В. Циклаури, В.В. Балуюев, И.И. Серета [и др.] // Senior Advis. ECE Gov. Energy: Semin Solar Power Syst. Alushta, 22–26 Apr., 1991: тезисы докладов. – 1991. – С.17.
176. Словецкий Д.И. Производство чистого водорода / Д.И. Словецкий, Е.М. Чистов, Н.Р. Рошан // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – №1. – С.43–46.
177. Сайдадь Г.И. Особенности выхода на режим измерений криогенных резервуаров при определении потерь криопродуктов от испарения / Г.И. Сайдадь, Н.М. Каландийская // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2003. – №11. С. 22 – 23
178. Сайдадь Г.И. Испытания жидководородных криогенных резервуаров на потери водорода от испарения / Г.И. Сайдадь, Ю.В. Горбатинский, В.И. Куприянов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – №1. – С.30–33
179. Коротеев А.С. перспективы использования водорода в транспортных средствах / А.С. Коротеев, В.В. Миронов, В.А. Смоляров // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – №1. – С.5–13.
180. Абрамов Ю.А. Определение зависимости «давление–температура» в газогенераторах водорода на основе СВС–процессов / Ю.А. Абрамов, В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка, А.И. Грушко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007. – № 21. – С. 125 –129.
181. Черников А.С. Гидридные материалы, как аккумуляторы водорода / А.С. Черников, В.Н. Фадеев, В.И. Савин // Атомно–водородная энергетика и технология. – 1980. – Вып.3. – С.248–266.
182. Nakamura Yu. Strain formation and lattice parameter change in $\text{LaNi}_{4,75}\text{Sn}_{0,25} - \text{H}$ system during the initial activation process / Yu. Nakamura, C. Bowman, E. Akiba // Journal of Alloys and Compounds Brit., 2004. – №1–2. – P. 183 – 193.
183. Соловей В.В. Системы хранения и подачи водорода для автономных энергоустановок / Соловей В.В., Кривцова В.И. – Харьков, 1994. – 35 с. – (Препр. / НАН Украины. Ин–т проблем машиностроения; № 376).

184. Кривцова В.И. Анализ характеристик систем хранения и подачи водорода на основе СВС процессов / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка, А.И. Грушко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2006. – № 20. – С. 119–124.
185. Андриевский Р.А. Гидриды металлов – компактные источники водорода / Р.А. Андриевский // Атом. техника за рубежом. – 1972. – №2. – С.24 – 30.
186. Власов Н.М. Предельные возможности некоторых интерметаллических соединений по обратимой сорбции водорода / Н.М. Власов, А.И. Соловей, И.И. Федик // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – №4. – С. 23 – 27.
187. Водородный погрузчик: от замысла – к воплощению [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.sitmag.ru/article/technology/2007_10_A_2008_01_21-20_50_08.
188. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2 книгах; кн.1/ [А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др.]. – М., Химия, 1990. – 496с.
189. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. Изд.: в 2 книгах; кн.2/ [А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др.]. – М., Химия, 1990. – 384с.
190. Соловей О.И. Пожаровзрывоопасность гидридов переходных металлов при хранении водорода / О.И. Соловей // Інтегровані технології та енергозабезпечення. – 2004. – №1. – С. 111–113.
191. Фатеев Г.А. Тепловая модель переноса для расчета динамических характеристик обратимого аккумулятора водорода на основе интерметаллического соединения / Г.А. Фатеев, А.И. Чеклина, В.К. Щитников // Изв. АН БССР. Сер. Физ.– энерг. наук. – 1981. – №3. – С. 26 – 30.
192. Fisher P.W., Watson Y.S. Modeling and evaluation of designs for solid hydrogen storage bed. – Int. J. Hydrogen Energy. – 1983. – vol.8. – № 2. – pp. 109– 119.
193. Suda S. Heat transmission analysis of metal hydride beds / Suda S., Kobayashi N., Morishshita E. // J. Less–Common metals. – 1983. – № 89. – pp. 325 – 332.
194. Тарасевич В.Л. Исследование зависимости коэффициентов переноса тепла в слое интерметаллида от массосодержания связанного водорода / В.Л. Тарасевич // Тепло– и массоперенос в электрохимических генераторах энергии. – Минск: Ин–т тепло– и массообмена АН БССР. – 1981. – С. 59 – 68.

195. Wang Ch. Hydrogen absorption/desorption in a metal hydride reactor accounting for varied effective thermal conductivity / Chih-Yuan Wang, Hwa-Chong Tien, San-Der Chyou, Nang-Nong Huang, and Shing-Hoa Wang // Journal of Marine Science and Technology. – Taiwan, 2011 – №2, pp. 168–175
196. Варшавский И.Л. Применение обратимых металлгидридов в теплоиспользующих установках / И.Л. Варшавский, В.В. Соловей, М.В. Мельник. – Харьков: Ин-т пробл. машиностроения, 1979. – 21 с. – (Препр./АН УССР, Ин-т пробл. машиностроения; 1979–124).
197. Кожин В.П. Определение теплофизических коэффициентов и расчет кинетики сорбции водорода интерметаллическими соединениями / В.П. Кожин // Тепло- и массоперенос в электрохимических генераторах энергии. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР. – 1981. – С.49–58.
198. Соловей В.В. Исследование коэффициентов переноса при термосорбционном взаимодействии водорода с металлгидридом / В.В. Соловей, А.Н. Артеменко, Е.И. Дьяченко, В.Ю. Степанов // Вопр. атом. науки и техники. Сер. : Атом. – водород. энергетика и технология. – 1984. – Вып. – 3(19). – С. 46–50.
199. Атомно-водородная энергетика и технология: [сб. науч. трудов]. – М.: Атомиздат, 1980. – 272 с.
200. Разработка металлгидридного активатора водорода для обработки биологических объектов: Отчет о НИР/ Ин-т пробл. машиностр. НАН Украины; № ГР 137856439; Харьков, 1991. – 43с.
201. Разработать и создать экспериментальный образец металлгидридной системы аккумуляирования для автономных энергоустановок: Отчет о НИР/ Ин-т пробл. машиностр. НАН Украины; № ГР 157638955; Харьков, 1991. – 85 с.
202. Ключка Ю.П. Определение теплофизических характеристик металлгидридной системы / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2011. – № 30. – С. 107–112.
203. Ключка Ю.П. Математическая модель равновесного состояния в системе хранения водорода на основе гидридов интерметаллидов / Ю.П. Ключка // Системи управління, навігації та зв'язку. Збірник наукових праць. – Київ, 2011. – Вип. 4(20). – С. 86–88.
204. Ключка Ю.П. Определение характеристик металлгидридных систем в процессе их нагрева / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова,

- А.И. Ивановский // Автомобильный транспорт: сборник научных работ. – Харьков : ХНАДУ. – 2012. – Вып. 30. – С. 108–111.
205. Ключка Ю.П. Определение характеристик истечения водорода из системы хранения в форме гидридов интерметаллидов / Ю.П. Ключка // Системы обработки информации. Сборник научных работ. – Харьков, ХУПС, 2012. – Вып. 3(101). – С. 161–163.
206. Mal van H.H. Stability of ternary hydrides and some applications / H.H. van Mal // Phil. Res. Repts. Suppl. – 1976. – №1. – С.88.
207. Biris A. The solubility of deuterium in LaNi_5 / A. Biris, R. V. Bukur, P. Ghete // Journal of the Less-Common Metals. – 1976. – С. 477 – 482.
208. Bratanich T.I. Механическая активация сорбции водорода интерметаллическими соединениями LaNi_5 и TiFe в порошковых смесях / Т.И. Bratanich, S.M. Solonin, V.V. Skorokhod // Intern. J. of Hydrogen Energy. – 1995. – № 5. – С. 353–355.
209. Волков А.Ф. Анализ изотерм равновесия водорода в соединении LaNi_5 / А.Ф. Волков, Л.И. Смирнов, В.А. Гольцов // Украинский физический журнал. – 1988. – №33. – С. 1412 – 1414.
210. Умеренкова К.Р. Математичне моделювання фазових рівноваг у вуглеводневих та метало гідридних робочих тілах теплотехнічних пристроїв: дис. к. т. н. 05.14.06 / Ксенія Ростиславівна Умеренкова. – Х., 2003. – 163 с.
211. Marinin V.S. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides / Marinin V.S., Umerenkova K.R., Shmalko Yu. F., Lobko M.P., Lototsky M.V. // Functional Materials. – 2002. – Vol.9, № 3. – P.395 – 401.
212. Маринин В.С. Моделирование РСТ – диаграмм металлгидридов в области неупорядоченных фаз / В.С. Маринин, К.Р. Умеренкова, Ю.Ф. Шмалько // Вопросы атомной науки и техники, Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловед. – 2003. – №6. – С.40 – 46.
213. Шмалько Ю.Ф. Фазовые равновесия в гидридах интерметаллидов в модели неидеального (взаимодействующего) решеточного газа / Ю.Ф. Шмалько, В.С. Маринин, К.Р. Умеренкова // Proc. IX International Conference on Hydrogen Materials Science (ICHMS'2005), Sevastopol, Ukraine, Sept. 5 – 11. – Sevastopol, 2005. – С. 64 – 67.
214. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: Наука, 1978. – 342 с.

215. Водород в металлах / [под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля]. – М.: Мир, 1981. – 214 с.
216. Яртысь В.А. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений / В.А. Яртысь, В.В. Бурнашева, К.Н. Семенов // Усп. химии. – 1983. – Т.52, №4. – С. 529 – 562.
217. Гидридные системы: [справ. изд.] / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. – М.:Металлургия, 1992. – 352с.
218. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic / Phases, P. Villars, L.D. Calvert // Metals Pars. – 1985. V. 1. – P. 3528.
219. Marinin V.S. Simulation of the $\alpha - \beta$ phase equilibrium of metal hydrides within the perturbation theory / V.S. Marinin, K.R. Umerenkova, Yu.F. Shmalko // Functional materials – 2003. – Vol.10, № 4. – P.607 – 614.
220. Характеристики стали [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://steelservice.com.ua/content/view/96/11/>.
221. Журавлев В.Н. Машиностроительные стали / В.Н. Журавлев, О.И. Николаева. – М.: Машиностроение. – 1981. – 391 с.
222. Гольдштейн М.И. Специальные стали / М.И.Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – М.: МИСИС. – 1999. – 408 с.
223. Ключка Ю.П. Экспериментальное исследование пожаровзрывоопасных характеристик металлогидридной системы хранения водорода / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, А.И. Ивановский // Проблемы машиностроения: сб. науч. тр. – Харьков. – 2011. – Вып. 6. – С. 69–72.
224. Ключка Ю.П. Оценка воздействия открытого пламени на пожаровзрывоопасность металлогидридных систем хранения водовода / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, В.Г. Борисенко // Вестник Харьковского национального автомобильно–дорожного университета: сб. науч. тр. / Харьк. нац. автомоб.–дор. ун–т. – Х. : ХНАДУ, 2011. – Вып. 55. – С. 158–160.
225. Ключка Ю.П. Оценка воздействия открытого пламени на пожаровзрывоопасность металлогидридных систем хранения водорода / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова // XXIV международная научно–практическая конференция по проблемам пожарной безопасности, посвященная 75–летию создания института: тезисы докладов. В 2 Ч. Ч. 1. – Москва: ВНИИПО, 2012. – С.183 – 187.
226. ГОСТ 949–73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_p \leq 19,6$ МПа (200 кгс/см кв.). Технические условия. –

- Введен взамен ГОСТ 949–57; введ. 01.01.1975. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1975. – 9 с.
227. РД 24.200.11–90 Правила и нормы безопасности при проведении гидравлических испытаний на прочность и герметичность – Введен впервые; введ. 01.07.1991. – М.: МИНТЯЖМАШ СССР, 1991. – 17 с.
228. ГОСТ Р 8.585–2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. – Введен взамен ГОСТ Р 50431–92; введ. 21.11.2001. – М.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 35 с.
229. Ключка Ю.П. Экспериментальное исследование взрывоопасных характеристик металлических баллонов со сжатым водородом / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, А.И. Ивановский, В.Г. Борисенко // Проблемы надзвичайних ситуацій. – Харьков: НУГЗУ, 2011. – № 14. – С. 98–104.
230. Ключка Ю.П. Экспериментальное исследование взрывоопасных характеристик металлических баллонов со сжатым водородом / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, А.И. Ивановский // XXIV международная научно–практическая конференция по проблемам пожарной безопасности, посвященная 75–летию создания института: тезисы докладов. В 2 Ч. Ч. 1. – Москва: ВНИИПО, 2012. – С.181 – 183.
231. Ключка Ю.П. Экспериментальная оценка пожаровзрывоопасности композитных баллонов со сжатым газом / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, А.И. Ивановский // Проблемы машиностроения: сб. науч. тр. – Харьков. – 2011. – Вип. 5. – С. 54–57.
232. Шевяков Г.Г. Распространение и горение струи водорода в открытой атмосфере / Г.Г. Шевяков, Н.И. Савельева // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 1. – С. 23–27.
233. Домашенко А.М. Принципы построения, проблемы и опыт создания криогенных заправочных комплексов для ракетно–космической техники / А.М. Домашенко, В.Н. Кришталл // Альтернативная энергетика и экология. 2007. – № 9. – С. 16–19.
234. Филин Н.В. Некоторые вопросы безопасности при хранении водорода и работа с ним / Н.В. Филин, В.Ф. Комов, Ю.А. Кондрашков [и др.]. – М: Цинтихимнефтемаш, 1971. – № 5. – С. 14–17.
235. Ключка Ю.П. Определение пожаровзрыво–опасного расстояния в струе газообразного водорода / Ю.П. Ключка // Проблемы

- пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008. – № 24. – С. 61–68.
236. Эксперименты по напуску и распространению водорода в замкнутом цилиндрическом объёме [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://h2forum2008.ru/docs/pdf/abstracts/5_3_09.pdf.
237. НАПБ Б.03.002–2007 Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. – Введен впервые; введ. 03.12.2007. – К.: УкрНИИПБ, 2007. – 9 с.
238. ДНАОП 0.00–1.32–01 Правила пристрої електроустановок. Електроустаткування спеціальних установок. – Введен впервые; введ. 21.06.2001. – К.: ОАО"Киевпром–электропроект", 2001. – 80 с.
239. ГОСТ 13320–81 Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия. – Введен впервые; введ. 01.01.1983. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1983. – 35 с.
240. ВСН 64–80 Методические указания по установке сигнализаторов и газоанализаторов контроля дозврывоопасных и предельно допустимых концентраций химических веществ в воздухе производственных помещений. – Введен взамен ВСН 30–80; введ. 03.06.1980. – М.: Минхимпром, 1980. – 2 с.
241. Датчики водорода [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.insovt.ru/h2sensors/>.
242. Информационно–измерительные системы [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.leuza.ru/dat_vod.htm.
243. Датчики водорода [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.platan.ru/cgi-bin/qwery.pl/id=27827847&group=9969>.
244. Руководство РБ Г–05–039–96. Руководство по анализу опасности аварийных взрывов и определению параметров их механического действия. Введено впервые; введ. с 01.08.1997. – М.: Изд–во стандартов, 1997. – 79 с.
245. Архипов В.А. Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий / В.А. Архипов, Е.С. Синогина. – Томск: ТГПУ, 2008. – 156 с.
246. Набоко И.М. Горение и взрыв водородно–воздушной смеси в условиях, моделирующих элементы объёмов загазованных помещений / Набоко И.М., Бублик Н.П., Гусев П.А. [и др.] // Химическая физика. – 2009. – Т.28, № 5. – С.26–33.
247. Набоко И.М. Исследование развития горения водородно–воздушных смесей в больших объемах, ограниченных

- податливой поверхностью / Набоко И.М., Бублик Н.П., Гусев П.А. [и др.] // Физико–химическая кинетика в газовой динамике – 2012. – №.13 – С.7–12.
248. ГОСТ Р12.3.047–98 Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. – Введен впервые; введ. 03.08.1998. – М.: ВНИИПО, 1998 г. – 9 с.
249. Ключка Ю.П. Определение параметров пламени при взрыве водовода из металлогидридных систем хранения / Ю.П. Ключка, В.И. Кривцова, А.И. Ивановский, В.Г. Борисенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2012. – № 31. – С. 69–74.
250. Власов Д. А. Взрыв и его последствия / Д. А. Власов. – СПб. – 2001. – 151 с.
251. Прогнозирование обстановки при авариях со взрывом на пожаровзрывоопасных объектах [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.pirotek.info/start/vzrivvv.htm>
252. Прогнозирование и оценка обстановки при чрезвычайных ситуациях техногенного характера [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://edu.dvgups.ru/metdoc/enf/bgd/bgd/mu/ush_pos/frame/4.htm.
253. Канарчук В. Е. Техническое обслуживание, ремонт и хранение автотранспортных средств. В 3–х кн. Кн. 1.: учебник / В.Е. Канарчук, А.Д. Чигринец. – Київ : Вища школа, 1992. – 495 с.
254. Коваль А.Н. Техническое обслуживание и ремонт горношахтного оборудования / Коваль А.Н., Горлин А.М., Чекавский В.И. [и др.].– М.: Недра, 1987.– 344 с.
255. Пархоменко А.И. Электрооборудование для угольных шахт: каталог / Пархоменко А.И., Ширнин И.Г., Ванеев Б.Н. [и др.]. – М.: ЦНИЭИуголь, 1992. – 348 с.
256. Мороз С.М. Научные основы обеспечения эксплуатационной безопасности автотранспортных средств: Автореф. дис. ... док. техн. наук: 05.22.10. – М.: МАДИ, 2005. – 36 с.
257. Зубрицкас И.И. Система управления техническим состоянием автомобиля на базе диагностической информации / И.И. Зубрицкас // Контроль. Диагностика. – М.:Машиностроение. – 2001. – №7. – С.27–30.
258. Могила В.Н. Проблемы пассажирского автомобильного транспорта и пути их решения / В.Н. Могила // Автотранспорт и перевозки. – 2003. – №7. – С. 38–42.
259. Говорущенко Н.Я. Техническая эксплуатация автомобилей / Н.Я. Говорущенко. – Х.: Вища школа, 1984. – 312 с.

Подписано к печати 27.12.13 г. Формат 60x80 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печат. листов 9,8.
Тираж 100 экз.