

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ И ПОДАЧИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Абрамов Ю.А.*, Кривцова В.И., Маринин В.С., Умеренкова К.Р., Ключка Ю.П.

Академия гражданской защиты Украины,
ул. Чернышевская 94, Харьков, 61023 Украина

Постановка проблемы. Одним из способов хранения водорода является хранение его в форме гидридов металлов и интерметаллидов, использование которых характеризуется изменением температуры и давления. В связи с этим необходимо определить взаимосвязь и допустимые границы параметров технологических процессов хранения и генерации водорода, которые влияют на пожаровзрывоопасность (ПВО) системы хранения и подачи (СХП), а также разработать рекомендации по ее снижению.

Анализ последних достижений и публикаций. Анализ результатов многих исследований свидетельствует о перспективности использования интерметаллида LaNi_5 для хранения водорода [1,2].

Процессы сорбции и десорбции водорода сопровождаются заметными тепловыми эффектами ((25—50) кДж/моль), что обуславливает необходимость определения параметров технологического процесса хранения и выделения водорода [2,3].

Все существующие модели фазовых равновесий не воспроизводят наблюдаемые особенности фазовых диаграмм (сдвиг и асимметрия РСТ – кривых). Одной из последних работ в области определения процессов, происходящих в металлгидридах, учитывающей предыдущие недостатки, является работа [4]. В этой работе на основе модифицированной теории возмущения предложен метод определения термодинамических свойств неидеальной водородной подсистемы металлгидрида.

Постановка задачи и ее решение. В данной работе на основании предложенной в [4] модели получены РСТ – диаграммы для LaNi_5H_x .

Согласно [4], РСТ – диаграммы для LaNi_5H_x можно описать следующим выражением:

$$\ln P_{\text{H}_2}(\theta, T) = \ln P_{\text{H}_2}^{(\text{PL})}(T) + 2[\beta \mu_{\text{H}}^+(\theta, T) - \beta \mu_{\text{H}}^{+(\text{PL})}(T)], \quad (1)$$

где $\ln P_{\text{H}_2}^{(\text{PL})}(T)$ – давление разложения β -фазы; $\mu_{\text{H}}^+(\theta, T)$ – химический потенциал; $\mu_{\text{H}}^{+(\text{PL})}(T)$ – высота плато на концентрационных зависимостях изотерм $\mu_{\text{H}}^+(\theta)$.

На рис. 1 приведена РСТ-диаграмма зависимости давления от температуры и концентрации водорода в LaNi_5H_x , полученная согласно выражению (1).

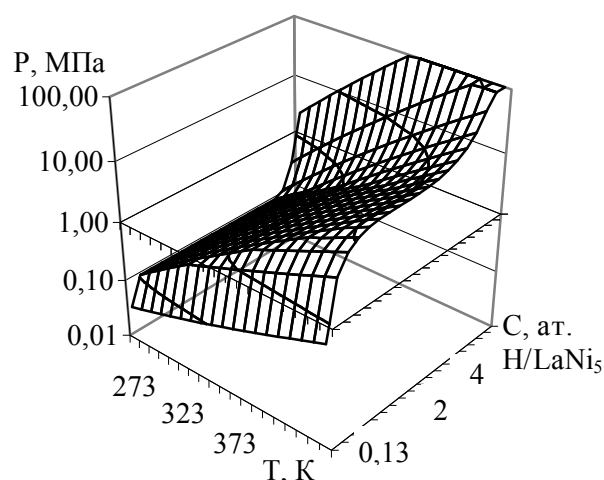


Рисунок 1 – Изотермы равновесия водорода в LaNi_5 полученные согласно (1)

Из рис. 1 следует, что давление в системе с повышением температуры и концентрации растет. Анализ показывает, что с точки зрения ПВО, повышение температуры более опасно при концентрациях водорода в гидриде, приближенных к максимуму.

Давление разложения β -фазы $\ln P_{\text{H}_2}^{(\text{PL})}(T)$ определено согласно выражению:

$$\ln P_{\text{H}_2}^{(\text{PL})}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}, \quad (2)$$

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

Химический потенциал $\mu_{\text{H}}^+(\theta, T)$ определялся согласно выражению:

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

Значение $\mu_H^{+(PL)}(T)$, соответствующее высоте плато на концентрационных зависимостях изотерм $\mu_H^+(\theta)$, определяется согласно выражению:

$$0 = P_H^{(\beta)} - P_H^{(\alpha)} = \frac{c_s}{\Omega} \int_{\theta_\alpha}^{\theta_\beta} [\mu_H^{+(PL)} - \mu_H^+(\theta)] d\theta. \quad (4)$$

На рис. 2 построен график определения давления в зависимости от концентрации водорода в интерметаллиде и температуры. Кроме того, на этом рисунке приведены кривые изменения концентраций θ_α , θ_β в зависимости от температуры с выделением пунктирной линией области плато, где давление не зависит от изменения концентрации водорода в гидриде.

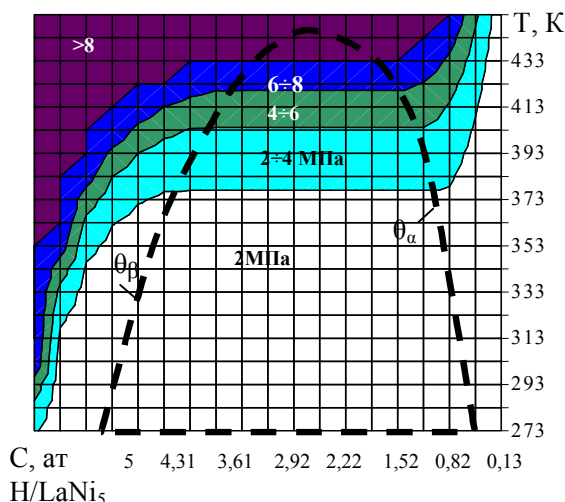


Рисунок 2 – Допустимые области температур в зависимости от давления и концентрации водорода в интерметаллиде

Выводы: В работе с использованием модифицированной термодинамической теории возмущения определены:

- концентрационные пределы $\alpha \rightarrow \beta$ – перехода, для которого наблюдается область плато по давлению, а также

построена графическая зависимость θ_α и θ_β от температуры;

- зависимость увеличения давления от температуры в области плато;
- график давления (рис. 2) в зависимости от концентрации водорода в интерметаллиде и температуры.

На основе полученной РСТ – диаграммы взаимодействия водорода с LaNi_5H_x можно определить наиболее опасные режимы технологических процессов сорбции-десорбции водорода и разработать мероприятия, позволяющие их избежать.

Наиболее благоприятными с точки зрения безопасности являются режимы, технологические параметры которых характеризуются областью постоянных давлений. Эта область на рис. 2 указана пунктирной линией.

Таким образом, на основе термодинамической теории возмущения для СХП на основе LaNi_5H_x получена РСТ-диаграмма и определены диапазоны значений технологических параметров процессов сорбции-десорбции водорода, обуславливающие наиболее безопасный уровень функционирования систем хранения и подачи водорода на основе данного интерметаллического соединения.

Литература

1. Власов Н.М., Соловей А.И., Федик И.И. Предельные возможности некоторых интерметаллических соединений по обратимой сорбции водорода // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. - №4. – С. 23 – 27.
2. Волков А.Ф., Смирнов Л.И., Гольцов В.А. Анализ изотерм равновесия водорода в соединении LaNi_5 // Украинский физический журнал. – 1988. - №33. - С. 1412 – 1414.
3. Mal van H.H. Stability of ternary hydrides and some applications // Phil. Res. Repts. Suppl. – 1976. - №1. – Р.88.
4. Умеренкова К.Р. Математичне моделювання фазових рівноваг у вуглеводневих та метало гідридних робочих тілах теплотехнічних пристроїв: Дис... канд. техн. наук: 05.14.06. – Харків, 2003. – 163 с.