

УДК 541.13+621.357

Соловей О.И.

## ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ ВОДОРОДА

Водород – топливо будущего, которое по экологической чистоте и калорийности превосходит все известные виды топлива. В настоящее время во всём мире разрабатываются самые разнообразные технологии получения этого топлива [1]. Сопутствующим вопросом этих технологий является вопрос транспортировки и хранения водорода, который оказался не менее сложным, чем вопрос его получения [2,3]. Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование гидридных систем [2], основным компонентом которых являются порошки активных металлов, например циркония и титана.

Как известно [3], порошки активных металлов могут самовоспламеняться и гореть под воздействием внешних источников, а их аэрозвеси образуют взрывоопасную среду, способную к взрывному горению, а при определенных условиях и переходу горения в детонацию.

Механизм самовоспламенения, горения и взрыва гидридов металлов имеет существенные отличия от механизма аналогичных процессов для порошков металлов, что дополнительно связано с возможностью дегидрирования вещества (выделения водорода) в предвоспламенительном периоде, сопровождающегося нарушением защитных свойств оксидной пленки, а, следовательно, ускорением окисления и интенсификацией процессов горения. Выделение водорода при нагревании вещества (а при определенных условиях и при его измельчении) способно привести к возникновению взрывоопасной газовой среды или гибридных (тройных) смесей горючий газ – горючая пыль – воздух, обладающих повышенной воспламеняемостью и пожаровзрывоопасностью по сравнению с аэрозвесями.

Характеристики пожаровзрывоопасности порошков гидридов металлов значительно менее изучены, чем для порошков металлов. Эти параметры определены для ограниченного числа материалов, их номенклатура значительно отличается от уже принятой в государственных стандартах, а методика определения параметров существенно отличается от стандартной. Целью настоящей работы являлось расширение сведений о граничных условиях воспламенения и распространения пламени порошков гидридов титана и циркония (экспериментальное определение температуры самовоспламенения и нижнего концентрационного предела распространения пламени аэрозвеси – НКПР), а также расчетное определение параметров горения и взрыва аэрозвесей в зависимости от концентрации твердой фазы (температур горения при постоянном давлении и постоянном объеме, создание взрыва).

Температура порошка в слое определялась дериватографическим методом, позволявшим изучить превращение вещества в предвоспламенительном периоде, установить наличие фазовых переходов, скорость окисления, начало дегидрирования. Температура самовоспламенения зависит от дисперсности порошка, существенно снижаясь с ее уменьшением, и для большинства исследованных образцов значительно ниже температуры начала дегидрирования. Тепловой саморазогрев фиксируется для гидрида циркония при температурах ниже температур фазового перехода в системе цирконий – водород при данном составе компонентов. При повышении температур фазового перехода в образце, сопровождающегося изменением удельного объема и растрескиванием защитной пленки, окисление вещества в предвоспламенительном периоде ускоряется. Порошки гидрида титана самовоспламеняются после структурных превращений. Таким образом, положение фазовых переходов на диаграмме состояния металл – водород может быть использовано для прогнозирования параметров воспламеняемости.

Температура воспламенения аэровзвесей порошков гидрида циркония при увеличении содержания водорода (от  $ZrH_{0,5}$  до  $ZrH_{1,9}$ ) при одинаковой дисперсности порошка и концентрации аэровзвеси повышаются примерно на 200 градусов, НКПР при этом возрастает приблизительно в 1,5 раза.

Сравнение имеющихся в литературе [3] сведений о давлениях взрыва аэровзвесей порошков титана и циркония с результатами расчета этого параметра, проведенного при условии адиабатичности взрывного процесса и полного догорания дисперсной фазы, показывают, что экспериментальные значения максимальных давлений взрыва приблизительно вдвое меньше, чем полученные по расчету. Это можно объяснить только тем, что в стандартной установке для определения давления взрыва не создаются условия для полного догорания металла, что связано с ограниченностью ее размеров (частица успевает осесть раньше, чем догорит). В реальных же условиях взрыва возможно более полное горение при больших объемах аэровзвесей или в направленном вверх потоке продуктов первоначального взрыва, вытекающих из разрушенного оборудования. Поэтому при оценке реальных последствий взрыва следует ориентироваться на расчетные значения температур и давлений взрыва. Произведены расчеты температуры горения температуры и давления взрыва порошков циркония и титана в зависимости от концентрации аэровзвеси при условии достижения в продуктах горения полного термодинамического равновесия. Максимальные температуры горения аэровзвесей порошков гидридов ниже, чем для исходных металлов, но максимальные значения давления взрыва находятся на том же уровне, что связано с образованием воды в продуктах горения. Для гидрида циркония максимальные значения температур горения и взрыва достигаются при концентрациях, заметно превышающих стехиометрическую, что, по-видимому, связано с активным участием азота в горении даже достехиометрических смесей (при горении гидрида циркония образование нитрида циркония отмечается только для сверхстехиометрических концентраций аэровзвесей).

В отличие от порошков металлов давление взрыва при повышении концентрации аэровзвесей порошков гидридов титана и циркония продолжает расти, и после достижения максимальной температуры взрыва, т.е. в области концентраций существенно превышающих стехиометрическую. Связано это с дегидрированием вещества и повышением давления в замкнутом объеме в результате выделения водорода.

Выделение водорода не только само может привести к образованию взрывоопасных газоздушных смесей, но и существенно влияет на взрывоопасность аэровзвесей. На примере аэровзвесей порошка титана показано, что добавление водорода уже при концентрациях гораздо меньших, чем его собственный НКПР, значительно снижает НКПР аэровзвесей, повышает давление взрыва, снижает минимальную взрывоопасную концентрацию кислорода.

Полученные результаты показывают, что обнаруженные различия в механизме горения гидридов металлов и исходных металлов и связанные с этим различия в параметрах горения и взрыва могут повысить потенциальную взрывоопасность технологических процессов, в которых обращаются порошки гидридов. Следовательно, приведенные результаты и выводы должны быть учтены при разработке средств и технологий взрывопреждения и взрывозащиты.

#### Литература

1. Гавдик А., Гайда С., Влодарчик П., Софронков А. Водород – высокоэффективный экологически чистый источник энергии // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2001, №2, с.28-30.
2. Подгорный А.Н., Варшавский И.Л. Водород- топливо будущего.– Киев: Наукова думка, 1978.– 133 с.
3. Бастеев А.В., Оболенский М.А., Соловей В.В. Активация водорода и водородсодержащих энергоносителей.– Киев: Наукова думка, 1988.– 144 с.

УДК 541.13+621.357

Соловей О.І.

#### **ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІСТЬ ГІДРІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛЛІВ ПРИ ЗБЕРЕЖЕННІ ТА ТРАНСПОРТУВАННІ ВОДНЯ**

В статті розглянуті важливі питання пов'язані з пожежовибухонебезпечністю гідридів металів, які використовуються для накопичення водню. Проведено експериментальні дослідження, що вказують на те, що значення максимального тиску вибуху приблизно вдвічі менше, ніж отримані при розрахунку, що треба мати на увазі для технологічних процесів, в яких використовуються такі гідриди металів. Тому дуже важливо, щоб результати досліджень використовувались при розробці засобів та технологій вибухопопередження та вибухозахисту.

Да

**СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ**

---