

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

**ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ
ВОДОРОДА В ФОРМЕ ОБРАТИМЫХ ГИДРИДОВ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ**

Рекомендовано ученым советом
Национального университета
гражданской защиты Украины
(протокол № 4 от 24.11.2014 г.)

Харьков – 2014

УДК 614.8

Пожаровзрывобезопасность систем хранения водорода в форме обратимых гидридов интерметаллидов / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка, В.Г. Борисенко. – Харьков: НУГЗУ, 2014. – 108 с.

В работе получены новые научно обоснованные результаты, которые в совокупности обеспечивают решение научно-практической задачи по оценке пожаровзрывоопасности систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов и ее снижению путем регулирования характеристик процесса генерации и использования схмотехнических решений.

С использованием метода, основанного на определении свойств неидеальной водородной подсистемы металлгидрида и равновесной с ним молекулярной фазы водорода, для обратимого гидрида интерметаллида LaNi_5H_x получены РСТ – диаграммы, которые позволяют определить критические значения параметров процесса сорбции-десорбции водорода – температуру и давление. Показано, что существует критическое значение для содержания водорода в гидриде, которое характерно для начала резкого возрастания давления в системе, обуславливающее резкое увеличение ПВО СХП водорода.

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. Соловей В.В.

© Кривцова В.И., Ключка Ю.П., Борисенко В.Г., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА И ЕГО ХРАНЕНИЯ.....	8
1.1. Особенности применения водорода в энергетических установках.....	9
1.2. Пожаровзрывоопасные свойства водорода при его использовании в энергетических установках.....	9
1.3. Способы хранения водорода.....	11
1.4. Особенности использования интерметаллических соединений для хранения водорода и их пожаровзрывоопасность.....	13
1.5. Системы хранения и подачи водорода на основе интерметаллических соединений и их пожарная опасность.....	15
1.5.1. Конструктивные особенности систем хранения и подачи водорода на основе интерметаллических соединений.....	16
1.5.2. Пожарная опасность систем хранения и подачи водорода на основе интерметаллических соединений.....	18
РАЗДЕЛ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ И ПОДАЧИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ.....	21
2.1. Конструктивные и технологические особенности систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов.....	21
2.1.1. Схема системы хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов.....	22
2.1.2. Технологические параметры режимов работы и их влияние на уровень ПВО СХП.....	23
2.2. Выбор метода расчета РСТ-диаграмм процесса десорбции водорода гидридом ИМС на основе LaNi_5H_x	24
2.3. Расчет РСТ – диаграмм для металлогидридной системы LaNi_5H_x	29
2.4. Определение абсолютной и относительной погрешности расчетов давления разложения β -фазы $\ln P_{\text{H}_2}^{(\text{PL})}(T)$	41

2.5. Определение пожаровзрывоопасных технологических параметров функционирования системы хранения и подачи водорода на основе гидрида интерметаллического соединения LaNi_5H_x	44
2.6. Определение влияния водородного охрупчивания на конструктивные элементы системы хранения и подачи.....	47
РАЗДЕЛ 3. ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕНЕРАТОРА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОБРАТИМОГО ГИДРИДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА LaNi_5H_x.....	53
3.1. Математическая модель генератора водорода	53
3.2. Динамические характеристики генераторов водорода на основе ИМС.....	58
3.2.1. Определение относительной температуры водорода в переходном режиме генерации.....	58
3.2.2. Определение относительного давления водорода в генераторе в переходном режиме генерации.....	63
3.3. Имитационная модель длительности переходного процесса в системе хранения и подачи водорода на основе обратимого гидрида интерметаллического соединения LaNi_5H_x	67
РАЗДЕЛ 4. ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ И ПОДАЧИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ.....	73
4.1. Алгоритм оценки уровня пожаровзрывоопасности систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов.....	73
4.1.1. Определение элементов системы, влияющих на пожаровзрывоопасность систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов.....	77
4.2. Определение вероятности возникновения пожаровзрывоопасной ситуации в системе хранения и подачи водорода	79
4.2.1. Оценка пожаровзрывоопасности системы хранения и подачи водорода в процессе сорбции.....	81
4.2.2. Оценка пожаровзрывоопасности системы хранения и подачи водорода в процессе десорбции	84
4.2.3. Оценка пожаровзрывоопасности системы хранения и подачи водорода в процессе хранения.....	87

4.2.4. Оценка пожаровзрывоопасности системы хранения и подачи водорода в смешанном режиме работы.....	89
4.3. Связь характеристик систем хранения и подачи водорода и параметров помещения.....	92
ЛИТЕРАТУРА.....	98

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВО	– пожаровзрывоопасность;
СХП	– система хранения и подачи;
ИМС	– интерметаллическое соединение;
ГС	– горючая среда;
НКПР	– нижний концентрационный предел;
ЭМК	– электромагнитный клапан;
T	– температура, К;
P	– давление, Па;
V	– объем, м ³ ;
ρ	– плотность, кг/м ³ ;
R	– газовая постоянная, Дж/(кг·К);
\dot{m}	– массовый расход, кг/с;
M	– масса, кг;
U	– скорость газовыделения, кг/с;
S	– площадь, м ² ;
$\ln P_{H_2}^{(PL)}(T)$	- логарифм давления на уровне плато;
α	– коэффициент дилатации;
$\mu_H^+(\theta, T)$	- значение химического потенциала;
λ	– интенсивность отказов, ч ⁻¹ ;
τ	– время, с;
K_{PI}	– коэффициент режима;
$P_{СХП}(t)$	– вероятность возникновения ПВО ситуации в СХП;
$P_{A СХП}(t)$	– вероятность образования горючей среды;
$P_{B СХП}(t)$	– вероятность появления источника зажигания в СХП.

ВВЕДЕНИЕ

Водород является одним из перспективных, экологически безопасных вторичных энергоисточников. В силу своих физико-химических свойств водород используется в космической и автомобильной промышленности, микро и наноэлектронике, химической промышленности, телекоммуникациях и т.д. В тоже время, эффективность использования водорода в энергетических установках определяется не только его характеристиками, но и характеристиками его системы хранения и подачи (СХП).

Одним из перспективных способов хранения водорода является хранение 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. и др. позволили оценить существующий уровень разработки СХП водорода с использованием гидридов интерметаллических соединений (ИМС), их свойства и характеристики.

СХП водорода с использованием обратимых гидридов интерметаллидов имеют достаточно высокий уровень проработки, однако, в основном, это относится к вопросам создания соединений, которые могут сорбировать и десорбировать максимальное количество водорода при достаточно низких показателях температуры и давления.

Пожаровзрывоопасность (ПВО) систем на основе обратимых гидридов интерметаллидов рассматривалась только с учетом прочностных свойств систем и используемого оборудования. Однако, как показал анализ, ПВО таких систем зависит от параметров выделяемого водорода, характеристик процессов сорбции, хранения, десорбции, а также от характера конструктивных решений и параметров как СХП, так и помещения, в котором она эксплуатируется.

Таким образом, несмотря на то, что водород является перспективным энергоносителем, а его хранение в виде обратимых гидридов интерметаллидов безопасно в сравнении с хранением в газовом и жидком состояниях, ПВО таких систем остается малоизученной, а ее уровень не определенным.

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИЗ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА И ЕГО ХРАНЕНИЯ

Водород является перспективным, универсальным, экологически чистым энергоносителем, что определяет его широкое применение во многих отраслях науки и техники.

По сравнению с другими углеводородными топливами водород обладает следующими преимуществами [1, 2]:

- Неисчерпаемость. В Мировом океане водорода содержится $1,2 \times 10^{13}$ т., дейтерия — 2×10^{13} т. Суммарная масса водорода составляет 1% общей массы Земли, а количество атомов — 16%. Особенно важен здесь тот фактор, что при сгорании водород превращается в воду и полностью возвращается в круговорот природы.

- Весовая теплотворная способность водорода (28630 ккал/кг) в 2,8 раза выше по сравнению с бензином.

- Энергия воспламенения в 15 раз меньше, чем для углеводородного топлива.

- Максимальная скорость распространения фронта пламени водорода в 8 раз больше по сравнению с углеводородами.

- Излучение водородного пламени в 10 раз меньше по сравнению с пламенем углеводородов.

- Экологичность.

При использовании водорода в качестве топлива исключается возможность усиления парникового эффекта, не выделяются вредные вещества (автомобильный двигатель выбрасывает 45 видов токсичных веществ, в том числе и канцерогены) [1].

Однако, водородные системы характеризуются повышенной взрыво- и пожароопасностью вследствие наличия водорода, возможности образования пожаровзрывоопасных его концентраций как внутри системы, так и в технологических помещениях, в которых они эксплуатируются [2]. Кроме того, пожаровзрывоопасность таких систем определяется способами хранения водорода и его выделения, т.е. системой хранения и подачи.

В общем случае пожарная безопасность таких систем, как и любого объекта, регламентируется строительными нормами и правилами, межотраслевыми правилами пожарной безопасности, инструкциями по обеспечению пожарной безопасности на отдельных объектах. Согласно [14], пожарная безопасность таких объектов

обеспечивается системой мер по предотвращению пожара, под которой понимается комплекс организационных мероприятий и технических средств, направленных на исключение возможности возникновения пожара и системой противопожарной защиты, под которой понимается комплекс организационных мероприятий и технических средств, направленных на предотвращение воздействия на людей опасных факторов пожара и ограничение материального ущерба от него.

1.1. Особенности применения водорода в энергетических установках

В силу своих физико-химических свойств и энергетических характеристик водород находит все более широкое применение в промышленности [1, 3-34]. Одним из наиболее ярких примеров активных разработок в этой области является экспериментальный прототип автомобиля H2R [20]. Уже в обозримом будущем на рынок действительно может выйти первый гибридный автомобиль, который сможет работать как на бензине, так и на водородном топливе [16].

Помимо автомобильного транспорта водород используется в космической отрасли, микро и наноэлектронике, химической промышленности, телекоммуникациях и связи, а также других отраслях промышленности [5-29].

1.2. Пожаровзрывоопасные свойства водорода при его использовании в энергетических установках

Многие исследователи, анализируя результаты проведенных опытов по определению ПВО водорода, пришли к выводу, что благодаря низкой молекулярной массе (водород в 14,4 раза легче воздуха), водород очень быстро рассеивается, поэтому образование взрывоопасных смесей с воздухом менее вероятно, чем в случае, например, использования природного газа или бензина [1].

ПВО водорода сильно зависит от местоположения источников водорода и источников зажигания. Водород более опасен в закрытом помещении в сравнении с открытым пространством, поскольку в закрытом помещении большая вероятность образования пожароопасной смеси. В связи с этим, необходимо чтобы СХП с водородом находились в открытых или больших по объему помещениях.

Минимальная энергия искры, необходимая для воспламенения

водорода, примерно на порядок ниже, чем для воспламенения метана или керосина. 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.

Тенденция водорода к детонации от электрического разряда (искры) является одной из основных причин к сдерживанию его широкого использования. Подъем давления при детонации водорода может быть на порядок выше, чем при вспышке. Экспериментальными исследованиями 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 [1]. 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.

Широкие пределы воспламеняемости водорода представляют практическую опасность только в том случае, когда утечка горючего происходит в ограниченное пространство. В этом случае пределы воспламеняемости водорода достаточно широки, чтобы увеличить вероятность возгорания или взрыва от случайного источника энергии. Детонация водорода в закрытом помещении может привести к полному или частичному разрушению здания, в котором эксплуатируется СХП, если не предусмотрены легкобрасывающие конструкции или иные конструктивные решения. Избыточные давления вследствие вспышек на открытом воздухе обычно рассматриваются как пренебрежимо малые,

однако и они, даже на открытом воздухе, могут вызывать структурные повреждения, если они достаточно большого объема и происходят вблизи строений. Опасность поражения от осколков прямо связана с избыточным взрывным давлением и почти одинакова для смесей водород — воздух и метан — воздух, но несколько меньше для смеси бензин — воздух.

Таким образом, одним из критериев эффективности использования водорода являются параметры помещения, в котором эксплуатируется СХП, а также термодинамические параметры выделения водорода. При этом ПВО использования СХП определяется не только технологическими параметрами самого водорода, а также условиями его хранения, выделения и транспортировки.

1.3. Способы хранения водорода

Эффективность использования водорода определяется не только свойствами водорода, но и технологическими параметрами его системы хранения и подачи.

Можно выделить четыре принципиально различных способа хранения водорода (рис. 1.1). Каждый из этих методов обладает своими преимуществами и недостатками. Выбор способа хранения водорода будет определяться требованиями потребителя как к условиям его хранения, так и к условиям его выделения.

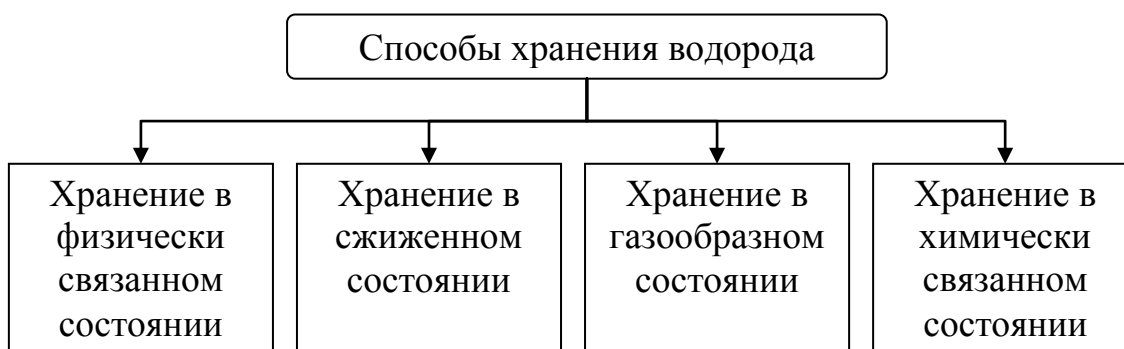


Рис. 1.1. Способы хранения водорода

К хранению водорода в физически связанном состоянии можно отнести такие способы хранения, как хранение в нанотрубках и клатратах. Хранение в нанотрубках сопровождается огромной сложностью их получения, сопутствующей высокими давлениями [35]. Хранение в клатратах, которые представляют собой замороженную

смесь воды с водородом, сопровождается низкими температурами (~ 20 К) и высокими давлениями. Данные методы на сегодняшний день все еще находятся на стадии изучения [36].

Хранение водорода в сжиженном состоянии возможно только при низких температурах (~30 К), что требует больших энергозатрат для поддержания данного температурного режима. Кроме того, СХП данного типа характеризуются сложной конструкцией, большими объемами и высоким уровнем ПВО [36, 37].

Хранение водорода в сжатом виде характеризуется, высоким давлением (20÷60 МПа) водорода в баллоне, в результате чего возможна его разгерметизация, а соответственно и возникновение ПВО ситуации [1, 38].

К перспективному направлению хранения водорода можно отнести хранение его в химически связанном состоянии, в частности, в форме твердых водородсодержащих веществ [1, 29]:

- обратимых гидридов интерметаллидов;
- гидридов металлов;
- гидрореагирующих составов.

Обзор литературы показал, что наиболее изученными и применяемыми являются обратимые гидриды интерметаллических соединений (ИМС), которые способны как сорбировать, так и десорбировать водород. Это связано с тем, что ИМС обратимо поглощают и выделяют водород при сравнительно низких температурах и давлениях и требуют незначительных энергетических затрат на десорбцию водорода.

Процесс сорбции-десорбции водорода ИМС можно представить следующим образом:



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

Анализ литературы [1 ÷ 40] показал, что эффективность использования водорода определяется уровнем ПВО как самого водорода, так и ПВО СХП. Пожарную опасность СХП хранения водорода в форме обратимых гидридов интерметаллидов можно

представить в следующем виде (рис. 1.2.).



Рис. 1.2. Пожарная опасность СХП водорода на основе ИМС

ПВО свойства водорода широко известны [1, 41, 42]. Имеются сведения о ПВО гидридов интерметаллидов [46], но отсутствуют сведения о ПВО технологических процессов (сорбции-десорбции), протекающих в СХП данного типа.

1.4. Особенности использования интерметаллических соединений для хранения водорода и их пожаровзрывоопасность

При взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями уже при значениях температуры (298-373) К и давлении (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, широким спектром разнообразных РСТ-диаграмм, относительной стойкостью к дезактивации кислородосодержащими газами.

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 через стенки сосуда;
- объемное содержание водорода выше, чем при хранении его в жидком и газообразном состоянии;
- снижены энергетические затраты на образование гидридов в сравнении с ожижением и сжатием водорода.

В таблице 1.1 приведены свойства водородсодержащих веществ, как обратимых гидридов интерметаллидов, так и гидридов металлов [1, 22, 45].

Таблица 1.1
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. Учитывая вышеперечисленное, далее в работе будет рассматриваться гидрид интерметаллида LaNi_5H_x .

Несмотря на множество публикаций, посвященных перспективности хранения водорода в форме гидридов ИМС, до сегодняшнего дня малоизученными являются вопросы, связанные с определением ПВО таких систем, которая характеризуется ПВО самого водорода, ПВО веществ в форме которых он хранится, а также ПВО выделения водорода из этих веществ и транспортировки к потребителю.

ПВО гидридов металлов в сравнении с ПВО водорода менее изучена. Параметры пожаровзрывоопасности гидридов определены для ограниченного количества материалов.

В работе [46] на основе проведенных опытов описывается, что температура самовоспламенения гидрида 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 взвесей 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.

Наиболее детально изучено взаимодействие с водородом сплава LaNi_5 , который часто используется как эталон при анализе гидридных систем аккумулярования [1, 18, 21].

1.5. Системы хранения и подачи водорода на основе интерметаллических соединений и их пожарная опасность

Система хранения и подачи водорода на основе обратимых

гидридов интерметаллидов представляет собой совокупность элементов, представленных в виде обобщенной схемы на рис. 1.3.

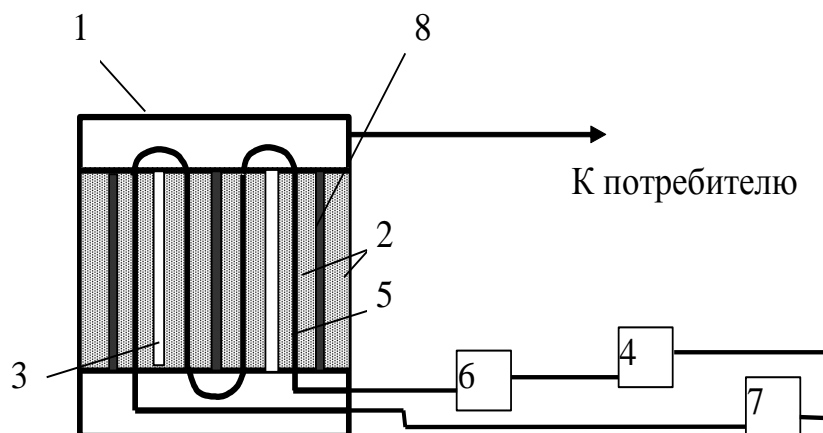


Рис. 1.3. Обобщенная схема СХП водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов: 1 - корпус газогенератора; 2 - гидридный состав; 3 - канал отвода выделившегося водорода; 4 - система управления; 5 – теплопоглощающий элемент; 6 - система подачи хладагента; 7 – теплообменник; 8 - тепловыделяющий элемент.

Элемент 1- это корпус газогенератора, в котором хранится гидрид интерметаллида 2. Водород отводится от зоны генерирования через перфорированные трубки 3. Блок из элементов 4, 5, 6, 7 ответственный за охлаждение гидрида, что приводит к десорбции водорода. Элемент 8 ответственный за нагревание гидрида, что приводит к сорбции водорода

Проведенный литературный анализ показал, что существует определенный опыт в области использования ИМС для хранения водорода, однако, решение этой задачи не достигло совершенства. Это связано с тем, что недостаточно полно изучены процессы, протекающие в СХП, а также не определен уровень ПВО СХП данного типа.

1.5.1. Конструктивные особенности систем хранения и подачи водорода на основе интерметаллических соединений

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, протекающих в газогенераторе (температура газогенерации, давление в системе, концентрация водорода в ИМС, количество выделяемого (поглощаемого) водорода в единицу времени).

Уровень давления и температуры в системе может ограничиваться

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

Конструктивное решение СХП водорода определяется типом водородосодержащего вещества, характеристиками процесса выделения водорода из него, а также временем и местом хранения.

Поскольку в процессах гидрирования – дегидрирования аккумулирующие сплавы существенно изменяют объем [1, 47, 48], конструкция устройства должна предусматривать возможность расширения частиц сплава без разрушения и деформации газогенератора. Кроме того, 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 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.

В зависимости от области использования конструктивные особенности могут быть самыми различными.

Так, в США в рамках программы по разработке металлгидридных аккумуляторов для горнодобывающей промышленности, был создан аккумулятор, содержащий 500 кг сплава, особенностью которого является наличие буферного объема с интерметаллидом на основе $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$, обеспечивающего поглощение выделяющегося водорода в случае аварийной разгерметизации основного контейнера, что весьма важно при работе в закрытых помещениях, карьерах, шахтах [1].

В разработках ИПМаш АН УССР разработаны автомобильные аккумуляторы со сплавом LaNi_5 , нагреваемые теплотой отходящих газов, что позволяет несколько упростить систему теплообмена и устранить ряд трудностей, появившихся при работе автомобильных гидридных баков с водяным теплоносителем в зимних условиях [1].

1.5.2. Пожарная опасность систем хранения и подачи водорода на основе интерметаллических соединений

Исходя из анализа литературных источников, можно сказать, что до настоящего времени ПО СХП данного типа рассматривалась только с точки зрения прочностных характеристик элементов с учетом термодинамических характеристик процессов хранения и генерации. Поскольку процессы хранения и генерации водорода характеризуются различными термодинамическими параметрами, степень их влияния на уровень ПВО СХП будет различен. С учетом этого технологические процессы хранения и выделения водорода должны быть организованы таким образом, чтобы уровень ПВО СХП был минимальным.

Таким образом, ПВО СХП будет определяться ее режимами работы [14]. На рис. 1.4 представлена схема определения ПВО СХП данного типа.



Рис. 1.4. Пожарная опасность технологических процессов СХП водорода на основе ИМС

Наименее изученными и опасными являются процессы сорбции-десорбции водорода, которые характеризуются определенными термодинамическими характеристиками, определяющими ПВО СХП.

Процесс активации является подготовительным для СХП. В результате этого процесса происходит дробление гидрида, в результате чего он приобретает рабочие размеры $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ м. Кроме того, во время процесса активации проводится многоразовая сорбция-десорбция водорода, что сопровождается повышенными температурами и давлением.

Основными процессами для СХП данного типа являются процессы хранения, сорбции, десорбции. В зависимости от назначения СХП, преобладать может любая из вышеупомянутых стадий. Например, если СХП используется в качестве термосорбционного компрессора, где попеременно идут процессы сорбции и десорбции

водорода, основными будут процессы сорбции и десорбции, а хранение, как процесс, не будет иметь место. Если же СХП используется в качестве источника водорода для двигателя внутреннего сгорания или топливного элемента, наиболее длительным будет процесс хранения и процесс десорбции.

Таким образом, процессы сорбции-десорбции водорода из гидридов должны быть организованы таким образом, чтобы обеспечить заданный потребителем расход водорода при условиях, обеспечивающих минимальный уровень ПВО.

Процесс утилизации отработанного гидрида также пожаровзрывоопасен, так как после извлечения его из газогенератора, вследствие контакта с кислородом, возможно его воспламенение с достижением высокой температуры (~ 800 К), что является вероятным источником зажигания. С целью уменьшения вероятности ПВО ситуации, перед извлечением гидрид пассивируют. Пассивирование заключается в продувке гидрида инертными газами, в качестве которых может выступать азот или двуокись углерода. В процессе пассивирования гидрида его активность снижается.

Несмотря на то, что водород является перспективным широкоиспользуемым энергоносителем, а его хранение в виде гидридов интерметаллидов менее опасно по сравнению с хранением в газообразном и жидком состояниях, ПВО таких систем остается малоизученной, а ее уровень неопределенным. Уровень ПВО СХП данного типа необходимо определять не только в зависимости от характеристик водорода, но и от характеристик технологических процессов хранения и генерации водорода, а также от параметров помещения, в котором эксплуатируется СХП. При этом необходимо учитывать возникновение аварийных ситуаций, которые также будут влиять на уровень ПВО, а также то, что ПВО технологических процессов хранения и выделения водорода из ИМС, где основными являются сорбция и десорбция, будет зависеть от:

- термодинамических параметров процессов (температура, давление);
- физико-химических свойств водородсодержащих веществ (размер гранул ИМС, уровень активности и др.);
- технических параметров газогенератора.

Таким образом, для оценки уровня ПВО СХП на основе ИМС необходимо решить следующие задачи:

- определение степени изученности процессов, протекающих в СХП

- водорода на основе гидридов ИМС;
- теоретическое определение совокупности термодинамических, кинетических, физико-химических и других параметров процессов сорбции-десорбции водорода в СХП на основе гидридов ИМС, а также сравнение их с экспериментальными показателями;
 - определение основных параметров сорбции-десорбции водорода, влияющих на ПВО СХП;
 - разработка математических моделей, определяющих характеристики генераторов водорода в аварийных режимах их работы, в случае их разгерметизации или увеличения рабочей температуры;
 - определение взаимосвязи параметров технологического процесса сорбции-десорбции водорода и ПВО СХП;
 - разработка рекомендаций по снижению ПВО СХП;
 - разработка рекомендаций по использованию СХП водорода данного типа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 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. – 672с.

2 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Ключка Ю.П. Анализ пожаровзрывобезопасности систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. АГЗ Украины. – Вып. 17. – Харьков: Фолио, 2005. – С.66 – 74.

3 Концепция региональной безопасности и водород / Потехин Т.С. // Энергия: Экон., техн., экол. – 1994. – № 11. – С. 5 – 8.

4 Канило П.М. Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. – Киев: Наук. думка, 1982. – 140 с.

5 Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей. – Киев: Наук. думка, 1984. – 142 с.

6 Канило П.М., Подгорный А.Н., Христич В.А. Энергетические и экологические характеристики ГТД при использовании углеводородных топлив и водорода. – Киев: Наук. думка, 1987. – 224 с.

7 Андриевский Р.А. Гидриды металлов – компактные источники водорода // Атом. техника за рубежом. – 1972. – №2. – С.24 – 30.

8 Кривцова В.И., Пода В.Б., Кузьмин Д.В. Глубоководные генераторы водорода на гидрореагирующих веществах // Проблемы машиностроения. – 1998. – Т.1 – № 3 – 4. – С.146 – 149.

9 Соловей В.В., Пода В.Б., Кривцова В.И. Перспективы использования водорода в подводных средствах // Проблемы машиностроения. – 1999. – Т.2. – №1 – 2. – С.87 – 92.

10 Sandrock G.D., Huston E.L. How metals store hydrogen. – Chem. Techn. Technol. – 1981. – № 2. – P. 754 – 760.

11 Osumi J., Susuki H., Kato A., Oguro K., Nakane M. Development of mischmetal-nickel and titanium-cobalt hydrides for hydrogen storage. – J. Less-Common Metals. – 1980 / – vol. 74. – № 2. – P. 271 – 277.

12 Подгорный А.Н. Перспективы применения водорода для транспортных энергоустановок // Проблемы машиностроения, 1983. –

Вып. 20. – С. 5 – 10.

13 Водородные реакторы. Трошенькин Б.А., Долгих Т.Н. – Препринт – 159. ИПМаш АН УССР, Харьков: 1981. – 20 с.

14 ГОСТ 12.1.004 – 91. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 78 с.

15 Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. – М.: Химия, 1980. – 376 с.

16 Водородная энергетика // H₂ power. Mod. Power System. - 2003. – №5. – С.5

17 Полякова Т. Машины на водородном топливе // Промышленная безопасность. – 2003. - №5. – С.44-46

18 Есьман Г.В. Водород как побочный продукт химической, нефтеперерабатывающей и металлургической промышленности // Энергосбережение и водоподготовка. – 2002. - №2. – С. 61-63

19 Подгорный А.Н., Варшавский И.Л. Водород – топливо будущего. – Киев: Наук. думка, 1978. – 128 с.

20 Иванов А.А., Малышенко С.П., Никетичев Ю.Н. Развитие исследований в области водородной энергетики за рубежом // Теплоэнергетика. – 1980. – № 4. – С. 66 – 68.

21 Подгорный А.Н. Водородная энергетика. – Киев: О-во «Знание» УССР (Сер. 8 «Новое в науке, технике, производстве»; №13), 1988. – 48 с.

22 Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. – М.: Энергоиздат, 1982. – 448 с.

23 Sastri M.V.C. Hydrogen and other alternative fuels for air and ground transportation // Hydrogen Energi. – 1999. – Vol. 24. - № 11. – P. 1117 – 1119.

24 Veziroglu T.N. Dawn of the hydrogen age // Hydrogen Energy. – 1998. – 1998. – Vol 23. - № 12. – P. 1077 – 1079.

25 Ramachandrom R., Menon R.K. An overview of industrial uses of hydrogen // Hydrogen Energy. – 1998. – Vol. 23. - № 7. – P. 593 – 598.

26 Куландин А.А., Тимашев С.В., Иванов В.П. Энергетические системы космических аппаратов. – 2 –е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1979. – 320 с.

27 Тарасевич В.Л. Исследование зависимости коэффициентов переноса тепла в слое интерметаллида от массосодержания связанного

водорода// Тепло- и массоперенос в электрохимических генераторах энергии. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР. – 1981. – С. 59 – 68.

28 Лебедь Н.Г., Тимошевский Б.Г., Беляков С.Ю. К вопросу об использовании гидридных аккумуляторов водорода в судовых энергетических установках// Судостроение: Респ. межвед. науч. техн. сб. – Киев – Одесса: Вища школа, 1986. – С. 73-79.

29 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.

30 Кивало Л.И., Антонова М.М., Скороход В.В. Аккумуляция водорода интерметаллидом титан-железо: Препр. / АН УССР. Ин-т пробл. материаловедения; № 6. – Киев, 1983. – 45 с.

31 Лукьянчиков В.С., Стеженский А.И. Получение водородсодержащего газа для топливных элементов. – Киев: Наук. Думка, 1970. – 40 с.

32 Катализаторы для процессов производства водорода и синтеза аммиака: Справочник – руководство. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. – 270 с.

33 Циклаури Г.В., Балувев В.В., Середя И.И. и др. Комбинированные фотоэлектрические и тепловые модули с водородным аккумулярованием для солнечных электростанций//Senior Advis. ECE Gov. Energy: Semin Solar Power Syst. Alushta, 22-26 Apr., 1991/ Объед. нации. Экон. комис. для Европы. – 1991. – С.1.

34 Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. Производство чистого водорода // Альтернативная энергетика и экология. - 2004. - №1. – С.43-46

35 Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Сорбция водорода углеродными наноструктурами // Альтернативная энергетика и экология. - 2002. - №2. – С.20-38

36 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Ключка Ю.П. Пожаровзрывобезопасность систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // 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.

37 Сайдадь Г.И., Каландийская Н.М., Особенности выхода на режим измерений криогенных резервуаров при определении потерь криопродуктов от испарения // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2003. - №11. С. 22 – 23

38 Сайдадь Г.И., Горбатинский Ю.В., Куприянов В.И., Испытания жидководородных криогенных резервуаров на потери водорода от испарения // Альтернативная энергетика и экология. - 2005. - №1. – С.30-33

39 Коротеев А.С., Миронов В.В., Смоляров В.А. перспективы использования водорода в транспортных средствах // Альтернативная энергетика и экология. - 2004. - №1. – С.5-13

40 Черников А.С., Фадеев В.Н., Савин В.И. Гидридные материалы, как аккумуляторы водорода // Атомно водородная энергетика и технология. – 1980. – Вып.3. – С.248-266

41 Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения Справочник в двух частях Ч.1. – М.:Асс. «Пожнаука», 2000. – 709.

42 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.

43 Strain formation and lattice parameter change in $\text{LaNi}_{4,75}\text{Sn}_{0,25}$ – H system during the initial activation process. Nakamura Yumiko, Bowman Robert C., Akiba Etsuo (AIST Central – 5, Hydrogen Energy Group, Japan). - -2004. - №1-2. – P. 183 – 193.

44 Соловей В.В., Кривцова В.И. Системы хранения и подачи водорода для автономных энергоустановок / Харьков, 1994. – 35 с. – (Препр. / НАН Украины. Ин-т проблем машиностроения; № 376).

45 Андриевский Р.А. Гидриды металлов – компактные источники водорода // Атом. техника за рубежом. – 1972. – №2. – С.24 – 30.

46 Соловей О.И. Пожаровзрывоопасность гидридов переходных металлов при хранении водорода // Інтегровані технології та енергозабезпечення. – 2004. - №1. - С. 111-113.

47 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

48 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

49 Компресорна установка для стиснення водню Абрамов Ю.О., Кривцова В.І., Росоха В.О., Ключка Ю.П. Деклараційний патент на корисну модель № 9561, опубл. в Бюл. №10. – 2005 р.

50 Умеренкова К.Р. Математичне моделювання фазових рівноваг у вуглеводневих та метало гідридних робочих тілах теплотехнічних пристроїв. Дис. к. т. н. 05.14.06. – М., 2003. – 163 с.

51 Mal van H.H. Stability of ternary hydrides and some applications // Phil. Res. Repts. Suppl. – 1976. - №1. – С.88

52 A. Biris, R. V. Bukur, P. Ghete The solubility of deuterium in LaNi_5 // Journal of the Less-Common Metals. – 1976. – С. 477 – 482

53 Bratanich T.I., Solonin S.M., Skorokhod V.V. Механическая активация сорбции водорода интерметаллическими соединениями LaNi_5 и TiFe в порошковых смесях // Intern. J. of Hydrogen Energy. - 1995. - № 5. - С. 353-355.

54 Водород в металлах/ Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля (в 2-х т.). – М.: Мир, 1981. – Т.1, Гл. 3, 5; Т.2, Гл. 2-4.

55 Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. – М.:Металлургия, 1972. – 328с.

56 Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. - М.:Металлургия, 1980. – 712с.

57 Хилл Т.Л. Статистическая механика. – М.:Изд-воиностр. Лит., 1960. – 485 с.

58 Хуанг К. Статистическая механика. – М.:Мир, 1966. – 513 с.

59 Kierstead H.A. J. Less – Common Metals. 1980, V. 71. P. 303 – 309.

60 Kierstead H.A. J. Less – Common Metals. 1984, V. 96. P. 141 – 153.

61 Lacher J.R. A theoretical formula for the solubility of hydrogen in palladium// Proc. Roy. Soc. – 1937. Vol. 161, N A907. – P. 525 – 545.

62 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.

63 Маринин В.С., Умеренкова К.Р., Шмалько Ю.Ф. Моделирование РСТ – диаграмм металлгидридов в области неупорядоченных фаз // Вопросы атомной науки и техники, Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловед. – 2003. - №6. – С.40 – 46.

64 Шмалько Ю.Ф., Маринин В.С., Умеренкова К.Р. Фазовые равновесия в гидридах интерметаллидов в модели неидеального(взаимодействующего) решеточного газа // Proc. IX International Conference on Hydrogen Materials Science (ICHMS'2005), Sevastopol, Ukraine, Sept. 5 – 11, 2005. С. 64 – 67.

65 Термодинамические свойства индивидуальных веществ /Под ред. В.П. Глушко (в 2-х т.). Т. 1. – М.: Наука, 1978. – 342 с.

66 Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений // Усп. химии. – 1983. – Т.52, №4. – С. 529 – 562.

67 Гидридные системы: Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. – М.:Металлургия, 1992. – 352с.

68 Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, by P. Villars and L.D. Calvert, ASM, Metals Pars. 1985. V. 1 – 3. P. 3528.

69 Marinin V.S., Umerenkova K.R., Shmalko Yu. F. Simulation of the $\alpha - \beta$ phase equilibrium of metal hydrides within the perturbation theory. // Functional materials - 2003. - Vol.10, № 4. – P.607 – 614.

70 Коттерил П. Водородная хрупкость металлов, Металургиздат, 1963.

71 Мороз Л.С. Водородная хрупкость металлов Металлургия, 1967

72 Кавтарадзе Н.Н. ЖФХ, 1958, т. XXXII, №5, С.1055.

73 Криштал М.А. Диффузионные процессы в железных сплавах., Металургиздат, 1963.

74 Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах. Металургиздат, 1963, с.272.

75 Металлы и расчет на прочность котлов и трубопроводов. -3-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 244.

76 Архангельская Е.А., Лепов В.В., Ларионов В.П. Связная модель замедленного разрушения повреждаемой среды. //Физическая

мезомеханика.- №4.- 2001. – С.81- 87.

77 Металлы и расчет на прочность котлов и трубопроводов. -3-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 244.

78 Кривцова В.И., Абрамов Ю.А., Умеренкова К.Р., Ключка Ю.П. Определение пожаровзрывоопасных технологических параметров систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. АГЗ Украины. – Вып. 16. – Харьков: Фолио, 2004. – С.104 – 115.

79 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Ключка Ю.П. Влияние водородного охрупчивания на пожаровзрывобезопасность систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // Труды II Междунар. науч.-техн. конф. «Шляхи автоматизації, інформатизації та комп'ютеризації діяльності МНС України» – Харьков: АЦЗУ, 2005. – С. 13 – 15.

80 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Ключка Ю.П., Маринин В.С., Умеренкова К.Р. Определение ПВО технологических параметров СХП водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // Proc. IX International Conference on Hydrogen Materials Science (ICHMS'2005), Sevastopol, Ukraine, Sept. 5 – 11, 2005. С. 1084 – 1087.

81 Ткачев В.И., Холодный В.И., Витвицкий В.И. Водородная усталость сталей// Альтернативная энергетика и экология. 2004. - №3. – С. 36 – 39.

82 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.

83 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Левтеров А.А., Ключка Ю.П. Анализ аварийных ситуаций в генераторе водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // Проблеми надзвичайних ситуацій: Сб. науч. тр. АГЗ Украины. – Вып. 3. – Харьков: Фолио, 2006. – С.26 – 33.

84 Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. – М.: Оборониз, 1962. - 602 с.

85 Шишков А.А., Румянцев Б.В. Газогенераторы ракетных систем. – М.: Машиностроение, 1981. – 152 с.

86 Пресняков В.Ф. Динамика ракетных двигателей твердого топлива. Учебное пособие для вузов. – М.: Машиностроение, 1984. -

248 с.

87 Мацевитый Ю.М., Лушпенко С.Ф. Решение внутренней обратной задачи теплопроводности // Энерг. машиностроение.-1981.- Вып.31.-С.81-87.

88 Соловей В.В. Перспективы применения металлгидридных термосорбционных компрессоров в теплоэнергетических установках // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Атом.-водород. энергетика и технология. – 1985. – Вып. 2. – С.48–49.

89 Абрамов Ю.А. Основы пожарной автоматики. – Харьков: МВД Украины, 1993. – 288 с.

90 Иващенко Н.Н. Автоматическое регулирование. Теория и элементы систем. – М.: Машиностроение, 1978. – 736 с.

91 Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория автоматического регулирования. – М.: Наука, 1975. – 768 с.

92 Исследование устройств и систем автоматики методом планирования эксперимента / А.Е. Егоров, Г.Н. Азаров, А.В. Коваль / Под ред. В.Г. Воронова. – Харьков: Вища шк., 1986.–240 с.

93 Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – К.: Техніка, 1975, – 168 с.

94 Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / Под ред. Э.К. Лецкого. – М.: Мир., 1977.–552 с.

95 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука. – 1976. – 254 с.

96 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Теория эксперимента: Прошлое настоящее, будущее. – М.: Знание. – 1982. – 72 с.

97 Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 424 с.

98 Михайленко В.Г., Попов Б.Г., Водяник В.И. Способы определения вероятности загорания (взрыва) в технологическом оборудовании:Обзорная информ. Серия: Состояние и совершенствование техники безопасности в химической промышленности. – М.: НИИТЭХИМ, ВНИИТБХП, 1978. – 31с.

99 Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1983. – 472

с.

100 Таубкин С.И., Таубкин И.О. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. – М.: Химия, 1976. – 264 с.

101 Бесчастнов М.В. Количественная оценка опасностей и методы взрывозащиты химико-технологических процессов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1982. - №1. – С. 41- 48.

102 Априорная оценка вероятности невоспламенения систем материал – кислород / Иванов Б.А., Наркунский С.Е., Плешаков В.Ф. и др. // Химическая промышленность. – 1977. - № 2. – С. 63 – 67.

103 Оценка вероятности загорания кислородного оборудования и обоснование выбора материалов / Иванов Б.А., Плешаков В.Ф., Наркунский С.Е., Парфенов В.Н. и др. // Химическая промышленность. – 1975. - № 1. – С. 37 – 39.

104 Иванов Б.А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. – М.: Химия, 1984. – 272 с.

105 Борисов В.С., Писков Ю.К., Попов Б.Г. Вероятностная оценка пожароопасности электрической цепи. – В кн.: Пожарная профилактика. – Сб. тр. – М.: ВНИИПО, 1980. – Вып. 16. – С.34 – 42.

106 Гаврилей В.М., Тарасов В.Н. Вероятностная оценка пожарной опасности источников зажигания в производственных зданиях. – В кн.: Проблемы пожаро- и взрывозащиты технологического оборудования: материалы Всесоюзной научно – практ. конф. – М.: ВНИИПО, 1977. – С. 148 – 154.

107 Попов Б.Г., Жуков А.И. Предупреждение взрывов в крупнотоннажных производствах пластмасс // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1979. – Т. 24. - № 4, - С.370 – 375.

108 Имайкин Г.А. Оценка взрывоопасности технологического оборудования методами теории надежности // Химическая промышленность. – 1975. - №5. – С.62 – 66.

109 Попов В.Г., Медведева В.С., Бондарь В.А. Взрывы пылей и их предупреждение //Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1974. – Т. 19. - № 5, - С.520 – 525.

110 Метод оценки вероятности возникновения взрыва / Ландесман Я.М., Михайленко В.Г., Биткцкий В.К., Попов Б.Г. – В кн.: Проблемы взрывоопасности технологических процессов: Сб. тр. Первой

Всесоюзной научно-практической конференции. – Черкассы: Минхимпром, 1980. – 71 с.

111 Buffham B.A., Freshwater D.C., Lees F.P. Reability engineering. – A rationaal technigue for minimissing foss. J. Chem. E. Symposium serires. – 1971. - № 34. – P. 87 – 98.

112 Баратов А.Н., Попов Б.Г., Писков Ю.К. Общая методика оценки уровня пожаровзрывоопасности оборудования, используемого в химической промышленности. – В кн.: Пожарная профилактика: Информ. сб. – М.: Стройиздат, 1977. - № 11. – С. 43 – 48.

113 Дурдаков Н.И., Гаврилей В.М., Тарасов В.Н. Статистическая модель динамики пожарной безопасности объектов. – В кн.: Пожарная профилактика: Сб. тр. – М.: ВНИИПО, 1980. – Вып. 16. – С. 110 – 121.

114 Ковалев П.Ф., Коптиков В.П., Ковалев А.П. О критериях оценки эффективности мер и средств обеспечения безопасности применения электрооборудования в шахтах// Безопасность труда в промышленности. – 1972. - № 8. – С. 34 – 36.

115 Амбросов А.Е., Плахтеев А.П., Тимонькин Г.Н. и др. Дискретные устройства автоматизированных систем управления. – М.: МО СССР, 1990. – 512 с.

116 Таубкин С.Н. Пожар и взрыв, особенности их экспертизы. – М.: ВНИИПО МВД РФ, 1999. – 600 с.

117 Надежность и эффективность в технике: Справочник Н17 В 10 т./ Ред. совет.: В.С. Авдуевский (пред.) и др. – М.: Машиностроение, 1987 – (В пер.). Т.4.: Методы подобия и надежности / Под общ. ред. В.А. Мельникова, Н.А. Северцева. – 280 с.

118 Практическое пособие по учебному конструированию РЭА П69/ В.Т. Белинский, В.П. Гондюл, А.Б. Грозин и др.; Под ред. К.Б. Круковского – Синевича, Ю.Л. Мазора. – К.: Вища шк., 1992. – 494 с.

119 Корниенко Р.В. Оценка пожаровзрывоопасности систем хранения и подачи водорода на основе гидрореагирующих составов и разработка рекомендаций по ее снижению. Дис. к. т. н. 21.06.02. – Харьков, 2004. – 160 с.

120 Кривцова В.И., Абрамов Ю.А., Корниенко Р.В., Ключка Ю.П. Выбор параметров технологических помещений и систем пожарной автоматики при эксплуатации систем хранения и подачи водорода // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. АГЗ Украины. – Вып.

17. – Харьков: Фолио, 2005. – С.83 – 89.

121 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Левтеров А.А., Ключка Ю.П. Комплексная оценка пожаровзрывоопасных свойств систем хранения и подачи водорода на основе обратимых гидридов интерметаллидов // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. АГЗ Украины. – Вып. 18. – Харьков: Фолио, 2005. – С.9 – 14.

122 Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Корниенко Р.В., Ключка Ю.П. Определение пожаровзрывобезопасных технологических параметров хранения водорода в форме обратимых гидридов интерметаллидов // Пожежна безпека та аварійно-рятувальна справа: стан, проблеми, перспективи: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції рятувальників. – Київ: УкрНДІПБ МНС України, 2005. – С. 288 – 290.

Подписано к печати 15.12.14 г. Формат 60x80 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печат. листов 6,8.
Тираж 100 экз.