

АНАЛИЗ БЕЗОПАСНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АВТОМОБИЛЯХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ И ВОДОРОДА

© А. В. Порсин¹, С. Г. Цариченко², Ю. А. Добровольский³, А. В. Козлов¹,
Г. Г. Надарейшвили¹, А. С. Теренченко¹

¹ Государственный научный центр Российской Федерации ФГУП «НАМИ»,
125438, г. Москва, Автомоторная ул., д. 2

² Московский государственный строительный университет,
129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

³ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: andrey.porsin@nami.ru

Поступила в Редакцию 18 сентября 2020 г.

После доработки 22 сентября 2020

Принята к публикации 7 сентября 2020 г.

Проведен сравнительный анализ пожаровзрывобезопасности при использовании углеводородных топлив и водорода в качестве автомобильного топлива. Для надежного анализа необходимо учитывать комплекс всех параметров, влияющих на пожаровзрывобезопасность, в том числе влияние состава многокомпонентных топлив на их характеристики, влияние внешних условий как при нормальной эксплуатации, так и в аварийной ситуации, изучение и сравнение отдельных свойств топлив недостаточно. На основе комплексного анализа физико-химических свойств топлив показано, что в случае аварийной ситуации последствия выброса водорода из топливной системы в большинстве случаев менее опасны по сравнению с выбросами углеводородных топлив. Развитие детонационного горения в результате воспламенения водородно-воздушной смеси, образовавшейся в открытом пространстве, представляется маловероятным событием вследствие высокой диффузионной способности водорода и невозможности образовать необходимую концентрацию. Обоснована возможность широкого применения водорода в качестве топлива для автотранспортных средств.

Ключевые слова: автомобили; топливные элементы; водород; пожар; взрыв

DOI: 10.31857/S0044461820100138

Введение

Отсчет истории использования водорода на транспорте начался еще до появления углеводородных топлив, повсеместно используемых в двигателях внутреннего сгорания. В 1806 г. Франсуа Исаак де Ривас получил патент на двигатель внутреннего сгорания, работающий на смеси водорода и кислорода [1]. Двигатель был размещен на колесной базе, зажи-

гание смеси осуществлялось вручную при помощи электрической искры от элемента Вольта.

Дальнейшее развитие автомобильного транспорта пошло по пути использования поршневых двигателей внутреннего сгорания, работающих на различных видах углеводородного топлива (бензин, дизельное топливо, природный газ, сжиженный углеводородный газ на основе пропан-бутановой смеси). Возобновление интереса к водороду связано с на-

растающими климатическими проблемами и курсом на декарбонизацию мировой экономики. Водород рассматривается как экологически чистое топливо, которое может быть использовано в энергетике [2, 3]. Проекты по использованию водорода охватывают также промышленность, все сегменты наземного транспорта (легковые автомобили, автобусы, грузовики, специальную технику), водный и железнодорожный транспорт, авиацию, жилищно-коммунальную сферу. Утверждаются национальные водородные стратегии: дорожные карты развития водородной энергетики появились в США (2006 г.), в Республике Корея (2019 г.), в 2017 г. сформулирована Базовая стратегия развития водородной энергетики Японии, в 2020 г. опубликована Национальная водородная стратегия ФРГ.* Количество проектов исчисляется сотнями, их краткое описание можно найти на сайте Международного энергетического агентства** и на сайте ассоциации Hydrogen Europe.***

Транспортный сектор потенциально является одним из масштабных потребителей водорода. Импульс развитию водородного транспорта и в целом водородной энергетике придает стремление снизить выбросы парниковых газов, а также интенсивное развитие возобновляемых источников энергии, позволяющих производить водород с минимальными выбросами CO₂ в полном жизненном цикле и экономить ископаемые ресурсы. Привлекательность водорода основана на его распространенности в природе и отсутствии вредных выбросов при сжигании, поскольку при взаимодействии с кислородом образуется только вода.

Добавление водорода к основному топливу для интенсификации процессов горения известно достаточно давно [4]. Скорость распространения фронта пламени при горении паров водорода значительно выше, чем, например, при горении бензина или метана. Добавление водорода к топливам снижает детонацию смесевых топлив. Октановое число водорода (при условии сжигания бедных водородно-воздушных смесей) может достигать 130 ед.,**** что выше, чем у бензинов (92–100 ед.) и метана (110–115 ед.).

* The Federal Government. The National Hydrogen Strategy. https://www.bmbf.de/files/bmwi_Nationale%20Wasserstoffstrategie_Eng_s01.pdf

** Международное энергетическое агентство (International Energy Agency). <https://www.iea.org/reports/hydrogen-projects-database>

*** Hydrogen Europe. <https://www.hydrogeneurope.eu/about-us-0>

**** Hydrogen Fuel Cell Engines. Module 1: Hydrogen properties. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01r0.pdf

Указанные свойства водорода делают рабочий процесс двигателя внутреннего сгорания устойчивым на смесях с глубоким обеднением [5] вплоть до величины коэффициента избытка воздуха 2.5. В свою очередь добавка водорода и глубокое обеднение топливоздушная смеси способствует повышению эффективности процесса сгорания за счет сокращения длительности горения и увеличения полноты сгорания топлива, а также снижению выбросов оксидов азота за счет снижения максимальных температур сгорания. Таким образом, применение добавок водорода к метану и другим углеводородным топливам позволяет улучшить термодинамический КПД двигателей внутреннего сгорания, способствует снижению вредных выбросов, снижает детонацию.

По сравнению двигателем внутреннего сгорания более эффективное использование водорода происходит в топливных элементах. В топливных элементах химическая энергия топлива непосредственно превращается в электрическую, которая далее преобразуется в механическую энергию [6]. При этом достигается коэффициент полезного действия в 1.5–2 раза выше, чем в двигателе внутреннего сгорания, что делает топливные элементы привлекательными. Успехи, достигнутые в области разработки электрохимических генераторов, технологий производства, хранения и транспортировки водорода для автомобильного применения, позволяют говорить о том, что разрыв между конкурентоспособностью автомобилей, работающих на топливных элементах, и автомобилей, работающих на двигателях внутреннего сгорания, значительно сократился.

Крупнотоннажным потребителем водорода является промышленность, где многие технические вопросы, касающиеся применения водорода, решены. Автомобильный сектор как потребитель водорода в сравнении с промышленностью имеет принципиальные отличия. Во-первых, если в промышленности обращение с водородом локализовано в пределах промышленных объектов и происходит при участии квалифицированного персонала, то применительно к автомобилям можно говорить о децентрализованном обращении водорода. Это означает, что в этом случае большое количество пользователей, чаще всего не имеющих квалификации в области обращения с водородом, будет вовлечено в эксплуатацию таких автомобилей. Во-вторых, промышленные процессы с использованием водорода осуществляются в стационарных условиях (за исключением пуска и остановки установок). Эксплуатация же водородных автомобилей всегда подразумевает нестационарные условия. Изменение климатических условий

в широком диапазоне, как сезонных, так и суточных, динамические изменения выходной мощности энергоустановки от минимума до максимума в течение нескольких секунд являются нормой. В-третьих, использование водородных топливных элементов в автомобилях выявляет ряд относительно новых технических аспектов, связанных с безопасностью, как, например, сжатие водорода до высокого давления в процессе заправки автомобиля на заправочной станции и хранение водорода под высоким давлением на борту автомобиля.* В современных системах хранения водорода на борту транспортного средства максимальное давление ограничено 70 МПа, но может достигать 87.5 МПа при заправке.

Энергоустановка автомобиля на основе топливных элементов включает в себя электрическое оборудование, к которому относится как сама батарея топливных элементов, так и перезаряжаемая энергоаккумулирующая система, электрический привод, тяговый электродвигатель. Помимо того, что существует опасность поражения человека электрическим током, электрическое оборудование может быть источником искры, способной инициировать возгорание водородно-воздушной смеси, образованной в случае аварии или нештатной ситуации.

Автомобили, работающие на водородном топливе, только начинают появляться. Их развитие происходит в условиях конкуренции с существующими отработанными технологиями на основе поршневых двигателей внутреннего сгорания, работающих на традиционных углеводородных топливах. Другим конкурентным направлением является электромобиль с перезаряжаемой энергоаккумулирующей системой, бурно развивающимся в последнее время в результате достижений в области накопителей энергии — аккумуляторных батарей, суперконденсаторов. На практике в отношении автомобилей на топливных элементах можно встретить диаметрально противоположные точки зрения. Сравнению конкурентных технологий посвящено большое количество исследований, некоторые из которых представлены в работах [7–9].

Одним из критериев при сравнении конкурентных технологий является безопасность. Данная сфера включает в себя множество аспектов. Конструкции топливного элемента и всей батареи топливных элементов, системы хранения водорода на борту автомобиля разрабатываются с учетом снижения рисков

возникновения пожаровзрывоопасных ситуаций. Для материалов, находящихся в контакте с водородом, учитывается возможность их взаимодействия с водородом. Неотъемлемой частью автомобилей, работающих на водородном топливе, является наличие систем, предназначенных для сброса давления водорода при нештатных ситуациях.

Отдельно можно выделить безопасность водородных заправочных станций, анализ которой был сделан в работе [9]. В этой работе сделан вывод о том, что при выполнении необходимых защитных мероприятий водородные заправочные станции могут быть не более опасными, чем на углеводородном топливе.

Цель работы — обоснование возможности безопасной эксплуатации автомобильного транспорта, использующего в качестве топлива водород, на основании сравнительной оценки физико-химических свойств водорода и традиционных углеводородных топлив, используемых на автомобильном транспорте, с точки зрения возникновения пожаровзрывоопасных ситуаций.

Методическая часть

Основными характеристиками, определяющими пожаровзрывобезопасность различных топлив, являются показатели горючести веществ, находящихся в свободном состоянии. Оценка риска возникновения и развития пожара при использовании различных видов топлива рассматривается исходя из их несанкционированного истечения из топливной системы с учетом режимов истечения и характеристик окружающего пространства, в которое происходит истечение, физико-химических особенностей распространения и горения в атмосфере воздуха.

Основными показателями, определяющими пожаровзрывоопасность различных видов углеводородных топлив и водорода при их истечении в окружающую среду с дальнейшим образованием условий и режимов их горения, являются концентрационные пределы распространения пламени, минимальная энергия зажигания, температура самовоспламенения, нормальная скорость распространения пламени. Методики определения этих показателей в настоящее время подробно изложены в ГОСТ 12.1.044–2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

Методы исследований критических условий перехода дефлаграционного горения водородно-воздуш-

* Rivkin C., Burgess R., Buttner W. Hydrogen Technologies Safety Guide / National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-5400-60948. 2015. <https://www.nrel.gov/docs/fy15osti/60948.pdf>

ных и углеводородно-воздушных смесей в случае их образования в открытом пространстве в детонацию во многом определяются наличием одного из факторов: мощного источника зажигания, газовой воздушной облака большого объема, турбулентности. Это обуславливает методическую неоднозначность в определении предельных концентраций возникновения детонации в различных условиях. Для качественного сопоставления предельных концентрационных пределов возникновения детонации необходимо руководствоваться значениями концентрационных пределов, величина которых определяется экспериментально при формировании сферической детонационной волны в открытом пространстве при использовании источника зажигания достаточно большой мощности.

Сравнение физико-химических свойств водорода и углеводородных топлив

В справочной литературе свойства веществ обычно приводятся для фиксированных условий, например, для температуры 20°C и давления 101.325 кПа. Пожаровзрывоопасные ситуации при использовании водорода чаще всего ассоциируют с широким диапазоном концентрационных пределов воспламенения, с низкой минимальной энергией зажигания, высокой скоростью горения, плохой видимостью и отсутствием цвета и запаха водородного пламени.

Концентрационный диапазон, в котором возможно воспламенение водородно-воздушных смесей, самый широкий (4–75 об%) по сравнению с концентрационными диапазонами других горючих веществ, что, безусловно, является недостатком (табл. 1). В то же время НКП метана незначительно отличается от НКП водорода. Нижние концентрационные пределы пропана, бензина, дизельного топлива меньше НКП водорода в 2, 4 и 8 раз соответственно. Это означает, что воспламенение пропана и паров бензина, дизельного топлива в смеси с воздухом может произойти при значительно меньшей их концентрации.

Энергия зажигания топлива зависит от концентрации и состава топлива. Минимальная энергия зажигания водорода более чем на порядок ниже, чем энергия зажигания углеводородных топлив. В исследовании [12] представлены данные об энергии зажигания для смесей водород–метан–воздух различного состава. Зависимости энергии зажигания от концентрации горючего газа в смеси с воздухом имеют параболический характер. Минимальной энергией зажигания обладают топливовоздушные смеси со стехиометрическим соотношением кислород–топливо.

Некоторые источники зажигания, такие как искры от электрооборудования, от ударов объектов друг о друга, искры электростатического происхождения, обладают большей энергией, чем требуется для зажигания метана, пропана и других видов топлива. Например, энергия искры, образующейся в результате электростатического разряда между наэлектризованным человеческим телом и одеждой, составляет около 10 мДж. Другими словами, любой источник обладает достаточной энергией, чтобы зажечь и водород, и метан. Очевидно, что минимальная температура зажигания не имеет большого значения как характеристика, определяющая пожаровзрывоопасность углеводородных топлив и водорода на практике.

Если сравнивать температуры самовоспламенения, то водород является более безопасным, чем пропан, бензин и дизельное топливо, поскольку температура самовоспламенения водорода значительно выше, чем температуры самовоспламенения пропана, бензина и дизельного топлива. Температура самовоспламенения водорода почти такая же, как у метана.

Обращает на себя внимание тот факт, что характеристики углеводородных топлив и водорода, представляемые разными источниками, в большинстве случаев отличаются друг от друга, иногда значительно. Например, минимальное значение температуры воспламенения водорода составляет 400°C, максимальное значение — 585°C; нижний концентрационный предел (НКП) водорода (3.75 об%), обычно считающийся ниже НКП метана, практически совпадает с НКП метана (3.8 об%). Подобные расхождения в некоторой степени затрудняют сравнение. Различия значений физико-химических характеристик, приводимые разными источниками, не следует считать противоречивыми. Очевидно, эти различия связаны с тем, что соответствующие измерения были проведены в экспериментальных условиях, отличающихся друг от друга. Это лишь подчеркивают тот факт, что свойства топлив могут значительно меняться в зависимости от условий, что необходимо учитывать в реальных условиях.

Реальные условия чаще всего не совпадают с условиями, для которых приводятся справочные значения характеристик. Это означает, что значения характеристик топлив в реальных условиях могут сильно отличаться от справочных, что в свою очередь может привести как к недооценке, так и переоценке рисков воспламенения и взрыва. В зависимости от климатических условий эксплуатация автомобилей может быть при температуре от –30 (а в арктических широтах и ниже) до +40°C.

Таблица 1
Физико-химические характеристики водорода и углеводородных топлив*

Характеристика	Водород	Метан	Пропан	Бензин	Дизельное топливо
Характеристики воспламенения в смеси с воздухом					
Нижний концентрационный предел (НКП) воспламенения, об%	4(1, P. 9)	5.3(1, P. 9)	2.1(1, P. 9)	1(1, P. 9)	—
	4.12(2, C. 311)	5.28(3, C. 73)	2.3(3, C. 360)	1.1(2, C. 221)	0.5(2, C. 415)
	—	—	—	1.4 [10]	0.6 [10]
	—	4.4 ⁴	1.7 ⁴	—	—
Верхний концентрационный предел (ВКП) воспламенения, об%	3.75 [11]	3.8 [11]	—	—	—
	75(1, P. 9)	15(1, P. 9)	9.5(1, P. 9)	7.8(1, P. 9)	—
	75(2, C. 311)	14.1(3, C. 73)	9.4(3, C. 360)	6.3(2, C. 221)	—
	—	—	—	7.6 [10]	5.6 [10]
Минимальная энергия зажигания, мДж	77 ⁴	17 ⁴	10.9 ⁴	—	—
	0.017(1, P. 9)	0.29(1, P. 9)	0.26(1, P. 9)	0.24(1, P. 9)	—
	0.017(2, C. 311)	0.28(3, C. 73)	—	0.23(2, C. 221)	—
Температура самовоспламенения, °C	400 ⁵	—	—	—	—
	585(1, P. 10)	540(1, P. 10)	487(1, P. 10)	228–471(1, P. 10)	—
	510(2, C. 311)	535(3, C. 73)	470(3, C. 360)	255–396(2, C. 221)	210–370(2, C. 415)
	—	—	—	300 [10]	230 [10]
	—	537(6, P. 16-17)	450(6, P. 16-19)	—	—
Характеристики горения в смеси с воздухом					
Нижний детонационный предел, об%	11–18(1, P. 12)	6.3(1, P. 12)	3.1(1, P. 12)	1.1(1, P. 12)	—
Верхний детонационный предел, об%	59(1, P. 12)	13.5(1, P. 12)	7(1, P. 12)	3.3(1, P. 12)	—
Максимальная скорость горения, м·с ⁻¹	3.46(1, P. 12)	0.43(1, P. 12)	0.47(1, P. 12)	0.42(1, P. 12)	—
Концентрация, соответствующая максимальной скорости горения, об%	42.5(1, P. 12)	10.2(1, P. 12)	4.3(1, P. 12)	1.8(1, P. 12)	—
Нормальная скорость распространения пламени, м·с ⁻¹	2.37(1, P. 12)	0.42(1, P. 12)	0.46(1, P. 12)	—	—
	2.7(2, C. 311)	0.34(3, C. 73)	0.39(3, C. 360)	0.44(2, C. 221)	—
Концентрация при стехиометрии, об%	29.5(1, P. 12)	9.5(1, P. 12)	4.1(1, P. 12)	1.8(1, P. 12)	—
Другие характеристики при нормальных условиях (20°C и 101.325 Па)					
Коэффициент диффузии в воздухе, см ² ·с ⁻¹	0.61(1, P. 8)	0.16(1, P. 8)	0.12(1, P. 8)	—	—
	0.68(2, C. 311)	0.196(3, C. 73)	0.098(3, C. 360)	—	—
Вязкость при 20°C, кПа·с	8800(2, C. 311)	—	—	—	—
Плотность при 20°C и 101.325 кПа, кг·м ⁻³	0.0838(1, P. 8)	0.651(1, P. 8)	1.870(1, P. 8)	—	—

*1 *Alcock J. L., Shirvill L. C., Cracknell R. F.* Compilation of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable Report EИHP2. 2001. http://www.eihp.org/public/Reports/Final_Report/Sub-Task_Reports/ST5.1/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_ComparativeFuels_S.pdf;

² *Корольченко А. Я., Корольченко Д. А.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / Справочник. В 2 ч. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Ассоц. «Пожнаука», 2004. Ч. 1. 713 с.;

³ *Корольченко А. Я., Корольченко Д. А.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / Справочник. В 2 ч. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Ассоц. «Пожнаука», 2004. Ч. 2. 774 с.;

⁴ ГОСТ 30852.19–2002 (МЭК 60079-20:1996). Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования;

⁵ *Rivkin C., Burgess R., Buttner W.* Hydrogen Technologies Safety Guide / National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-5400-60948. 2015. <https://www.nrel.gov/docs/fy15osti/60948.pdf>;

⁶ CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by D.R. Lide. Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

При использовании сжиженного природного газа или водорода температура внутри соответствующих систем будет значительно ниже. В случае аварийных ситуаций, например, при подводе теплоты от внешнего источника при пожаре температура топливосодержащих устройств и соединительных трубопроводов может достигать нескольких сотен градусов. Диапазон изменения давления также широкий. При использовании компримированного природного газа давление достигает 20 МПа, при использовании водорода — 87.5 МПа.

Все углеводородные топлива, используемые в автомобилях, являются многокомпонентными, т. е. состоят из смеси нескольких веществ. В справочной литературе, научных исследованиях приводятся характеристики только отдельных компонентов топлив, а характеристики топлив если и представлены, то в виде широкого диапазона значений. Например, на практике в качестве топлива используют не чистый метан, а природный газ, содержание метана в котором составляет 80-99 об%. Присутствие в природном газе гомологов метана, таких как этан, пропан, бутан и других, уменьшает нижний концентрационный предел по сравнению с чистым метаном. Нижний концентрационный предел распространения пламени для смеси, состоящей из нескольких горючих газов, может быть оценен с помощью правила Ле Шателье, применение которого дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами [13]:

$$\varphi_{\text{см}} = \frac{1}{\sum_i \frac{c_i}{\varphi_i}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{см}}$ — нижний концентрационный предел распространения пламени для смеси горючих газов (об%), i — компонент газовой смеси, c_i — объемная концентрация i -того компонента (об%), φ_i — нижний концентрационный предел распространения пламени i -того компонента (об%).

Вычисленный по формуле (1) НКП природного газа гипотетического состава (об%): метан — 80, этан — 10, пропан — 6, бутан — 4 — при температуре 25°C и атмосферном давлении уменьшится до 4.2 об% по сравнению с 5.28 об% для чистого метана. Для расчета приняты НКП газов (об%): метан — 5.28, этан — 2.9, пропан — 2.3, бутан — 1.8.

Другой пример сравнения чистого метана и природного газа можно найти в исследовании [14] в интервале давлений 0.1–20 МПа при 25°C. Состав природного газа в этом исследовании (об%): метан — 93.3, этан — 4.94, пропан — 1.34, диоксид углеро-

да — 0.4. С увеличением давления НКП метана и природного газа уменьшается, и во всем диапазоне исследованных давлений НКП природного газа ниже НКП метана. Нижний концентрационный предел природного газа при давлении 0.1 МПа составляет около 4.8 об% и снижается до 2.8 об% при 20 МПа (против 3.2 об% для метана).

Таким образом, по сравнению с метаном, для которого справочная величина НКП составляет 5.3 об% при атмосферном давлении, НКП природного газа, например, при давлении 20 МПа будет значительно ниже — 2.8 об%. А увеличение содержания гомологов метана в природном газе и температуры приведет к еще более значительному снижению НКП природного газа.

Зависимость концентрационных пределов распространения пламени от температуры и давления

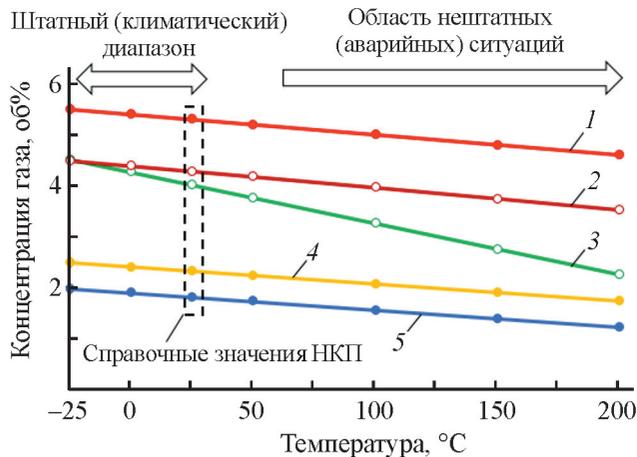
В литературе имеется достаточно много экспериментальных данных о том, что увеличение температуры приводит к расширению концентрационных пределов распространения пламени, когда НКП уменьшается, а ВКП увеличивается. В работе [15] представлены такие экспериментальные данные для широкого класса органических и неорганических соединений. Расширение концентрационных пределов с увеличением температуры наблюдается для алканов, алкенов, кислородсодержащих соединений, монооксида углерода, водорода [16–18].

Для определения НКП наиболее часто используется модифицированный закон Бургесса–Уиллера, полученный на основе правила Уайта [19]. Уравнение Бургесса–Уиллера имеет вид

$$\varphi_T = \varphi_{25} - \frac{100C_p}{Q}(T - 25), \quad (2)$$

где φ_T — рассчитываемый нижний концентрационный предел при температуре T (об%), φ_{25} — НКП при 25°C (справочная величина) (об%), C_p — удельная теплоемкость горючего газа при 25°C, Q — молярная теплота сгорания горючего газа. При этом допускается, что C_p и Q остаются постоянными в рассматриваемом температурном диапазоне.

Значения нижних концентрационных пределов горючих газов, вычисленные по формуле (2), снижаются с увеличением температуры (см. рисунок). [Исходные данные для расчета представлены в табл. 2. Значения НКП для природного газа вычислены с использованием уравнения (1)] Для углево-



Расчетные температурные зависимости нижних концентрационных пределов воспламенения горючих газов в смеси с воздухом.

1 — для метана, 2 — природного газа [для расчета использован гипотетический состав природного газа (об%): метан — 80, этана — 10, пропана — 6, бутана — 4], 3 — водорода, 4 — пропана, 5 — бутана.

дородных топлив линии, описывающие температурные зависимости НКП, располагаются практически параллельно друг другу. Зависимость для водорода имеет более крутой наклон. В области низких температур (около 0 °С и ниже) НКП водорода и природного газа практически сравниваются, и наоборот, с увеличением температуры различия НКП водорода и природного газа становятся больше. Очевидно, что по параметру НКП при отрицательных температурах водород лишь незначительно уступает природному газу и более безопасен, чем пропан-бутановое топливо.

В работе [18] представлены расчетные и экспериментальные значения верхних концентрационных пределов в зависимости от температуры для водорода, метана, пропана, бутана. По сравнению с верхним концентрационным пределом при 25 °С при темпера-

туре 100–150 °С наблюдается увеличение ВКП для всех газов примерно на 1–2 об%.

Увеличение давления так же, как и увеличение температуры, расширяет концентрационные пределы распространения пламени. Для метан-воздушной смеси происходит снижение НКП примерно с 5 при атмосферном давлении до 3 об% при давлении около 200 атм, а ВКП увеличивается с 15 до 55 об% [14]. Для смеси природный газ–воздух расширение концентрационных пределов еще больше.

Каталитический фактор

Температура воспламенения и концентрационные пределы распространения пламени являются важными свойствами при оценке пожаровзрывобезопасности. Однако эти свойства исследуются без учета каталитических свойств материалов, которые способны инициировать реакции беспламенного горения. Каталитическое влияние оксида железа Fe_2O_3 и диоксида марганца (MnO), которое приводило к снижению температуры самовоспламенения водорода, было установлено в [20]. В присутствии катализатора не требуется источник зажигания. Инициирование каталитической реакции зависит от состава топливовоздушной смеси, состава катализатора и температуры. Присутствие катализатора может понизить температуру начала реакции на десятки и сотни градусов по сравнению с температурой самовоспламенения и при концентрациях ниже НКП. Теплота, выделяющаяся при этом, может негативно повлиять на развитие ситуации, например, повысить испаряемость компонентов жидких топлив, привести к нагреву и снизить НКП уже образовавшихся топливовоздушных смесей при нештатных ситуациях. Возможность каталитического эффекта, точнее его предотвращение, должна учитываться при проектировании соответствующих компонентов транспортного средства.

Таблица 2

Исходные данные, использованные для расчета нижних концентрационных пределов в зависимости от температуры по формуле (2) (к рисунку)

Компонент	Удельная теплоемкость C_p , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Теплота сгорания Q , кДж·моль ⁻¹	НКП ₂₅ , об%	Содержание в природном газе, об%
CH ₄	35.7	890.8	5.28	80
C ₂ H ₆	52.5	1560.7	2.90	10
C ₃ H ₈	73.6	2219.2	2.30	6
C ₄ H ₈	97.2	2877.6	1.80	4
H ₂	28.8	285.8	4.00	—

Утечки газовых топлив

Коэффициент диффузии водорода в воздухе в несколько раз больше, чем коэффициент диффузии метана, пропана (табл. 1). Это означает, что при утечке водорода в окружающую среду водород способен перемешиваться и образовывать взрывоопасную смесь с воздухом быстрее, чем метан или пропан. Это справедливо для случая истечения водорода в закрытое или ограниченное сверху пространство, например, гараж, тоннель или стоянку под куполообразным навесом [21, 22]. Но благодаря тому, что плотность водорода значительно ниже плотности метана, пропана (пропан-бутановой смеси), в случае открытого пространства или хорошо организованной вентиляции закрытого пространства водород значительно быстрее рассеивается, не образуя взрывоопасной смеси с воздухом. Водород в 14 раз легче воздуха и поднимается вверх со скоростью примерно $20 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, в 6 раз быстрее, чем природный газ, что означает, что при утечке водород быстрее поднимается и рассеивается.

Величина утечки газовых топлив зависит от режима потока при истечении из резервуара. Для дозвукового истечения важно, является ли поток ламинарным или турбулентным. Для ламинарного потока отношение утечек двух газов (в молярном или объемном исчислении) обратно пропорционально отношению их динамических вязкостей. Для турбулентного потока отношение утечек двух газов обратно пропорционально корню квадратному из плотностей газа (вязкости и плотности газов представлены в табл. 1). При истечении на звуковых скоростях отношение утечек двух газов пропорционально скорости звука в газах. Рассмотрение режимов истечения от дозвукового до звукового оправдано с учетом максимального давления, при котором газовое топливо может содержаться в резервуарах на борту транспортного средства, которое снижается по мере расходования топлива в десятки-сотни раз.

Сравнение утечек водорода, метана и пропана при различных режимах истечения газов из резервуара сделано в работе [23]. В большинстве случаев утечка водорода в объемных единицах при одних и тех же условиях выше, чем утечка метана и пропана. Исключение составляет утечка пропана при дозвуковом истечении из резервуара в ламинарном режиме. Однако водород обладает значительно меньшей удельной теплотой сгорания ($285.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) по сравнению с метаном ($890.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) — в 3.1 раза и пропаном ($2219.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) — в 7.8 раза. Поэтому, несмотря на тот факт, что утечка водорода

выше утечки метана и пропана, при полном сгорании водорода выделится энергия меньше, чем при полном сгорании метана и пропана.

Для всех режимов истечения газов при сгорании метана и пропана выделяется больше энергии, чем при сгорании водорода. С точки зрения потенциальных последствий, разрушений при воспламенении вытекающего топлива значение имеет количество энергии, которое может быть выделено.

Водородное охрупчивание металлов и сплавов

Проблема водородного охрупчивания материалов известна давно и имеет важное значение в промышленности. Помимо материалов технологического оборудования для крупнотоннажных процессов, в которых водород является реагентом или целевым продуктом и имеет относительные высокие концентрации (например, получение синтез-газа, синтез аммиака, метанола, гидрирование жиров и др.), под «угрозу охрупчивания» попадают стали, используемые в некоторых промышленных процессах, где, казалось бы, водород не является частью технологического цикла и не должен содержаться в сколько-нибудь значительных количествах. К таким случаям можно отнести радиолитиз воды в контуре охлаждения атомной электростанции, растворение водорода в сталях при плавке и сварке, участие водорода в стресс-коррозии на магистральных газопроводах, предназначенных для перекачивания природного газа.

Известно о крайне высокой чувствительности сталей к сверхнизким количествам водорода. Менее 10^{-7} массовой доли водорода (от массы стали) может быть достаточно, чтобы привести к катастрофическому ухудшению свойств высокопрочной стали [24]. Несмотря на известную коррозионную активность воды, скорость роста трещин в сталях, испытываемых в сухом газообразном водороде, оказалась в 20 раз выше, чем в увлажненном воздухе [25].

Водородное охрупчивание обычно присуще металлам. Водород, абсорбированный металлом, может быть в следующих состояниях [26]: растворенный в объеме (максимальная концентрация водорода в металле называется растворимостью, значение которой при низких давлениях определяется законом Сиверта: $H_{\text{max}} = K(P_{\text{H}_2})^{0.5}$, где P_{H_2} — давление газообразного водорода над поверхностью образца, K — константа равновесия); сегрегированный в дефектах кристаллической решетки; абсорбированный на поверхности микрополостей и других фаз; сегрегированный в микрополостях в молекулярной форме; в виде гидрид-

ных соединений; в виде соединений, образованных с примесными фазами.

Один из механизмов водородного охрупчивания был предложен в работе [27]. Механизм представляет собой повторяющуюся последовательность процессов: диффузии водорода в области концентрации напряжений, которые существуют в объеме металла; зарождения и роста гидридной фазы; образования трещины при достижении критического размера гидридной фазы; фиксации трещины на границе раздела гидрид металла–металл.

Особую опасность на практике может представлять циклический характер изменения температуры, благоприятствующий протеканию этих процессов. При росте температуры увеличивается растворимость водорода в металле, облегчается диффузия водорода в объем металла, где водород концентрируется в областях концентрации напряжений. При охлаждении водород не выделяется из металла, а взаимодействует с ним с образованием гидрида. При каждом следующем цикле вновь растворимый водород способствует росту гидридной фазы с последующим образованием трещин.

Согласно [28], в материалах, которые не образуют гидриды (например, Fe и Ni), выделяют два механизма водородного охрупчивания: повышенная локализованная пластичность, вызванная водородом (hydrogen-enhanced localized plasticity — HELP); разрушение, индуцированное водородом (hydrogen-induced decohesion — HID).

Механизм HELP основан на том, что водород усиливает подвижность дислокаций за счет снижения барьеров, препятствующих подвижности дислокаций. Это увеличивает деформацию в областях с высокими локальными концентрациями водорода, что в свою очередь ускоряет процесс пластического разрушения. В соответствии с HID-механизмом водород уменьшает когезионную прочность твердого вещества вдоль кристаллографических плоскостей, границ зерен, что снижает разрушающую вязкость материалов. Следует отметить, что прямых экспериментальных доказательств HID-механизма нет. Для систем же, которые образуют стабильные гидриды, имеются неопровержимые доказательства того, что водородное охрупчивание протекает через образование гидридной фазы.

В основном охрупчивание проявляется у ферритных сталей или металлических материалов с аналогичной кристаллографической структурой (объемноцентрированная кубическая структура), таких как хром или молибден. Менее уязвимы гранцентрированные кубические решетки, типичные для аустенитной стали, алюминия, никеля или меди. Важным

является тот факт, что водородное охрупчивание для многих сталей происходит в ограниченном температурном диапазоне. Для ферритных сталей водородное охрупчивание наиболее интенсивно протекает в интервале температур $-70\div+30^{\circ}\text{C}$ и отсутствует при температурах выше 150°C [29]. Максимальное охрупчивание аустенитных нержавеющей сталей происходит в интервале $-70\div-20^{\circ}\text{C}$.

В автомобильном транспорте для хранения водорода стальные баллоны не используются. Для этой цели в системе хранения применяют углепластиковые емкости, способные выдерживать давления более 800 атм. На выходе из системы хранения давление водорода снижается до величины, необходимой для функционирования топливного элемента — до нескольких атмосфер, что снижает растворимость водорода в материалах используемых трубопроводов и устройств и, как следствие, снижает скорость процессов, приводящих к водородному охрупчиванию.

Эксплуатация транспортных средств, в частности, в российских климатических условиях сопряжена с изменением температуры в широком диапазоне, перекрывающем температурный диапазон, в котором проявляется водородное охрупчивание для сталей. Наибольшая амплитуда колебаний температуры может быть в зимний период. Например, для транспортных средств, содержащихся в гараже, температура будет изменяться в течение 1 сут от температуры окружающей среды на улице до температуры в гаражном боксе. Каким образом это может повлиять на охрупчивание элементов энергоустановок, контактирующих с водородом, является предметом научных исследований, интенсивно ведущихся в последние 20 лет [30, 31]. На практике при разработке различных устройств, работающих в среде водорода, эта задача решается путем правильного выбора подходящих материалов на основе научных исследований и испытаний материалов.

Токсические свойства углеводородных топлив и водорода

Вредное влияние на окружающую среду и организм человека прежде всего ассоциируют с токсическими свойствами продуктов неполного сгорания углеводородных топлив. К ним относятся широкий класс углеводородных соединений, монооксид углерода, твердые частицы, часто называемые дизельной (бензиновой) сажой. Из углеводородных соединений особо опасными являются вещества, относящиеся к канцерогенным (полициклические ароматические углеводороды, формальдегид, ацетальдегид).

Дизельная сажа состоит из агломерированных углеродистых частиц размером от 0.01 до 10 мкм, которые удерживают на себе большое количество углеводородов. Содержание углеводородов в саже колеблется от 5 до 60 мас% [32] в зависимости от условий процесса сгорания в цилиндре. Среди углеводородов большую долю составляют полициклические ароматические углеводороды [33] — бензол и его производные. Современные системы очистки с использованием сажевых фильтров задерживают большую часть твердых частиц, однако неуповленными остаются самые маленькие из них (менее 0.1 мкм), которые способны проникать в организм через мембраны клетки [34].

В противоположность углеводородным топливам при использовании водорода в топливных элементах вредных веществ не образуется. Водород так же, как и вода, образующаяся при его окислении, не обладает токсическими свойствами.

Выводы

Проведенный анализ физико-химических свойств водорода и традиционных углеводородных топлив, обуславливающих возможность взрыва и пожара при использовании в автомобилях, показал, что в отличие от традиционных углеводородных топлив, таких как бензин, дизельное топливо, сжиженный углеводородный газ (пропан-бутан) и природный газ (метан), водород не представляет серьезной опасности. Кроме того, продукты сгорания водорода в открытом воздушном пространстве не приводят к образованию вредных для здоровья человека продуктов.

По совокупности своих характеристик водород является более безопасным топливом в процессе сформировавшегося пламенного горения в случае истечения в атмосферу. Вероятность развития детонационного горения в результате воспламенения водородно-воздушной смеси, образовавшейся в открытом пространстве, представляется маловероятным событием вследствие высокой диффузионной способности водорода и невозможности образовать необходимую концентрацию для перехода дефлаграции в детонацию. В то же время высокая текучесть водорода через неплотности и небольшая энергия зажигания водородно-воздушной смеси обуславливают высокие требования к качеству оборудования в целях недопущения возможного ее воспламенения.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности широкого применения водорода в качестве топлива для автотранспортных средств при соблюдении соответствующих регламентов. При этом даже

в случае аварийной ситуации последствия выброса водорода из топливной системы в большинстве случаев представляют меньшую опасность по сравнению с известными углеводородными топливами.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания. Государственная регистрация задания № АААА-А19-119061890019-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. А. Добровольский выдвинул основные идеи и разработал концепцию статьи. А. В. Порсин, С. Г. Цариченко, Ю. А. Добровольский участвовали в написании статьи. С. Г. Цариченко исследовал физико-химические аспекты пожарной безопасности. А. В. Козлов и Г. Г. Надарейшвили подготовили материалы по детонационным свойствам топлив и водородному охрупчиванию металлов. А. В. Порсин и А. С. Теренченко провели анализ влияния каталитических свойств на воспламенение топлив и токсических свойств углеводородных топлив и водорода. Все авторы участвовали в анализе, обсуждении и систематизации данных, использованных в статье.

Информация об авторах

Порсин Андрей Викторович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/000-0002-6928-1950>
Цариченко Сергей Георгиевич, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9807-6841>
Добровольский Юрий Анатольевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2163-6863>
Козлов Андрей Викторович, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9915-7379>
Надарейшвили Гиви Гурамович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0186-4997>
Теренченко Алексей Станиславович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1371-3179>

Список литературы

- [1] *Abdin Z., Zafaranloo A., Rafiee A., Merida W., Lipinski W., Khalilpour K. R.* Hydrogen as an energy vector // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 120. ID 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>

- [2] Proskuryakova L. Foresight for the «energy» priority of the Russian science and technology strategy // Energy Strategy Rev. 2019. V. 26. ID 100378. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100378>
- [3] Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shahd N., Ward K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 463–491. <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>
- [4] Ceper B. A. Use of hydrogen-methane blends in internal combustion engines. Ch. 7 // Hydrogen energy: Challenges and perspectives / Ed. by D. Minic. IntechOpen Limited, 5 Princes Gate Court, London, SW7 2QJ, UK, 2012. P. 175–200. <http://dx.doi.org/10.5772/50597>
- [5] Tunestal P., Christensen M., Einewall P., Andersson T., Johansson B. Hydrogen addition for improved lean burn capability of slow and fast burning natural gas combustion chambers // SAE Technical Paper 2002-01-2686. <https://doi.org/10.4271/2002-01-2686>
- [6] Стенина И. А., Сафронова Е. Ю., Левченко А. В., Добровольский Ю. А., Ярославцев А. Б. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (обзор) // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4–18. <https://doi.org/10.1134/S0040363616060072>
- [7] Groger O., Gasteiger H. A., Suchsland J.-P. Review — electromobility: Batteries or fuel cells? // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. N 14. P. A2605-A2622. <https://doi.org/10.1149/2.0431607jes>
- [8] Wilberforce T., El-Hassan Z., Khatib F. N., Makky A. A., Baroutaji A., Carton J. G., Olabi A. G. Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N 40. P. 25695–25734. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.054>
- [9] Шебеко Ю. Н. Пожарная безопасность водородных автозаправочных станций // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29. № 4. С. 16–24.
- [10] Hansen A. C., Zhang Q., Lyne P. W. L. Ethanol–diesel fuel blends — a review // Bioresource Technol. 2005. V. 96. N 3. P. 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.04.007>
- [11] Schroder V., Molnarne M. Flammability of gas mixtures. Part 1: Fire potential // J. Hazard. Mater. 2005. V. 121. N 1–3. P. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.032>
- [12] Mathurkar H. Minimum ignition energy and ignition probability for methane, hydrogen and their mixtures. Thesis. Loughborough University. 2009. https://repository.lboro.ac.uk/articles/Minimum_ignition_energy_and_ignition_probability_for_Methane_Hydrogen_and_their_mixtures/9238682/1
- [13] Jaimes D., McDonel V. G., Samuelsen G. S. Lean flammability limits of syngas/air mixtures at elevated temperatures and pressures // Energy Fuels. 2018. V. 32. N 10. P. 10964–10973. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02031>
- [14] Huang L., Pei S., Wang Y., Zhang L., Ren S., Zhang Z., Xiao Y. Assessment of flammability and explosion risks of natural gas-air mixtures at high pressure and high temperature // Fuel. 2019. V. 247. P. 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.023>
- [15] Coward H. F., Jones G. W. Limits of flammability of gases and vapors // US Bureau Mines Bull. 1952. N 503. <https://doi.org/10.2172/7355338>
- [16] Wu M., Shu G., Tian H., Wang X., Liu Y. The thermal theory based equation for correlation between temperature and flammability limits of hydrocarbons // Fuel. 2018. V. 214 P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.127>
- [17] Liaw H.-J., Chen K.-Y. A model for predicting temperature effect on flammability limits // Fuel. 2016. V. 178. P. 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.034>
- [18] Kondo S., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K. On the temperature dependence of flammability limits of gases // J. Hazard. Mater. 2011. V. 187. N 1–3. P. 585–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.037>
- [19] Zabetakis M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors // US Bureau Mines Bull. 1965. N 627. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/7328370/>
- [20] Gummer J., Hawksworth S. Spontaneous ignition of hydrogen. Literature review. RR615 Research Report 2008. URL: <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr615.pdf>
- [21] Malakhov A. A., Avdeenkov A. V., du Toit M. H., Bessarabov D. G. CFD simulation and experimental study of a hydrogen leak in a semi-closed space with the purpose of risk mitigation // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. N 15. P. 9231–9240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.035>
- [22] Glover A. M., Baird A. R., LaFleur C. B. Hydrogen fuel cell vehicles in tunnels. Sandia National Lab. Report Number SAND2020-4507R 685771. 2020. <https://doi.org/10.2172/1617268>
- [23] Alcock J. L., Shirvill L. C., Cracknell R. F. Compilation of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. 2001. Contract Report EIHP2 N ENK6-CT2000-00442. URL: http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_ComparativeFuels_S..pdf
- [24] Wei F. G., Tsuzaki K. Hydrogen trapping phenomena in martensitic steels // Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes. 2012. V. 2. P. 493–525. <https://doi.org/10.1533/9780857093899.3.493>

- [25] *Murakami Y.* Effects of hydrogen on fatigue-crack propagation in steels // Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes. 2012. V. 2. P. 379–417.
<https://doi.org/10.1533/9780857093899.2.379>
- [26] *Колачев Б. А.* Водородная хрупкость цветных металлов. М.: Metallurgy, 1966. С. 7–42.
- [27] *Westlake D. G.* A generalized model for hydrogen embrittlement // Trans. ASM. 1969. V. 62. P. 1000–1006.
- [28] *Dadfarnia M., Novak P., Ahn D. C., Liu J. B., Sofronis P., Johnson D. D., Robertson I. M.* Recent advances in the study of structural materials compatibility with hydrogen // Adv. Mater. 2010. V. 22. N 22. P. 1128–1135.
<https://doi.org/10.1002/adma.200904354>
- [29] *Troiano A. R.* The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals // Metallogr. Microstruct. Anal. 2016. V. 5. P. 557–569.
<https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>
- [30] *Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X.* Review of hydrogen embrittlement in metals: Hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention // Acta Metallurgica Sinica (English Lett.). 2020. V. 33. P. 759–773.
<https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7>
- [31] *Depover T., Wallaert E., Verbeken K.* Fractographic analysis of the role of hydrogen diffusion on the hydrogen embrittlement susceptibility of DP steel // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 649. P. 201–208.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.124>
- [32] *Stanmore B.R., Brihlac J.F., Gilot P.* The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models // Carbon. 2001. V. 39. P. 2247–2268.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00109-9)
- [33] *Collura S., Chaoui N., Azambre B., Finqueneisel G., Heintz O., Krzton A., Koch A., Weber J. V.* Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot // Carbon. 2005. V. 43. N 3. P. 605–613.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.026>
- [34] *Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J.* Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles // Environ. Health. Perspect. 2005. V. 113. N 7. P. 823–839.
<https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
-