

# FIRE-AND-EXPLOSION PREVENTION DURING NIOBIUM HYDRIDE PRODUCTION

Smirnova T.M., Chibisov A. L., Kopylov N.P., Cheremnykh G.S. <sup>(1)</sup>

FEDERAL STATE ESTABLISHMENT  
ALL-RUSSIAN RESEARCH INSTITUTE FOR FIRE PROTECTION  
(FGU VNIPO EMERCOM OF RUSSIA),  
Pos. VNIPO, Build. 12, Balashikha District, Moscow Region, 143903, Russia  
<sup>(1)</sup> OAO Chepetskiy Mekhanicheskiy Zavod  
Belov Str., 7, Glazov, Udmurt Republic, 427620, RUSSIA

## Introduction

Powder of niobium hydride (NH) is an intermediate product during manufacturing of pure niobium. Grinding of niobium hydride ingots in crushers is one of the industrial process stages. In the mean time an ignition of niobium hydride powder is possible with subsequent formation of air suspensions.

## Results and discussion

For the purpose of prevention of ignitions and explosions at the NH production shop there have been studied fire-and-explosion hazardous properties of NH polydisperse powder.

The results of the research into the fire-and-explosion hazardous properties of niobium hydride powder are presented in the Table.

Table  
Fire-and-explosion hazardous indices of niobium hydride powder

NH	$W_{com},$ mm·s <sup>-1</sup>	$dP/d\tau,$ kPa/s	$P_{max,c},$ kPa	LCLFS g/m <sup>3</sup>	$T_{si},$ °C
Polydisperse	0,04	-	-	-	450
<50 mcm	0,1	300	8,6	802	350

The analysis of the data obtained shows that polydisperse powder of niobium hydride containing about 1,3% of fraction <50mcm is combustible, non-explosive material; it is not able to ignite when subjected to the impact, it does not react with water at the room temperature either.

The powder is ignited by the high temperature ignition source, the combustion front spreads along its surface very slowly at the rate of  $W_{com} = 0,04$  mm/s. The combustion is flameless, proceeds quietly in a smoldering regime, the border between

the oxidized powder and non-oxidized one is clearly seen.

Thermogravimetric analysis shows that niobium hydride begins to oxidize at the temperature of >300° C in atmospheric air. At the temperature of 420-450° C the mass of the sample begins to grow rapidly and it is accompanied by a exothermal effect. In this temperature interval a spontaneous ignition of the polydisperse powder of NH takes place. Elimination of hydrogen from the tested sample begins to proceed in the temperature range of 400-700° C and is accompanied by endothermic effects.

Fraction of less than 50 mcm of finely dispersed NH powder is fire-and-explosion hazardous material.

On the basis of data relating to the influence of inert additives and their dispersity on the explosion hazard of air suspensions /1/, their role in this case is played by large flammable with difficulty particles of niobium hydride, a conclusion can be drawn that concentration of explosion hazardous (less than 50 mcm) fraction in air suspension shall be not more than 15% mass. The use of cone-shaped inertial crushers which do not contain enclosed spaces, allows to prevent the occurrence of the explosion hazardous situation during NH grinding.

However, it should be borne in mind that if the production equipment with large enclosed spaces is used there can occur a hazard of explosion hazardous air suspension formation in consequence of the fine fraction accumulation which is in suspended state.

In order to prevent the formation of the explosion hazardous air suspension in the production equipment it is necessary to limit the concentration of the fine fraction in the engineering procedure of NH production.

Dispersity proportion of the material in the suspended state differs from that in the quiescent state (in the suspended state a distribution density maximum shifts to the range of smaller particles).

The air suspension enrichment by finely dispersed fraction in the flow occurs owing to the fact that larger particles “slip” more rapidly than the smaller ones.

The number of particles with diameter  $d$  in the air suspension can be determined by the following equation according to work [2] data:

$$N=f(d) q \quad (1)$$

where  $f(d)$  is the function of particles distribution density in the layer;

$q$  is feeder output.

At the uniform distribution of particles in the layer

$$f(d)=\frac{1}{d_2-d_1} \quad (2)$$

the function of particles distribution density in air suspension  $\varphi(d)$  will be determined by the formula

$$\varphi(d)=\frac{d_1 d_2}{(d_2-d_1)d} \quad (3)$$

where  $d_1$  and  $d_2$  are limit values of particle diameter.

At the normal law of particles distribution in the layer

$$f(d)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\sigma-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

where  $\sigma$  and  $\alpha$  are parameters of distribution: dispersion and mathematical expectation, respectively, the function of particles distribution density in air suspension will be determined by the equation

$$\varphi(d)=\frac{1}{\sigma^2 \cdot e^{-\frac{(d-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{d^2} \cdot e^{-\frac{(d-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \quad (5)$$

Taking into account the safety factor and the above mentioned equations the concentration of the fine fraction (less than 50  $\mu\text{m}$ ) in the layer of tested NH powder shall not exceed 3% mass.

Besides, the engineering procedure shall provide requirements to the aspiration system allowing to prevent the creation of dust deposits in air ducts and on the enclosing surfaces (air flow rate, regular cleaning etc).

A fire-extinguishing powder PHK is recommended for extinguishing niobium hydride fires. Powder supply shall be performed manually from the fire extinguisher OP-10 equipped with damper. In case of ignition of niobium hydride powder inside the production equipment it is necessary to use argon as a total flooding fire-extinguishing agent. Volumetric fire-extinguishing concentration of argon shall be at least 70% vol.

It is prohibited to use water and nitrogen as total flooding fire-extinguishing means because niobium hydride reacts with nitrogen at high temperatures. It should be emphasized that niobium hydrogenation stage which proceeds at elevated temperature and pressure is also potentially fire-and-explosion hazardous like NH grinding stage of niobium production; it is also true for the stage of electron-ray refining of crude niobium during which hydrogen evolution is possible due to the burn-throughs in copper ingot-forming equipment and water penetration into the furnace with sublimates. Subsequent air inleakage, as practical experience shows, can lead to the formation of explosion hazardous air-hydrogen mixture. Dehydrogenation stage and handling of niobium powder which is referred to combustible and explosion hazardous materials are fire-and-explosion hazardous as well.

## Conclusions

The obtained results of the test research into the prevention of explosions of air suspensions of NH polydisperse powders can be spread to widely used in industry hydrides of Ti, Ta, Zr and also to the polydisperse powders of combustible metals which do not have pyrophorus properties.

## Bibliography

1. Vorobiev E.I. Prevention of fires and explosions during the production of calcium-aluminum alloys. Dissertation/VNIPO.-M., 1988.
2. Formation and change of concentration and dispersion composition of air suspensions in powder-like materials processing equipment, ser. Safety engineering, No 7.- M.: NIITEHIM, 1982.

# ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ПОЖАРОВ И ВЗРЫВОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГИДРИДА НИОБИЯ

Смирнова Т.М., Чибисов А.Л., Копылов Н.П., Черемных Г.С.<sup>(1)</sup>

Федеральное государственное учреждение “Всероссийский ордена “Знак Почета”  
научно-исследовательский институт противопожарной обороны (ФГУ ВНИИПО МЧС  
России)

Россия 143903, Московская обл., Балашихинский р-н, пос.ВНИИПО, д.12

<sup>(1)</sup>ОАО “Чепецкий механический завод”

Россия, Удмуртская Республика, 427620 г.Глазов, ул.Белова, 7

## Введение

Порошок гидрида ниобия (ГН) является промежуточным продуктом при получении чистого ниобия. Одной из стадий технологического процесса является измельчение слитков гидрида ниобия в дробилках. При этом возможно загорание порошка гидрида ниобия и образование аэровзвесей.

## Результаты и обсуждение

Для предупреждения загораний и взрывов на участке получения ГН были изучены пожаро- и взрывоопасные свойства полидисперсного порошка ГН.

Результаты исследований пожаро- и взрывоопасных свойств полидисперсного порошка гидрида ниобия представлены в таблице.

Таблица  
Показатели пожаровзрывоопасности  
гидрида ниобия

ГН	$W_{гор}$ , мм/с <sup>-1</sup>	$dP/d\tau$ , кПа/с	$P_{макс.}$ , кПа	НКПР г/м <sup>3</sup>	$T_{св}$ , °С
Поли- дисп. <50 мкм	0,04	-	-		450
	0,1	300	8,6	802	350

Из анализа полученных данных следует, что представленный полидисперсный порошок гидрида ниобия, содержащий около 0,3 % фракции < 50 мкм, является горючим, невзрывоопасным материалом; ударной пирофорностью не обладает, т.е. не способен воспламеняться под воздействием удара, с водой при комнатной температуре не взаимодействует.

Воспламеняется порошок от высокотемпературного источника зажигания, фронт горения распространяется по его поверхности медленно со скоростью  $W_{гор} = 0,04$  мм/с.

Горение беспламенное, проходит спокойно в тлеющем режиме, при этом четко видна граница между окисленным и неокисленным порошком.

Дериватографический анализ показывает, что в атмосфере воздуха гидрид ниобия начинает окисляться при температуре > 300 °С. При температуре 420-450 °С начинает интенсивно увеличиваться масса образца, что сопровождается экзотермическим эффектом. В этом интервале температур происходит самовоспламенение полидисперсного порошка ГН. Удаление водорода из исследуемого образца начинает протекать в интервале температур 400-700 °С и сопровождается эндотермическими эффектами.

Мелкодисперсный порошок ГН фракции менее 50 мкм является пожаро- и взрывоопасным материалом.

С учетом данных о влиянии инертных добавок и их дисперсности на взрывоопасность аэровзвеси /1/, роль которых в данном случае играют крупные трудновоспламеняемые частицы гидрида ниобия, содержание взрывоопасной (менее 50 мкм) фракции в аэровзвеси должно быть не более 15 % масс.

Использование для измельчения конусных инерционных дробилок, в которых отсутствуют замкнутые объемы, позволяет предотвратить возникновение взрывоопасной ситуации при измельчении ГН.

Однако необходимо учитывать, что при использовании технологического оборудования с большими замкнутыми объемами может возникнуть опасность образования взрывоопасной аэровзвеси за счет накопления мелкой фракции, находящейся во взвешенном состоянии.

Для предупреждения образования взрывоопасной аэровзвеси в технологическом

оборудовании необходимо ограничить концентрацию мелкой фракции в технологическом регламенте получения ГН.

Дисперсный состав материала во взвешенном состоянии отличается от дисперсного состава материала в состоянии покоя (во взвешенном состоянии происходит смещение максимума плотности распределения в область меньших частиц). Обогащение аэрозвеси мелкодисперсной фракцией в потоке происходит за счет того, что крупные частицы “проскакивают” быстрее, чем мелкие.

Количество частиц в аэрозвеси диаметром  $d$  согласно данным работы [2] можно определить по следующей формуле:

$$N=f(d)q \quad (1)$$

где  $f(d)$  – функция плотности распределения частиц в слое;

$q$  – производительность питателя.

При равномерном распределении частиц в слое

$$f(d)=\frac{1}{d_2-d_1} \quad (2)$$

функция плотности распределения частиц в аэрозвеси  $\varphi(d)$  будет определяться по формуле

$$\varphi(d)=\frac{d_1d_2}{(d_2-d_1)d} \quad (3)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – предельные значения диаметра частиц.

При нормальном законе распределении частиц в слое

$$f(d)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(\sigma-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

где  $\sigma$  и  $\alpha$  -параметры распределения, соответственно дисперсия и математическое ожидание, функция плотности распределения частиц в аэрозвеси будет определяться по формуле

$$\varphi(d)=\frac{1}{\sigma^2 \cdot e^{\frac{(d-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{d^2} \cdot e^{-\frac{(d-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \quad (5)$$

С учетом коэффициента безопасности и вышеприведенных формул содержание мелкой фракции (менее 50 мкм) в слое для исследуемого порошка гидрида ниобия не должно превышать 3 % масс.

Кроме того, в технологическом регламенте необходимо предусмотреть требования к аспирационной системе по предотвращению образования пылевых отложений в воздухо-

водах и на ограждающих поверхностях (скорость воздушного потока, периодическая уборка и т.д.)

Для тушения гидрида ниобия рекомендуется использовать огнетушащий порошок ПХК. Подачу порошка производить вручную из огнетушителей ОП-10, оснащенных успокоителем. В случае возникновения загорания порошка гидрида ниобия внутри технологического оборудования в качестве объемного средства тушения необходимо использовать аргон. Объемная огнетушащая концентрация аргона – не менее 70 % об.

Для тушения запрещается использовать воду и азот в качестве объемного средства тушения, т.к. при высоких температурах гидрид ниобия взаимодействует с азотом.

Следует отметить, что кроме стадии измельчения ГН в технологическом процессе получения ниобия потенциально пожаро-взрывоопасными являются стадии гидрирования ниобия, которая протекает при повышенных значениях температуры и давления; стадия электронно-лучевого рафинирования чернового ниобия, на которой из-за прожогов медного кристаллизатора и попадания воды в печь с возгонами возможно выделение водорода. Последующее натекание воздуха, как показывает практика, может привести к образованию взрывоопасной смеси водорода с воздухом. Стадия дегидрирования и операции с порошком ниобия, который относится к горючим и взрывоопасным материалам, также является потенциально пожаровзрывоопасной.

## Выводы

Представленные результаты экспериментальных исследований в части предотвращения взрывов аэрозвесей полидисперсных порошков ГН можно распространить на такие широко используемые в промышленности гидриды Ti, Ta, Zr а также на полидисперсные порошки горючих металлов, которые не обладают пирофорными свойствами.

## Литература

1. Воробьев Е.И. Предупреждение пожаров и взрывов при производстве кальций-алюминиевых сплавов. Дисс.канд.тех.наук /ВНИИПО.-М., 1988.
2. Образование и изменение концентрации и дисперсного состава аэрозвеси в оборудовании по переработке пылевидных материалов, сер.Техника безопасности, вып.7 .- М.: НИИТЭХИМ, 1982 г.