

# KINETICS OF HYDROGEN EVOLUTION DURING METALS AND THEIR HYDRIDES INTERACTION WITH AIR MOISTURE

Chibisov A. L. \*, Soina E.A., Gabrielyan G.S., Gabrielyan S. G., Kotsar M.L. <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>STATE UNITARY ENTERPRISE 'ALL-RUSSIAN RESEARCH INSTITUTE FOR CHEMICAL TECHNOLOGY', (GUP VNIICHT) MAE of RUSSIA

Kashirskoe, Shosse, Build. 33, Moscow, 115230, Russia

## Introduction

Production, storage and transportation of dispersed metals and their hydrides is hazardous due to hydrogen evolution caused by their interaction with air moisture.

Dispersed metals and their hydrides react with air moisture and as a result a layer of reaction products is formed on their surface. This layer can contain both oxides of variable valency and hydroxides, hydrated moisture.

When components of the charge are mixed during the production process, the reaction between hydrated moisture, hydrides and higher oxides with metal take place. The process of a reduction reaction by calcium can serve an example. When the components of the charge are mixed the oxide-hydroxide surface layer on the particles of dispersed calcium reacts with metallic calcium causing hydrogen evolution.

Mixing processes are conducted in enclosures. Thus so called "hybrid mixtures" are formed, comprising hydrogen, oxygen and air suspensions of dispersed metal particles (metal hydride), which have elevated explosion hazard. That is why in order to assess adequately the fire-and-explosion hazard of a production process it is necessary to know the kinetics of metals and their hydrides interaction with air moisture.

## Results and Discussion

In the present article the results of determination of kinetic parameters of interaction of calcium, lithium aluminum hydride, sodium aluminum hydride with air moisture and parameters of hydrogen evolution speed are presented.

These parameters have been determined with the help of volumetric and gravimetric methods.

Kinetic equations of reaction between the calcium particles 0,3-1,0 mm in diameter and air moisture,

obtained by using the equation of constricting sphere [1] are the following :

- for the temperature interval of 20-30°C

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=(4,31\pm 1,80)\cdot 10^2\cdot \exp(-34300\pm 1000/RT)\cdot C_{H_2O}\cdot \tau \quad (1)$$

- for the temperature interval of 30-60°C

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=(6,39\pm 0,53)\cdot 10^8\cdot \exp(-22660\pm 220/RT)\cdot C_{H_2O}\cdot \tau; \quad (2)$$

- for the temperature interval of 60-70°C

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=(5,12\pm 1,06)\cdot 10^5\cdot \exp(-59120\pm 550/RT)\cdot C_{H_2O}\cdot \tau \quad (3),$$

where

$\alpha$  is level of substance conversion;

R is absolute gas constant;

T is temperature, K;

$C_{H_2O}$  is water vapor concentration in air,  $g \cdot cm^{-3}$ ;

$\tau$  is time, hour.

Values used in equations 1-3 have the following dimensionality: preexponential factor (A) is in  $m^3 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ; activation energy (E) is in  $J \cdot mole^{-1}$ .

It is established that the reaction between calcium and air moisture proceeds to the very end according to the zeroth order for hydrogen and according to the first order for water vapor. It is shown that the velocity of hydrogen evolution decreases as the temperature grows and after the temperature of 55°C is attained it increases. Such character of velocity change is related to the availability of adsorbed moisture in the surface film; the availability of adsorbed moisture is probably determined by the change of the limiting stage of the process from the physical adsorption of moisture on the surface of oxide-hydroxide layer of calcium to the chemisorption.

An experimental dependence of moles number of adsorbed water (n) per hydroxide mole in a surface film on the temperature (mass concentration of moisture in air is 20-30  $g \cdot m^{-3}$  and the temperature is 30-70°C) has been obtained. The character 'n'

\*Fax (095) 529-82-52

dependence on the temperature is similar to the change of the specific rate of reaction : in the temperature range of 30-45°C the number of moles of the adsorbed water decreases from 3,8 to 0,25 and then as the temperature rises to 70°C, it increases to 3,5.

A preliminary oxidation of calcium under controlled conditions (at elevated temperature and reduced oxygen concentration ) provides its passivation what is stipulated by the formation of firm solid oxide films on its surface.

The kinetics of interaction of lithium aluminum hydride (LAH), sodium aluminum hydride (SAH) with air moisture has been studied by the same volumetric and gravimetric methods.

Interaction of LAH and SAH with air moisture takes place according to the mechanism of germs formation what has been confirmed by the possible use of the constricting sphere equation to obtain kinetic relationships /1/:

$$\text{for LAH} \quad 1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{0,4}{a_0} \exp (-57403/RT) \cdot \text{CH}_2\text{O}^{1,3} \cdot \tau \quad (4)$$

$$\text{for SAH} \quad 1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{27,1}{a_0} \exp (-68297/RT) \cdot \text{CH}_2\text{O}^{1,4} \cdot \tau \quad (5),$$

where  $a_0$  is  $\frac{1}{2}$  of the hydride particle diameter, m. Values used in equations 4-5 have the following dimensionality: preexponential factor (A) is in  $\text{m h}^{-1}$ , activation energy is in  $\text{J mole}^{-1}$ . Values of the apparent activation energy of interaction of LAH and SAH with air moisture equal to 57,4 and 68,3 kJ mole correspondingly ( in the temperature range of 40-70°C) testify that the reaction proceeds in a mixed regime and is mainly limited by the moisture diffusion through the layer of metals hydroxides.

Owing to the research of the air moisture concentration and temperature influence on the rate of reaction front movement into the particle it has been found that at low humidity in the temperature range of 20-40° C , the rate of interaction of hydrides with water vapors does not increase as the

temperature rises. This fact allows to make an assumption that water on hydride surface particles , probably, influences the reaction rate at these temperature of chemisorption. Diffusion of hydrated water inside hydride particle proceeds slowly and surface layer, consisting of hydroxide, is saturated with hydrated water. This leads to the equilibrium of water desorption and adsorption rates.

After dispersed LAH, lithium hydride (LH) are exposed to air, their fire hazard is reduced. Besides, particles stick together and the explosion hazard of hydrides powders decreases.

### Conclusions

1. There have been determined kinetic relationships of interaction of calcium, LAH and SAH with air moisture for temperature range of 20-70° C and water vapor concentration of 10-30  $\text{g m}^{-3}$ .

2. The process of heterogeneous interaction proceeds in a mixed regime and is limited by stages of adsorption and mass transfer of moisture through the oxide-hydroxide layer of the reaction products on the particles of calcium, LAH and SAH. The apparent activation energy equals to 22,6 – 68,3  $\text{kJ mole}^{-1}$ .

3. Under real conditions during interaction of dispersed calcium, LAH, SAH with air moisture the upper layer of a substance contacting with air plays the main role. The layer depth depends on its dispersity , for calcium particles 0,3-1,0 mm in diameter, the layer thickness does not exceed 7 mm. Actually this layer is a sorbent, preventing the penetration of moisture to the dispersed metal or metal hydride volume. As the substance is consumed (level of its conversion approaches to 1) the layers of metal or hydrides underneath are involved into the process.

### References

1. B. Delmon. Kinetics of heterogeneous reactions, Translation from French, M.: Mir, 1972.

# КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИДРИДОВ С ВЛАГОЙ ВОЗДУХА

Чибисов А.Л., \* Соина Е.А., Габриэлян С.Г., Габриэлян Г.С., Коцарь М.Л.<sup>(1)</sup>

Федеральное Государственное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны” (ФГУ ВНИИПО) МЧС России, пос.ВНИИПО, д.12, Балашихинский район, Московская область, 143903, Россия

<sup>(1)</sup>Государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии” (ГУП ВНИИХТ) МАЭ России  
Каширское шоссе, д.33, Москва, 115230, Россия

## Введение

**При производстве, хранении и транспортировке дисперсных металлов и их гидридов опасность представляет выделение водорода за счет их взаимодействия с влагой воздуха.**

В результате процесса взаимодействия с кислородом и влагой воздуха на поверхности дисперсных металлов и их гидридов образуется слой продуктов реакции. Этот слой может содержать помимо оксидов переменной валентности гидроксиды и гидратированную влагу.

При механоактивации их поверхности, которая происходит при смешении компонентов шихты в технологическом процессе возможно взаимодействие гидратированной влаги, гидридов и высших оксидов с металлом. Примером могут служить процессы кальцийтермии. При смешении компонентов шихты оксидно-гидроксидный поверхностный слой на частицах дисперсного кальция взаимодействует с металлическим кальцием и происходит выделение водорода.

Процессы смешения идут в замкнутом объеме. При этом образуются т.н. “гибридные” смеси, состоящие из водорода, кислорода и аэрозвеси частиц дисперсного металла (гидрида металла), которые обладают повышенной взрывоопасностью. Поэтому для оценки пожаровзрывоопасности технологического процесса необходимо знать кинетику взаимодействия металлов и их гидридов с влагой воздуха.

## Результаты и обсуждение

В рамках данной статьи приводятся результаты определения кинетических параметров процесса взаимодействия кальция,

литийалюминийгидрида, натрийалюминийгидрида с влагой воздуха, скорости выделения водорода.

Эти параметры определяли с помощью волюмометрического и гравиметрического методов.

Кинетические уравнения процесса взаимодействия гранул кальция диаметром 0,3-1,0 мм с влагой воздуха, полученные с использованием уравнения сжимающейся сферы /1/, имеют следующий вид:

- в интервале температур 20-30<sup>0</sup>С

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=(4,31\pm 1,80)\cdot 10^2\cdot \exp(-34300\pm 1000/RT)\cdot C_{H_2O}\cdot \tau; \quad (1)$$

- в интервале температур 30-60<sup>0</sup>С

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=(6,39\pm 0,53)\cdot 10^8\cdot \exp(-22660\pm 220/RT)\cdot C_{H_2O}\cdot \tau; \quad (2)$$

- в интервале температур 60-70<sup>0</sup>С

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=(5,12\pm 1,06)\cdot 10^5\cdot \exp(-59120\pm 550/RT)\cdot C_{H_2O}\cdot \tau \quad (3), \text{ где}$$

$\alpha$  - степень превращения вещества;  
R- универсальная газовая постоянная;  
T – температура, К;

$C_{H_2O}$  – концентрация паров воды в воздухе, г·см<sup>-3</sup>;

$\tau$  - время, час.

Величины, входящие в уравнения 1-3, имеют следующие размерности: предэкспоненциальный множитель (A) – м<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>; энергия активации (E) - Дж·моль<sup>-1</sup>.

Установлено, что реакция взаимодействия кальция с влагой воздуха идет до конца по нулевому порядку по водороду и по первому порядку по водяному пару. Показано, что скорость выделения водорода с ростом температуры убывает, а после достижения температуры 55<sup>0</sup>С увеличивается. Такой характер изменения скорости связан с содержанием адсорбированной влаги в

\* \* Факс (095) 529-82-52

поверхностной пленке, ее содержание, в свою очередь, по-видимому, определяется сменой лимитирующей стадии процесса от физической адсорбции влаги на поверхности оксидно-гидроксидного слоя кальция до хемосорбции.

Получена экспериментальная зависимость числа молей адсорбированной воды ( $n$ ), приходящихся на моль гидроксида в поверхностной пленке от температуры (массовая концентрация влаги в воздухе 20-30 г·м<sup>-3</sup> и температура 30-70<sup>0</sup>С). Характер изменения  $n$  от температуры аналогичен изменению удельной скорости реакции: в диапазоне температур 30-45<sup>0</sup>С число молей адсорбированной воды падает от 3,8 до 0,25, а затем, при увеличении температуры до 70<sup>0</sup>С, возрастает до 3,5.

Предварительное окисление кальция в контролируемых условиях (при повышенной температуре и пониженном содержании кислорода) обеспечивает его пассивацию, что обусловлено образованием на его поверхности прочных плотных оксидных пленок.

Изучение кинетики взаимодействия литийалюминийгидрида (ЛАГ) и натрийалюминийгидрида (НАГ) с влагой воздуха проводили, как и для кальция, методом волюмометрического и гравиметрического анализа.

Взаимодействие ЛАГ и НАГ с влагой воздуха происходит по механизму образования зародышей, что было подтверждено возможностью использования уравнения сжимающейся сферы для получения кинетических закономерностей /1/:

$$\text{для ЛАГ } 1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{0,4}{a_0} \exp(-57403/RT) \cdot C_{H_2O}^{1,3} \cdot \tau \quad (4)$$

$$\text{для НАГ } 1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{27,1}{a_0} \exp(-68297/RT) \cdot C_{H_2O}^{1,4} \cdot \tau \quad (5), \text{ где}$$

$a_0$  – 1/2 диаметра частицы гидрида, м

Величины, входящие в уравнения 4-5, имеют следующую размерность: предэкспоненциальный множитель (А) - м·ч<sup>-1</sup>, энергия активации (Е) - Дж·моль<sup>-1</sup>. Значения кажущейся энергии активации взаимодействия ЛАГ и НАГ с влагой воздуха, равные соответственно 57,4 и 68,3 кДж·моль<sup>-1</sup> (в диапазоне температур 40-70<sup>0</sup>С), свидетельствуют о том, что реакция идет в смешанном режиме, и в основном лимитируется процессом диффузии влаги через слой гидроксидов металлов.

При изучении влияния концентрации влаги в воздухе и температуры на скорость продвижения фронта реакции вглубь частицы было установлено, при небольшой влажности в области температур 20÷40<sup>0</sup>С скорость процесса взаимодействия гидридов с парами воды при увеличении температуры практически не возрастает. Этот факт позволяет сделать предположение о возможном влиянии на скорость реакции при этих температурах хемосорбции воды на поверхности частиц гидрида. Диффузия гидратированной влаги вглубь частицы гидрида идет медленно, и поверхностный слой, состоящий из гидроксида, насыщен гидратированной водой. Это приводит к равновесию скоростей ее десорбции и адсорбции.

При выдержке дисперсных ЛАГ, гидрида лития (ГЛ) на воздухе их пожарная опасность снижается. Кроме этого, частицы слипаются, и взрывоопасность порошков гидридов уменьшается.

## Выводы

1. Определены кинетические закономерности взаимодействия кальция, ЛАГ и НАГ с влагой воздуха в интервале температур 20-70<sup>0</sup>С и содержанием паров воды 10-30 г·м<sup>-3</sup>.

2. Процесс гетерогенного взаимодействия идет в смешанном режиме и лимитируется стадиями адсорбции и массопереносом влаги через оксидно-гидроксидный слой продуктов реакции на частицах кальция, ЛАГ и НАГ. При этом кажущаяся энергия активации составляет от 22,6 до 68,3 кДж·моль<sup>-1</sup>.

3. В реальных условиях в процессе взаимодействия дисперсного кальция, ЛАГ, НАГ с влагой воздуха принимает основное участие верхний слой вещества, контактирующего с воздухом. Глубина слоя зависит от его дисперсности, и для гранул кальция диаметром 0,3-1,0 мм толщина слоя не превышает 7 мм. По существу этот слой является сорбентом, препятствующим проникновению влаги в объем дисперсного металла или гидрида металла. По мере "выработки" вещества (степень его превращения приближается к 1) в процесс вовлекаются нижележащие слои металла или гидрида.

## Литература

1. Б.Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с фр. М.: Мир, 1972.