

DETERMINATION OF SAFE SPECIFIC HYDROGEN EVOLUTION RATE IN PRODUCTION PROCESS

Chibisov A.L.*, Smirnova T.M., Gromov A.D.⁽¹⁾, Akinin N.I.⁽²⁾

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

⁽¹⁾ OPO-11 GUGPS EMERCOM of RUSSIA

Belov Str., 9, Glazov, Udmurt Republic, 427620, RUSSIA

⁽²⁾ Russian Chemistry-Technology University Named After D.I. Mendeleev
Miuskaya Square, 9, Moscow, 125047, RUSSIA

Introduction

Powder compounds of special purpose are the most efficient and safe means of extinguishing of free-burning metals hydrides.

In Russia at 'Ecohim mash' works in the city of Buy, Kostroma Region, a PHK fire-extinguishing agent of special purpose is produced. It is designed to extinguish class B fires (highly flammable liquids, combustible liquids), class C fires (combustible gases), class D fires (metals, metal hydrides, metal - organic compounds), class E fires (electrical equipment).

When a powder agent is discharged on the surface of the burning metal hydride (AlH₃, NbH_x, TaH_y, LiH, lithium aluminum hydride (LAH), sodium aluminum hydride (SAH) and so on) an effect of 'boiling' of the surface layer of the fire-extinguishing powder is observed caused by hydrogen evolution during hydride decomposition. Hydrogen flow prevents access of air to the metal hydride fire seat thus stimulating its extinguishing. The fire-extinguishing powder role is minimized to the reduction of the convective flow of air to the surface of burning metal hydride and to the additional cooling.

When powder compounds are used as means to extinguish the burning metal hydrides a problem of this method safety and possible "flaps" and explosions of the hydrogen evolved arises.

Results and Discussion

The possibility of safe elimination of hydrogen under conditions of natural convection has been analyzed by the determination of such ratio of air and hydrogen flows which gives non-explosion hazardous mixture of gases.

Mass air flow under conditions of free convection has been determined by the empirical equations of mass transfer and diffusion /1/

$$j = \alpha_D \cdot \Delta\rho \quad (1)$$

where α_D is mass transfer coefficient, ms⁻¹; $\Delta\rho$ is difference between densities of air and hydrogen, kg m⁻³.

Mass transfer coefficient is determined through the Nusselt number and diffusion coefficient for binary air-hydrogen mixture by the following equation:

$$\alpha_D = \frac{Nu_D D_{12}}{d} \quad (2)$$

then

$$j = \frac{Nu_D D_{12}}{d} \cdot \Delta\rho \quad (3)$$

where d is specific size, m.

Diffusion coefficient of binary air-hydrogen mixture D_{12} at temperature $T=273K$ and normal atmospheric pressure has been calculated by the formula given in /2/

$$D_{12} = \frac{6,234 \cdot [(M_1 + 28,97)/M_1]^{1/2}}{(\sigma_{H_2} + 3,711)^2 \cdot \Omega^{(1,1)*}} \quad (4)$$

where

M is molecular weight of hydrogen, kg mole⁻¹;

Ω is collision integral;

σ_{H_2} is power constant of Lennard-Jones potential for hydrogen, m.

Collision integral is a function of the second power constant ε/K of Lennard-Jones potential, where

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon_{12}/K} \quad (5)$$

$$\Omega = f(T) \quad (6)$$

Value of ε_{12}/K for binary mixture is determined as a geometrical mean of ε/K values for individual mixture components:

$$\varepsilon_{12}/K = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{K} \frac{\varepsilon_2}{K}} \quad (7)$$

* Fax (095) 529-82-52

$$\varepsilon_{12} / K = \sqrt{59,7 \cdot 78,6} = 68,5;$$

$$T^* = \frac{273,15}{68,5} = 3,98$$

Having determined the value of $\Omega = 0,8836$ by the Table from work [1], it is possible to find diffusion coefficient $D_{12} = 66,49 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. By substituting for the obtained diffusion coefficient and the Nusselt number values for gases ($Nu = 10919,3$) in equation (3) one can find the value of the mass air flow for the conditions of free convection which occurs due to the difference in hydrogen and air densities.

$$j_B = 7,95 \cdot 10^2, \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ or } V_B = 6,16 \cdot 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

According to the explosion safety requirements the hydrogen concentration in hydrogen –air mixture shall not exceed 2% vol. so the specific rate of hydrogen evolution per square meter per second shall not exceed the following value:

$$V_{H_2} = 0,02 V_B = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Experimental check consisted in the creation of the uniform hydrogen flow with flow rate from $1,5 \cdot 10^{-3}$ to $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ through the surface with an area of $\sim 0,5\text{-}3,0 \text{ m}^2$. At the distance of 0,05 m from the surface there was located a spark discharger used to ignite the hydrogen evolved. It is established that at the specific hydrogen flow from the surface of less than $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ it was impossible to ignite hydrogen, neither flaps nor explosions were observed. However, at the flow rate of $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a sustained combustion of hydrogen occurred also without flaps or explosions. It should be taken into account that under real conditions the evolved hydrogen

temperature will be rather high at least 300 – 500° C. As a result the convective flows of the heated air will appear. This factor will additionally increase the limit safe value of the specific flow of hydrogen.

There have been also determined experimentally maximal values of sustained mass rates of combustion of metals and their hydrides (aluminum hydride, lithium hydride, lithium aluminum hydride, sodium aluminum hydride) and respectively specific rate of hydrogen evolved at the moment of PHK powder fire-extinguishing agent discharge. The specific rate of hydrogen fluctuates from $1 \cdot 10^{-3}$ to $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Conclusions

It is shown that maximal rate of hydrogen evolution can reach a critical value only at extinguishing of aluminum hydride and it approaches the critical value at extinguishing of lithium hydride. Time of hydrogen evolution rate decrease to the value less than the critical one after the beginning of extinguishing depends on the size of the fire seat and does not exceed 2-3 min.

References

1. Lykov A.V., Heat And Mass Transfer. Manual.- M.: Energy, 560 pages.
2. Monakhov V.T. Assessment Methods of Fire Hazard of Substances. M., Chemistry, 1979, 423 pages.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ УДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Чибисов А.Л.*, Смирнова Т.М., Громов А.Д.⁽¹⁾, Акинин Н.И.⁽²⁾

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

⁽¹⁾ОПО-11 ГУГПС МЧС России

ул.Белова,9, г.Глазов, Удмуртская республика, 427620, Россия

⁽²⁾ Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И.Менделеева
Миусская пл., д.9, Москва, 125047, Россия

Введение

Порошковые составы специального назначения являются наиболее эффективными и безопасными средствами тушения свободно горящих гидридов металлов.

В России на предприятии «Экохиммаш» в г.Буде Костромской области налажено промышленное производство огнетушащего порошка специального назначения марки ПХК, предназначенного для ликвидации пожаров классов В (ЛВЖ, ГЖ), С (горючие газы), Д (металлы, гидриды металлов, металлоорганика), Е (электроустановки).

При подаче порошкового состава на поверхность горящего гидрида металла (AlH_3 , NbH_x , TaH_y , LiH , литийалюминийгидрида (ЛАГ), натрийалюминийгидрида (НАГ) и т.д.) наблюдается эффект «кипения» поверхностного слоя огнетушащего порошка, обусловленного выделением водорода, образующегося при разложении гидрида. При этом поток водорода препятствует доступу воздуха в очаг горения гидрида металла и таким образом способствует его тушению. Роль огнетушащего порошка при тушении сводится к ограничению конвективного потока воздуха к поверхности горящего гидрида металла и дополнительному теплосъему.

При использовании порошковых составов в качестве огнетушащего средства горящего гидрида металла возникает вопрос безопасности этого метода тушения и возможности «хлопков» и взрывов выделяющегося водорода.

Результаты и обсуждение

Возможность безопасного удаления водорода в условиях естественной конвекции проводили, оценивая соотношение потоков

воздуха и водорода, при котором образующаяся смесь газов невзрывоопасна.

Массовый поток воздуха для условий свободной конвекции определяли по эмпирическим уравнениям массопереноса и диффузии [1]

$$j = \alpha_D \cdot \Delta\rho \quad (1)$$

где α_D - коэффициент массопереноса, ms^{-1} ;

$\Delta\rho$ - разность плотностей воздуха и водорода, $kg \cdot m^{-3}$.

Коэффициент массопереноса определяется через критерий Нуссельта и коэффициент диффузии для бинарной смеси воздух-водород по формуле

$$\alpha_D = \frac{Nu_D D_{12}}{d} \quad (2)$$

тогда

$$j = \frac{Nu_D D_{12}}{d} \cdot \Delta\rho \quad (3)$$

где d - характерный размер, м.

Коэффициент диффузии бинарной смеси воздух-водород D_{12} при температуре $T=273K$ и нормальном атмосферном давлении вычисляли по формуле, приведенной в работе [2]

$$D_{12} = \frac{6,234 \cdot [(M_1 + 28,97)/M_1]^{1/2}}{(\sigma_{H_2} + 3,711)^2 \cdot \Omega^{(1,1)*}} \quad (4), \text{ где}$$

M – молекулярный вес водорода, $kg \cdot \text{моль}^{-1}$;

Ω - интеграл столкновения;

σ_{H_2} – силовая постоянная потенциала Леннарда –Джонса для водорода, м

Интеграл столкновений является функцией второй силовой постоянной ϵ/K потенциала Леннарда -Джонса, где

* Факс (095) 5298252

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon_{12}/K} \quad (5)$$

$$\Omega = f(T) \quad (6)$$

Величина ε_{12}/K для бинарной смеси компонентов определяется как среднее геометрическое величин ε/K для отдельных компонентов смеси:

$$\varepsilon_{12}/K = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{K} \frac{\varepsilon_2}{K}} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{12}/K = \sqrt{59,7 \cdot 78,6} = 68,5;$$

$$T^* = \frac{273,15}{68,5} = 3,98$$

Определив по таблице работы [1] значение $\Omega = 0,8836$, находим значение $D_{12} = 66,49 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Подставляя найденные значения коэффициента диффузии и критерия Нуссельта для газов ($Nu = 1019,3$) в формулу (3), находим значение массового потока воздуха для условий свободной конвекции, возникающей за счет разности плотностей водорода и воздуха

$$j_v = 7,95 \cdot 10^{-2} \text{ , кг м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ или } V_v = 6,16 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

С учетом требований обеспечения взрывобезопасности содержание водорода в водородовоздушной смеси не должно превышать 2 % об, поэтому удельная скорость выделения водорода с одного квадратного метра в секунду не должна превышать значения

$$V_{H_2} = 0,02 V_v = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

Экспериментальная проверка заключалась в том, что через поверхность площадью $\sim 0,5-3,0 \text{ м}^2$ создавали равномерный поток водорода с расходом от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. На расстоянии 0,05 м от поверхности размещали искровой разрядник, которым поджигали выделяющийся водород. Установлено, что при удельном потоке

водорода с поверхности менее $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ поджечь водород не удалось, «хлопки» и взрывы отсутствовали. Однако при расходе $\approx 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ возникало устойчивое спокойное горение водорода также без «хлопков» и взрывов. Следует учесть, что в реальных условиях температура выделяющегося водорода будет довольно высокой – не менее $300 \div 500^\circ \text{C}$. Возникнут конвективные потоки нагретого воздуха. Это дополнительно повысит предельное безопасное значение удельного потока водорода.

Были также экспериментально определены максимальные значения устойчивых массовых скоростей горения металлов и их гидридов (гидрида алюминия, гидрида лития, литийалюминийгидрида, натрийалюминийгидрида) и соответственно удельная скорость водорода, выделяющегося в момент подачи огнетушащего порошкового состава ПХК, которая колеблется от $1 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Выводы

Установлено, что максимальная скорость выделения водорода может достигать критического значения только при тушении гидрида алюминия и приближается к этому значению скорость выделения водорода при тушении гидрида лития. Время, за которое скорость выделения водорода падает ниже критической величины после начала тушения, зависит от размера очага горения и не превышает 2-3 мин.

Литература

1. Лыков А.В. Теплообмен. Справочник. - М.: Энергия, 1965, 560с.
2. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М., Химия, 1979, 423с.