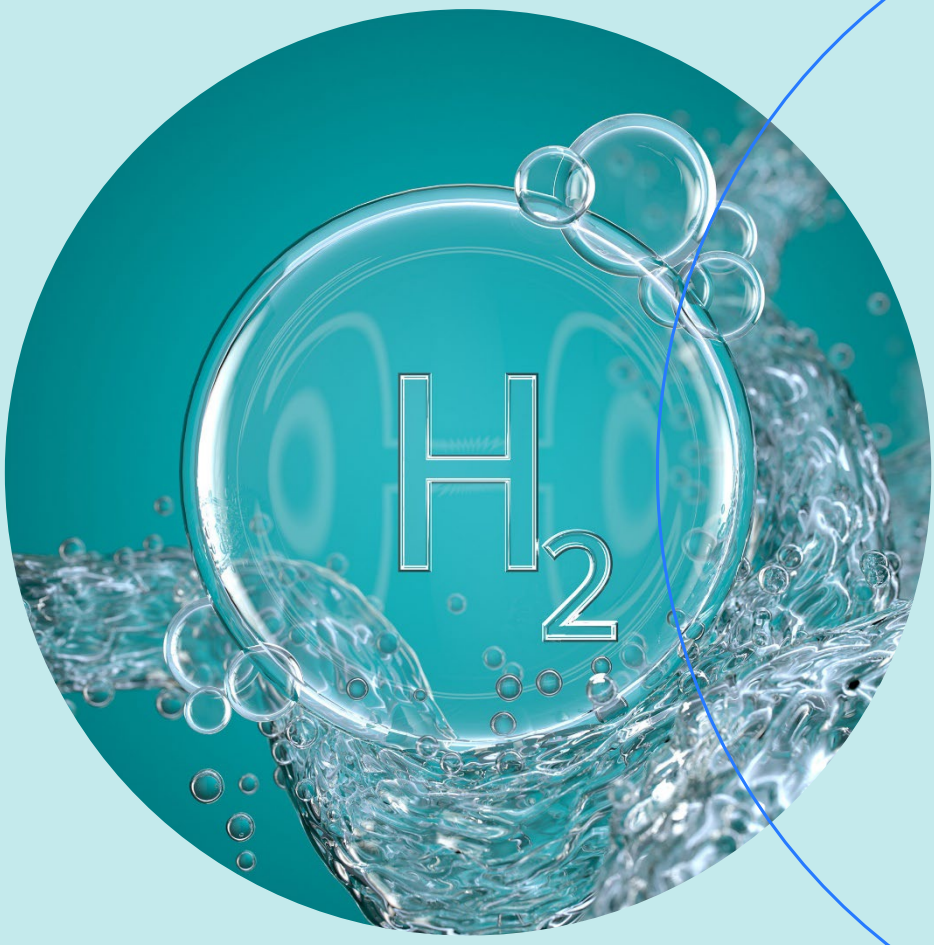
De invloed van additieven op waterstofexplosies

WP4 Veiligheidsaspecten en risico's

Auteur: E.I. Pat-El

Dit project is medegefinancierd door TKI Nieuw Gas | Topsector Energie
uit de PPS-toeslag onder referentienummer TKI2019 WVIP



NLHydrogen

Juni 2022, status: final

Aanleiding

WVIP WP4 werkt aan kennisvragen voor het borgen van waterstofveiligheid en heeft als doelstelling:

1. Het inventariseren van alle mogelijke veiligheidsrisico's die gepaard gaan met de productie, opslag, transport en gebruik van waterstof.
2. Welke maatregelen zijn noodzakelijk om waterstof als veilige en betrouwbare energiedrager grootschalig te kunnen introduceren en daarmee de publieke acceptatie te vergroten.

Deze rapportage is bedoeld voor alle partijen die bezig waren, momenteel bezig zijn, dan wel in de nabije toekomst betrokken zullen zijn bij de ontwikkeling van de waterstofinfrastructuur en specifiek voor partijen die zich bezighouden met waterstofproductie. Dit rapport geeft handvatten om de vragen en antwoorden die er over dit onderwerp zijn centraal te ontsluiten met het doel de waterstofveiligheid te borgen.

Het rapport beantwoordt een van de kennisvragen zoals die zijn geïnventariseerd door de deelnemers van WP4 in 2020. Voor meer informatie over en de totstandkoming van de kennisvragen zie https://nlhydrogen.nl/wp4-inventarisatie-van-kennisvragen.

Het doel van het behandelen van de kennisvraag is om inzicht te geven of additieven een versterkende invloed kunnen hebben op een waterstofexplosie.

Introductie

Waterstof is een steeds belangrijkere rol aan het spelen in de energietransitie. Met het opschalen van bestaande technologieën en opkomst van nieuwe technieken wordt een aantal vragen met betrekking tot explosierisico's daardoor steeds relevanter. Eén van de vragen die binnen WP4 van de WVIP gevraagd is om te onderzoeken, is:

> *Wat beïnvloed de waterstofexplosie? Kunnen bepaalde additieven een versterkende invloed hebben op:*
> 1. *brandbaarheid*
> 2. *waarschijnlijkheid van deflagratie-tot-detonatie transitie (DDT), of*
> 3. *hevigheid van de explosie?*

Een additief is in de context van dit rapport een stof in vaste of gasvormige fase die aanwezig is in een hoeveelheid gasvormige waterstof. Dit rapport heeft als doel om richting te geven aan mogelijke vervolgonderzoeken en zal zich dus beperken tot een algemene beschouwing van de bovenstaande vragen. De invloed van specifieke additieven op waterstofexplosies zal met behulp van dit rapport in een vervolgstadium per waterstoftoepassing verder onderzocht kunnen worden. Er zal in dit rapport voornamelijk worden aangegeven of er op basis van beschikbare literatuur te verwachten is of additieven wel of niet een invloed hebben op de bovengenoemde punten.

Er zal eerst een korte introductie worden gegeven over de factoren die het risico op een waterstofexplosie kunnen beïnvloeden. Daarna wordt er aangegeven wat er gevonden is over het mogelijk gedrag van additieven op deze factoren. Tot slot wordt er een evaluatie gegeven, worden conclusies getrokken en aanbevelingen gedaan voor vervolgonderzoek.

1 Factoren die het risico van waterstofexplosie beïnvloeden

Bij een waterstofexplosie gaat het om een chemische gaswolkexplosie. Het risico van een waterstofexplosie is een functie van de kans op de explosie en het effect van de explosie. Het risico op een gaswolkexplosie is hierbij afhankelijk van chemische en engineering factoren:

Chemische factoren (fysisch-chemische eigenschappen van de stof):

- Type gas (reactiviteit)
- Ontvlambaarheidsgrenzen
- Vlampunt
- Verbrandingswarmte
- Minimale ontstekingsenergie
- Zelfontbrandingstemperatuur

Engineering factoren:

- Uitstroom van het gas (mate van turbulentie)
- Obstakels en congestie in de gaswolk (wederom turbulentie)
- Afmeting en vorm van de ruimte of apparatuur (mate van insluiting van de gaswolk)
- Plaats van ontsteking binnen de gaswolk.

In relatie tot additieven zijn de chemische factoren het relevants om te beschouwen. Hieronder zal op basis van een literatuuronderzoek per punt een korte evaluatie worden gegeven over de relatie van additieven op de bovengenoemde factoren. De engineering factoren bepalen voor een belangrijke mate de hevigheid van een waterstofexplosie door turbulentie en de mate van insluiting. De omgeving waarin de waterstof ontsteekt (bijvoorbeeld in de apparatuur, in een gebouw of een procesinstallatie) is dan sterk bepalend voor de hevigheid van de explosie en of er een deflagratie-tot -detonatie transitie (DDT) zal optreden. In dit rapport zal er kort op dit mechanisme worden ingegaan. Andere engineering factoren zullen buiten beschouwing worden gelaten omdat ze geen directe relatie tot additieven hebben en daarmee buiten de scope van dit onderzoek vallen.

1.1 Type gas: reactiviteit

Hoe hoger de reactiviteit van een gas, hoe heviger de explosie zal zijn. De reactiviteit van een brandbaar gas bepaald de laminaire brandsnelheid. De laminaire brandsnelheid is de snelheid waarmee een vlam in een niet-turbulent brandbaar gasmengsel zich voortbeweegt. De laminaire brandsnelheid geeft inzicht in de potentiële kracht van een explosie: hoe hoger de snelheid, des te heviger zal de explosie zijn onder vergelijkbare condities van andere (minder) reactieve gassen. Waterstof heeft bijvoorbeeld een hogere laminaire brandsnelheid vergeleken met andere stoffen zoals methaan (320 cm/s in lucht vergeleken met 36 cm/s voor methaan). [1] Waterstof is dus een stof met een hoge reactiviteit. Daarmee is waterstof dus gevoelig voor vlamversnelling waarbij in geval van een explosie dus mogelijk een hoge piekoverdruk kan optreden.

<u>Rol van additieven</u>
De laminaire brandsnelheid is een functie van het gasvormig milieu waar deze zich in bevindt (ratio brandstof/lucht) [1]. Het medium waar de brandstof zich in bevindt zal dus een invloed hebben op de

hevigheid van de explosie door de laminaire brandsnelheid te beïnvloeden. De concentratie van zuurstof heeft hier een invloed op en deze is beschreven in de wetenschappelijke literatuur [2]. Over de invloed van vaste stof additieven op de laminaire brandsnelheid van waterstof is minder bekend in de wetenschappelijke literatuur. Wel is het bekend dat brandbare gassen in combinatie met stoffen en poeders explosies kunnen geven die een hogere hevigheid hebben dan pure waterstof-lucht combinaties. [3]

1.2 Ontvlambaarheidsgrenzen

De ontvlambaarheidsgrenzen[1] bepalen de onder- en bovengrenzen van de concentratie van het gas in lucht waarbij nog ontsteking kan optreden. Deze grenzen bepalen welk deel van een gaswolk zal bijdragen aan de explosie en zijn ook relevant om de kans op een explosie in te schatten. De Lower Explosion Limit (LEL) is de concentratie van de brandstof in lucht (tenzij anders vermeld) die de ondergrens vormt waarbij er nog ontsteking kan plaatsvinden. Boven de Upper Explosion Limit (UEL) is de concentratie van brandstof te hoog om tot ontsteking te komen. Hoe breder de ontvlambaarheidsgrenzen (het verschil tussen LEL en UEL) hoe groter de kans dat bij aanwezigheid van een ontstekingsbron het mengsel kan ontsteken. De ontvlambaarheidsgrenzen van waterstof in lucht bevinden zich tussen de 4 en 75% in lucht [1].

Rol van additieven

De ontvlambaarheidsgrenzen van een stof zijn geen vaste fysisch-chemische stofeigenschappen zoals een dichtheid, kookpunt of smeltpunt dat zijn. Het is een functie van het medium waarin het brandbare gas zich bevindt en wordt daarnaast beïnvloed door de druk en temperatuur [4]. De invloed van verschillende media op de ontvlambaarheidsgrenzen van waterstof is terug te vinden in de wetenschappelijke literatuur (zuurstof, chloor, stikstofoxide, etc.) [5]. Per technologie zal er bekeken moeten worden of de invloed van het relevante medium is onderzocht in de literatuur. Wanneer deze niet bekend is zal er aanvullende onderzoek overwogen kunnen worden. Hybride mengsels van brandbare gassen en stoffen hebben ook een invloed op de ontvlambaarheidsgrenzen [3].

1.3 Vlampunt

Het vlampunt is de laagste temperatuur waarbij er een hoeveelheid damp wordt gegenereerd die te ontsteken is. Deze term heeft betrekking op een brandbare vloeistof en zal dus in dit rapport niet verder in beschouwing worden genomen.

1.4 Verbrandingswarmte

De verbrandingswarmte is de warmte die vrijkomt bij de volledige verbranding van een stof waarbij er volledige verbranding van de reactanten zal optreden. In de praktijk wordt de combinatie van een brandstof met zuurstof bedoeld. Hoe hoger de verbrandingswarmte, hoe groter de energie die vrijkomt per mol of massa van een reactant.

[1] In de literatuur en praktijk worden voor de termen Lower Explosion Limit (LEL) en Upper Explosion Limit (UEL) soms ook wel de Lower Flamability Limit (LFL) en Upper Flamability Limit (UFL) gebruikt. Dit schept soms verwarring omdat het lijkt alsof er daardoor een verschil tussen beide begrippen zit maar dat is niet het geval. De termen zijn uitwisselbaar en er wordt dus in de praktijk hetzelfde mee bedoeld.

Rol van additieven

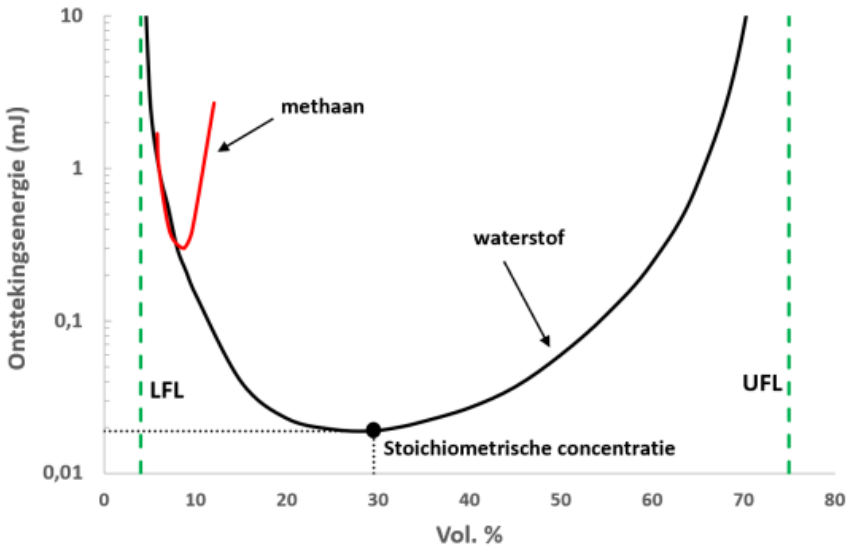
De reactie die tot een explosie leidt is een oxidatie-reductie reactie. Zuurstof is de bekendste oxidator maar er zijn ook andere stoffen die kunnen reageren met waterstof zoals de halogenen (fluor, chloor, broom, jood). Chloor en fluor kunnen onder bepaalde omstandigheden explosief reageren met waterstof. Verder kan waterstof ook reageren met metalen en zwavel. In hoeverre deze stoffen een significante rol zullen spelen bij het risico van explosie met waterstof zal sterk afhangen van de concentratie van deze stoffen en zal per technologie op zijn relevantie onderzocht en beoordeeld moeten worden.

1.5 Ontstekingsenergie

De ontstekingsenergie is de energie die minimaal nodig is om een mengsel van brandstof en lucht of zuurstof tot ontsteking te brengen onder bepaalde procescondities. De ontstekingsenergie van waterstof is lager dan dat van veel andere ontvlambare gassen.

Rol van additieven

De ontstekingsenergie een functie is van de waterstofconcentratie en het laagst bij de stoichiometrische concentratie (ongeveer 30 vol. %). De ontstekingsenergie wordt hoger naarmate de waterstofconcentratie dichter bij de LFL of de UFL komt te liggen. Hoe lager de ontstekingsenergie, hoe groter de kans op ontsteking. Voor waterstof ligt de minimale ontstekingsenergie rond de 0.019 mJ. Rond de 4-9v% komt de ontstekingsenergie van waterstof overeen met die van aardgas [6].



Figuur 1: Ontstekingsenergie van waterstof als functie van de concentratie [6]

1.6 Zelfontbrandingstemperatuur

De zelfontbrandingstemperatuur is niet een eigenschap van een stof maar de laagste temperatuur in een systeem waarbij de mate van warmteproductie hoger is dan de warmteverliezen naar de omgeving met als gevolg dat er een ontsteking plaats kan vinden zonder dat er een externe ontstekingsbron nodig is. Voor waterstof ligt deze rond de 585 °C onder standaard testcondities [6].

De temperatuur waarbij zelfontbranding plaats kan vinden is o.a. van de volgende factoren afhankelijk [7]:

- Druk van het systeem
- Geometrie van het vat waar het gas zich in bevindt
- Aanwezigheid van katalytische materialen
- Concentratie van reactanten
- Stroming

Rol van additieven

Aanwezigheid van katalytische materialen kunnen de zelfontbrandingstemperatuur van een waterstof-lucht mengsel verlagen.

1.7 Deflagratie en detonatie

De mate van schadelijke effecten van een gasexplosie is voor een belangrijk deel afhankelijk van het type explosie dat optreedt. Bij een gaswolkexplosie zijn twee typen explosies mogelijk: deflagratie en detonatie. Een deflagratie is een explosie waarbij de reactiezone (het vlamfront) zich met subsonische snelheid door het nog onverbrande medium verplaatst (voor koolwaterstoffen-lucht mengsels typisch in de orde van 300 m/s). Bij een detonatie verplaatst de reactiezone zich met supersonische snelheid ten opzichte van het onverbrande mengsel door het onverbrande medium heen (voor koolwaterstoffen-lucht mengsels typisch in de orde van 2000-3000 m/s). Voor meer informatie over de verschillen tussen deflagraties en detonaties wordt de lezer verwezen naar de literatuur [1] maar de detonatie is de gevaarlijkere vorm van een explosie aangezien de kracht groter zal zijn vergeleken met een deflagratie.

1.7.1 Invloed van turbulentie

Tijdens een deflagratie in een gaswolk zal er zich een vlamfront door het ongereageerde gas bewegen. Wanneer dit vlamfront obstakels tegenkomt zal het zich gaan vervormen en turbulenter worden. Hoe turbulenter het vlamfront, des te heviger de explosie zal zijn. Turbulentie zorgt er namelijk voor dat het oppervlak van het vlamfront wordt verhoogd waardoor de verbrandingsreactie versnelt, tenzij de warmteverliezen van het turbulente vlamfront groter zijn dan de warmte die door de verbrandingsreactie wordt opgewekt. Een hogere reactiesnelheid zal op zijn beurt de energie doen toenemen die per tijdseenheid vrijkomt en dus de ernst van de explosie. De afmetingen, volume en hoe dicht obstakels ten opzichte van elkaar zijn gepositioneerd (congestie) zullen van invloed zijn op de mate van vlamversnelling die zal optreden.

1.7.2 Deflagratie tot Detonatie Transitie (DDT)

Of bij het ontsteken van een brandbaar gas een deflagratie of een detonatie optreedt, hangt van verschillende factoren af zoals de mate van reactiviteit, stoichiometrie van het mengsel, mate van turbulentie en de kracht van de ontstekingsbron. De meest recente inzichten op het gebied van detonaties staan beschreven in een artikel van Elaine, et.al [8].

Rol van additieven

Over de invloed van additieven op waterstof in relatie tot detonaties is weinig specifieks gevonden tijdens het literatuuronderzoek maar mogelijk dat hier meer over bekend is bij kennisinstituten en andere industrieën. Wel is bekend dat de reactiviteit van het gasmengsel, de mate van turbulentie, congestie, schokgolven, lokale compressie en concentratiegradiënten in het gasmengsel belangrijke factoren zijn voor het optreden van een detonatie [8]. Waterstof staat erom bekend dat het gevoelig is voor detonatie vanwege zijn hoge reactiviteit. Op basis van de bestaande kennis over detonaties is de hypothese van de auteur dat additieven die een invloed uitoefenen op de reactiviteit van de verbrandingsreactie ook mogelijk de kans op een detonatie kunnen beïnvloeden, zij het positief of negatief. Dit zal verder onderzocht moeten worden.

2 Evaluatie

Op basis van het literatuuronderzoek kan er een indicatie worden gegeven van invloed van additieven op het gebied van brandbaarheid, DDT en de hevigheid van een explosie.

Brandbaarheid

De brandbaarheid wordt in het kader van dit onderzoek geïnterpreteerd als de mate waarin een stof brandbaar is en richt zich op de kans van ontsteking op basis van stofeigenschappen. Additieven die een invloed hebben op de ontvlambaarheidsgrenzen, ontstekingsenergie en/of de zelfontbrandingstemperatuur zullen de grootste invloed hebben op de kans tot ontsteking.
Van de bovenstaande factoren is de verwachting dat de invloed van additieven op de ontvlambaarheidsgrenzen van het grootste belang zal zijn. Vanaf 10v% waterstof in lucht is de ontstekingsenergie van waterstof dusdanig laag dat een statische vonk deze tot ontsteking zou kunnen brengen. De zelfontbrandingstemperartuur van een waterstof in lucht mengsel kan verlaagd worden door aanwezigheid van katalytische materialen. Additieven in gas of in vaste vorm kunnen een invloed hebben op de brandbaarheid van waterstof. Of de brandbaarheid hoger of juist lager wordt is afhankelijk van het mengsel en of er katalytische materialen aanwezig zijn die de bij een lagere temperatuur dan een puur waterstof-lucht mengsel een ontsteking zou kunnen veroorzaken.

Waarschijnlijkheid van deflagratie tot detonatie transitie

Reactiviteit en turbulentie spelen een belangrijke rol als het gaat om de overgang van een deflagratie in een detonatie. Hierbij kan er een onderscheidt gemaakt worden tussen een scenario waarbij er een interne explosie in een apparaat of vat plaatsvindt waar een brandbaar waterstofmengsel zich in bevindt en een scenario waarbij er lekkage van waterstof naar de buitenlucht optreedt en vervolgens na een vertraagde ontsteking een explosie plaatsvindt. Bij de eerste is de verwachting dat de potentiële rol van additieven groter zal zijn dan bij de tweede en dan met name door een mogelijke verhoging van reactiviteit en lokale turbulentie in de proces apparatuur. Bij een lekkage naar de buitenlucht zullen de omgevingsfactoren en stromingscondities naar verwachting een veel bepalendere rol spelen bij het ontstaan van een detonatie dan de aanwezigheid van additieven.

Hevigheid van de explosie

Additieven die een invloed hebben op de reactiviteit en de stoichiometrie zullen de hevigheid van een explosie kunnen beïnvloeden. De invloed van waterstof/zuurstof-concentraties op de hevigheid van een explosie (piekoverdruk, impuls) is bekend in de literatuur [9]. In hoeverre andere stoffen een significante rol zullen spelen bij het risico van explosie met waterstof zal sterk afhangen van de concentratie van deze stoffen en zal per technologie op zijn relevantie onderzocht en beoordeeld moeten worden. Ook blijkt uit de praktijk dat de hevigheid van gaswolkexplosies naast de reactiviteit onder andere wordt beïnvloed door de in hoofdstuk 1 genoemde engineering factoren (met name insluiting/congestie) en of er daarmee een overgang naar DDT plaatsvindt.

3 Conclusie

In deze rapportage is er met behulp van een literatuurstudie een antwoord gezocht op de vraag of bepaalde additieven een versterkend effect kunnen hebben op brandbaarheid, waarschijnlijkheid van deflagratie tot detonatie transitie of de hevigheid van een waterstofexplosie. Het volgende kan hierover geconcludeerd worden:

Additieven in gas of in vaste vorm kunnen een invloed hebben op de brandbaarheid van waterstof. Of de brandbaarheid hoger of juist lager wordt is afhankelijk van het mengsel en of er katalytische materialen aanwezig zijn die bij een lagere temperatuur dan een puur waterstof-lucht mengsel een ontsteking zouden kunnen veroorzaken. Hoe dichter een gasmengsel zich bij een stoichiometrische concentratie bevindt des te makkelijker zal deze te ontsteken zijn. Stoffen die een katalytische werking op de verbranding van waterstof hebben kunnen de zelfontbrandingstemperatuur verlagen en daarmee de brandbaarheid verhogen bij lagere temperaturen.

Additieven die lokaal de reactiviteit kunnen verhogen kunnen potentieel een invloed hebben op deflagratie naar detonatie transitie. Hoe hoger de reactiviteit hoe detonatiegevoeliger het mengsel wordt. Dit zal voornamelijk bij een explosie in apparatuur relevant zijn. Bij een lekkage naar de buitenlucht zullen de omgevingsfactoren en stromingscondities naar verwachting een bepalendere rol spelen bij het ontstaan van een detonatie dan de aanwezigheid van additieven. Kennis op het gebied van DDT is op dit moment nog in ontwikkeling in de wetenschap.

Additieven die een invloed hebben op de reactiviteit en de stoichiometrie zullen de hevigheid van een explosie kunnen beïnvloeden. De invloed van waterstof/zuurstof concentraties op de hevigheid van een explosie is voor verschillende brandstofcombinaties met waterstof en zuurstof in de literatuur onderzocht. In hoeverre andere stoffen een significante rol zullen spelen bij het risico van explosie met waterstof zal sterk afhangen van de concentratie van deze stoffen en zal per technologie op zijn relevantie onderzocht en beoordeeld moeten worden.

4 Aanbevelingen

Het wordt aanbevolen om per waterstoftechnologie te onderzoeken welke additieven er mogelijk aanwezig kunnen zijn en te beoordelen op basis van bestaande literatuur of:

- Deze de reactiviteit van het gasmengsel kunnen verhogen;
- Een katalytische werking kunnen hebben op de verbrandingsreactie waardoor deze bij een lagere temperatuur zou kunnen plaatsvinden;
- Er onderzoek aanwezig is waaruit de invloed op explosiehevigheid zoals de piekoverdruk en impuls te herleiden valt en invloed op de ontvlambaarheidsgrenzen;
- Er al onderzoek is gedaan naar explosie in apparatuur en deflagratie-tot-detonatie transities risico's.

Wanneer deze informatie onbekend is wordt het aanbevolen om hier verder (experimenteel) onderzoek naar te doen. Om een goede inschatting van de veiligheidsrisico's te kunnen maken is het van belang om inzicht in het bovenstaande te krijgen wanneer er sprake is van de aanwezigheid van additieven in een waterstoftoepassing.

5 Referenties

[1] F. P. Lees, Lees Loss Prevention in the Chemical Industry, 2nd edition, Elsevier, 1996.

[2] D. A.E., „Laminair Burning velocities of hydrogen-air mixtured from closed vessel gas explosions," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries,* vol. 18, pp. 152-166, 2005.

[3] C. Cloney, „12 Journal Articles Investigating Explosion of Hybrid Mixtures," Dust Safety Science, [Online]. Available: https://dustsafetyscience.com/12-journal-articles-explosion-of-hybrid-mixtures/. [Geopend 24 December 2021].

[4] S. M. S. R. M. Lemkowitz, „Explosion Theory for Dummies," *NPT Procestechnologie,* pp. 19-24, 1999.

[5] P. Cardillo, „Le Esplosioni di Gas, Vapori e Polveri,Stazione sperimentale per i Combustibili," [Online]. Available: https://www.vegaengineering.com/linea-guida-le-esplosioni-di-gas-vapori-e-polveri-a-cura-di-stazione-sperimentale-per-i-combustibili-mi-cardillo--301.pdf. [Geopend 24 december 2021].

[6] M. Spoelstra, „Veiligheidsaspecten van waterstof in een besloten ruimte," Instituut Fysieke Veiligheid, Arnhem, 2020.

[7] G. E. Musgrave, A. M. Larsen en T. Sgobba, Safety in Design for Space Systems, Burlington: Elsevier, 2009.

[8] E. S, „Mechanisms and occurance of detonations in vapor cloud explosions," *Progress in Energy and Combustion Science,* vol. 77, 2020.

[9] TU Delft NL, CNRS Nancy, VUB Brussels, BAM Berlin, WUT Warsaw, TUW Wroclaw, University of Leeds, University of Karlsruhe, INERIS Verneuil-en-Halatte, BASF Ludwigshafen, Shell Global Solutions Amsterdam, Gaz de France, Paris en Laborelec Brussels, „SAFEKINEX SAFe and Efficient hydrocarbon oxidation processes by KINetics and Explosion eXpertise," 2008. [Online]. Available: https://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/index.html. [Geopend 13 January 2022].