

GABRIJEL ALUMINIUM d.o.o.
Pod jelšami 7
SI-1290 Grosuplje

ZADEVA: Strokovno mnenje – Problematika vodika pri procesu eloksiranja aluminijevih polizdelkov

Št. dokumenta: 554/2023 Verzija 1.2

Datum: 05. 08. 2023

Naročnik: GABRIJEL ALUMINIUM d.o.o.

Kontaktne osebe: GABRIJEL ALUMINIUM d.o.o.: Andrej Gabrijel
EKOSFERA d.o.o.: Vanja Strle (zunanja sodelavka za Gabrijel Aluminium)
Projeks, d.o.o.: Robert Kušter

Predpisi/standardi:

- a) Pravilnik o protieksplzijski zaščiti, Ur. l. RS 41/2016 (vsebuje obe ATEX direktivi),
- b) SIST EN 1127-1:2019 - Eksplozivne atmosfere - Protieksplzijska zaščita - 1. del: Osnovni pojmi in metodologija,
- c) SIST EN 60079-10-1:2021 Eksplozivne atmosfere - 10-1. del: Razvrstitev prostorov - Eksplozivne plinske atmosfere,

Izhodišča:

- a) Poročilo o meritvah vodika, Velika linija, mala linija, RACI d.o.o., julij 2023,
- b) Podatki o pretoku odsesnega zraka iz proizvodnje, email V. Strle, 23. 06. 2023,
- c) Layout proizvodnje, email A. Gabrijel, 26. 07. 2023,
- d) Podatki prejeti od predstavnikov naročnika.

1 Uvodna pojasnila

V procesu eloksiranja aluminijevih polizdelkov se sprošča vodik pri dveh stopnjah procesa in sicer pri kemijski pripravi površine obdelovancev (raztapljanje v bazah in/ali kislinah) ter tudi pri samem elektrokemijskem procesu eloksiranja. Navedena procesa si sledita zaporedno in potekata na dveh proizvodnih linijah t.i. "velika linija" in "mala linija", ki sta v enem proizvodnem prostoru.

Pri obeh procesih nastaja vodik, ki se izloča iz tekoče faze v okolico. Vodik lahko pod določenimi pogoji tvori z zrakom eksplozivne zmesi.

Namen tega dokumenta je oceniti količino vodika, ki bi lahko nastal v teoretično najbolj neugodnem primeru, oceniti nevarnost za nastanek eksplozivnih plinskih zmesi vodik/zrak ter preučiti in utemeljiti zaščitne ukrepe (če se izkaže, da so potrebni).

Naročnik bo ta dokument uporabil pri upravnih postopkih s področja varovanja okolja za utemeljitev ustreznosti delovanja procesa, lahko pa ga po svoji presoji smiselno uporabi tudi za načrtovanje nove linije. Nova linija ni predmet obravnave v tem dokumentu.

2 Kratek opis procesa s stališča protieksplzijske zaščite

P&I shema procesa je na risbi v prilogi, kjer so prikazane vse stopnje procesa na obeh linijah. V smislu protieksplzijske zaščite obravnavamo samo dele procesa, v katerih potekajo elektrokemijski procesi eloksiranja in kemijskega raztapljanja aluminija v bazi/kislini - pri obeh pride do nastajanja vodika. Ostali deli procesa (nakladanje, razkladanje, barvanje, pranje, itd.) se ne obravnavajo.

Na veliki liniji so to kadi: 118 in 119 (elektrokemijski proces) ter 112 (kemijska reakcija raztapljanja).

Na mali liniji so to kadi: 209, 218, 219 in 220 (elektrokemijski proces) ter 204 (kemijska reakcija raztapljanja).

Na vseh kadeh, kjer nastaja vodik, je izvedeno lokalno odsesovanje za zajem sproščenega vodika, dodatno je izvedeno tudi prezračevanje pod stropom, ki zajame še preostali vodik, ki ga lokalni odsesi ne zajamejo.

Prezračevanje je kontrolirano¹ - če v odsesovalnem cevovodu ni dosežen ustrezen pretok, se avtomatsko prekine elektrokemijski proces anodne oksidacije, obdelovanci pa se dvignejo iz kadi v ročnem načinu delovanja linij. Na ta način je preprečeno nastajanje vodika, če ni prisoten odvod zraka iz prostora.

1 V času izdelave tega dokumenta to še ni bilo izvedeno. Naročnik je sporočil, da bo merilnike pretoka vgradil naknadno v najkrajšem možnem času.

V primeru izpada električne energije mora biti zagotovljeno rezervno napajanje za dvig Al obdelovancev iz kadi, v katerih poteka raztapljanje v bazi/kislini. Alternativno se lahko obdelovanci v tem primeru ročno dvignejo iz kadi (organizacijski ukrep).

3 Lastnosti vodika

Lastnosti vodika so zbrane v naslednji tabeli (Tabela 1).

Tabela 1: Lastnosti vodika

Lastnost	Vrednost
CAS Nr.	1333-74-0
Kemijska formula	H ₂
Molska masa (g/mol)	2
Vrelišče (°C)	-253
Tališče (°C)	-259
Rel. gostota (zrak = 1)	~0,07 (pribl. 14-krat lažji od zraka)
Topnost v vodi (g/L)	~0,002 g/kg vode pri 0°C
SME (vol%) / (g/m ³)	4 / 3,3
ZME (vol%) / (g/m ³)	77 / 65
Vžigna temperatura (°C)	560
Skupina plinov	IIC
Temperaturni razred	T1
Minimalna vžigna energija (mJ)	0,017
MESG – maksimalna širina reže (mm)	0,29
Mejna koncentracija O ₂ pri inertizaciji (vol.%)	4,3
Maksimalni tlak eksplozije (bar)	8,2
Časovni porast tlaka (bar m s ⁻¹)	n.p.

Vodik je najlažji od gorljivih plinov (cca. 14-krat lažji od zraka), zato se hitro dviguje in uhaja iz prostorov vertikalno navzgor. Zanj je značilno zelo široko eksplozijsko območje (4 - 77 vol.%) in nizka vžigna energija 0,017 mJ. Ker je zelo lahek, se v primeru izpuščanja zbira pod stropom prostora. Posebnost vodika je, da se lahko pri določenih pogojih pri ekspanziji segreje in se teoretično lahko segreje do vžigne temperature. V obravnavanem objektu takšni pogoji niso pričakovani. Zaradi nizke vžigne energije se pri izpuščanju pogosto vžge brez očitnega vira vžiga (vžge ga lahko že kakršnakoli elektrostatična razelektritev).

Molekule vodika so zelo majhne, zato vodik pod tlakom izhaja iz vsake že najmanjše netesnosti, tesnjenje inštalacije za vodik pa je tehnično zelo zahtevno, kar pa v obravnavanem objektu ni relevantno.

Vodik v mešanici z zrakom gori z nevidnim plamenom, ki seva relativno malo toplote. Ker je plamen slabo opazen, obstaja nevarnost, da zaposleni vanj vstopijo in utrpijo hude poškodbe, kar se je v praksi že zgodilo - navedeno velja kot splošno opozorilo in ne za obravnavan obrat.

4 Ocenitev nevarnosti za nastanek eksplozivnih zmesi

V obravnavanem procesu pri elektrokemijski reakciji nastaja vodik. Računska ocena pokaže, da je teoretično maksimalna količina vodika, ki nastane v eni uri za vsakih 1000 amperov toka, enaka 18,65 mol, kar je enako 37,31 g vodika. Pri normalnem zračnem tlaku (1 bar abs) in 20°C predstavlja to približno 450 litrov čistega vodika za vsakih 1000 A v času 1 h.

Električni tok teče na veliki liniji v kadi 118 in 119, v vsaki po 3000 A, skupaj torej 6000 A. Na mali liniji teče tok v kadeh 218 (1500 A), 219 (1500 A) in 220 (1000 A), skupaj na mali liniji torej 4000 A. Na obeh linijah skupaj teče največji tok 10.000 A, ki lahko v eni uri povzroči nastanek največ 186,5 molov vodika (=373 g vodika = 4,5 m³ vodika).

V delih procesa, kjer potekajo kemijske reakcije raztapljanja aluminija v bazi oziroma kislini se po podatkih naročnika raztaplja 2,7 kg Al na uro (velika linija) in 1 kg Al na uro (mala linija), skupaj torej 3,7 kg/h (=137 mol Al na uro). Za vsak mol Al, ki zreagira, nastane 1,5 mol vodika, torej v postopku raztapljanja aluminija dodatno nastane v eni uri procesa še 205,5 mol H₂ (=411 g H₂). To predstavlja 5 m³ vodika (pri 20°C in 1 bar abs), ki nastane v eni uri kemijskega raztapljanja Al v bazi/kislini.

Skupno v procesu lahko maksimalno teoretično nastane 784 g H₂ na uro, kar je enako približno 9,5 m³/h čistega H₂. Vsi volumni vodika v tem dokumentu so podani na 20°C in 1 bar abs.

Prostor, v katerem sta vgrajeni obe liniji, je dobro prisilno zračen. Zrak se odsesuje lokalno nad gladino vseh kadi, kjer se lahko sprošča vodik, in tudi iz celotnega prostora pod stropom. Pod stropom in od strani je izveden tudi vpih svežega zraka, ki preprečuje zadrževanje in kopičenje vodika izven odsesovanega območja.

Naročnik je posredoval pretoke zraka, ki so bili izmerjeni na strehi objekta na mestih izpuhov. Velika linija ima en izpust (oznaka v dokumentih naročnika Z1), kjer je izmerjen pretok 26.500 Nm³/h. Mala linija ima dva izpusta (oznaka v dokumentih naročnika Z2 in Z3), kjer je na vsakem izpustu izmerjen pretok 12.600 Nm³/h, skupno je pretok zraka odsesanega iz male linije torej 25.200

Nm³/h. Dejanski (izmerjeni) pretoki na posameznih odsesovalnih mestih oziroma vejah odsesovalnega sistema v času izdelave tega dokumenta niso bili znani.

Za naročnika je zunanji izvajalec opravil meritve koncentracije vodika v proizvodnem prostoru. Meritve so bile opravljene v bližini dveh kadi za eloksiranje 119 (velika linija) in 219 (mala linija) ter v bližini dveh kadi za kemijsko raztapljanje 112 (velika linija) in 204 (mala linija). Vertikalno so bile nad vsako od naštetih kadi opravljene tri meritve in sicer tik ob gladini tekočine (nekaj cm nad gladino, pod nivojem odsesovalne reže), na višini kadi ter pod stropom v prostoru. Podrobnosti meritev so navedene v poročilu RACI. Povzetek rezultatov meritev je v tabeli 2.

Tabela 2: Rezultati meritev koncentracije vodika

Oznaka	Nad gladino	Na višini kadi	Pod stropom
112 Velika linija kemijska reakcija raztapljanja	1,9 vol. % H ₂ = 47,5 % SME	0,6 vol. % H ₂ = 15 % SME	0,0 vol. % H ₂ = 0% SME
204 Mala linija kemijska reakcija raztapljanja	1,1 vol. % H ₂ = 27,5 % SME	0,2 vol. % H ₂ = 5 % SME	0,0 vol. % H ₂ = 0% SME
119 Velika linija elektrokemijski proces	0,2452 vol. % H ₂ = 6,1 % SME	0,0060 vol. % H ₂ = 0,15 % SME	0 vol. % H ₂ = 0% SME
219 Mala linija elektrokemijski proces	0,1250 vol. % H ₂ = 3,1 % SME	0,0208 vol. % H ₂ = 0,52 % SME	0 vol. % H ₂ = 0% SME
SME = spodnja meja eksplozivnosti, pri vodiku je SME = 4 vol.%			

Najvišje koncentracije vodika so bile izmerjene tik ob gladini tekočine v vseh kadeh, kar je pričakovano. Mesto meritve je bilo namreč pod nivojem odsesovalne reže (nekaj cm nad gladino tekočine, glej sliko 1), kjer se vodik še ni zajel, se je pa delno zmešal z okoliškim zrakom.



Slika 1: Mesto meritve tik nad gladino tekočine, pod nivojem odsesovalne reže

Izmerjene koncentracije vodika višje nad gladino tekočine (na višini kadi) in v prostoru pod stropom kažejo, da se sproščeni vodik v veliki meri zajame z lokalnim odsesom na reži, preostali pa se razredči z prostorsko intenzivnim prezračevanjem. Pod stropom v nobenem primeru ni bilo zaznane koncentracije vodika.

Izmerjena koncentracija vodika na nobenem od merilnih mest ni presegla spodnjo mejo eksplozivnosti (SME).

Dejanski (izmerjeni) pretoki zraka na posameznih odsesovalnih mestih oziroma na posameznih vejah sistema odsesovanja v času izdelave tega dokumenta niso bili znani, vendar pa lahko glede na izmerjene koncentracije sklepamo, da imajo lokalni odsesi ustrezen pretok.

V naslednjih dveh tabelah (Tabela 3, Tabela 4) je masna bilanca vodika (kar bi ga maksimalno teoretično lahko nastalo) primerjana s celotnim pretokom odsesovanja na posamezni liniji. Izkaže se, da je nazivni pretok nekaj tisočkrat večji od volumskega toka vodika, faktor redčitve pa približno 4.500 za veliko linijo in približno 8.600 za malo linijo, če bi predpostavili idealno mešanje v prostoru. V prostoru zaradi vzgonskega gibanja vodika sicer ni pričakovati idealnega mešanja, lahko pa sklepamo, da ne prihaja do akumulacije vodika pod stropom in da se vodik sproti učinkovito odvaja iz prostora.

Tabela 3: Velika linija - nastajanje vodika in primerjava z prezračevanjem

Velika linija - nastajanje vodika		
elektrokemijski proces	molski tok	111,9 mol/h
	volumski tok	2,7 m ³ /h
kemijska reakcija	molski tok	150 mol/h
	volumski tok	3,62 m ³ /h
Skupaj	volumski tok	6,32 m ³ /h
Pretok zraka	volumski tok	28.441 m ³ /h
Faktor redčitve	/	~4.500

Tabela 4: Mala linija - nastajanje vodika in primerjava z prezračevanjem

Mala linija - nastajanje vodika		
elektrokemijski proces	molski tok	74,6 mol/h
	volumski tok	1,8 m ³ /h
kemijska reakcija	molski tok	55,56 mol/h
	volumski tok	1,35 m ³ /h
Skupaj	volumski tok	3,15 m ³ /h
Pretok zraka	volumski tok	27.046 m ³ /h
Faktor redčitve	/	~8.600

V tabelah 3 in 4 je pretok pri normalnih pogojih preračunan na 20°C (da se lahko primerja s pretokom vodika), zato je cca. 7% večji od podatka, ki ga je posredoval naročnik.

5 Zaključek

Iz pridobljenih podatkov in izračunov lahko zaključimo, da je zajem in redčenje vodika v obravnavanem procesu tako učinkovito, da ni potrebno izvajati ukrepov protieksplzijske zaščite (v smislu preprečevanja virov vžiga in blaženja posledic morebitne eksplozije).

Kljub temu, da dejanski pretok prezračevanja na posameznih mestih lokalnega odsesovanja oziroma po vejah odsesovalnega sistema ni poznan, lahko na osnovi izmerjenih koncentracij, maksimalne možne emisije vodika in skupnih pretokov zraka na obeh linijah ocenimo, da je odvod in redčenje vodika ustrezno. Naročniku predlagamo, da izvede še kontrolne meritve dejanskega pretoka na mestih lokalnega odsesovanja ali pa vsaj na posameznih vejah odsesovalnega sistema.

Bistven ukrep za varno delovanje procesa je kontrolirano prezračevanje - meritev pretoka odsesanega zraka, ki v primeru premajhnega pretoka zaustavi proces. Naročniku predlagamo, da proces prilagodi tako, da bo pogoj za delovanje obeh linij pretok zraka v odsesovalnem sistemu.

Glede na to, da so pretoki po posameznih odcepih (vejah) fiksni, torej so nastavljeni z loputami in se ne spreminjajo, bo za kontrolo ustreznega pretoka dovolj merilnik pretoka na skupnem (združenem) cevovodu pred ventilatorjem.

Nastavljena vrednost pretoka v obeh odsesovalnih sistemih naj bo za cca. 10% nižja od izmerjene, ki glede na meritve koncentracij ustreza za varno delovanje obeh linij. S tem se bo preprečilo izklapljanje linij ob morebitnih nihanjih pretoka. Dodatno pa predlagamo še kontrolne meritve vodika (npr. enkrat letno), da se občasno preveri ustreznost ukrepov.

V primeru izpada prezračevanja (tudi ob izpadu električne energije) je potrebno preprečiti kemijsko raztapljanje Al obdelovancev v bazi/kislini - zagotoviti je potrebno dvig obdelovancev iz kadi.

Pripravil:

Robert Kušter, univ. dipl. inž. kem. inž., IZS T-0694

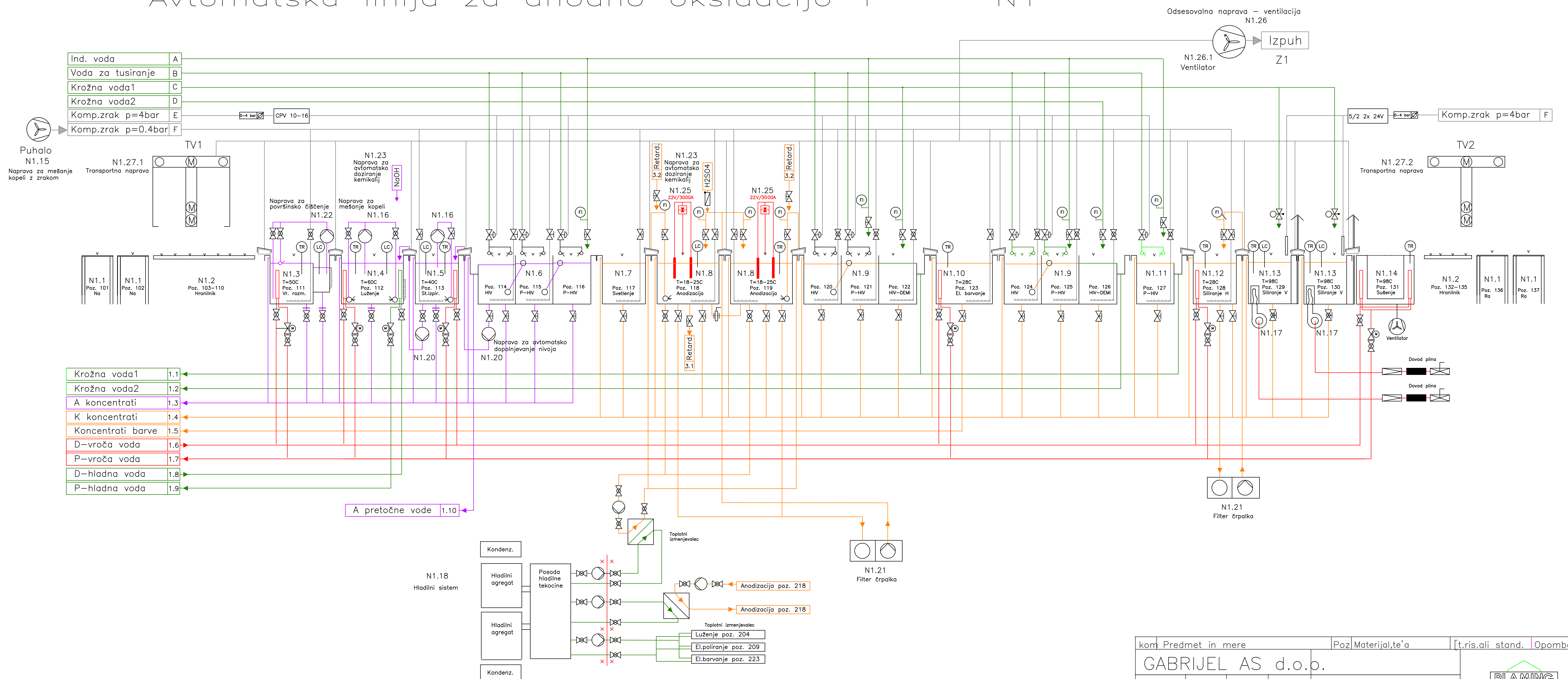
Priloga: P&I shema procesa -velika in mala linija



Digitalno podpisal Robert Kušter

DN: c=SI, st=Slovenija, ou=individuals, givenName=Robert, sn=Kušter, serialNumber=2468939312039, cn=Robert Kušter
Datum: 2023.08.05 10:56:34 +02'00'

Avtomatska linija za anodno oksidaciju 1 – N1



kom. Predmet in mere				Poz. Material, te'a	[t.ris, ali stand. Opomba	
GABRIJEL AS d.o.o.						
	Datum	Ime	Podpis			
Risal	avgust 2007	V. Šajn		AVTOMATSKA LINIJA ZA ANODNO OKSIDACIJO 1		
Konstrual	avgust 2007	Primožič				
Pregledal	avgust 2007	V. Šajn				
					7025-01-00	

Avtomatska linija za anodno oksidaciju 2 – N2

