


Výbuchové parametry směsí: vysokopecní plyn - vzduch

 31.07.2017

Explosion parameters of mixtures: Blast furnace gas - air

Jan Skřínský

Výzkumné energetické centrum, VŠB-TU Ostrava, 17. Listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, Česká republika; tel. +420 597 324 931, e-mail: jan.skrinsky@vsb.cz

plyny

vzduch

směsi

výbuchy

výbuchové charakteristiky

Abstrakt

Hodnoty výbuchových parametrů vysokopecního plynu jsou v současnosti publikovány ve formě výpočtů ze složek čistých látek, za standardních „atmosférických“ podmínek (20 °C a 101 kPa dle IUPAC). V literatuře nejsou uvedeny žádné hodnoty výbuchových charakteristik směsí $H_2-CH_4-CO-C_3H_8-CO_2$ -vzduchu změřené v 1 m³ výbuchovém autoklávu. Informace v bezpečnostních listech jsou pro takto komplexní směsi uváděny jako výsledek odhadu pomocí modifikovaných Le Chatelierových rovnic. V tomto článku jsou prezentovány dolní mez výbušnosti, *LEL*, horní mez výbušnosti, *UEL*, a mezní koncentrace kyslíku, *LOC*, změřené v 1 m³ výbuchovém autoklávu při teplotě 20 °C a tlaku 101 kPa. Dále jsou prezentovány vypočtené hodnoty a jejich porovnání s daty získanými experimentálně za daných zkušebních podmínek. Autor prezentuje hodnoty *LEL*: 13,5 obj. %, *UEL*: 70,6 obj. % a *LOC*: 6,1 obj. % pro vypočtené hodnoty a hodnoty *LEL*: 14,00 – 0,10 obj. %, *UEL*: 55,00 + 0,10 obj. % a *LOC*: 6,9 ± 0,10 obj. % pro změřené hodnoty. Jako budoucí experimentální výzkum lze zahrnout vliv hasiva CO₂ na hodnotu výbuchových parametrů *LEL*, *UEL* a *LOC*.

Klíčová slova: směs, 1 m³ autokláv, vysokopecní plyn, dolní mez výbušnosti, horní mez výbušnosti, mezní koncentrace kyslíku

Abstract

The values of the blast furnace gas explosion parameters are currently published in the form of the calculations of pure components under standard "atmospheric" conditions (20 °C and 101 kPa according to IUPAC). No explosion characteristics of the $H_2-CH_4-CO-C_3H_8-CO_2$ -air mixtures measured in 1 m³ explosion autoclave have been reported in the literature. The information in the material safety data sheets are given for such complex mixtures because of estimation using modified Le Chatelier equations. In this paper, lower explosion limit, *LEL*, upper explosion limit, *UEL*, and limiting oxygen concentration, *LOC*, measured in 1 m³ explosion autoclave at 20 °C and 101 kPa, are presented in this paper. Furthermore, the calculated values and their comparison with data obtained experimentally under the

given test conditions are presented. The author presents values of *LEL*: 13,5 vol%, *UEL*: 70,6 vol% and *LOC*: 6,1 vol% for calculated values and values of *LEL*: 14,00 - 0,10 vol%, *UEL*: 55,00 + 0,10 vol% and *LOC*: 6,9 ± 0,10 vol% for measured values. As future experimental research, the effect of CO₂ on the value of the explosion parameters *LEL*, *UEL* and *LOC* will be investigated.

Keywords: mixture, 1 m³ autoclave, blast furnace gas, lower explosion limit, upper explosion limit, limiting oxygen concentration

1. Úvod do problematiky a definice pojmů

1.1 Úvod do problematiky a definice pojmů

Většina plyných hořlavých látek může při určité koncentraci ve směsi se vzduchem vytvořit nebezpečnou směs, která při dostatečné iniciační energii (zdroj zapálení) reaguje se vzdušným kyslíkem. Energie je uvolněna ve velmi krátkém časovém intervalu a nastává výbuch. Tento děj je také spojen s prudkým rozpínáním plynů vyvolávající tlakovou vlnu. Tento děj však probíhá pouze v určitém rozmezí koncentrací, které je experimentálně zjištěno, a udává se jak pro směs se vzduchem, tak i (méně často) pro směs s kyslíkem. Spodní hranici nazýváme dolní mez výbušnosti. Např. pro metan je to 4,4-5,0 % obj. ve směsi se vzduchem. Pod touto hranicí nelze plyn zapálit (jedná se tedy zároveň o dolní mez hořlavosti). Horní hranici nazýváme horní mez výbušnosti (pro metan 16,5-17,0 % obj.) a nad touto hranicí směs sama nevybuchuje (nehoří), ale po přidání vzduchu nebo okysličovadla se směs výbušnou (hořlavou) stává.

1.2 Definice pojmů

Dolní mez výbušnosti (Lower explosive limit, *LEL*):

Dolní hranice rozsahu výbušnosti, ve kterém může dojít k výbuchu. Tyto koncentrace jsou hodnoty, při kterých při zkouškách již nedochází k výbuchu [1].

Horní mez výbušnosti (Upper explosive limit, *UEL*):

Horní hranice rozsahu výbušnosti, ve kterém může dojít k výbuchu. Tyto koncentrace jsou hodnoty, při kterých při zkouškách již nedochází k výbuchu [1].

Mezní koncentrace kyslíku (Limiting oxygen concentration, *LOC*):

Maximální koncentrace kyslíku ve směsi hořlavé látky, vzduchu a inertního plynu, ve které nedojde k výbuchu [2].

Kritérium výbuchu - nárůst tlaku (Explosive criterion - pressure rise)

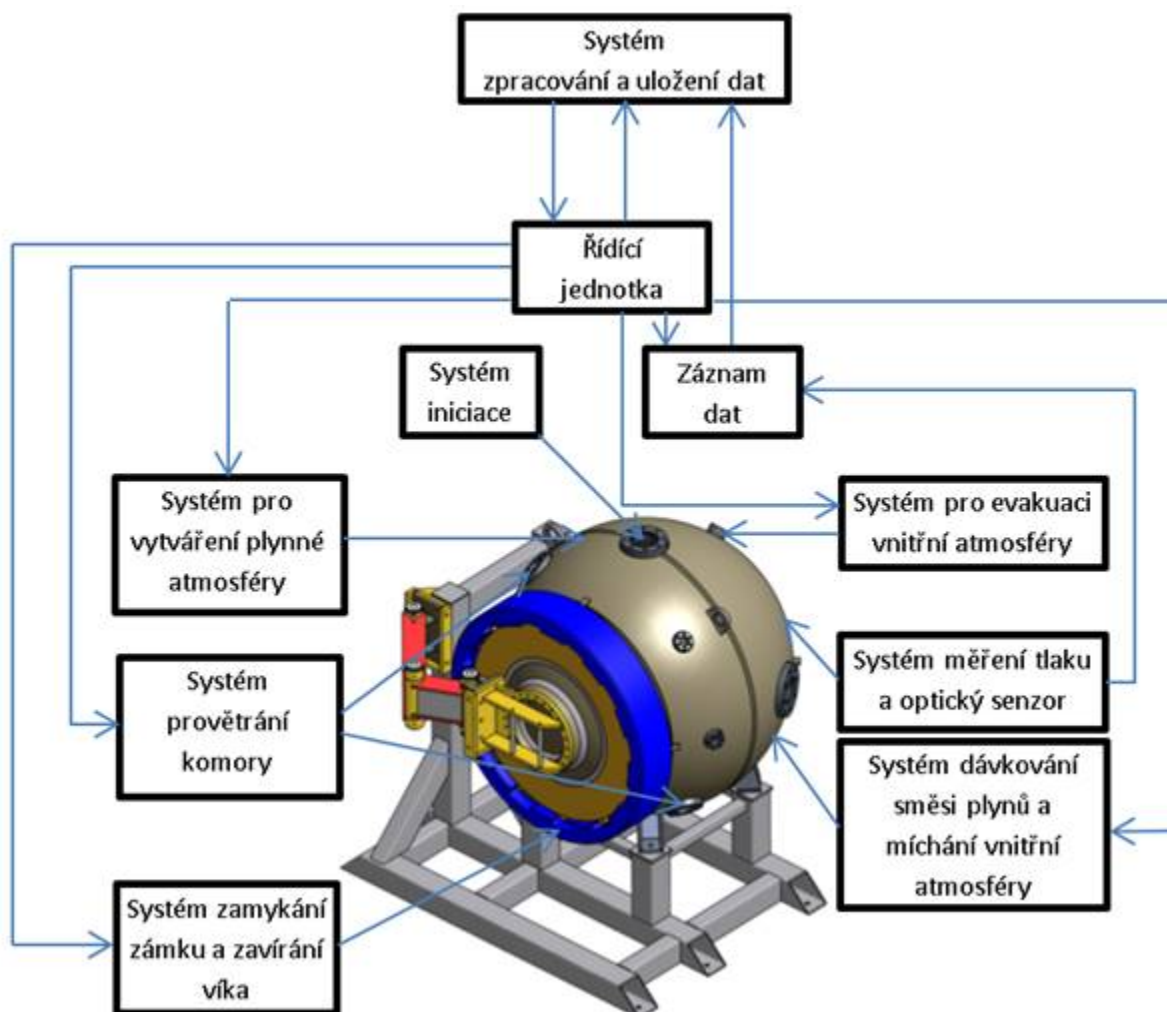
Hodnota naměřeného výbuchového přetlaku, který je roven nebo je vyšší než součet přetlaku, který vytváří samotný iniciační zdroj ve vzduchu a (5,0 ± 0,1) % přetlaku.

2. Zkušební zařízení a postup

2.1 Zkušební zařízení

Zkušební zařízení (OZM Research, s.r.o.) se skládá z 1 m³ zkušební nádoby, zařízení pro přípravu zkušební směsi, iniciačního systému, zařízení pro měření teploty a systému pro měření tlaku [3]. Pro dávkování směsi byl použit speciální systém skládající se ze dvou dávkovacích nádob o objemu 10 dm³ a tlakové odolnosti 1,5 MPa (pracovní tlak). Kyslík a vzduch je dávkován zvlášť přes jednu nádobu a přes druhou nádobu je dávkován hořlavý plyn, metan a dusík, který může být nahrazen jiným inertním plynem. Tento systém neumožňuje vytvoření výbušné atmosféry jinde než ve výbuchovém autoklávu. Nádoby jsou vybaveny tlakovým snímačem a teploměrem, což umožňuje kontrolu

nadávkovaného látkového množství jednotlivé plynné komponenty. Proti možnému přetlakování jsou obě nádoby vybaveny také pojistným ventilem. Při přípravě plynovzduchové směsi bylo nutné atmosféru uvnitř autoklávu homogenizovat z důvodů rovnoměrného rozložení koncentrací a teplot. K tomuto účelu bylo použito míchadlo (1400 ot. / min.). Jako iniciační zdroj byla použita indukční jiskra mezi dvěma elektrodami. Výbuchový tlak byl měřen systémem měření dynamického tlaku & závislosti na čase pomocí dvou piezoelektrických tlakových čidel (Kistler, typ 701A). Řízení autoklávu a vyhodnocení tlakových křivek bylo provedeno pomocí programu (Pm_CA_Unity). Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na Obr. 1.



Obrázek 1: Schematické znázornění celého systému [3]

2.2 Experimentální postup

Byla použita zkušební metoda pro stanovení výbuchoých parametrů, jmenovitě mezi výbušnosti plynů a limitní koncentrace kyslíku, par a jejich směsí se vzduchem dle EN 1839:2005 [1] a EN 14756:2007 [2]. V této metodice výraz „vzduch“ zahrnuje také směs vzduchu s inertním plynem. Meze výbušnosti jsou ovlivňovány zejména vlastnostmi hořlavé látky, teplotou, tlakem, velikostí a tvarem zkušební nádoby, typem a energií iniciačního zdroje a turbulencí. Místo vzduchu může být jako okysličovadlo použita směs vzduchu a inertního plynu (objemová koncentrace kyslíku < 21 obj. %). Pro dosažení spolehlivých a porovnatelných výsledků je nutné definovat zkušební podmínky, metody a zařízení, za kterých se mají meze výbušnosti a limitní koncentrace kyslíku určovat. Plynovzduchová směs byla připravena metodou parciálních tlaků. Experimentální procedura se skládala ze čtyř kroků: (a) výbuchová komora byla evakuována na 40 kPa; (b) do komory byla nadávkována směs & různých koncentračních poměrech; (c) směs byla iniciována indukční jiskrou umístěnou ve středu komory po 3 minutách homogenizace; (d) po iniciaci byl uložen

záznam časové křivky výbuchového parametru a komora vyvětrána. Složení plynné směsi je uvedeno v tabulce 1.

složka	H ₂	CH ₄	CO	C ₃ H ₈	CO ₂	N ₂
[obj. %]	17,0	3,5	25,0	1,0	9,0	44,5

Tabulka 1: Složení vysokopecního plynu (analýzátor Gasboard-3100P)

3. Výpočetní procedura a výsledky výpočtu

Výpočty hodnot byly provedeny pomocí modifikovaných Le Chatelierových rovnic pro směs s obsahem inertních plynů, tedy N₂ a CO₂ (1-3). Vstupní parametry výpočtů jsou uvedeny v tabulce 2.

NÁZEV	SLOŽKA SMĚSI PLYNU	DOLNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI ČISTÉHO PLYNU VE SMĚSI SE VZDUCHEM			HORNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI PLYNU VE SMĚSI SE VZDUCHEM			LIMITNÍ KONCENTRACE KYSLÍKU
		[% OBJ.]			[% OBJ.]			
hořlavá složka	CO	11,3 ^G	12,5 ^D	12,5 ^Y	75,6 ^G	74,0 ^D	74,0 ^Y	5,5 ^G
	H ₂	4,0 ^G	4,0 ^D	4,0 ^Y	77,0 ^G	75,0 ^D	75,0 ^Y	4,0 ^G
	CH ₄	4,4 ^G	4,4 ^D	5,0 ^Y	17,0 ^G	16,5 ^D	16,5 ^Y	12,0 ^G
	C ₃ H ₈	1,7 ^G	2,0 ^D	2,1 ^Y	10,8 ^G	9,5 ^D	9,5 ^Y	9,8 ^G

Tabulka 2: Výbuchové charakteristiky čistých složek směsi vysokopecního plynu

Písmena v tabulce 2 znamenají G = GESTIS-Substance database (IFA) [4]; D = Design Institute for Physical Properties (AIChE) [5]; Y = Yaws' Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists (Knovel) [6].

3.1 Výpočet hodnoty LEL:

Výpočetní vztah pro dolní mez výbušnosti směsi plynů pro směs s obsahem inertních plynů:

		(1)
kde		
LEL	dolní mez výbušnosti hořlavého souboru	obj. %
C _i	koncentrace i-té složky hořlavého souboru	obj. %
LEL _i	dolní mez výbušnosti i-té složky hořlavého souboru	obj. %
i _n	celková koncentrace inertních složek v hořlavém souboru	obj. %

Výpočet (použitím hodnot z tabulky 2):

$$LEL = 100 / [17,0 / 4,0 + 25,0 / 12,5 + 3,5 / 5,0 + 1,0 / 2,1 + 53,5/100]$$

$$LEL = 13,5 \text{ obj. \%}$$

3.2 Výpočet hodnoty UEL:

Výpočetní vztah pro horní mez výbušnosti směsi plynů pro směs s obsahem inertních plynů:

		(2)
kde		
UEL	horní mez výbušnosti hořlavého souboru	obj. %
C_i	koncentrace i-té složky hořlavého souboru	obj. %
UEL_i	horní mez výbušnosti i-té složky hořlavého souboru	obj. %
i_n	celková koncentrace inertních složek v hořlavém souboru	obj. %

Výpočet (použitím hodnot z tabulky 2):

$$UEL = 100 / [17,0 / 75,0 + 25,0 / 74,0 + 3,5 / 16,5 + 1,0 / 9,5 + 53,5 / 100]$$

$$UEL = 70,6 \text{ obj. \%}$$

3.3 Výpočet hodnoty LOC:

PALIVO (P)	STECHEIOMETRICKÁ ROVNICE	$R = O_2/P$
H ₂	2H ₂ + O ₂ = 2H ₂ O	0,5
CO	2CO + O ₂ = 2CO ₂	0,5
CH ₄	CH ₄ + 2O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O	2,0
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ + 5O ₂ = 3CO ₂ + 4H ₂ O	5,0

		(3)
kde		
LOC	mezní koncentrace kyslíku hořlavého souboru	obj. %
C_i	koncentrace i-té složky hořlavého souboru	obj. %

LOC_i	mezní koncentrace kyslíku i-té složky hořlavého souboru	obj. %
R_i	podíl stechiometrických koeficientů kyslíku a paliva	obj. %

Výpočet (použitím hodnot z tabulek 2-3):

$$LOC = (17,0 \cdot 0,5 + 25,0 \cdot 0,5 + 3,5 \cdot 2 + 1,0 \cdot 5,0) / [(17,0 \cdot 0,5 / 4,0) + (25,0 \cdot 0,5 / 5,5) + (3,5 \cdot 2 / 12,0) + (1,0 \cdot 5,0 / 9,8)]$$

$$LOC = 6,07 \text{ obj. \%}$$

Odhad počátečních hodnot výbušných parametrů pro testování:

Spodní mez výbušnosti pro průměrné složení plynu:	LEL = 13,5 [obj. %]
Horní mez výbušnosti pro průměrné složení plynu:	UEL = 70,6 [obj. %]
Mezní koncentrace kyslíku pro průměrné složení plynu:	LOC = 6,1 [obj. %]

Teoretický odhad počátečních hodnot modifikovanou Le Chatelierovou rovnicí počítá pouze s hořlavými a inertními složkami hořlavého souboru a neumí zahrnout vliv hasiva CO₂ (ve výpočtu je uvažován jako inert), které zvyšuje hodnotu LEL, snižuje hodnotu UEL, zvyšuje hodnotu LOC a velice zužuje oblast výbušnosti v porovnání s experimentálními výsledky uvedenými v části 4.

4. Experimentální výsledky

Hodnota LEL vypočtená podle modifikované Le Chatelierovy rovnice je 13,5 obj. % pro dané složení plynu, 20,9 obj. % kyslíku, počáteční teplotu 20 °C a počáteční tlak 1013,25 hPa (standardní podmínky). Testování bylo provedeno od počáteční hodnoty 16,00 obj. % (rezerva 2,5 obj. %), kdy došlo k iniciaci. Hodnota koncentrace směsi hořlavého plynu byla snížena o 1 obj. % na hodnotu 15,00 obj. %, kdy došlo k iniciaci. Třetí testovanou koncentrací byla 14,0 obj. %, kdy k iniciaci nedošlo a tím se pro hodnotu LEL vymezil interval 14,00 - 15,00 obj. %. Následně byla koncentrace 15,0 obj. % snižována v kroku 0,25 obj. %, kdy poslední iniciovaná hodnota byla 14,25 obj. %. Hodnota LEL 14,00 obj. % byla potvrzena celkem 5 zkouškami s přesností 0,10 obj. % (chyba stanovení koncentrace směsi plynu analyzátořem). Výsledky měření LEL jsou uvedeny v tabulce 4.

ČÍSLO	SLOŽENÍ SMĚSI / OBJ. %		INICIACE SMĚSI	PŘETLAK	KRITÉRIUM
	PALIVO	VZDUCH	[ANO/NE]	[BAR]	[-]
1	16,00	84,00	ANO	1,43	1,50
2	15,00	85,00	ANO	1,23	1,25
3	14,75	85,25	ANO	1,20	1,22
4	14,50	85,50	ANO	1,08	1,10

5	14,25	85,75	ANO	1,04	1,05
6	14,00	86,00	NE	0,98	1,00
7	14,00	86,00	NE	0,98	1,00
8	14,00	86,00	NE	0,98	1,00
9	14,00	86,00	NE	0,99	1,00
10	14,00	86,00	NE	0,98	1,00

Tabulka 4: LEL pro směs CH₄-H₂-CO-C₃H₈ se vzduchem

Hodnota UEL vypočtená podle modifikované Le Chatelierovy rovnice je 70,6 obj. % pro dané složení plynu, 20,9 obj. % kyslíku, počáteční teplotu 20 °C a počáteční tlak 1013.25 hPa (standardní podmínky). Testování bylo provedeno od počáteční hodnoty 60,00 obj. % (rezerva 9,4 obj. %), kdy nedošlo k iniciaci. Hodnota koncentrace směsi hořlavého plynu byla snížena o polovinu na hodnotu 30,00 obj. %, kdy došlo k iniciaci. Třetí testovanou koncentrací byla hodnota 40,0 obj. %, kdy k došlo iniciaci. Čtvrtou testovanou koncentrací byla hodnota 50,0 obj. %, kdy k došlo iniciaci a tím se pro hodnotu UEL vymezil interval 50,00 - 60,00 obj. %. Následně byla koncentrace 50,0 obj. % zvyšována v kroku 2,5 obj. %, kdy poslední iniciovaná hodnota byla 52,5 obj. %. Hodnota UEL 55,00 obj. % byla potvrzena 5 zkouškami s přesností 0,10 obj. % a dále jednou zkouškou s koncentrací 60,0 obj. %. Výsledky měření UEL jsou uvedeny v tabulce 5.

ČÍSLO	SLOŽENÍ SMĚSI / OBJ. %		INICIACE SMĚSI	PŘETLAK	KRITÉRIUM
	PALIVO	VZDUCH	[ANO/NE]	[BAR]	[-]
1	30,0	70,0	ANO	6,23	6,32
2	40,0	30,0	ANO	7,22	7,32
3	50,0	50,0	ANO	6,81	6,91
4	52,5	47,5	ANO	6,78	6,89
5	55,0	45,0	NE	0,98	1,00
6	55,0	45,0	NE	0,98	1,00
7	55,0	45,0	NE	0,99	1,00
8	55,0	45,0	NE	0,98	1,00
9	55,0	45,0	NE	0,98	1,00
10	60,0	40,0	NE	0,98	1,00

Tabulka 5: UEL pro směs CH₄-H₂-CO-C₃H₈ se vzduchem

Hodnota LOC vypočtená podle modifikované Le Chatelierovy rovnice je 6,1 obj. % pro dané složení plynu, počáteční teplotu 20 °C a počáteční tlak 1013,25 hPa (standardní podmínky). Testování bylo provedeno pro stechiometrickou koncentraci 40,0 obj. % od počáteční hodnoty 10,5 obj. % (měřeno analyzátozem kyslíku Gasboard-3100P), kdy došlo k iniciaci. Hodnota koncentrace kyslíku ve směsi hořlavého plynu byla postupně snižována na hodnoty 10,2, 10,0, 9,0 obj. %, kdy vždy došlo k iniciaci. Pátou testovanou koncentrací byla hodnota 7,4 obj. %, kdy nedošlo k iniciaci. Následně byla koncentrace 7,4 obj. % opakována s tím, že hořlavý soubor byl iniciován. Hodnota koncentrace kyslíku byla snížena o 1,0 obj. % na hodnotu 6,4 obj. %, která nebyla iniciována. Tato hodnota byla dle normy zvýšena o 0,5 obj. % na 6,9 obj. %, která nebyla iniciována. Hodnota LOC 6,9 obj. % byla potvrzena zkouškami s přesností 0,10 obj. %. Výsledky měření LOC jsou uvedeny v tabulce 6.

ČÍSLO	SLOŽENÍ SMĚSI / OBJ. %		INICIACE SMĚSI	PŘETLAK	KRITÉRIUM
	PALIVO	KYSLÍK	[ANO/NE]	[BAR]	[-]
1	40,0	10,5	ANO	6,67	6,76
2	40,0	10,2	ANO	6,06	6,15
3	40,0	10,0	ANO	4,90	4,97
4	40,0	9,0	ANO	4,24	4,30
5	40,0	7,4	ANO	1,28	1,30
6	40,0	6,9	NE	0,98	1,00
7	40,0	6,9	NE	0,98	1,00
8	40,0	6,9	NE	0,98	1,00
9	40,0	6,9	NE	0,98	1,00
10	40,0	6,9	NE	0,98	1,00
11	40,0	6,4	NE	0,98	1,00

Tabulka 6: LOC pro směs CH₄-H₂-CO-C₃H₈ se vzduchem

5. Závěr

S ohledem na hořlavé a výbušné vlastnosti vysokopecního plynu a neúplné bezpečnostní listy k vysokopecnímu plynu vyvstává potřeba určit dolní mez výbušnosti, horní mez výbušnosti a limitní koncentraci kyslíku. Byla provedena teoretická a experimentální studie výbuchových parametrů směsi vysokopecního plynu se vzduchem v 1 m³ uzavřené kulové nádobě s centrální iniciací pro různé složení směsi palivo-vzduch, při standardní teplotě a atmosférickém tlaku. Hlavní závěry lze shrnout následovně:

- Na základě postupu uvedeného v EN 1839:2005 je experimentálně stanovena spodní mez výbušnosti zkoušené směsi plynu se vzduchem 14,00 - 0,10 obj. % (vypočtená hodnota 13,5 obj. %).

- Na základě postupu uvedeného v EN 1839:2005 je experimentálně stanovena horní mez výbušnosti zkoušené směsi plynu se vzduchem 55,00 + 0,10 obj. % (vypočtená hodnota 70,6 obj. %).
- Na základě postupu uvedeného v EN 14756:2007 je experimentálně stanovena mezní koncentrace kyslíku pro optimální koncentraci zkoušené směsi hořlavého plynu se vzduchem $6,9 \pm 0,10$ obj. % (vypočtená hodnota 6,1 obj. %).

Stanovené hodnoty mohou sloužit pro kvalifikované hodnocení rizik technologie z hlediska rizik výbuchu při výrobě a spalování vysokopecního plynu. Další výzkum VEC, VŠB-TU Ostrava v této problematice bude směřován ke stanovení vlivu CO_2 na výbuchové parametry směsí plynů s H_2 - CH_4 - CO - C_3H_8 .

Poděkování

Tento článek byl vypracován v rámci projektu „Inovace pro efektivitu a životní prostředí - Growth“, identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I. Autor velice děkuje Ing. Václavu Peerovi za pomoc při experimentálním měření a Ing. Janu Verešovi, Ph.D. za pomoc při vyhodnocení výbuchových parametrů.

Literatura

- [1] ČSN EN 1839 (389603). *Stanovení mezí výbušnosti plynů a par*. Praha: Český normalizační institut, březen 2017.
- [2] ČSN EN 14756 (389668). *Stanovení mezní koncentrace kyslíku (LOC) pro hořlavé plyny a páry*. Praha: Český normalizační institut, červenec 2007.
- [3] *Vyhřívaný výbuchový autokláv CA 1m³-H pro měření výbuchových parametrů prachových disperzí, plynů a par za standardních i zvýšených teplot: uživatelský manuál: ver. 1*. OZM Research, 6. března 2014.
- [4] *GESTIS-Substance database Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. IFA, 2017.
- [5] Design Institute for Physical Properties. *DIPPR Project 801: Full Version*, Design Institute for Physical Property Research/AICHE.
- [6] YAWS, C. L. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental, Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Inorganic Chemicals*. 1st ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

Vzorová citace

SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry směsí: vysokopecní plyn - vzduch. *Časopis výzkumu a aplikací v profesorní bezpečnosti* [online], 2017, roč. 10, č. 2. Dostupný z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-smesi-vysokopecni-plyn-vzduch>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)