

Výbuchové charakteristiky směsí oxid uhelnatý- vzduch změřené ve 20-L uzavřené kulové nádobě

31.01.2018

Explosion characteristics of carbon monoxide-air mixtures measured in 20-L closed spherical vessel

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

oxid uhelnatý

směsi

výbuchové charakteristiky

Abstrakt

V literatuře je omezené množství informací o výbuších toxických hořlavých látek. Je prezentována experimentální studie pro různé směsi CO-vzduch v maximálním rozmezí koncentrací CO od 12,5 - 0,2 obj. % do 70,5 + 0,2 obj. % ve směsi se vzduchem při okolním atmosférickém tlaku (101 kPa) a teplotě (298 K). Experimentálně získané hodnoty výbuchových charakteristik - p_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G , LEL , UEL , LOC jsou porovnány s výsledky matematického modelování tohoto plynu.

Klíčová slova: výbuchy plynu, experimentální modelování výbuchů, oxid uhelnatý, dolní mez výbušnosti, horní mez výbušnosti, mezní koncentrace kyslíku, maximální výbuchový tlak, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, deflagrační index

Abstract

There are very limited information on explosion characteristics of toxic flammable substances. Experimental studies are presented for different CO-air mixtures at a maximum CO concentration range from 12.5 ± 0.2 % vol. to 70.5 ± 0.2 % vol. in a mixture with air at ambient atmospheric pressure (101 kPa) and temperature (298 K). The experimental values of the explosion characteristics - p_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G , LEL , UEL , LOC are compared with the mathematical modeling of this gas.

Keywords: gas explosions; experimental explosion modeling, carbon monoxide, lower explosion limit, upper explosion limit, limiting oxygen concentration, maximum explosion pressure, maximum rate of pressure rise, deflagration index

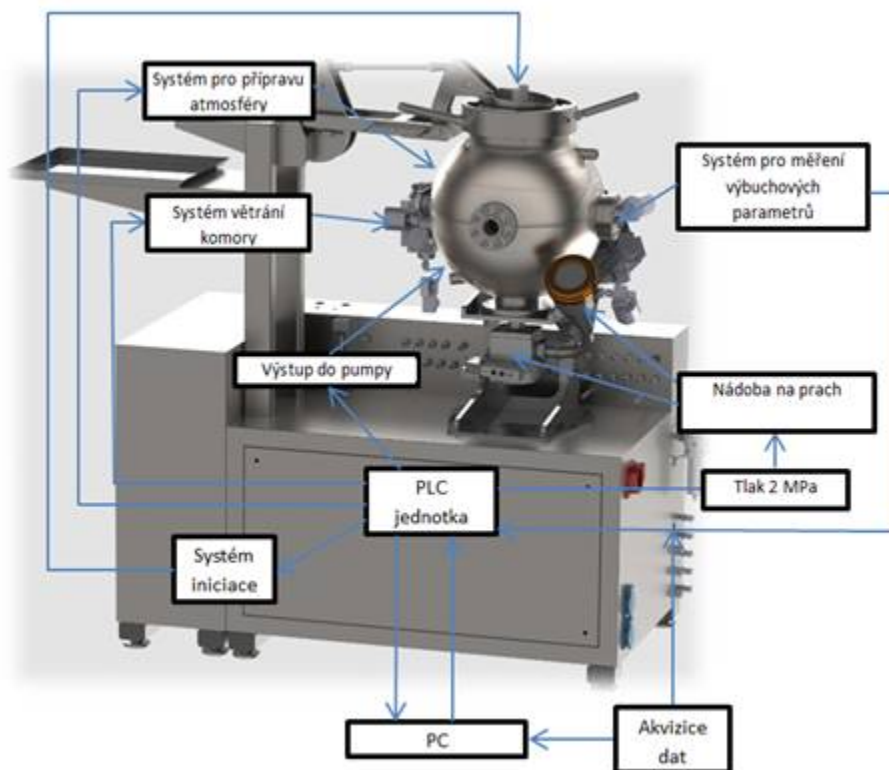
1. Úvod

Vlastní text se píše pomocí stylu "vlastní text". Pro úpravu článků pro recenzovaný časopis Výbuchy hořlavých plynů v chemickém a energetickém průmyslu způsobují většinu největších majetkových ztrát po celém světě. Nejčastěji používané výbuchové charakteristiky pro posouzení rizik výbuchů plynů jsou: výbuchový tlak, maximální výbuchový tlak, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku, spodní mez výbušnosti, horní mez výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku. Výbuchový tlak, p_{ex} , je nejvyšší tlak, vznikající v uzavřené nádobě při výbuchu dané směsi hořlavých látek se vzduchem nebo vzduchem a inertními plyny, stanovený za určitých zkušebních podmínek. Maximální výbuchový tlak, p_{max} , je maximální naměřená hodnota při měření výbuchového tlaku, kdy se mění obsah hořlavé látky ve směsi. Rychlost nárůstu výbuchového tlaku, $(dp/dt)_{ex}$, je nejvyšší hodnota směrnice (první derivace) časové křivky tlaku (s vyhlazením, je-li to nutné), naměřená v uzavřené nádobě při výbuchu dané směsi hořlavých látek se vzduchem nebo vzduchem a inertními plyny, zjištěná za stanovených zkušebních podmínek. Maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku, $(dp/dt)_{max}$, je maximální hodnota rychlosti nárůstu výbuchového tlaku, kdy se mění obsah hořlavé látky ve směsi. Dolní mez výbušnosti, *LEL*, je spodní hranice rozsahu výbušnosti, ve kterém může dojít k výbuchu. Horní mez výbušnosti, *UEL*, je horní hranice rozsahu výbušnosti, ve kterém může dojít k výbuchu. Mezní koncentrace kyslíku, *LOC*, je maximální koncentrace kyslíku ve směsi hořlavé látky, vzduchu a inertního plynu, ve které nedojde k výbuchu. Pro účely tohoto článku a pro účely spolehlivých a porovnatelných výsledků jsou všechny tlaky vyjádřeny v barech absolutních, bar(a); $(dp/dt)_{ex}$ a $(dp/dt)_{max}$ jsou vyjádřeny v bar(a)/s; *LOC*, *LEL* a *UEL* jsou vyjádřeny v objemovém podílu v %.

2. Zkušební zařízení a metoda

2.1 Zkušební zařízení

Zkušební zařízení (OZM Research, s.r.o.) se skládá ze zkušební nádoby, zařízení pro přípravu zkušební směsi, iniciačního systému, zařízení pro měření teploty, systému pro měření tlaku, systému pro měření teploty a bezpečnostních přístrojů [1]. Zkušební nádoba je dvouplášťová nádoba z nerezové oceli (odolnost proti korozi a prvotním plynným směsím a jejich spalinám) kulového tvaru o vnitřním průměru 336 mm a objemu 0,02 m³. Tato nádoba a všechny zařízení na ní (ventily, snímače, atd.) jsou konstruovány tak, aby vydržely maximální pracovní tlak 30 barů. Zařízení pro přípravu zkušební směsi se skládá z kompresoru (Makita AC310H), měřidla pro měření podtlaku, tlakoměru a míchadla (1400 ot. / min.) pro dosažení homogenní směsi (tj. rovnoměrného rozložení koncentrací a teplot). Je navrženo tak, že obsah hořlavého plynu ve zkušební směsi je měřen s nejistotou měření do ±2 obj. %. Iniciačním zdrojem je indukční jiskra o výkonu přibližně 10 W (za atmosférických podmínek) mezi dvěma elektrodami, umístěná ve středu zkušební nádoby. Pro vytváření jisker je použit vysokonapěťový transformátor připojený k napájecí síti přes časovač nastavený na požadovanou dobu výbojů (normální 2 s, prodloužená 0,5 s). Pro zaznamenávání teplot je použit termočlánek s odpovídajícím záznamovým zařízením. Záznam teploty je nezbytný, protože p_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G , *LEL*, *UEL*, *LOC* jsou na teplotě závislé. Systému pro měření tlaku se skládá ze snímače tlaku, zesilovače a záznamového zařízení. Výbuchový tlak je měřen pomocí dvou piezoelektrických tlakových čidel (Kistler, typ 701A). Nábojový zesilovač (Kistler, typ 5041E) má frekvenční rozsah 0-50 kHz. Záznamové zařízení (Tedia typ UDAQ-3644) má více než 12 bitové rozlišení a rychlost vzorkování 50 000 vzorků/s/kanál se šířkou pásma více než 20 kHz. Řízení autoklávu a vyhodnocení tlakových křivek bylo provedeno pomocí programu (Pm_CA_Unity verze 6.3). Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na obr. 1.



Obrázek 1: Zkušební zařízení s kulovou nádobou o vnitřním objemu 20-L [1]

2.2 Zkušební metoda

Pro dosažení spolehlivých a porovnatelných výsledků je nutné definovat zkušební podmínky a metody, za kterých se mají výbuchové charakteristiky určovat. Výbuchové charakteristiky jsou ovlivňovány zejména vlastnostmi hořlavé látky, teplotou, tlakem, velikostí a tvarem zkušební nádoby, typem a energií iniciačního zdroje a turbulencí. Pro stanovení p_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G , LEL , UEL , LOC není možné navrhnout jednu metodu, která by byla vhodná pro všechny tyto výbuchové charakteristiky. Z těchto praktických důvodů byla použita kombinace tří zkušebních metod pro stanovení výbuchových charakteristik detailně popsanych v EN 15967:2012 [2], EN 1839:2005 [3] a EN 14756:2007 [4].

2.3 Zkoušená směs

Čistota použitého oxidu uhelnatého je 99,9995 mol. % (SIAD spol. s.r.o.). Vzduch je bez vody, tj. $\leq 0,1$ obj. % vodních par a bez oleje, tj. $\leq 0,1$ g/m³ oleje s objemovou koncentrací kyslíku < 21 %. Čistota inertního plynu (N_2) pro stanovení LOC je 99,995 mol. % (SIAD spol. s.r.o.).

3. Výpočtová procedura a výsledky výpočtu

Procedura výpočtu je podrobně popsána v literatuře [5]. Ke kvantifikaci adiabatických výbuchových tlaků, p_{ad} , a teplot při konstantním objemu při 15 různých koncentracích směsi byla použita výpočetní metoda minimalizace volné Gibbsovy energie. Jako vstupní parametry byly použity soubory reakčních mechanismů a termodynamických dat (C_p , S^0 , H^0 , G^0) primárně z databáze *Therm.dat* [6] ve standardních polynomických formátech NASA a CHEMKIN. Použitá data byla vypočtena pomocí ab-initio výpočtů s danými "basis-set" z tohoto důvodu byla analyzována jejich kompatibilita softwarem *CHEMThermo* [7]. Výpočty hodnot LEL , UEL a LOC byly provedeny pomocí modifikovaných Le Chatelierových rovnic pro směs s obsahem inertních plynů, tedy N_2 . Výsledky výpočtů s hodnotami z literatury jsou uvedeny v tabulce 1.

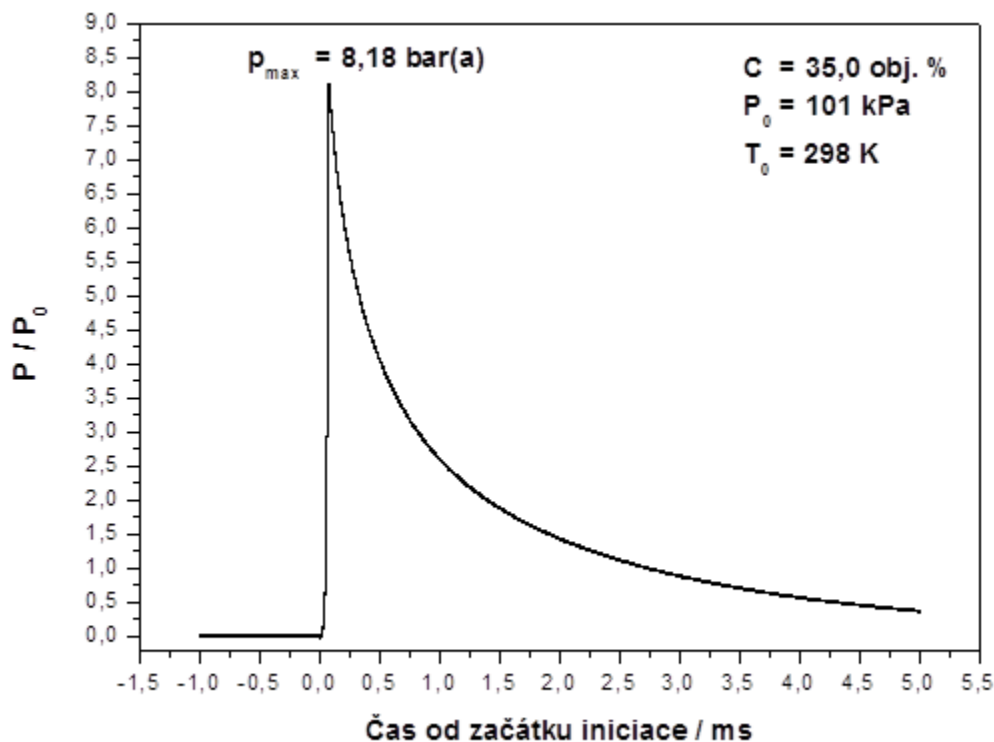
	P_{max} bar(a)	LEL obj. %			UEL obj. %			LOC obj. %
LITERATURA	8,2 ^G	11,3 ^G	12,5 ^D	12,5 ^Y	75,6 ^G	74,0 ^D	74,0 ^Y	5,5 ^G
VÝPOČET	9,2	12,5			74,0			5,5

Tabulka 1: Výbuchové charakteristiky oxidu uhelnatého

Písmena v tabulce 1 znamenají G = GESTIS-Substance database (IFA) [8]; D = Design Institute for Physical Properties (AIChE) [9]; Y = Yaws' Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists (Knovel) [10].

4. Analýza experimentálně získaných dat

Výpočtovou metodou je zjištěn nejvyšší tlak pro každý z 5 zaznamenaných průběhů výbuchového tlaku při měření. Výbuchový tlak p_{ex} je nejvyšší hodnota stanovená z těchto záznamů. Nejvyšší hodnota $(dp/dt)_{ex}$ pro každou křivku časového záznamu tlaku byla stanovena tak, že se časový záznam tlaku z každé zkoušky derivoval a tak se získala nejvyšší hodnota směrnice (první derivace) pro každou zkoušku. Ve většině případů bylo zapotřebí nejdříve vyhladit získaný záznam dat (odfiltrovat), jinak by byly vypočteny chybné hodnoty směrnice. Rychlost nárůstu výbuchového tlaku $(dp/dt)_{ex}$ je nejvyšší z hodnot směrnice získané z těchto zkoušek. Maximální výbuchový tlak p_{max} a maximální rychlost nárůstu tlaku $(dp/dt)_{max}$ jsou stanoveny měřením při krokových změnách množství hořlavého plynu ve směsi, dokud není nalezena maximální hodnota p_{ex} a $(dp/dt)_{ex}$.



Obrázek 2: Záznam výbuchového tlaku, p_{ex} , jako funkce času při počáteční teplotě $T_0=298 \text{ K}$ a počátečním tlaku $p_0 = 101 \text{ kPa}$

5. Vyjádření výsledků

5.1 Výbuchový tlak a maximální výbuchový tlak

Hodnocení zkoušek p_{ex} a p_{max} je založeno na zkušební směsi, která dává nejvyšší tlaky ze všech. Aby byly zohledněny všechny nejistoty (měření tlaku, obsahu hořlavého plynu, kalibrace), je tato hodnota zaokrouhlena na nejbližší násobek 0,1 baru. Navíc musí být uveden obsah hořlavého plynu ve zkušební směsi, která dává nejvyšší hodnoty a hodnotu posledního přírůstku obsahu hořlavého plynu, aby byla vyjádřena přesnost stanovení.

5.2 Rychlost nárůstu tlaku a maximální rychlost nárůstu tlaku

Hodnoty pro $(dp/dt)_{ex}$ a $(dp/dt)_{max}$ závisí na objemu a tvaru zkušební nádoby použité pro měření. Například $(dp/dt)_{max}$ se snižuje se zvyšujícím se objemem nádoby. Je proto zavedeno uvádět rychlost nárůstu výbuchového tlaku v normalizované formě pro objem nádoby $1 \text{ m}^3 (K_G)$.

5.3 Dolní mez výbušnosti a horní mez výbušnosti

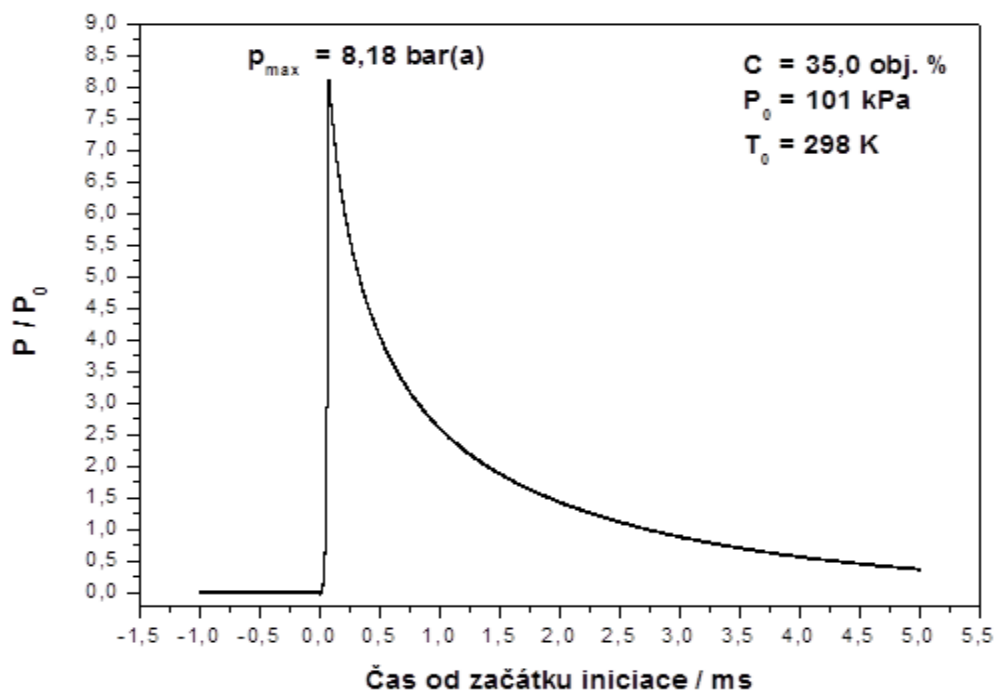
Hodnocení výsledků zkoušek *LEL* a *UEL* je založeno na zkušební směsi, při které je pěti zkouškami prokázáno, že právě nedochází k výbuchu. Pro nejistotu měření musí být uvedeny maximální hodnoty $\pm 10 \%$ relativní nebo $\pm 2 \%$ absolutní.

5.4 Limitní koncentrace kyslíku

Hodnocení výsledků zkoušek *LOC* je založeno na zkušební směsi, při které je pěti zkouškami prokázáno, že nemůže dojít k výbuchu při jakékoli koncentraci paliva.

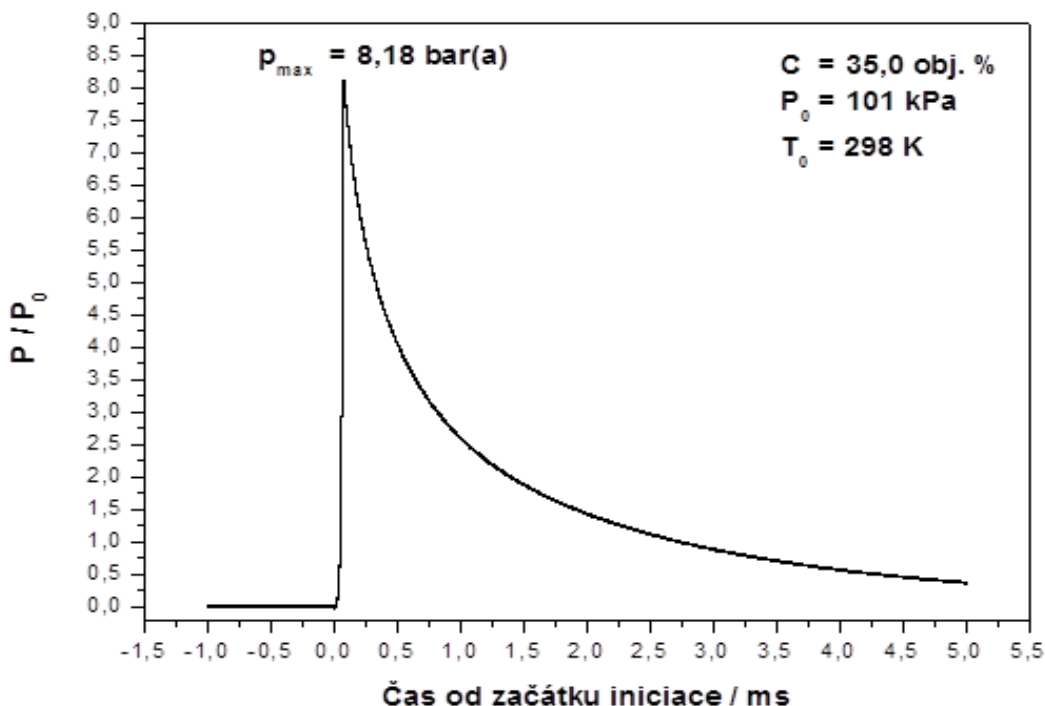
6. Výsledky

Na obrázku 3 jsou uvedeny hodnoty normovaného výbuchového tlaku, p_{ex}/p_0 , pro atmosférický počáteční tlak a teplotu. Na obrázku 4 jsou uvedeny hodnoty rychlosti nárůstu (výbuchového) tlaku, $(dp/dt)_{ex}$ a deflagračního indexu, K_G , pro různé koncentrace směsi CO se vzduchem.



Obrázek 3: Normovaný výbuchový tlak, p_{ex}/p_0 , jako funkce ekvivalentních množství ($C=12,5-70,5$) při počáteční teplotě $T_0=298 \text{ K}$ a počátečním tlaku $p_0 = 101 \text{ kPa}$

Jak je patrné z experimentálních výsledků, výbuchový tlak směsi vykazuje určitý trend s měnící se koncentrací plynu. Výbuchový tlak dosahuje maximální hodnoty v blízkosti stechiometrické koncentrace s ekvivalentním poměrem $\Phi = 1$ ($C = 35,0 \text{ obj. \%}$), a má tendenci k poklesu, pokud je koncentrace nižší nebo vyšší než stechiometrická. Tato závislost se tvoří, protože v blízkosti stechiometrické koncentrace může být plyn a kyslík plně využit, což způsobuje nejintenzivnější reakci, a tím vzniká největší hodnota tlaku. Když je koncentrace plynu nižší než stechiometrická koncentrace, přestože je nadbytek kyslíku, je plynu relativně méně, takže výbuch je poměrně slabší a odpovídajícím způsobem produkuje relativně menší tlak. Pokud je koncentrace plynu vyšší než stechiometrická koncentrace, bude koncentrace kyslíku relativně nízká. Koncentrace plynu, která se skutečně podílí na reakci, je tedy nižší, tudíž se vytváří nižší tlak. Čím větší je koncentrace plynu, tím menší je obsah kyslíku, a tím méně se plyn skutečně podílí na reakci. Tlak se tak snižuje. Rychlost nárůstu výbuchového tlaku a maximální výbuchový tlak mají na koncentraci podobnou závislost (obrázek 4).



Obrázek 4: Rychlost nárůstu výbuchového tlaku v normalizované formě pro objem nádoby 1 m³ (K_G) jako funkce ekvivalentních množství ($C=12,5-70,5$) při počáteční teplotě $T_0=298$ K a počátečním tlaku $p_0 = 101$ kPa

Když je koncentrace plynu nižší než jeho stechiometrická koncentrace, je směs relativně bohatá na kyslík. S nárůstem koncentrace plynu se jeho reakční objem na jednotku času zvyšuje, takže se také zvyšuje maximální rychlost nárůstu tlaku a dosahuje maximální hodnoty blízko stechiometrické koncentrace. Pokud je však koncentrace plynu vyšší než stechiometrická koncentrace, zvýšení koncentrace plynu vyžaduje, aby obsah kyslíku ve směsi klesal, takže množství směsi plynu skutečně zapojené do reakce je odpovídajícím způsobem sníženo. Vyšší objem plynu, menší objem kyslíku a tím i objemu plynu, který se skutečně podílí na reakci za jednotku času, je také menší, takže maximální rychlost nárůstu tlaku se postupně snižuje (obrázek 3-4). Když se koncentrace směsi přibližuje k mezím výbušnosti, klesá výbuchový tlak prudce k hodnotě nula.

7. Závěr

Hlavním zaměřením tohoto příspěvku je kvantifikovat výbuchové charakteristiky směsi oxidu uhelnatého se vzduchem. Měřením jsme vůbec poprvé stanovili výbuchové charakteristiky - p_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G , LEL , UEL , LOC oxidu uhelnatého na jednom zkušebním zařízení v maximálním rozmezí koncentrací od 12,5 obj. % do 70,5 obj. % pro normální atmosférické podmínky. Globální analýza zahrnující porovnání prezentovaných a předchozích změřených charakteristik (12-L a 120-L) spolu s vypočtenými hodnotami vedly k doplnění pro hodnotu 20-L objemu zkušební nádoby. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulce 2, kde nejistoty měření jsou dány zkušební metodou.

CHARAKTERISTIKA	HODNOTA
CO-O ₂ -N ₂ (obj. %)	35,0±0,2
p_{max}/p_0 (bar)	8,2±0,82

$t_{p_{max}}$ (ms)	0,075±0,04
$(dp/dt)_{max}$ (bar/s)	490±49,0
K_G (bar·m/s)	133±13,3
LEL (obj. %)	12,5-0,2
UEL (obj. %)	70,5+0,2
LOC / N ₂ (obj. %)	5,4±0,2

Tabulka 2: Výsledné hodnoty výbušných charakteristik při T₀ = 298 K a p₀ = 101 kPa

Prezentované hodnoty výbušných charakteristik mohou být prakticky využity při projektování technik ochrany proti výbuchu, jako jsou např. konstrukce odolné výbuchovému tlaku a konstrukce odolné tlakovému rázu při výbuchu, odlehčení výbuchu a potlačení výbuchu. Dále mohou být použity pro vyloučení nebezpečí výbuchu zabráněním vzniku výbušné směsi plynů a také jako základ pro ochranu proti výbuchu pomocí "inertizace".

8. Budoucí studie

Protože p_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G , LEL , UEL , LOC jsou na tlaku a teplotě závislé charakteristiky, jsou budoucí studie zaměřeny na kvantifikaci těchto závislostí v rozsahu daném možnostmi experimentálního zařízení, tj. počáteční teploty 0 °C až 160 °C a počáteční tlaky 0,5 bar až 3,0 bar.

Poděkování

Tato publikace byla vypracována v rámci projektu "Inovace pro efektivitu a životní prostředí - Growth", identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I.

Literatura

- [1] *Výbušná komora CA 20-L pro měření výbušných parametrů prachových disperzí, plynů a par za standardních i zvýšených teplot: uživatelský manuál pro instalaci, provoz, údržbu a odstraňování problémů: ver. 2 (21. leden 2016)*. OZM Research, s.r.o. Dostupný na vyžádání z: <http://www.ozm.cz/en/>.
- [2] EN 15967:2012. *Stanovení maximálního výbuchového tlaku a maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku plynů a par*.
- [3] EN 1839:2005. *Stanovení výbušnosti plynů a par*.
- [4] EN 14756:2007. *Stanovení mezní koncentrace kyslíku pro hořlavé plyny a páry*.
- [5] SKŘÍNSKÝ, J.; VEREŠ, J. Explosion characteristics of methanol-air mixtures at elevated temperatures and pressures: numerical study. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2016, roč. 9, č. 3. Dostupný z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/explosion-characteristics-methanol-air-mixtures-elevated-temperatures-and-pressures-numerical>. ISSN 1803-3687.
- [6] *Prof. Burcat's Thermodynamic Data* [online]. Chemical Kinetics Laboratory ELTE, 2015 [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>.
- [7] *Reaction Mechanism Downloads* [online]. NUI Galway: Combustion Chemistry Centre. NUI Galway, 2015 [cit. 2017-

11-19]. Dostupné z: <http://c3.nuigalway.ie/mechanisms.html>.

[8] *GESTIS-Substance database Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. IFA, 2017 [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestiseng:sdbeng\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestiseng:sdbeng$3.0).

[9] *Design Institute for Physical Properties: DIPPR Project 801: Full Version*. Design Institute for Physical Property Research/AIChE.

[10] 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 charakteristiky směsí oxid uhelnatý-vzduch změřené ve 20-L uzavřené kulové nádobě. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2017, roč. 10, č. 3-4. Dostupný z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-charakteristiky-smesi-oxid-uhelnaty-vzduch-zmerene-ve-20-l-uzavrene-kulove-nadobe>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)