Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti (JOSRA). JOSRA 1 - 2018, roč. 11.

Výbuchové charakteristiky směsí propan-vzduch změřené ve 20-l uzavřené kulové nádobě

14.06.2018

Explosion characteristics of propan-air mixtures measured in 20-l closed spherical vessel

Jiří Horáček[1], Jan Skřínský[2]

[1]*Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 630/13, 700 30 Ostrava, Česká republika; tel. +420 737 088 239, e-mail: jiri.horacek.st@vsb.cz*

[2]*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*

propan výbuchy výbuchové charakteristiky

Přijat k publikování 23. 3. 2018

Abstrakt

Hodnoty výbuchových parametrů jsou v současnosti publikovány hlavně za standardních laboratorních podmínek (20 °C a 101 kPa dle IUPAC). V tomto článku, jsou prezentovány maximální výbuchový tlak p_{max}, maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku $(dp/dt)_{max}$ a deflagrační index K_G směsi propan-vzduch v maximálním rozmezí koncentrací C_3H_8 od 2,0 - 0,2 obj. % do 10,0 + 0,2 obj. % změřených při teplotách 10 °C, 20 °C, 100 °C a atmosférickém tlaku. Experimentálně získané hodnoty p_{max} jsou porovnány s výsledky matematického modelování tohoto plynu.

Klíčová slova: výbuchy plynu, experimentální modelování výbuchů, propan, maximální výbuchový tlak, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, deflagrační index

Abstract

Explosion parameters are currently published mainly under standard laboratory conditions (20 °C and 101 kPa according to IUPAC). In this paper, maximum explosion pressure p_{max}, maximum explosion pressure rise rate $(dp/dt)_{max}$, and deflagration index K_G propane-air mixture in the maximum flammable range of C_3H_8 concentrations of 2.0 vol. % -0.2 vol. % to 10.0 + 0.2% by volume measured at 10°C, 20°C, 100°C and atmospheric pressure, are presented. The experimentally obtained p_{max} values are compared with the mathematical modeling of this gas.

Keywords: gas explosions, experimental explosion modeling, propane, maximum explosion pressure, maximum rate of pressure rise, deflagration index

1. Úvod

Propan, C_3H_8, je bezbarvý, hořlavý, zkapalněný plyn se zápachem po zemním plynu. Čistý propan se používá: jako složka kalibračních směsí pro aplikace v ekologii, průmyslové hygieně a petrochemii; jako pohonná látka, rozpouštědlo a extrakční činidlo; jako palivo atomových emisních analyzátorů.

1.1 Energetika

Propan je významnou energetickou surovinou, především ve směsi s dalšími uhlovodíky, butanem, isobutanem, but-1-enem, but-2-enem a propenem, která se obvykle nazývá propan-butan a používá se zejména v domácnostech a malých provozovnách jako zdroj tepla k vytápění, též při tepelném zpracování různých materiálů (tavení, svařování, pájení). Její složení kolísá a závisí na průmyslových normách jednotlivých států. Obsah propanu kolísá od 25 do 90 %. Obdobná směs uhlovodíků obsahující propan, ale obvykle ve větším zastoupení, se používá jako pohonná látka pro spalovací motory.

1.2 Bezpečnost

Výbuchy hořlavých plynů v chemickém a energetickém průmyslu způsobují většinu největších majetkových ztrát po celém světě. Havárie, kde propan představuje hlavní nebezpečnou látku, jsou shrnuty v [1]. Nejčastěji používané výbuchové charakteristiky pro posouzení rizik výbuchů propanu 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.

2. Předchozí studie

Různé faktory ovlivòují hodnoty výbuchových charakteristik jako např. faktor experimentálního stanovení (tvar, objem, koncentrace), metodologie (procedura), počáteční podmínky (teplota, tlak). Pro shrnutí dostupných dat k porozumění experimentálního stanovení, metodologie a počátečních podmínek směsi propan-vzduch byla provedena literární rešerše. Cílem literární rešerše bylo shrnutí současného stavu stanovení výbuchových charakteristik metodologií dle EN 15967:2012, v různých rozměrech a tvarech zkušební nádoby (ø 10 cm - 30,5 cm) při různých počátečních teplotách (25-277 °C) a různých objemových podílech propanu se vzduchem (2,5 obj. %-6,2 obj. %; Φ = 0,6-2,2).

Koncentrace	Počáteční teplota	Objem zkušební nádoby	Reference
2,50-6,20 obj. %	25-130°C	Koule (ø 10 cm)	[2]
2,50-6,20 obj. %	25-130 °C	Válec (ø 10 cm, výška 15 cm)	[2]
Φ = 0,7-2,2	22-127°C	Válec (ø 14,45 cm, výška 15 cm)	[3]
Φ = 0,6-1,5	27°C, 52°C, 77°C	Válec (ø 30 cm, výška 30,5 cm)	[4]
2,60-5,70 obj. %	25°C	Válec (ø 10 cm, výška 15 cm)	[5]
2,5-6,2 obj. %	25-150°C	Koule (ø 10 cm)	[6]
2,50-6,20 obj. %	25-277°C	Koule (ø 10 cm)	[7]

Φ = 0,7-1,5	25°C	Koule (V = 1,16 m^3)	[8]
2,50-6,20 obj. %	25-150°C	Koule (ø 10 cm)	[9]

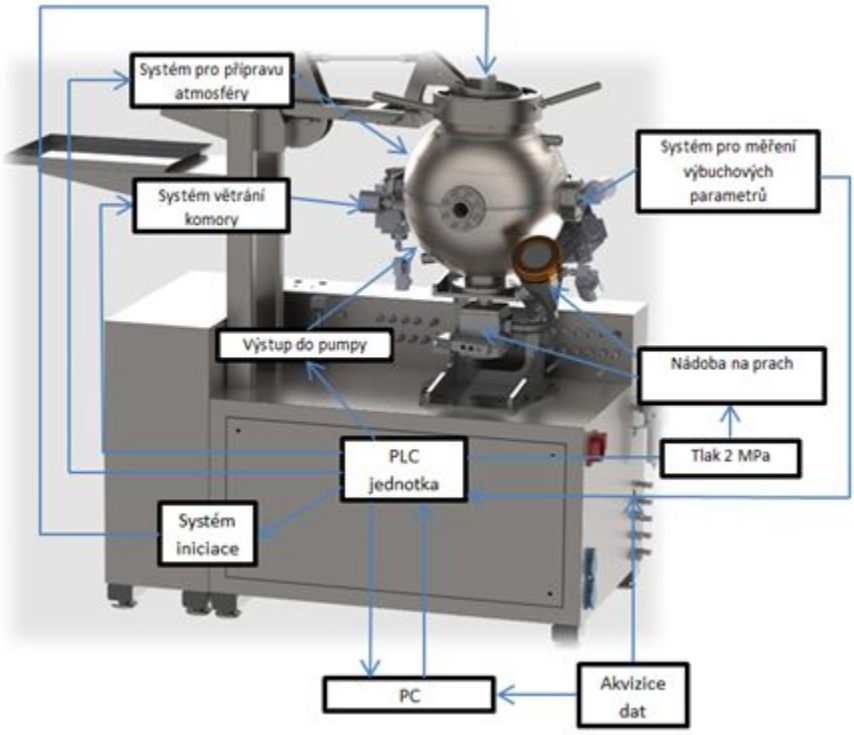
Tabulka 1: Shrnutí výsledků současného stavu stanovení výbuchových charakteristik při T_0 = 25-277 °C

Článek prezentuje experimentální studii ke zjištění výbuchových charakteristik směsi propan - vzduch při třech různých počátečních teplotách, pro které byly jako numerické predikce metodou minimalizace volné Gibbsovy energie vypočteny parametry adiabatického výbuchového tlaku.

3. Zkušební zařízení a metoda

3.1 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 [10]. Zkušební nádoba je dvoupláš□ová 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 ±0,2 obj. %. Iniciačním zdrojem je indukční jiskra o výkonu přibližně 10 W (za atmosférických podmínek) mezi dvěma elektrodami umístěnými ve středu zkušební nádoby. Pro vytváření jisker je použit vysokonapě□ový transformátor připojený k napájecí síti přes časovač nastavený na požadovanou dobu výbojů (normální 2 s, prodloužený 5 s). Pro zaznamenávání teplot je použit termočlánek s odpovídajícím záznamovým zařízením. Záznam teploty je nezbytný, protože pmax, (dp/dt)max, KG jsou na teplotě závislé. Systém 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 [10]

3.2 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 ovlivòovány 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 není možné navrhnout jednu metodu, která by byla vhodná pro všechny tyto výbuchové charakteristiky. Z těchto praktických důvodů byla použita kombinace dvou zkušebních metod pro stanovení výbuchových charakteristik detailně popsaných v EN 15967:2012 [11] a EN 1839:2017 [12].

3.3 Zkoušená směs

Čistota použitého propanu je 99,95 mol. % (Linde spol. s.r.o.). Vzduch je bez vody, tj. ≤ 0,1 obj. % vodních par a bez oleje, tj. ≤ 0,1 g/m^3 oleje s objemovou koncentrací kyslíku < 21 %.

4. Výpočtová procedura a výsledky výpočtu

Procedura výpočtu je podrobně popsána v literatuře [13]. 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 defaultních databází *THERMO.dat* programu Explosion Pressure [14] a *Thermdat.tdd* programu GASEQ [15] ve standardním polynomickém formátu CHEMKIN. Výpočtová procedura byla použita pro predikci počátečních hodnot k experimentálnímu měření.

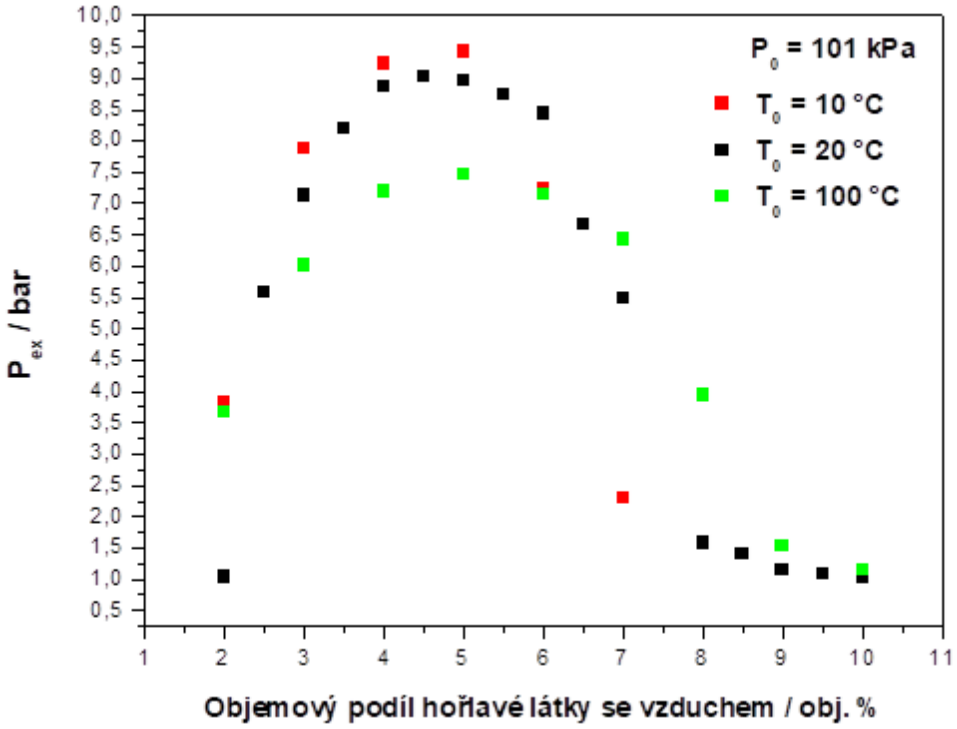
5. Analýza experimentálně získaných dat

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 $(dp/dt)_{ex}$.

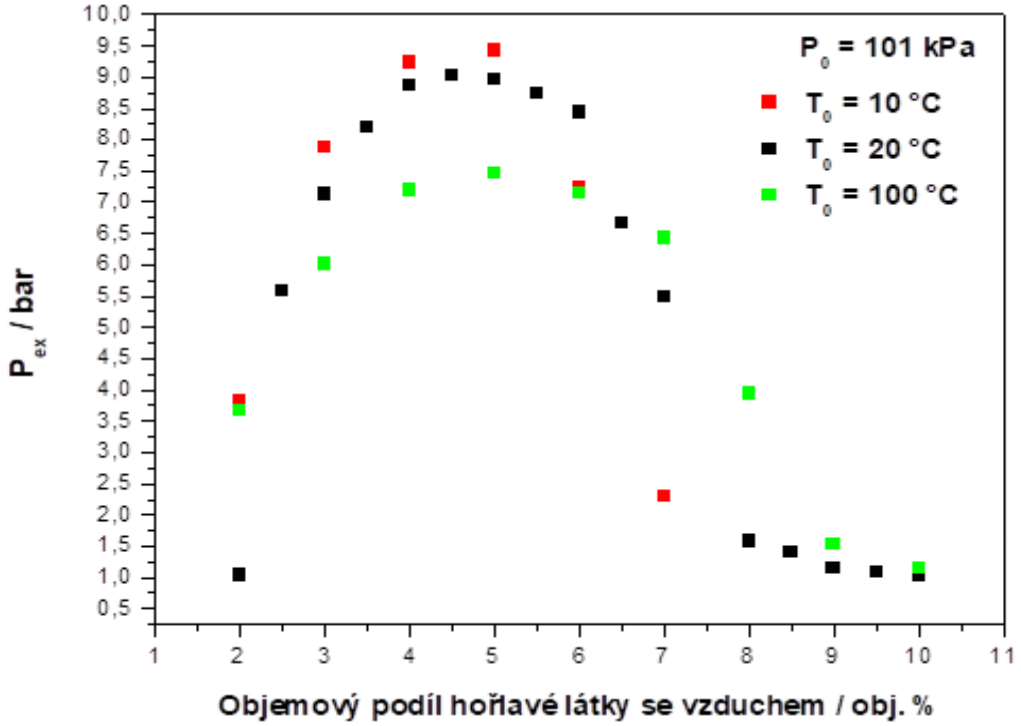
6. Výsledky

Na obrázku 2 jsou uvedeny hodnoty výbuchového tlaku p_{ex} pro atmosférický počáteční tlak a různé teploty. Na obrázku 3 jsou uvedeny hodnoty rychlosti nárůstu (výbuchového) tlaku $(dp/dt)_{ex}$ a deflagračního indexu K_G pro různé koncentrace směsi C_3H_8 se vzduchem.



Obrázek 2: Výbuchový tlak p_{ex} jako funkce objemového podílu propanu se vzduchem (2,0 obj.%-10,0 obj. %) při počátečních teplotách T_0 = 10 °C, 20 °C, 100 °C a počátečním tlaku p_0 = 101 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 Φ = 1 (C = 4,5-5,0 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 3).



Obrázek 3: Rychlost nárůstu výbuchového tlaku v normalizované formě pro objem nádoby 1 m^3 (K_G) jako funkce objemového podílu propanu se vzduchem (2,0 obj. %-9,5 obj. %) při počátečních teplotách T_0 = 10 °C, 20 °C, 100 °C 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). 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 propan-vzduch. Měřením byly stanoveny výbuchové charakteristiky - p_{max}, $(dp/dt)_{max}$, $K_G$propanu na jednom zkušebním zařízení v maximálním rozmezí koncentrací od 2,0 - 0,2 obj. % do 10,0 + 0,2 obj. % změřených při teplotách 10 °C, 20 °C, 100 °C a atmosférickém tlaku. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulce 2, kde nejistoty měření jsou dány zkušební metodou.

Charakteristika	T_0 = 10 °C	T_0 = 20 °C	T_0 = 100 °C
C_3H_8-O_2-N_2 (obj. %)	4,5±0,2	5,0±0,2	5,0±0,2
p_{max} (bar)	9,4±0,89	8,9±0,89	7,4±0,74
$(dp/dt)_{max}$ (bar/s)	525±52,5	514±51,4	285±28,5
K_G (bar·m/s)	142±14,2	139±13,9	77,2±13,3

Tabulka 2: Výsledné hodnoty výbuchových charakteristik při T_0 = 10 °C, 20 °C a 100 °C a p_0 = 101 kPa

Prezentované hodnoty výbuchových 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.

8. Budoucí studie

Protože p_{max}, $(dp/dt)_{max}$, K_G 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

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.

Literatura

[1] ABBASI, Tanseem; ABBASI, S. A. The boiling liquid expanding vapour explosion (BLEVE): Mechanism, consequence assessment, management. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 141, s. 489-519.

[2] RAZUS, Domnina ...[et al.]. Temperature and pressure influence on explosion pressures of closed vessel propane–air deflagrations. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 174, s. 548-555.

[3] HUZAYYIN, A. S. ...[et al.]. Laminar burning velocity and explosion index of LPG–air and propane–air mixtures. *Fuel*. 2008, vol. 87, s. 39-57.

[4] EBAID, Munzer S. Y.; AL-KHISHALI, J. M. Measurements of the laminar burning velocity for propane: air mixtures. *Advances in Mechanical Engineering*. 2016, vol. 8, s. 1-17.

[5] MITU, Maria ...[et al.]. Deflagration parameters of propane-air mixtures in a closed cylidrical vessel. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*. 2011, vol. 73, s. 17-26. ISSN 1454-2331.

[6] RAZUS, D. ...[et al.]. Temperature and pressure influence on maximum rates of pressure rise during explosions of propane–air mixtures in a spherical vessel. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 190, s. 891-896.

[7] BRINZEA, Venera ...[et al.]. Propagation Velocities of Propane-air Deflagrations at Normal and Elevated Pressures and Temperatures. *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition*. 2012, vol. 3, s. 289-292.

[8] LIU, Qingming ...[et al.]. Study on the flame propagation and gas explosion in propane/air mixtures. *Fuel*. 2015, vol. 140, s. 677-684.

[9] RAZUS, Domnina ...[et al.]. Experimental and computed burning velocities of propane–air mixtures. *Energy Conversion and Management*. 2010, vol. 51, s. 2979-2984.

[10] OZM Research. *Výbuchová komora CA 20-L pro měření výbuchových parametrů prachových disperzí, plynů a par za standardních i zvýšených teplot: uživatelský manuál pro instalaci, provoz, údržbu a odstraòování problémů: ver. 2 (21. leden 2016)*. Dostupný na vyžádání z: http://www.ozm.cz/en/.

[11] EN 15967. *Stanovení maximálního výbuchového tlaku a maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku plynů a par*

. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.

[12] EN 1839 ed. 2. *Stanovení mezí výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku (LOC) pro hořlavé plyny a páry*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.

[13] SKŘÍNSKÝ, Jan ...[et al.]. Explosion chracteristics of methane at elevated initial temperatures. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2015, roč. 8, č. 2-3. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/josra-02-03-2015/methane-explosion-characterist.html. ISSN 1803-3687.

[14] WOLANSKI, P.; KOBIERA, A.; KINDRACKI, J. "*Explosion Pressure*": *the program for calculation of maximum pressure of explosion for chemical equilibrium conditions* [online]. Warsaw, 2004 [cit. 2018-03-22]. Dostupné z: http://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/20.Del.%20No.16%20Max.%20Explosion%20Pressure.pdf.

[15] *Gaseq: A Chemical Equilibrium Program for Windows* [online] [cit. 2018-03-22]. Dostupné z: http://gaseq.co.uk/.

Vzorová citace

HORÁČEK, Jiří; SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové charakteristiky směsí propan-vzduch změřené ve 20-L uzavřené kulové nádobě. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2018, roč. 11, č. 1. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-charakteristiky-smesi-propan-vzduch-zmerene-ve-20-l-uzavrene-kulove-nadobe . ISSN 1803-3687.

Autor článku:
Ing. Jiří Horáček
Ing. Jan Skřínský, Ph.D.