

Výbuchové parametry směsí uhlovodíku se vzduchem za nízkých počátečních teplot

📅 24.06.2019

Explosion parameters of a HYDROCARBONA in air mixtures at low initial temperatures

Filip Kmošek¹, Jan Skřínský²

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

²Výzkumné 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

metan

propan

teplota

autokláv

uhlovodíky

směsi

výbuchové charakteristiky

Abstrakt

Cílem článku je stanovení výbuchových parametrů, jmenovitě výbuchového tlaku a rychlosti nárůstu výbuchového tlaku, propanu a metanu se vzduchem v závislosti na třech počátečních parametrech: čase, koncentraci a teplotě. Komplexní studium základních jevů spojených s procesy výbuchu bylo provedeno ve specifické variantě výbuchové komory o objemu 0,020 m³. Celkem bylo experimentálně získáno přibližně 70 originálních záznamů tlaku na čase, ze kterých bylo možné vypočítat deflagrační indexy, laminární rychlosti hoření čela plamene a stanovit dobu od iniciace do maximálního výbuchového tlaku. Dále byly provedeny termodynamické výpočty predikcí adiabatického výbuchového tlaku a adiabatické teploty plamene. Prezentovaný výzkum je obousměrně propojen předáváním originálních výsledků do průmyslové sféry pro protivýbuchovou ochranu, ale i s oblastmi charakterizace výbuchu za nestandardních podmínek. Výsledky charakteristik zkoumaného systému jsou obzvláště důležité po stránce hranic současných znalostí a zkušeností s dosahem na tvorbu nových norem.

Klíčová slova: Metan, propan, výbuchové parametry, teplota, autokláv.

Abstract

The main aim of this paper is to determine the explosion parameters, namely the explosion pressure and the rate of explosion pressure rise, of propane and methane with air mixtures depending on three initial parameters: time, concentration and temperature. A comprehensive study of the basic explosion phenomena has been studied in a specific variant of a 0.020 m³ explosion chamber. In total, approximately 70 original pressure records were obtained experimentally, from which it was possible to calculate deflagration indexes, laminar flame velocities of the flame front

and determine the time from initiation to maximum explosion pressure. Further, thermodynamic calculations of adiabatic explosion pressures and adiabatic flame temperatures predictions were performed. The presented research is two-way interconnected by passing the original results to the industrial sphere for explosion protection, but also with the areas of explosion characterization under non-standard conditions. The results of the characteristics of the system under investigation are particularly important in terms of the boundaries of current knowledge and experience of reaching new standards.

Keywords: Methane, propane, explosion parameters, temperature, autoclave.

Přijat k publikování / Received for publication 17. 4. 2019

1. Úvod

Modelování úniků a výbuchů uhlovodíků spolu se stanovováním jejich výbuchových parametrů za nízkých (pod 25 °C) a vysokých počátečních teplot (nad 40 °C) se na základě aktuálního vývoje výzkumu i praktických průmyslových aplikací jeví jako zajímavý budoucí směr navazujících studií. Propan se vyznačuje dlouhou historií použití pro domácí, zemědělské, průmyslové ale i komerční účely. Toto palivo je také používáno v petrochemickém průmyslu jako surovina pro výrobu plastů a dalších produktů. Propan, jako součást LPG, je také stále častěji používán jako palivo pro vozidla. Po benzínu a naftě je to třetí nejpoužívanější motorové palivo. Hlavní výhodou propanu pro použití v automobilech je, že může být zkapalněn při mírném tlaku. To umožňuje rychlé naplnění nádrží a cenově dostupné konstrukce nádrží, při spotřebě množství srovnatelných s benzinem. Mezitím je však výrazně čistší (jak při manipulaci/zacházení, tak při spalování), což vede k menšímu opotřebení motoru díky méně usazeninám bez zředění motorového oleje. Tím pádem se mohou výrazně prodloužit intervaly výměny oleje. Propan je stále nejběžnější alternativou benzínu a motorové nafty. Se zvýšenou globální poptávkou po energii začínají zkapalněné přírodní plyny, které jsou čistší než tradiční fosilní paliva, hrát výraznou roli v energetickém sektoru. Zkapalněné zemní plyny se převážně skládají z metanu a skladují se při teplotě -162 °C (111 K). Takže když dojde k úniku, může se vytvořit v níže položené části terénu louže a poté se díky vypařování vytvářet páry těchto plynů. Tyto páry mohou dosáhnout zdroje vznícení v podobě elektrické jiskry, mechanické jiskry nebo otevřeného plamene a dojde k výbuchu. Kromě toho, výzkum a využití přírodních plynů extrahovaných z uhelných slojí má výrazné ekonomické a ekologické výhody, které mohou pomoci řešit globální energetickou krizi. Bylo zjištěno, že při výrobě zkapalněných plynů za použití kyslíku se koncentrace metanu může pohybovat v rozmezí hořlavosti a to způsobuje bezpečnostní riziko pro celý proces. Během několika posledních let bylo publikováno množství studií výbuchových parametrů hořlavých plynů za pokojových nebo zvýšených teplot, existuje pouze velmi limitovaný počet studií na výbuchové parametry metanu za nízkých počátečních teplot [1]. V technické praxi se využívá 3 typů protivýbuchové ochrany: primární protivýbuchová ochrana [2], sekundární protivýbuchová ochrana [3], terciální protivýbuchová ochrana [4]. Úkolem primární protivýbuchové ochrany je vyloučit jeden ze 4 základních předpokladů ke vzniku výbuchu a pokud se nám to podaří, pak vyloučíme nebezpečí výbuchu. Těmito předpoklady jsou prostor, kde se může vytvořit nebezpečná koncentrace, hořlavá látka, výskyt oxidačního prostředí a nebezpečný poměr (koncentrace) hořlavé látky s oxidačním prostředkem. Výše zmíněné skutečnosti dosáhneme mnoha způsoby, některými z nich jsou skladování pod nebo nad vrstvou ochranné kapaliny, užití nádrže s plovoucím víkem, přirozeným či nuceným větráním nebo inertizací plynem, prachem či vodou. Sekundární protivýbuchovou ochranou se rozumí především prevence, která se snaží omezit možnosti iniciace nebezpečné výbušné atmosféry. Základem sekundární prevence je klasifikace nebezpečných prostor do zón, které jsou založeny na četnosti a trvání nebezpečné výbušné atmosféry. Pokud nemůžeme vyloučit vznik výbušné atmosféry a zároveň vyhodnotit pravděpodobnost vzniku účinného zdroje iniciace, tak předpokládáme, že výbušná atmosféra existuje a že iniciace je možná. V takovém případě začínáme mluvit o terciální protivýbuchové ochraně (tzv. konstrukční), která počítá s výbuchem uvnitř zařízení a snaží se jeho účinky omezit na únosnou míru, tak aby bylo zařízení po krátké době opět schopné provozu a abychom neohrozili osoby. Výbuch odlehčujeme při vzniku nebo při určitém rozšíření výbuchu, kdy

se, na krátkou dobu nebo na trvalo, stane z uzavřené nádoby nádoba otevřená. Tím umožníme únik čerstvé výbušné směsi mimo zařízení takovou rychlostí, aby výrazně nižší maximální redukovaný tlak ($p_{red,max}$) nepřekročil přípustnou hodnotu, která je výrazně menší než maximální výbušný tlak v neodlehčené nádobě.

2. Experiment

Pro experimentální stanovení výbušných charakteristik reálného plynu a některých čistých látek, které tento plyn obsahuje, byla použita výbušná komora společnosti OZM Research s.r.o., která vyhovuje měřením dle požadavků českých technických norem ČSN EN 1839:2013 [5] a ČSN EN 15967:2012 [6]. Schematické znázornění celé výbušné komory můžete vidět na obr. 1.

Obrázek 1: Výbušná komora

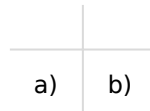
Výbušný autokláv je vybaven systémem měření dynamického tlaku v závislosti na čase pomocí dvou tlakových čidel a také systémem snímání intenzity světla vygenerovaného při hoření zkoušeného vzorku. Výstup čidel je poté pomocí datové karty Tedia UDAQ-3644 převeden do počítače. K iniciaci byla použita indukční jiskra. Tento iniciační zdroj je popsán v EN 15967. Jedná se o sérii indukčních jisker mezi dvěma elektrodami, které jsou vyrobeny z nerezové oceli, a jejich průměr je 4 mm. Elektrody jsou umístěny přímo ve středu nádoby, úhel jejich špiček je 60° a mezi špičkami elektrod je vzdálenost $5 \pm 0,1$ mm. Standardní doba výbojů je nastavena na 0,2 s, ale v případě neúspěšného pokusu o iniciaci je doba prodlouženého výboje nastavena na 0,5 s. Výbušná komora je vybavena zařízením Julabo Presto A30, které je schopné plášť autoklávu ochladit na teploty nižší než bod mrazu vody. Komunikaci mezi uživatelem a zařízením výbušné komory zprostředkovává program Pm_CA_Unity, který obsluhuje zobrazuje informace o pohybu

ventilů, výstupy z bezpečnostních prvků a hlavně o průběhu experimentů [7].

3. Výpočtová procedura

Ke kvantifikaci adiabatických výbuchových tlaků, p_{ad} , při konstantním objemu a různých koncentracích směsi byla použita výpočetní metoda minimalizace volné Gibbsovy energie. Jako vstupní parametry byly použity soubory reakčních mechanismů (Chemkin, Reaction Design) a termodynamických dat (C_p , S^0 , H^0 , G^0). Pro účely této práce byl k výpočtu těchto hodnot použit program Explosion Pressure [8], který je založen na principu chemické rovnováhy a spalování v konstantním objemu. Pro výpočet složení a vlastností produktů používá metodu minimalizace volné Gibbsovy energie, za předpokladu spalování za adiabatických podmínek. Jako vstupní parametry byly využity soubory reakčních mechanismů a termodynamických dat z defaultní databáze *THERMO.dat*. Výsledky výpočtů byly použity pro predikci počátečních hodnot k experimentálnímu měření a jsou shrnuty na Obrázcích 1a,b.

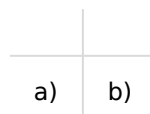
4. Výsledky



Obrázek 2: a) Výbuchový tlak a b) rychlost nárůstu výbuchového tlaku směsí CH_4 se vzduchem v závislosti na čase při počáteční teplotě 20 °C

Na Obr. 2a je znázorněna závislost p_{exp} na čase a různých koncentrací pro směs metan-vzduch. Vidíme, že p_{exp} se při přiblížení k LEL a UEL signifikantně snižuje a nárůst k maximálnímu tlaku pro danou koncentraci trvá delší dobu. Zatímco u stechiometrické koncentrace 10 obj. % metanu tlak naroste do maximální hodnoty 8,5 bar během 107 ms. Na Obr. 2b je trend závislosti $(dp/dt)_{exp}$ a K_G směsi metan-vzduch v závislosti na čase. Nejvyšší nárůst pozorujeme pro experimentální stechiometrickou koncentraci 10 obj. %, kdy hodnota $(dp/dt)_{exp}$ a K_G dosahuje 246 bar/s resp. 67 bar•m/s.

V porovnání s Obr. 4 můžeme vidět, že koncentrace blízké té stechiometrické se nemusí zásadně lišit v hodnotě p_{exp} , ale rozdíl v $(dp/dt)_{exp}$ resp. K_G kvantifikujeme v řádu dvou až tří násobků. Při porovnání koncentrací z okrajů výbuchové křivky (6 obj. % a 14 obj. %) vidíme, že se nárůst tlaku $(dp/dt)_{exp}$ resp. K_G výrazně neliší, ale v tlacích p_{exp} kvantifikujeme rozdíl 3,4 bar. U 6, 8 a 14 obj. % metanu ve směsi se vzduchem, tedy v oblasti nedokonalého spalování, si lze všimnout rezonance v celé době trvání tlakového nárůstu v čase.

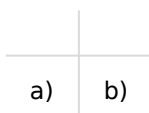


Obrázek 3: a) Výbuchový tlak a b) rychlost nárůstu výbuchového tlaku směsí metanu se vzduchem v závislosti na koncentraci při počáteční teplotě 20 °C.

Na Obr. 3a je trend závislosti na koncentraci p_{exp} a p_{cal} směsi metanu se vzduchem. Hodnoty vypočítaných tlaků jsou o jednotku vyšší než experimentální a nejvíce se k experimentální závislosti přibližují ve stechiometrické koncentraci, kdy dochází k téměř dokonalému spálení obsahu autoklávu. V obou směrech od optimální koncentrace se výpočty tlaku p_{cal} výrazně liší od p_{exp} z důvodu nedokonalosti modelu výpočtu a nemožnosti započtení sazí z nedokonalého spalování. LEL metanu při počáteční teplotě 20 °C bylo experimentálně stanoveno na 5,5 obj. % ve směsi se vzduchem. Od této hodnoty p_{exp} postupně roste, až dosáhne maximální hodnoty 8,5 bar při 10 obj. % metanu ve směsi se vzduchem. Následující obj. % metanu kopírují trend vypočtených hodnot až do hodnoty 13,5 obj. % metanu ve směsi se vzduchem, od které dochází k prudkému poklesu p_{exp} až k UEL v 15,5 obj. % metanu ve směsi se

vzduchem. V porovnání s ostatními autory, kteří $p_{exp,max}$ metanu zkoumali, není rozdíl větší než 10 % (experimentální chyba). Autoři Cashdollar, Pekalski, Dahoe a Mashuga se pohybují v rozmezí 8,2 až 8,8 bar při počáteční teplotě 25 °C za atmosférických podmínek. Všechny studie se zároveň pohybují velmi blízko stechiometrické koncentrace 10 obj. % směsi metan-vzduch. Autoři Cashdollar a Mashuga naměřili hodnotu 8,3 bar resp. 8,2 přímo při 10 obj. % směsi metanu se vzduchem.

Na Obr. 3b je trend závislosti (dp/dt) a K_G na koncentraci směsi metan-vzduch. Hodnoty vypočítaných nárůstu tlaků jsou o desítky jednotek vyšší než ty experimentální a nejvíce se k experimentální závislosti přibližují v stechiometrické koncentraci, kdy dochází k téměř dokonalému spálení obsahu autoklávu. V obou směrech od optimální koncentrace se výpočty nárůstu tlaku $K_{G,cal}$ výrazně liší od $K_{G,exp}$ z důvodu nedokonalosti modelu výpočtu a nemožnosti započtení sazím nedokonalého spalování. $(dp/dt)_{exp}$ směrem od LEL postupně roste až k hodnotě 246 bar/s resp. 67 bar•m/s u $K_{G,exp}$. V klesajícím trendu $(dp/dt)_{exp}$ resp. $K_{G,exp}$ při vyšší než stechiometrické koncentraci směsi metanu se vzduchem vidíme jednu odchylku. Tato odchylka však leží v 10 % experimentální chybě měření.



Obrázek 4: a) Výbuchový tlak a b) rychlost nárůstu výbuchového tlaku směsí propanu se vzduchem v závislosti na koncentraci při počáteční teplotě 5 °C.

Na Obr. 4a je znázorněna závislost p_{exp} na čase a různých koncentrací pro směs propan-vzduch při počáteční teplotě 5 °C. Pozorujeme, že p_{exp} se při přiblížení k LEL a UEL skoro nesnižuje a stále dosahuje nezanedbatelných hodnot, rozmezí výbušných koncentrací je užší, ale i u mezí výbušnosti je p_{exp} stále nebezpečné. Stechiometrická koncentrace byla stanovena na 5,5 obj. % propanu ve směsi se vzduchem s p_{exp} 9,7 bar, který naroste během 89 ms. Zajímavostí je, že $(dp/dt)_{exp}$, K_G a t_{exp} jsou nejvyšší resp. nejnižší u koncentrace 5 obj. % propanu ve směsi se vzduchem. Na Obr. 4b je trend závislosti $(dp/dt)_{exp}$ a K_G směsi propan-vzduch v závislosti na čase při počáteční teplotě 5 °C. Nejvyšší nárůst jsem experimentálně určil pro koncentraci 5 obj. % směsi propan-vzduch, kdy hodnota $(dp/dt)_{exp}$ a K_G dosahuje 413 bar/s resp. 112 bar•m/s. Na Obr. 4b pozorujeme největší nárůst pro koncentraci 5,5 obj. % ve směsi se vzduchem. V porovnání s Obr. 4a můžeme vidět, že koncentrace blízké stechiometrické se nemusí zásadně lišit v hodnotě p_{exp} , ale rozdíl v $(dp/dt)_{exp}$ resp. K_G je značný. Při pozorování koncentrace z okraje výbuchové křivky 3,5 obj. % propanu vidíme, že je nárůst tlaku $(dp/dt)_{exp}$ resp. K_G téměř zanedbatelný, ale tlak p_{exp} dosahuje hodnoty 6,3 bar.

5. Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce je stanovení výbuchového tlaku a rychlosti nárůstu výbuchového tlaku, propanu a metanu se vzduchem v závislosti na třech počátečních parametrech: čase, koncentraci a teplotě nižší než 25 °C.

- Byl proveden výpočet adiabatických teplot a tlaků s cílem získat informaci o chování studovaného systému a jeho okrajových podmínkách. Výpočet byl proveden pro různé počáteční podmínky koncentrací a teplot za konstantního počátečního tlaku. Výsledky výpočtu bylo možné porovnat s výsledky získanými z předchozích studií a také jimi podpořit interpretaci některých výsledků prezentovaných v této diplomové práci.
- Bylo změřeno více než 70 časových záznamů tlaku pro různé teploty a koncentrace studovaných směsí metanu a propanu. Pro teploty 5 °C byly tyto záznamy změřeny vůbec poprvé na světě. Z těchto záznamů bylo možné přímo získat maximální hodnoty tlaků a časů dosažení těchto hodnot. Dále bylo možné derivováním těchto křivek spočítat maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku.

6. Poděkování

Tato práce byla vypracována v rámci projektu „Inovace pro efektivitu a životní prostředí - Growth“, identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I a specifického výzkumu SP 2019/89.

7. Literatura

- [1] KMOŠEK, Filip. *Výbuchové parametry směsí uhlovodíku se vzduchem za nízkých počátečních teplot*. Ostrava, 2019. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava. Fakulta bezpečnostního inženýrství.
- [2] ŠIMONÍKOVÁ, I. *Způsoby ochrany před výbuchem: část 1: primární protivýbuchová ochrana*. TZB Info, 2014.
- [3] ŠIMONÍKOVÁ, I. *Způsoby ochrany před výbuchem: část 2: sekundární protivýbuchová ochrana*. TZB Info, 2014.
- [4] DAMEC, Jaroslav. *Protivýbuchová prevence*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1998. ISBN 80-86111-21-0.
- [5] ČSN EN 1839. *Stanovení mezí výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku (LOC) pro hořlavé plyny a páry*. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [6] ČSN 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.
- [7] 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 odstraňování problémů: ver. 2*. 21. leden 2016. Dostupný na vyžádání z: <http://www.ozm.cz/en/>.
- [8] WOLANSKI, P.; KOBIERA, A.; KINDRACKI, J. "Explosion Pressure": *The program for calculation of maximum pressure of explosion for chemical equilibrium conditions* [online]. Warsaw: Warsaw University of Technology, Institute of Heat Engineering, 2004 [cit. 2018-03-22]. Dostupný z: <https://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/20.Del.%20No.16%20Max.%20Explosion%20Pressure.pdf>.

Vzorová citace

KMOŠEK, Filip; SKŘÍNSKÝ, Jan. *Výbuchové parametry směsí uhlovodíku se vzduchem za nízkých počátečních teplot*. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2019, roč. 12, č. 1. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-smesi-uhlovodiku-se-vzduchem-za-nizkych-pocatecnich-teplot>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Bc. Filip Kmošek](#)

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)