Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti (JOSRA). JOSRA 1 - 2017, roč. 10.

Výbuchové parametry směsí: Etanol-EtylAcetát-Vzduch

19.05.2017

Explosion parameters of mixtures: Ethanol-Ethyl Acetate-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

etanol směsi výbuchy výbuchové charakteristiky

Abstrakt

Hodnoty výbuchových parametrů jsou v současnosti publikovány hlavně pro čisté látky, tj. etanol a etylacetát za standardních „atmosférických“ podmínek (20 °C a 101 kPa dle IUPAC). V literatuře nejsou uvedeny žádné hodnoty výbuchových charakteristik směsí etanolu-etylacetátu-vzduchu, které by pokrývaly podmínky, při kterých je průmyslově používán, tj. od 20 °C do 80 °C. V tomto článku jsou prezentovány maximální výbuchový tlak, p_{max}, maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku, $(dp/dt)_{max}$, a deflagrační index, K_G, při teplotách 60 °C a 80 °C a tlaku 101 kPa. Dále jsou prezentovány vypočtené hodnoty a trend maximálního adiabatického výbuchového tlaku, tj. tlaku za ideálních podmínek, bez vlivu tvorby sazí a ochlazovacího efektu stěn autoklávu pro obě zvolené teploty a jejich porovnání s daty získanými experimentálně za daných zkušebních podmínek. Autor prezentuje hodnoty p_{max}: 7,18±0,359 kPa, $(dp/dt)_{max}$: 249,7±37,46 bar/s a K_G: 67,6±10,15 bar·m/s ($p_{sat}^{C_2H_6O}$ = 46,750 kPa, $p_{sat}^{C_4H_8O_2}$ = 55,827 kPa) pro 60 °C a p_{max}: 6,55±0,328 bar, $(dp/dt)_{max}$: 216,1±32,42 bar/s a K_G: 58,6±8,79 bar·m/s ($p_{sat}^{C_2H_6O}$ = 112,767, $p_{sat}^{C_4H_8O_2}$ = 104,132 kPa) pro 80 °C.

Klíčová slova: směs, 20 dm^3 autokláv, etanol, etylacetát, maximální výbuchový tlak, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, deflagrační index

Abstract

The values of the explosion parameters are currently published mainly for pure substances, i.e., ethanol and ethyl acetate under standard "atmospheric" conditions (20 °C and 101 kPa according to IUPAC). The literature gives no values on the explosion characteristics of ethanol-ethyl acetate-air mixtures, covering the conditions in which it is industrially used, i.e. from 20 °C to 80 °C. The maximum explosion pressure, pmax, the maximum rate of explosion pressure rise, (dp/dt)max, and the deflagration index, KG, at temperatures of 60 °C and 80 °C at 101 kPa are presented in this article. Further, calculated values and the trend of the maximum adiabatic explosion pressure, i.e.

the pressure under ideal conditions without the influence of the soot and the cooling effect of the walls of the autoclave at both selected temperature and their comparison with data obtained experimentally under the test conditions are also presented. The author presents pmax: 7.18±0.359 kPa, (dp/dt)max: 249.7±37.46 bar/s and KG: 67.6±10.15 bar·m/s (psatC2H6O = 46.750 kPa, psatC4H8O2 = 55.827 kPa) for 60 °C a pmax: 6.55±0.328 bar, (dp/dt)max: 216.1±32.42 bar/s and KG: 58.6±8.79 bar·m/s (psatC2H6O = 112.767, psatC4H8O2 = 104.132 kPa) for 80 °C.

Keywords: mixture, 20 dm3 autoclave, ethanol, ethyl acetate, maximum explosion pressure, maximum rate of pressure rise, deflagration index

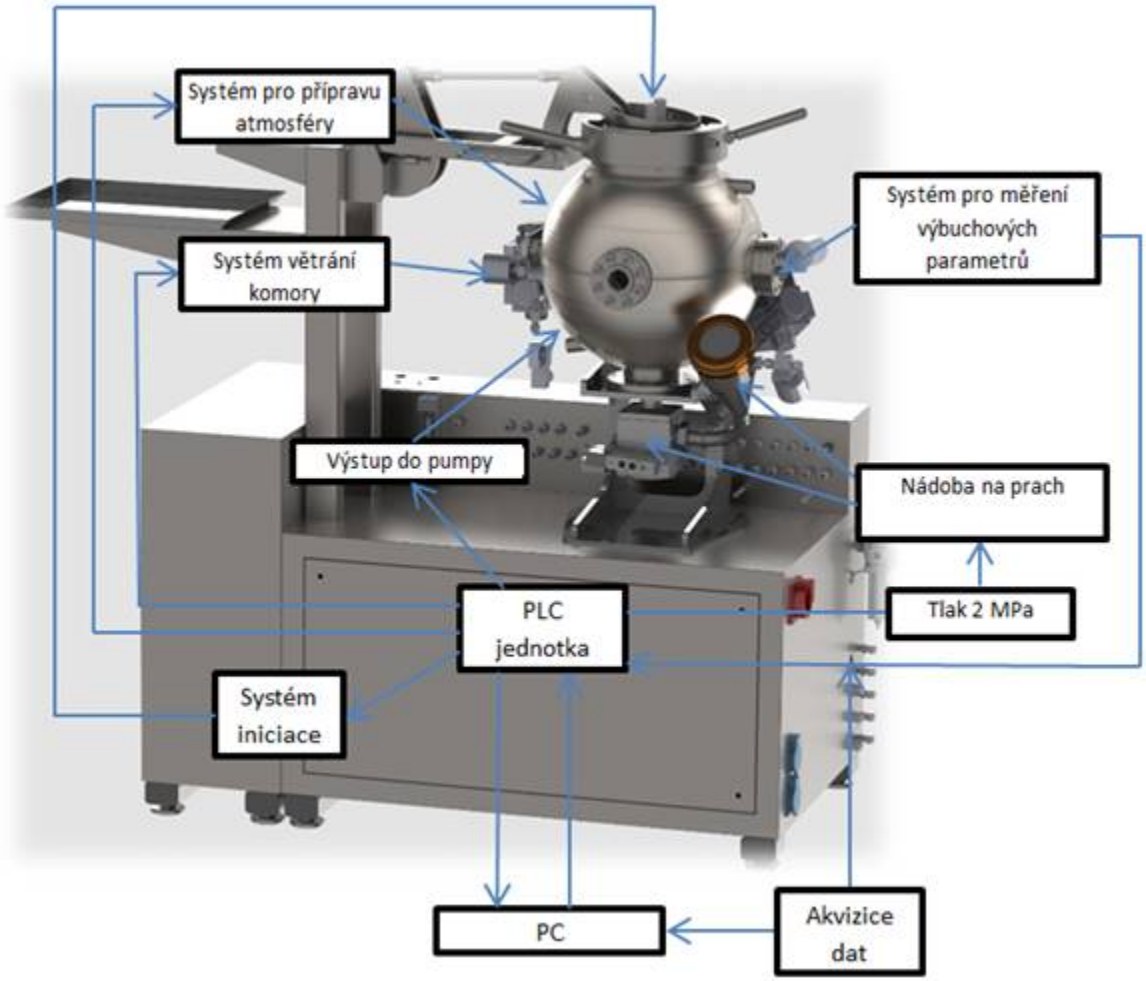
1. Úvod do problematiky

Hodnoty výbuchových parametrů plynů a par kapalin představují vstupní informace pro návrh konstrukcí zařízení, ochranných systémů a přístrojů pro snižování a potlačení účinku výbuchu. Výbuchový tlak je nejvyšší tlak, vznikající v uzavřené nádobě při výbuchu dané směsi hořlavých látek se vzduchem, stanovený za určitých zkušebních podmínek. Vyjadřuje se jako absolutní tlak. Rychlost nárůstu výbuchového tlaku je nejvyšší hodnota směrnice časové křivky tlaku, naměřená v uzavřené nádobě při výbuchu dané směsi hořlavých látek se vzduchem za stanovených zkušebních podmínek. Maximální výbuchový tlak a maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku jsou maximální hodnoty výbuchového tlaku a rychlosti nárůstu výbuchového tlaku [1]. Azeotropické směsi esterů kyselin rozpuštěné v bezvodých primárních alkoholech v poměru 1:9 mají široký význam jako rozpouštědla (lihová ředidla) pro průmyslové využití ve slévárenství, automobilovém, stavebním, tiskařském a potravinářském průmyslu. S rozvojem výrobních, skladových a distribučních kapacit a širokého využití množství směsí těchto látek v rámci EU neustále roste. Problémem však je, že v literatuře nejsou uvedeny žádné hodnoty výbuchových charakteristik směsí etylacetátu (octan ethylnatý, $C_4H_8O_2$) rozpuštěného v bezvodém etanolu se vzduchem, které by pokrývaly podmínky, při kterých je průmyslově používán, tj. při 60 °C a 80 °C.

2. Experimentální zařízení a procedury

2.1 Experimentální zařízení

Experimentální zařízení CA 20L (OZM Research, s.r.o.) se skládá z 20 dm^3 kulové ocelové komory s maximálním provozním tlakem autoklávu 3,0 MPa pro daný experiment adaptované pro měření výbuchových parametrů za atmosférického počátečního tlaku (101 kPa) a počátečních teplot 60 °C a 80 °C. Pro dávkování směsi etylacetátu rozpuštěného v bezvodém etanolu (v poměru 10,0 % obj. v 90,0 % obj.) byl použit speciální systém sestávající z dávkovací nádoby o objemu 0,005 dm^3 a tlakové odolnosti 10,0 MPa. Nádoba je připojena k autoklávu trubičkou zakončenou tryskou. Na této trubičce je umístěn dávkovací elektropneumatický ventil. Kapalina je do nádoby dávkována stříkačkou přes ruční kulový ventil. Po vstříknutí kapaliny do dávkovací nádoby je tato natlakovaná vzduchem na tlak 0,5 MPa. Po otevření dávkovacího ventilu je kapalina vzduchem protlačena přes trysku a rozprášena do vnitřního prostoru autoklávu (dávkovací systém není zobrazen na obrázku), který byl předtím evakuován. Vzduch je do komory dávkován systémem sestávajícím z hlavního dávkovacího ventilu, automatického regulátoru průtoku a regulátoru tlaku. Při přípravě směsi par se vzduchem i při ohřevu bylo nutné atmosféru uvnitř autoklávu homogenizovat z důvodů rovnoměrného rozložení koncentrací a teplot. K tomuto účelu bylo použito míchadlo (1400 ot./min.). Otop na 60 °C a 80 °C byl realizován teplotním regulačním systémem (Presto A30, Julabo). Jako iniciační zdroj byla použita indukční jiskra mezi dvěma elektrodami v souladu s [1]. Výbuchový tlak byl měřen systémem měření dynamického tlaku v závislosti na čase pomocí dvou piezoelektrických tlakových čidel (Kistler, typ 701A). Řízení autoklávu a vyhodnocení tlakových křivek bylo provedeno pomocí programu Pm_CA_Unity [3]. Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na Obr. 1.



Obrázek 1. Schematické znázornění celého systému [2]

2.2 Experimentální procedura

Azeotropická směs etylacetátu rozpuštěného v bezvodém etanolu se vzduchem byla připravena metodou parciálních tlaků. Experimentální procedura se skládala ze čtyř kroků: (a) výbuchová komora byla ohřáta na požadovanou teplotu 60 °C, resp. 80 °C a evakuována na 4 kPa; (b) do komory byla nadávkována směs v různých stechiometrických poměrech a vzduch tak, aby celková hodnota p_0 = 101 kPa; (c) směs byla iniciována indukční jiskrou (10 kJ) umístěnou ve středu komory po 3 minutách homogenizace; (d) po iniciaci byl uložen záznam časové křivky výbuchového parametru a komora vyvětrána.

2.3 Výpočetní procedura

Procedura výpočtu je podrobně popsána v [3]. Ke kvantifikaci adiabatických výbuchových tlaků 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* [4] 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* [5].

3. Výsledky a diskuze

3.1 Výsledky

V Tab. 1-2 jsou uvedeny hodnoty normalizovaného výbuchového tlaku, p_{ex}/p_0, adiabatický tlak a teplota, p_{ad} a T_{ad}, rozdíl adiabatického a normalizovaného výbuchového tlaku, čas od počátku iniciace k dosažení p_{ex}, t_{pex} doby trvání od iniciace k dosažení maxima tlaku, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, $(dp/dt)_{ex}$ a deflagrační index, K_G, pro různé koncentrace směsi etylacetátu rozpuštěného v etanolu se vzduchem.

SMĚS (VOL. %)	VZDUCH (VOL. %)	T_{AD} (°C)	P_{AD} (BAR)	P_{EX}/P_0 (BAR)	$P_{AD} - P_{EX}/P_0$ (BAR)	T_{PEX} (MS)	$(DP/DT)_{EX}$ (BAR/S)	K_G (BAR·M/S)
3,0	97,0	1440	2,42	0,03	2,39	15,77	0,83	0,22
4,0	96,0	1605	2,16	0,06	2,10	11,35	4,93	1,34
5,0	95,0	1799	5,89	4,86	1,03	2,51	58,54	15,86
6,0	94,0	1981	6,81	5,81	1,00	1,39	131,00	35,50
7,0	93,0	2086	7,14	6,79	0,35	0,87	211,72	57,38
8,0	92,0	2273	7,19	7,13	0,06	0,67	248,19	67,26
9,0	**91,0**	**2383**	**7,22**	**7,18**	**0,04**	**0,68**	**249,74**	**67,68**
10,0	90,0	2268	7,11	6,72	0,39	0,94	196,86	53,35

11,0	89,0	2190	6,78	6,34	0,44	1,74	128,89	34,93
12,0	88,0	2123	6,86	6,19	0,67	2,02	109,12	29,57
13,0	87,0	2099	5,78	3,82	1,96	11,50	5,79	1,57
14,0	86,0	2042	5,37	2,77	2,60	22,01	3,00	0,81
15,0	85,0	1969	3,30	0,29	3,01	30,11	1,35	0,37

Tabulka 1. Změřené a vypočítané parametry při teplotě 60 °C a tlaku 101 kPa

SMĚS (VOL. %)	VZDUCH (VOL. %)	T_{AD} (°C)	P_{AD} (BAR)	P_{EX}/P_0 (BAR)	$P_{AD} - P_{EX}/P_0$ (BAR)	T_{PEX} (MS)	$(DP/DT)_{EX}$ (BAR/S)	K_G (BAR·M/S)
3,0	97,0	1430	2,49	0,03	2,46	14,15	0,8	0,22
4,0	96,0	1594	2,22	0,19	2,03	13,24	0,9	0,24
5,0	95,0	1789	5,96	4,54	1,42	2,56	56,5	15,31
6,0	94,0	1969	6,88	5,75	1,13	1,12	153,1	4,49
7,0	93,0	2072	6,45	6,00	0,45	0,94	177,8	48,18
8,0	92,0	2262	6,70	6,49	0,21	0,82	209,6	56,80,
9,0	**91,0**	**2368**	**6,75**	**6,55**	**0,08**	**0,76**	**216,1**	**58,56**
10,0	90,0	2259	6,63	6,19	0,20	1,33	153,8	41,68
11,0	89,0	2178	5,90	5,77	0,13	2,24	87,9	23,82
12,0	88,0	2116	5,37	5,21	0,16	3,77	43,5	11,79
13,0	87,0	2089	3,89	3,37	0,52	12,98	5,6	1,52
14,0	86,0	2031	4,48	3,07	1,41	23,38	3,9	1,06
15,0	85,0	1961	4,40	2,65	2,75	25,09	2,7	0,73
16,0	84,0	1943	4,21	1,09	3,12	28,91	2,6	0,70
17,0	83,0	1923	3,80	0,30	3,50	30,37	1,3	0,35

Tabulka 2. Změřené a vypočítané parametry při teplotě 80 °C a tlaku 101 kPa

3.2 Diskuze

3.2.1 Vliv počáteční koncentrace

Na základě hodnot z tabulky 1 a 2 lze konstatovat, že trend v hodnotách výbuchového tlaku experimentálně změřeného i adiabatického je s měnící se koncentrací směsi podobný u obou zkoumaných počátečních teplot. Maximální hodnota výbuchového tlaku, se nachází při 9,0 % obj. směsi etylacetátu rozpuštěného v bezvodém etanolu s 91,0 % obj. vzduchu pro dané zkušební podmínky. Vypočtené hodnoty adiabatického výbuchového tlaku ukazují shodu s naměřenými hodnotami v koncentracích blízkých stechiometrických koncentracím, tj. 8,0 – 10,0 % obj. Mimo tyto hodnoty se odchylka od naměřených hodnot postupně zvyšuje, s přiblížením se ke koncentračním limitům výbušnosti, *LEL* a *UEL*, tj. 3,0 % obj. a 15,0 % obj. při teplotě 60 °C a tlaku 101 kPa respektive 3.0 % obj. a 17.0 % obj. při teplotě 80 °C a tlaku 101 kPa. Dobrou shodu naměřených a vypočtených hodnot výbuchového tlaku v oblasti ideálních koncentrací, lze přičítat vysoké rychlosti šíření plamene a také ideálnímu kulovému tvaru šířícího se plamene. Ochlazovací efekt stěn pak působí až po vyhoření téměř veškerého paliva. S tím, jak se koncentrace paliva vzdaluje od ideální hodnoty, dochází ke zpomalování šíření reakční zóny a postupně k to vede k odchylkám od ideálního kulového tvaru této zóny. Deformace tvaru plamene je způsobena nízkou hustotou horkých zplodin, které pak stoupají k vrchu koule s rychlostí vyšší, než je rychlost šíření čela plamene směrem dolů. V těchto případech pak dojde ke kontaktu se stěnou komory již brzo po iniciace a část plamene je tak v kontaktu se stěnou po velmi dlouhou dobu a ztráty tepla do pláště komory pak začínají být významné. To se pak negativně projeví na maximálním naměřeném výbuchovém tlaku. V případě nad-stechiometrických koncentrací se na odchylce od teoretických hodnot výbuchového tlaku podílí tvorba sazí, což snižuje látkové množství plynu uvnitř výbuchové komory. Kromě toho, časový interval mezi iniciací a dosažením výbuchového tlaku se prodlužuje s rostoucí a klesající koncentrací směrem od stechiometrické koncentrace 9,0 % obj., což také ukazuje na klesající rychlost šíření čela plamene. Kombinovaný účinek vlivu adiabatické teploty a rychlosti šíření čela reakční zóny (plamene) také vede k výraznému rozdílu v hodnotách $(dp/dt)_{ex}$ mezi studovanými koncentracemi směsi etylacetátu rozpuštěného v bezvodém etanolu se vzduchem. Tabulky 1 a 2 ukazují porovnání mezi rychlostmi nárůstu výbuchového tlaku, $(dp/dt)_{ex}$ a deflagračního indexu, K_G, v závislosti na koncentraci při zvýšených teplotách. Maximální hodnoty rychlosti nárůstu výbuchového tlaku i deflagračního indexu je dosaženo při stechiometrickém koeficientu Φ = 1,0, tj. koncentraci 9,0 % obj. paliva a 91,0 % obj. vzduchu a snižují se směrem k LEL a UEL. Hodnoty $(dp/dt)_{ex}$ jsou nižší v oblasti směsi chudé na palivo vlivem kombinovaného účinku úbytku paliva, podpořeného kinetikou vzniku sazí, primárně C(s), při nedokonalém spalování.

3.2.2 Vliv počáteční teploty

Jak je vidět z tabulek 1 a 2, p_{max}, $(dP/dt)_{max}$ a K_G poskytují odlišné hodnoty pro obě počáteční teploty, a ukazují, jak jsou hodnoty těchto veličin citlivé na změnu teploty. Kvantitativně, snížení počáteční teploty o 20 °C zvýší hodnoty těchto parametrů: 6,55 bar → 7,18 bar, 216 bar/s → 249 bar/s a 58 bar·m/s → 67 bar·m/s. Rychlost nárůstu výbuchového tlaku je závislá na rychlosti čela plamene a uvolňování tepla a tvaru plamene, tedy velikosti reakční zóny. Rychlost šíření čela plamene roste s rostoucí teplotou, ale klesající množství paliva zase snižuje množství uvolněného tepla a kompenzuje vliv rychlosti šíření plamene na hodnotu výbuchového tlaku. Tabulka 3 shrnuje hodnoty p_{max}/p_0, t_{Pmax}, $(dp/dt)_{max}$ a K_G, při atmosférickém tlaku a dvou počátečních teplotách. Maximální výbuchový tlak, p_{max}, byl stanoven jako nejvyšší hodnota z hodnot p_{ex} zjištěných pro zkoumanou směs paliva ve vzduchu. S nárůstem počáteční teploty, hodnota výbuchového tlaku klesá vzhledem k poklesu celkového množství paliva ve směsi se vzduchem, dojde tedy při reakci k uvolnění menšího množství energie. Kromě toho, se hodnota výbuchového tlaku snižuje, protože s rostoucí počáteční teplotou klesá tzv. expanzní poměr (poměr teploty zplodin a počáteční teploty v K). Zvýšení počáteční teploty také zvyšuje rozsah koncentračních mezí výbušnosti. Horní mez výbušnosti se zvyšuje a

dolní klesá. Když se koncentrace směsi přibližuje k mezím výbušnosti, klesá výbuchový tlak prudce k hodnotě nula.

	T_0 = 60 °C	T_0 = 80 °C
$C_4H_8O_2$-C_2H_6O (VOL.%)	9,0±0,2	9,0±0,2
P_{MAX}/P_0 (BAR)	7,18±0,359	6,55±0,328
T_{PMAX} (MS)	0,68±0,04	0,76±0,05
$(DP/DT)_{MAX}$ (BAR/S)	249,7±37,46	216,1±32,42
K_G (BAR·M/S)	67,6±10,15	58,6±8,79

Tabulka 3 Průměrné hodnoty výbuchových charakteristik při p_0 = 101 kPa

V tabulce 3 jsou uvedeny průměrné hodnoty a odchylky měření vypočítané ze tří hodnot experimentálních dat změřených za identických počátečních podmínek.

4. Závěr

Byla provedena experimentální studie výbuchových parametrů směsi etylacetátu rozpuštěného v bezvodém etanolu se vzduchem v 20 dm^3 uzavřené kulové nádobě s centrální iniciací pro různé složení směsi palivo-vzduch, při různých počátečních teplotách a atmosférickém tlaku.

Hlavní závěry:

- Výbuchový tlak, maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku a deflagrační index směsi paliva a vzduchu dosáhl své nejvyšší hodnoty při koncentraci 9,0 % obj. v rámci studovaného koncentračního rozmezí, tj. od 3,0 % obj. do 15,0 % obj. při počáteční teplotě 60 °C a tlaku 101 kPa respektive od 3,0 % obj. do 17,0 % obj. při počáteční teplotě 80 °C a tlaku 101 kPa.
- Hodnoty výbuchového tlaku, maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku a deflagračního indexu se snižují se zvýšením počátečního teploty. Zatímco doba trvání od iniciace k dosažení maxima tlaku se se zvyšující teplotou zvyšuje.
- 9,0 % obj. a 17,0 % obj. směsi paliva se vzduchem představují nejkratší a nejdelší dobu trvání spalování a dobu rozvoje plamene, což ukazuje na nejrychlejší a nejnižší rychlost postupu čela plamene.
- Kvalitativně lze vyhodnotit, že zjištěná hodnota deflagračního indexu K_G zařazuje zkoumanou směs mezi látky s nízkým potenciálem rizika výbuchu.

Prezentovaný výzkum výbuchových parametrů par binární směsi kapalin zahajuje sérii studií kapalinou substituovaných primárních alkoholů v 20 dm^3 výbuchovém autoklávu. Další výzkum v této problematice bude směrován k analýze rozvoje čela plamene směsi etylacetátu rozpuštěného v etanolu se vzduchem použitím 1000 dm^3 výbuchové komory v kombinaci s rychlokamerou.

5. 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. Autor velice děkuje doc. Dr. Ing. Břetislavu Janovskému za cenné konzultace a odborné připomínky k měření a vyhodnocení výbuchových parametrů a k problematice fázových rovnováh kapalina-pára.

6. Literatura

[1] EN 15967. *Stanovení maximálního výbuchového tlaku a maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku plynů a par* [online]. [cit. 2017-04-2]. Dostupné z: https://shop.normy.biz/detail/90059.

[2] *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*. OZM Research, s.r.o., 21. leden 2016.

[3] 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.

[4] *Prof. Burcat's Thermodynamic Data* [online]. Chemical Kinetics Laboratory ELTE, 2015 [cit. 2017-04-2]. Dostupné z: http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html.

[5] *Reaction Mechanism Downloads* [online]. NUI Galway: Combustion Chemistry Centre. NUI Galway, 2015 [cit. 2017-04-2]. Dostupné z: http://c3.nuigalway.ie/mechanisms.html.

Vzorová citace

SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry směsí: etanol-etylacetát-vzduch. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2017, roč. 10, č. 1. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/preparation-teachers-education-ohs-basis-fof-development-teachers-training-program-osh. ISSN 1803-3687.

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