Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti (JOSRA). JOSRA 3-4 2017, roč. 10.

Výbuchové parametry par kapalin: směs metanolu a vzduchu

31.01.2018

Explosion parameters of liquid vapors: methanol and 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

metanol | páry | výbuchy | výbuchové charakteristiky

Abstrakt

Hodnoty výbuchových parametrů par kapalin jsou v současnosti publikovány pro standardní „atmosférické“ podmínky (20 °C a 101 kPa dle IUPAC). V literatuře nejsou uvedeny žádné hodnoty výbuchových charakteristik směsí metanolu-vzduchu, které by porovnávali podmínky atmosférické, s podmínkami, při kterých je schopen se úplně odpařit, tj. od 65 °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 25 °C a 65 °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}: 9,0±0,452 kPa, $(dp/dt)_{max}$: 403,4±40,34 bar/s a K_G: 109,3±10,93 bar·m/s ($p_{sat}^{CH_3OH}$ = 16.92 kPa) pro 25 °C a p_{max}: 8,51±0,328 bar, $(dp/dt)_{max}$: 382,7±38,27 bar/s a K_G: 103,7±10,37 bar·m/s ($p_{sat}^{CH_3OH}$ = 103.04 kPa) pro 65 °C.

Klíčová slova: 20 dm^3 autokláv; metanol; maximální výbuchový tlak; rychlost nárůstu výbuchového tlaku; deflagrační index

Abstract

The values of the explosion parameters are currently published for standard "atmospheric" conditions (20 °C and 101 kPa according to IUPAC). The literature gives no values on the explosion characteristics of methanol-air mixtures, covering the atmospheric conditions in comparison with the conditions in which it is possible to fully evaporate, i.e. from 65 °C. The maximum explosion pressure, p_{max}, the maximum rate of explosion pressure rise, $(dp/dt)_{max}$, and the deflagration index, K_G, at temperatures of 25 °C and 65 °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 p_{max}: 9,0±0,454 kPa, $(dp/dt)_{max}$: 403,4±40,37 bar/s and K_G: 109,3±10,83 bar·m/s ($p_{sat}^{CH_3OH}$ = 16.92 kPa) for 25 °C a p_{max}: 8,51±0,412 bar, $(dp/dt)_{max}$: 382,7±38,25 bar/s and K_G: 103,7±10,35 bar·m/s ($p_{sat}^{CH_3OH}$ = 103.04 kPa) for 65 °C.

Keywords: 20 dm^3 autoclave; methanol; maximum explosion pressure; maximum rate of pressure rise; deflagration index

1. Úvod do problematiky a definice pojmů

1.1 Úvod do problematiky

Jako kapalná paliva představují alkoholy a jejich směsi slibný potenciál pro snížení emisí znečišťujících látek a snížení závislosti na tradičních fosilních palivech. Výzkum naznačuje, že smíchání alkoholu s tradičními palivy má za následek lepší spalování a tím i snížení emisí sazí HC a C. Nižší alkoholy, jako je metanol, mohou být smíchány s benzinem jako oktanový zesilovač pro jejich vysoké oktanové číslo [1-2]. Výbuchové parametry směsí nebezpečných chemických látek, tj. výbuchový tlak a maximální výbuchový tlak, rychlost nárůstu výbuchového tlaku a maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku v nehybné směsi hořlavé páry, vzduchu a inertního plynu (hořlavém souboru), jsou využívány při projektování různých technik ochrany proti požáru a výbuchu, jako jsou konstrukce odolné výbuchovému tlaku a konstrukce odolné tlakovému rázu při výbuchu, odlehčení výbuchu a potlačeni výbuchu. Článek navazuje na numerickou studii ke zjištění výbuchových charakteristik směsí metanol - vzduch při čtyřech různých počátečních teplotách, ve které byly vypočteny parametry adiabatického výbuchového tlaku [3].

1.2 Definice pojmů

Výbuchový tlak (explosion pressure, p_{ex})

Výbuchový tlak je tlak vznikající v uzavřené nádobě při výbuchu výbušné atmosféry o dané koncentraci.

Maximální výbuchový tlak (maximum explosion pressure, p_{max}):

Maximální výbuchový tlak je maximální tlak vznikající v uzavřené nádobě při výbuchu výbušné atmosféry za stanovených podmínek zkoušky (při optimální koncentraci směsi).

Rychlost narůstání výbuchového tlaku (rate of explosion pressure rise, $(dp/dt)_{ex}$)

Rychlost narůstání výbuchového tlaku je směrnice tečny v inflexním bodě výbuchové křivky (závislosti tlaku na čase při dané koncentraci v uzavřené nádobě).

Maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku (maximum rate of explosion pressure rise, $(dp/dt)_{max}$):

Maximální rychlost narůstání výbuchového tlaku je maximální hodnota nárůstu tlaku za jednotku času při výbuchu všech výbušných atmosfér v rozsahu výbušnosti hořlavé látky v uzavřené nádobě za stanovených zkušebních podmínek

Deflagrační index (deflagration index, K_G):

Objemově závislý parametr daného plynu, který se počítá pomocí rovnice kubického zákona: $(dp/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$, kde V je objem [$m^3$].

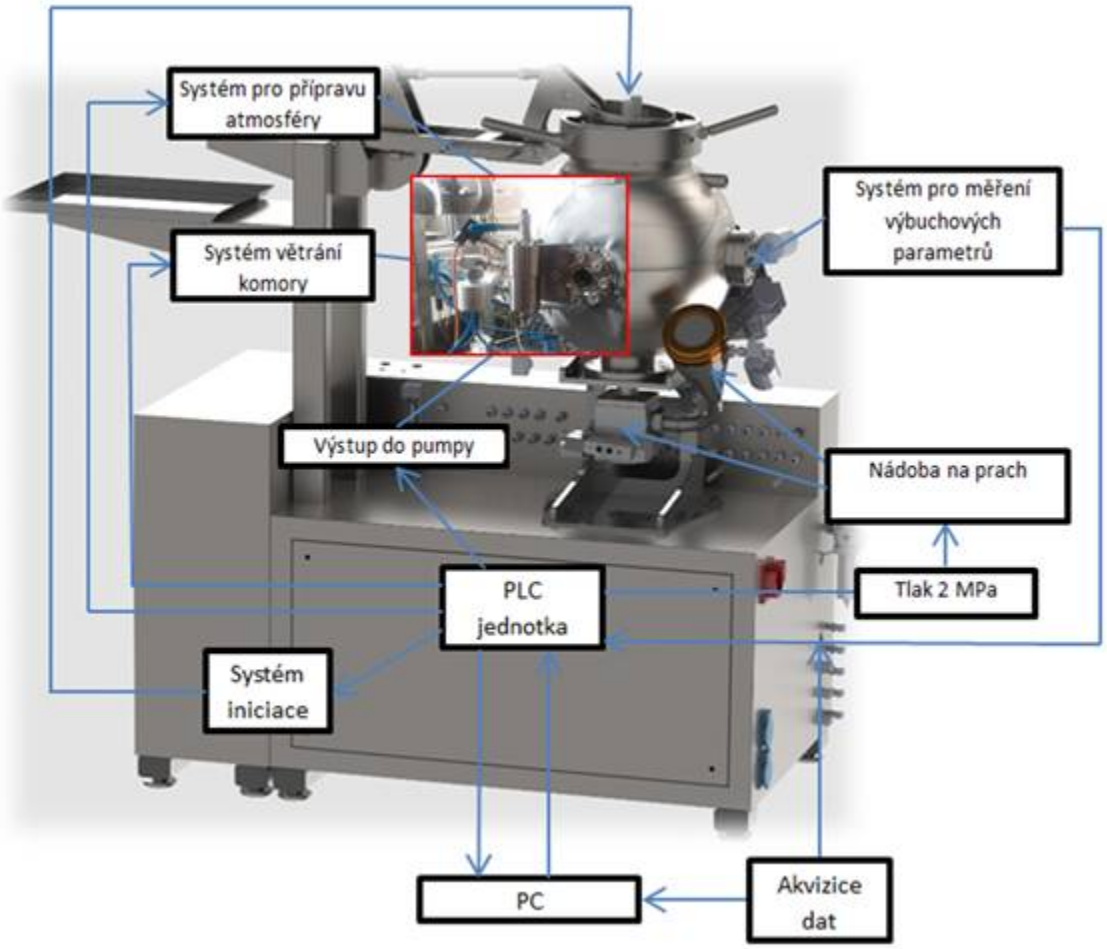
2. Experimentální procedura a zařízení

2.1 Experimentální procedura

Směs metanolu (Sigma Aldrich, 99,99 %) se vzduchem byla připravena metodou parciálních tlaků. Experimentální procedura se skládala ze čtyř kroků: (a) výbuchová komora byla ohřáta na požadovanou teplotu 25 °C, resp. 65 °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.

2.2 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 25 °C a 65 °C. Pro dávkování metanolu 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 (Obr. 1). 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, 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 byl realizován teplotním regulačním systémem (Presto A30, Julabo). Jako iniciační zdroj byla použita indukční jiskra mezi dvěma elektrodami. 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 [4]. Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na Obr. 1.



Obrázek 1: Schematické znázornění systému dávkování kapalin a celého systému [4]

3. Výsledky

Palivo (vol. %)	Vzduch (vol. %)	T_{ad} (^{o}C)	p_{ad} (bar)	p_{ex}/p_0 (bar)	p_{ad} - p_{ex}/p_0 (bar)	$(dp/dt)_{ex}$ (bar/s)	K_G (bar·m/s)
6	94	1504	6,1	1,2	4,9	1,1	0,3
7	93	1673	6,8	5,8	1,0	23,3	6,3
8	92	1849	7,3	6,2	1,1	39,1	10,6
9	91	1986	7,9	6,5	1,3	58,8	15,9
11	89	2215	8,8	8,1	0,7	249,7	67,7
13	87	2313	9,4	8,6	0,8	337,4	91,4
15	**85**	**2254**	**9,5**	**9,0**	**0,5**	398,0	107,9
17	**83**	**2126**	**9,4**	**9,0**	**0,3**	384,5	108,3
19	**81**	**1988**	**9,1**	**9,0**	**0,0**	**403,4**	**109,3**

21	79	1853	9,0	8,9	0,1	398,9	108,1
23	77	1722	8,7	9,0	0,4	399,6	104,2
25	75	1596	8,4	8,9	0,6	382,5	103,6
27	73	1480	8,1	8,8	0,9	395,2	107,1
29	71	1362	7,9	8,8	1,1	363,1	98,4
31	69	1249	7,5	8,6	1,3	277,4	75,2
33	67	1140	7,2	8,5	1,4	251,8	68,2
35	65	1035	6,8	8,4	1,7	236,1	64,0
37	63	934	6,5	8,2	1,9	198,4	53,8

Tabulka 1: Změřené a vypočítané parametry při teplotě 25 °C a tlaku 101 kPa

Palivo (vol. %)	Vzduch (vol. %)	T_{ad} (°C)	p_{ad} (bar)	p_{ex}/p_0 (bar)	$p_{ad} - p_{ex}/p_0$ (bar)	$(dp/dt)_{ex}$ (bar/s)	K_G (bar·m/s)
9	91	2000	7,3	4,7	2,6	9,9	2,7
11	89	2224	8,2	6,6	1,6	33,1	9,0
13	87	2319	8,7	7,9	0,7	314,1	85,1
15	85	2264	8,8	8,3	0,4	378,1	102,5
17	**83**	**2139**	**8,7**	**8,5**	**0,1**	**382,7**	**103,7**
19	**81**	**2003**	**8,6**	**8,5**	**0,0**	373,7	101,3
21	79	1868	8,3	8,3	0,0	286,9	77,7
23	77	1737	8,1	7,6	0,5	122,8	33,3
25	75	1611	7,8	6,7	1,1	29,4	8,0
27	73	1490	7,6	6,1	1,5	17,5	4,7
29	71	1372	7,3	6,0	1,2	16,6	4,5
31	69	1259	7,0	5,5	1,4	13,5	3,7
33	67	1150	6,7	5,2	1,4	13,2	3,6
35	65	1045	6,4	1,3	5,1	1,7	0,5

36	64	994	6,2	1,6	4,6	1,9	0,5
37	63	944	6,1	1,2	4,9	1,4	0,4
38	62	896	5,9	1,2	4,7	2,0	0,5
40	60	801	5,6	1,1	4,6	1,5	0,4

Tabulka 2: Změřené a vypočítané parametry při teplotě 65 °C a tlaku 101 kPa

4. Popis výsledků

4.1 Závislost na koncentraci

Na základě hodnot z Tab. 1-2 lze konstatovat, že trend v hodnotách výbuchového tlaku experimentálně změřeného i adiabatického [3] je s měnící se koncentrací směsi podobný u obou zkoumaných počátečních teplot. Maximální hodnota výbuchového tlaku, se nachází při 15,0-19,0 % obj. metanolu s 83,0-81,0 % obj. vzduchu pro teplotu 25 °C a při 17,0-19,0 % obj. metanolu s 83,0-81,0 % obj. vzduchu pro teplotu 65 °C a dané zkušební podmínky. Vypočtené hodnoty adiabatického výbuchového tlaku ukazují shodu s naměřenými hodnotami v koncentracích blízkých stechiometrických koncentracím, tj. 15,0 - 23,0 % obj. pro obě teploty. Mimo tyto hodnoty se odchylka od naměřených hodnot postupně zvyšuje, s přiblížením se ke koncentračním limitům výbušnosti, *LEL* a *UEL*. V případě teploty 25 °C a tlaku 101 kPa nelze horní mez výbušnosti dohledat, pravděpodobně z důvodu nízké tenze par metanolu ($p_{sat}^{CH_3OH}$ pouze 16.92 kPa). V případě nad-stechiometrických koncentrací se na odchylce od teoretických hodnot výbuchového tlaku kromě tenze par podílí např. tvorba sazí, která snižuje látkové množství plynu uvnitř výbuchové komory. Tab. 1 a 2 ukazují porovnání mezi rychlostmi nárůstu výbuchového tlaku, $(dp/dt)_{ex}$ a deflagračního indexu, K_G, v závislosti na koncentraci při atmosférické a zvýšené teplotě. Maximální hodnoty rychlosti nárůstu výbuchového tlaku i deflagračního indexu je dosaženo při koncentracích nad 15,0 % obj. paliva pro teplotu 25 °C a snižují se směrem k *LEL*. Hodnoty $(dp/dt)_{ex}$ jsou nižší pro počáteční teplotu 65 °C s maximální hodnotou při 17,0 obj. paliva a snižují se směrem k *LEL i UEL*.

4.2 Závislost na teplotě

Jak je vidět z Tab. 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 40 °C zvýší hodnoty těchto parametrů: 8,5 bar → 9,0 bar, 382,7 bar/s → 403,4 bar/s a 103,7 bar·m/s → 109,3 bar·m/s. 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. 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). Zvýšení počáteční teploty také zvyšuje rozsah koncentračních mezí výbušnosti. Horní mez výbušnosti se zvyšuje a dolní klesá. Hodnota horní meze je při teplotě 25 °C ovlivněna nízkou hodnotou tlaku nasycených par. Když se koncentrace směsi přibližuje k mezím výbušnosti, klesá výbuchový tlak prudce k hodnotě nula. Hodnota výbuchového tlaku je při teplotě 25 °C ovlivněna nízkou hodnotou tlaku nasycených par.

5. Shrnutí

V Tab. 3 jsou uvedeny hodnoty normalizovaného výbuchového tlaku, P_{max}/P_0, rozdíl adiabatického a normalizovaného

výbuchového tlaku, čas od počátku iniciace k dosažení P_{max}, T_{Pmax}, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, $(dP/dT)_{max}$ a deflagrační index, K_G, pro různé koncentrace směsi metanolu se vzduchem. Hodnoty v Tab. 3 jsou uvedeny průměrné hodnoty a odchylky měření vypočítané ze tří hodnot experimentálních dat změřených za identických počátečních podmínek.

	T_0 = 25 °C	**T_0 = 65 °C**
CH_3OH (vol.%)	19,0±0,2	17,0±0,2
p_{max}/p_0 (bar)	9,04±0,454	8,51±0,412
$(dp/dt)_{max}$ (bar/s)	403,4±40,37	382,7±38,25
K_G (bar·m/s)	109,3±10,83	103,7±10,35

Tabulka 3: Průměrné hodnoty výbuchových charakteristik při p_0 = 101 kPa

6. Závěr

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

Hlavní závěry:

- p_{max}/p_0, $(dp/dt)_{max}$ a K_G směsi paliva a vzduchu dosáhly své nejvyšší hodnoty při koncentraci 19,0 % obj. v rámci studovaného koncentračního rozmezí, tj. od 6,0 % obj. do 37,0 % obj. při počáteční teplotě 25 °C a tlaku 101 kPa respektive 17,0 % obj. v rozmezí od 9,0 % obj. do 40,0 % obj. při počáteční teplotě 65 °C a tlaku 101 kPa.
- *UEL*, p_{max}/p_0, $(dp/dt)_{max}$ a K_G jsou nad-stechiometrickou koncentrací pro teplotu 25 °C ovlivněny nízkým tlakem nasycených par metanolu.

Prezentovaný výzkum výbuchových parametrů par rozšiřuje sérii studií primárních alkoholů v 20 dm^3 výbuchovém autoklávu. Další výzkum v této problematice bude směrován k analýze vlivu objemu výbuchové komory využitím kombinace 20 dm^3 a1 m^3 komor.

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.

Literatura

[1] HUANG, Li, Q.; CHENG, Y.; HUANG, Z. Comparative assessment of the explosion characteristics of alcohol-air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2015, roč. 37, s. 91-100. Dostupný také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423015300097. ISSN 0950-4230.

[2] WANG, Liu, H. ...[et al.]. Comparative study on alcohol-gasoline and gasoline-alcohol Dual-Fuel Spark Ignition (DFSI) combustion for engine particle number (PN) reduction. *Fuel*. 2015, roč. 159, č. 9362, s. 250-258. Dostupný také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115006390

. ISSN 0950-4230.

[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] *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)*. OZM Research, s.r.o. Dostupný na vyžádání z: http://www.ozm.cz/en/.

Vzorová citace

SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry par kapalin: směs etanolu a vzduchu. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2017, roč. 10, č. 3-4. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-par-kapalin-smes-metanolu-vzduchu. ISSN 1803-3687.

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