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

Výbuchové parametry par kapalin: směs 1-propanolu a vzduchu

14.06.2018

Explosion parameters of liquid vapors: 1-propanol and air

Tomáš Vavřík[1], Jan Skřínský[2*]

[1]*Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 630/13, 700 30 Ostrava, Česká republika; tel. +420 601 338 916, e-mail: tomas.vavrik.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*

kapaliny | páry | výbuchové charakteristiky | autokláv | tlak

Přijat k publikování 26. 3. 2018

Abstrakt

V tomto článku jsou prezentovány maximální výbuchový tlak, pmax, maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku, (dp/dt)max, deflagrační index, KG, spodní mez výbušnosti, LEL, horní mez výbušnosti, UEL směsi 1-propanolu se vzduchem při počátečních teplotách 25 °C, 50 °C a 100 °C a tlaku 101 kPa. Dílčími cíli jsou: vytvoření vhodných predikcí měřených výbuchových parametrů, popis experimentální aparatury pro měření výbuchových parametrů par kapalin a vzduchu, optimalizování měřících systémů výbuchové komory pro měření směsi 1-propanolu se vzduchem a analýza závislosti výbuchových parametrů na počáteční teplotě.

Klíčová slova: 0,02 m3 autokláv, 1-propanol, maximální výbuchový tlak, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, deflagrační index, spodní mez výbušnosti, horní mez výbušnosti

Abstract

The maximum explosion pressure, pmax, the maximum rate of explosion pressure rise, (dp/dt)max, the deflagration index, KG, lower explosion pressure, LEL, upper explosion pressure, UEL of 1-propanol with air mixture at initial temperatures 25 °C, 50 °C, 100 °C and pressure 101 kPa are presented in this article. Individual aims are: to create suitable predictions of measured explosion parameters, to describe experimental apparatus for measurement of explosion parameters for liquids - air mixtures, to optimize measuring systems of the explosion chamber for the mixture of 1-propanol-air and to analyze the dependence of the explosion parameters on the initial temperature.

Keywords: 0.02 m3 autoclave, 1-propanol, maximum explosion pressure, maximum rate of pressure rise, deflagration index, lower explosion limit, upper explosion limit

1. Úvod

1.1 Energetika

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. Nižší alkoholy, jako jsou metanol a etanol, mohou být smíchány s benzinem jako oktanový zesilovač pro jejich vysoké oktanové číslo [1]. Přítomnost alkoholů v palivu způsobuje korozi kovových součástí palivového systému. Aby bylo možné co nejlépe využít alkoholů jako alternativních paliv, lze vozidlo nebo jeho motor tomuto faktu přizpůsobit nebo se mohou alkoholy smísit s jednou nebo více přísadami, aby se zlepšily jejich vlastnosti [2].

1.2 Bezpečnost

Za standardních podmínek je 1-propanol hořlavá kapalina s teplotou samovznícení 385 °C (EN 14522), zařazená do teplotní třídy T2 (EN 330371) a skupiny výbušnosti IIA-B (EN 60079-20-1). Hodnocení 1-propanolu, jako alternativního paliva nebo aditiva k palivu je však v současnosti, podobně jako u metanolu a etanolu, omezeno na standardní laboratorní podmínky. Reálně se však tato hořlavá kapalina může vyskytovat při různých podmínkách, např. vysokých teplotách a tlacích. Tyto „reálné“ podmínky vyžadují systematický výzkum jeho bezpečnostních charakteristik za nestandardních teplot a tlaků. V této prvotní studii jsou prezentovány výbuchové charakteristiky směsi 1-propanolu a vzduchu pro různé objemové koncentrace v závislosti na třech různých počátečních teplotách 25 °C, 50 °C a 100 °C. Na základě znalostí těchto charakteristik je možno vhodně navrhovat procesy, při kterých vzniká nebezpečí vzniku požáru a výbuchu a navrhovat preventivní opatření pro jeho efektivní snížení.

2. Předchozí studie

Pro shrnutí dostupných dat k porozumění experimentálního stanovení, metodologie a počátečních podmínek směsi 1-propanol se vzduchem, byla provedena literární rešerše. Cílem literární rešerše bylo shrnutí současného stavu (posledních 5 let) oblasti výbuchových charakteristik $C_nH_{2n+2}O$ uhlovodíků ($n \leq 5$) změřených metodou dle EN 15967:2012 při různých počátečních podmínkách tlaku a/nebo teploty. Také byl sledován rozměr a tvar zkušební nádoby. Velmi zajímavou předchozí studii publikovala v roce 2015 skupina pod vedením prof. Huanga [3]. V této studii jsou představeny výbuchové parametry 5 alkoholů (ethanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol a 3-pentanol) ve směsi se vzduchem při počáteční teplotě až do 200 °C a počátečním tlaku až do 0.75 MPa. Parametry byly měřeny ve válcové výbuchové komoře o průměru D = 180 mm a délce L = 210 mm (V = 5,3 dm^3). Protože je poměr L/D = 1,17 a platí $L/D < 2$, bylo možné pro výpočet K_G použít kubický zákon. Stejná skupina dále prohloubila výzkum o komparativní studii výbuchových charakteristik čtyř isomerů pentanolu (n-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol) [4]. Parametry byly změřeny za stejných podmínek jako v předchozí studii. Ve stejném roce byla publikována studie výbuchových parametrů směsi metanolu a vzduchu pod vedením prof. Mitu [5]. Parametry byly měřeny pro počáteční teploty 50 °C a 100 °C a doplněny výpočtem pro 20 °C a 110 °C. Počáteční tlaky byly 0,5 hPa, 0,75 hPa a 1 hPa. O dva roky později, v roce 2017, doplnila prof. Mitu studii o informace z 0.005 m^3 a 0.02 m^3 ke směsi etanolu se vzduchem pro stejné počáteční podmínky. Na základě údajů z uvedené literatury lze pozorovat odchylky mezi hodnotami p_{max}, $(dp/dt)_{max}$. Ty lze přiřadit hlavně k rozdílům v poměru objemu a tvaru (poměr délky k průměru) výbuchové komory. Přičemž platí, že čím je objem bližší standardní výbuchové komoře V = 1 m^3, tím je odchylka

menší a tím je přesnější aplikace kubického zákona.

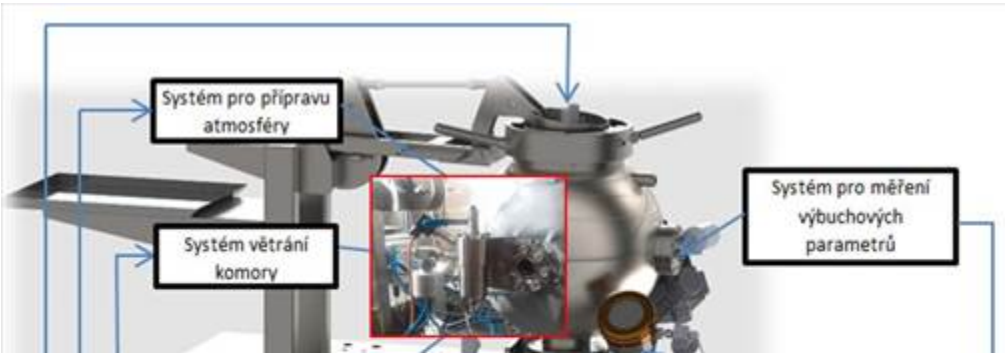
3. Experimentální procedura a zařízení

3.1 Experimentální procedura

Směs 1-propanolu (Sigma Aldrich, 99,99 %) se vzduchem byla připravena metodou parciálních tlaků. Experimentální procedura se skládala ze čtyř kroků: (a) výbuchová komora byla ohřáta na jednu z požadovaných teplot 25 °C, 50 °C nebo 100 °C a evakuována na 4 kPa; (b) do komory byla nadávkována směs páry 1-propanolu a vzduchu v různých stechiometrických poměrech a následně vzduch tak, aby celková hodnota p_0 = 101 kPa; (c) směs byla iniciována indukční jiskrou umístěnou ve středu komory po 3 minutách homogenizace; (d) po iniciaci byl uložen záznam časové křivky výbuchového parametru a komora vyvětrána. Pro stanovení p_{max}, $(dp/dt)_{max}$, K_G, *LEL, UEL* 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 [6] a EN 1839:2005 [7].

3.2 Experimentální 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 [8]. 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 m^3. 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 hořlavé páry ve zkušební směsi je měřen s nejistotou měření do 2 obj. %. Pro dávkování 1-propanolu 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 dávkovací nádoba 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. 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 0,2 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 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.



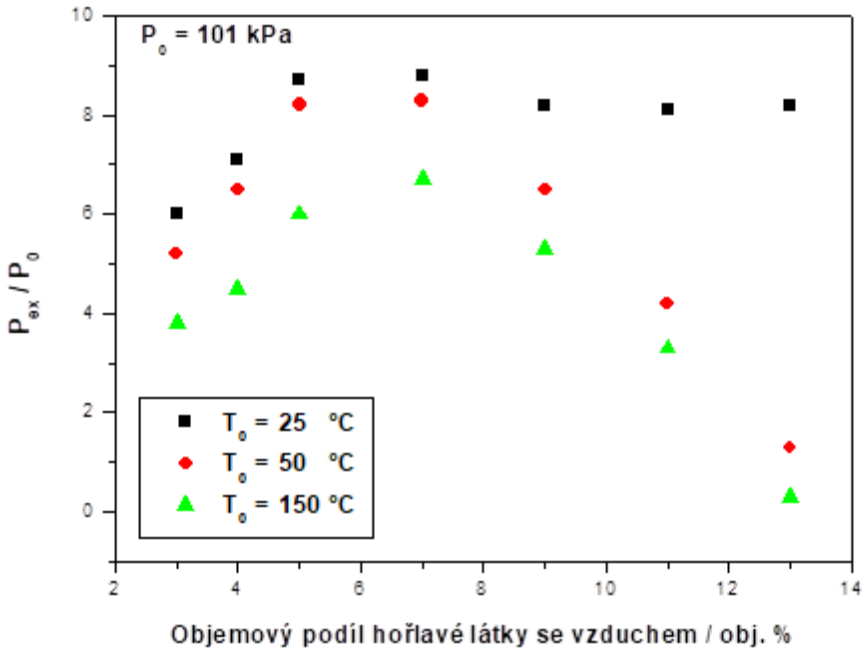
Obrázek 1: Zkušební zařízení s kulovou nádobou o vnitřním objemu 20-L

4. Výpočtová procedura

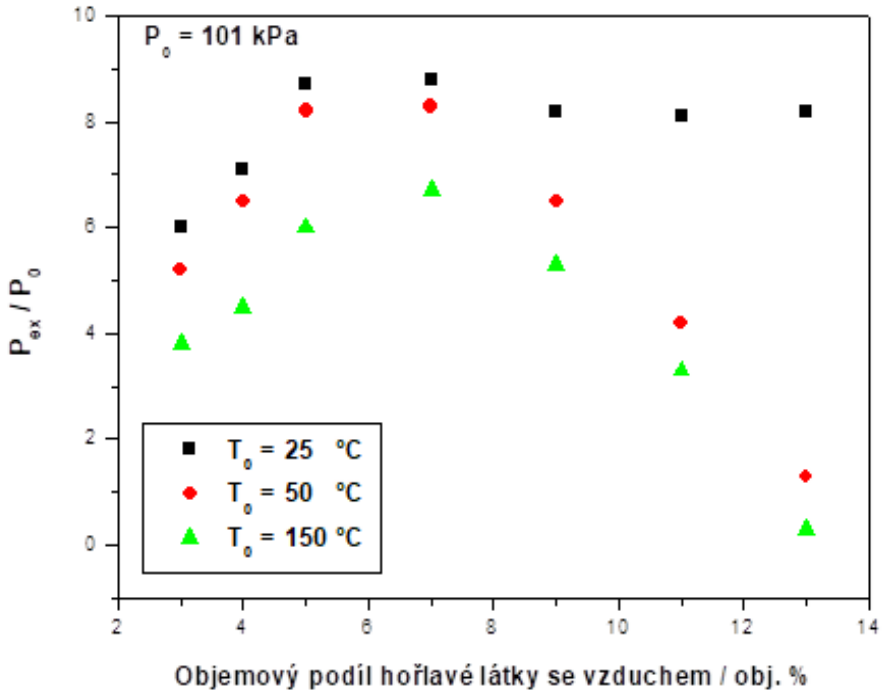
Procedura výpočtu je popsána v článku [9]. Ke kvantifikaci adiabatických výbuchových tlaků p_{ad} a teplot při konstantním objemu při 15 různých koncentracích směsi byla použita výpočetní metoda minimalizace volné Gibbsovy energie. Jako vstupní parametry byly použity soubory reakčních mechanismů a termodynamických dat (C_p, S^0, H^0, G^0) primárně z defaultních databází *THERMO.dat* programu Explosion Pressure [10] a *Thermdat.tdd* programu GASEQ [11] ve standardním polynomickém formátu CHEMKIN. Výpočty hodnot *LEL* a *UEL* byly provedeny pomocí modifikovaných LeChatelierových rovnic s korekcí pro teplotu [12]. Takto připravené výpočtové schéma již bylo dříve aplikováno na experimentální data CH_4O [13] a C_2H_6O [1] s ochylkou p_{admax} - p_{max} ≤ 10%. Výsledky výpočtů adiabatických výbuchových tlaků, p_{admax}, byly použity pro predikci počátečních hodnot k experimentálnímu měření 1-C_3H_8O/vzduch.

5. Výsledky

Prezentovaná studie plynné fáze 1-C_3H_8O ve směsi se vzduchem podporuje sérii studií výbuchových parametrů mono-hydroxidovou skupinou substituovaných uhlovodíků $C_nH_{2n+2}O$ (n ≤ 5) pomocí 0,02 dm^3 výbuchové komory. Byly stanoveny hodnoty parametrů p_{max}/p_0, $(dp/dt)_{max}$ a $K_G$pro různé počáteční teploty. Hodnoty p_{max}/p_0 pro standardní teploty korespondují s trendem předchozích studií i s výsledky prvotních teoretických výpočtů adiabatických výbuchových tlaků, p_{admax}. Rozšíření výsledků o výpočet hodnot $(dp/dt)_{max}$ je plánován v budoucích studiích. Protože odchylka teoretické predikce je v blízkosti LEL_{ad} a UEL_{ad} ≥ 10%, je nutné nalézt přesnější výpočetní schéma pro predikci hodnot těchto dvou parametrů. Porovnáním p_{max}/p_0 získanýchv rámci tohoto měření s předchozími studiemi CH_4O [13] a C_2H_6O [1] ukazuje systematický monotónní pokles tohoto parametru s nárůstem počtu uhlíků v řetězci molekuly. Tento trend je možné doplnit studií vlivu změny strukturního uspořádání –OH skupiny pomocí zbývajícího isomeru propanolu (propan-2-ol) na výbuchové parametry paliva. Na Obr. 2-3 jsou uvedeny hodnoty normovaného výbuchového tlaku, p_{ex}/p_0, rychlost nárůstu výbuchového tlaku a deflagračního indexu pro počáteční tlak p_0 = 101 kPa a počáteční teploty T_0 = 25, 50 a 100 °C.



Obrázek 2: Normovaný výbuchový tlak, spodní a horní mez výbušnosti při teplotách 25 °C, 50 °C a 100 °C a tlaku 101 kPa



Obrázek 3: Rychlost nárůstu výbuchového tlaku a deflagrační index při teplotách 25 °C, 50 °C a 100 °C a tlaku 101 kPa

Jak je vidět z Obr. 2-3, p_{max}, $(dP/dt)_{max}$ a K_G poskytují odlišné hodnoty v závislosti na počáteční teplotě, a ukazují, jak jsou hodnoty těchto veličin citlivé na změnu teploty. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 2, kde nejistoty měření jsou dány zkušební metodou.

Charakteristika	T_0 = 25 °C	T_0 = 50 °C	T_0 = 100 °C

C_3H8O (obj. %)	7,0±0,2	7,0±0,2	7,0±0,2
p_{max}/p_0	8,8±0,88	8,7±0,87	8,3±0,83
t_{Pmax} (ms)	92	61	57
$(dp/dt)_{max}$ (bar(a)/s)	27±2,7	357±36	318±32
K_G (bar(a)·m/s)	7,3±0,7	97±10	86±9
LEL (obj. %)	3,5-0,2	3,5-0,2	3,0-0,2
UEL (obj. %)	13+0,2	13,0+0,2	13,5+0,2

Tabulka 2: Výsledné hodnoty výbuchových charakteristik při p_0 = 101 kPa

6. Závěr

Pro různé složení směsi palivo-vzduch, při třech různých počátečních teplotách a atmosférickém tlaku byla provedena experimentální studie výbuchových charakteristik směsi 1-propanolu se vzduchem v uzavřené kulové nádobě s centrální iniciací o objemu 0,02 m^3. 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. Dále mohou být použity pro vyloučení nebezpečí výbuchu zabráněním vzniku výbušné směsi plynů a také jako základ pro ochranu proti výbuchu pomocí „inertizace“.

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] 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-etanolu-vzduchu. ISSN 1803-3687.

[2] LI, Qianqian, Yu CHENG; HUANG, Zuohua. Comparative assessment of the explosion characteristics of alcoholeair mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* [online]. 2015, vol. 37, s. 91-100 [cit. 2018-03-25]. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.07.003. ISSN 0950-4230.

[3] LI, Qianqian ...[et al.]. Comparative study on the explosion characteristics of pentanol isomer–air mixtures. *Fuel* [online]. 2015, vol. 161, s. 78–86 [cit. 2018-03-25]. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.027. ISSN 0016-2361.

[4] MITU, Maria; BRANDES, Elisabeth. Explosion parameters of methanol–air mixtures. *Fuel* [online]. 2015, vol. 158, s. 217–223 [cit. 2018-03-25]. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.024. ISSN 0016-2361.

[5] MITU, Maria; BRANDES, Elisabeth. Influence of pressure, temperature and vessel volume on explosion characteristics of ethanol/air mixtures in closed spherical vessels. *Fuel* [online]. 2017, vol. 203, s. 460–468 [cit. 2018-03-25]. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.124. ISSN 0016-2361.

[6] 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] 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.

[8] OZM Research, s.r.o. *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/.

[9] SKŘÍNSKÝ, Jan; VEREŠ, Ján. 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.

[10] WOLANSKI, P.; KOBIERA, P.; 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]. Dostipný z: https://www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables/20.Del.%20No.16%20Max.%20Explosion%20Pressure.pdf.

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

[12] SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry směsí: vysokopecní plyn – vzduch. *Časopis výzkumu a aplikací v&nbs;profesionální bezpečnosti* [online], 2017, roč. 10, č. 2. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-smesi-vysokopecni-plyn-vzduch. ISSN 1803-3687.

[13] 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.

Vzorová citace

VAVŘÍK, Tomáš; SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry par kapalin: směs 1-propanolu a vzduchu. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2018, roč. 11, č. 1. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-par-kapalin-smes-1-propanolu-vzduchu. ISSN 1803-3687.

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