

Výbuchové parametry směsí alkoholů se vzduchem

 24.06.2019

Explosion Characteristics of alcohol-Air Mixtures

Jiří Celner¹, Jan Skřínský^{2*}

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

alkoholy

směsi

výbuchy

výbuchové charakteristiky

výbuchová komora

Abstrakt

Alkoholy jsou molekuly obsahující hydroxylovou funkční skupinu (-OH), která je vázána na atom uhlíku alkylu nebo substituovaného alkylu. Hydroxylová funkční skupina silně přispívá k fyzikálním vlastnostem alkoholů. V příspěvku byly prezentovány predikce výbuchových parametrů dvou isomerů propanolu, popis experimentální aparatury pro měření výbuchových parametrů směsí isomerů propanolu a vzduchu, experimentální procedura pro měření směsí alkoholů se vzduchem a analýza závislosti výbuchových parametrů na počáteční teplotě. Originalitou práce je zhodnocení vzájemného vztahu výbuchových parametrů na strukturním uspořádání atomů v molekule při různých počátečních podmínkách (koncentrace a teplota). Výsledky propojují základní a aplikovaný výzkum a vedou k realizaci tzv. aplikačně zaměřeného základního výzkumu.

Klíčová slova: výbuchová komora, výbuchové charakteristiky, fáze hoření

Abstract

Alcohols are molecules containing a hydroxyl functional group (-OH), which is bonded to a carbon atom of an alkyl or substituted alkyl. The hydroxyl functional group strongly contributes to the physical properties of the alcohols. The prediction of the explosion parameters of two propanol isomers, the description of the experimental apparatus for the measurement of the explosion parameters of propanol / air mixtures, the experimental procedure for the measurement of mixtures of alcohols with air and the analysis of the dependence of the explosion parameters at the initial temperature were presented. The originality of the work is the evaluation of the relationship of the explosion parameters to the structural arrangement of atoms in the molecule at different initial conditions (concentration and temperature). The results link basic and applied research and lead to the implementation of application-oriented basic research.

Keywords: explosion vessel, explosion characteristic, combustion phase

Přijat k publikování / Received for publication 11. 4. 2019

1. Úvod

Jako potenciální a reálný substituent a aditivum benzínu je propanol uvažován proto, že některé fyzikálně-chemické vlastnosti propanolu jako například bod varu, jsou srovnatelné s parametry benzínu. Kromě toho, mají isomery propanolu také vysokou hustotu energie a zároveň výbornou rozpustnost. Z hlediska produkce, bylo zjištěno, že tyto isomery lze komerčně produkovat i bio procesy jako např. fermentací biomasy. Z hlediska oktanového čísla (RON), vyjadřujícího odolnost paliva ve směsi se vzduchem proti samozápalu, mají 1-propanol RON=104 a 2-propanol RON=117 vyšší hodnoty tohoto parametru než benzín RON=88-98 (určováno při 600 otáčkách za minutu) [1]. Propanol má dva konstituční isomery, lišící se strukturním uspořádáním. Jako alkohol obsahuje ve své molekule -OH skupinu. Je to však primárně kyslík, který mu poskytuje různé unikátní palivové a výbuchové vlastnosti v porovnání s analogickými uhlovodíky mající stejný počet uhlíků např. propanu. Díky -OH skupině je kapalným palivem. Kyslík v molekule usnadňuje jeho spalování s potenciálem pro snížení emisí znečišťujících látek. Z hlediska hoření jsou v současnosti známy dva základní mechanismy počátku oxidace alkoholů, důležité pro interpretaci jejich výbuchových charakteristik. V prvním, je -OH skupina odtržena za současného vzniku alkyl radikálu jako produktu. V druhém, je alkohol atakován ze strany uhlíkového řetězce a vytváří oxidy, typicky aldehydy a alkeny. Dominantní mechanismus je závislý na síle vazby v konkrétní molekule a celkové stechiometrii, která ovlivňuje relativní rozložení vznikajících reaktivních a reagujících produktů. Protože C-C vazba je slabší než C-OH vazba, propanol v porovnání s nižšími alkoholy, díky delšímu řetězci, neztrácí v iniciačním kroku -OH skupinu, ale dominantním mechanismem je rozložení propanolu na aldehyd a uhlovodík. Protože počáteční koncentrace kyslíku ovlivňuje relativní rozložení radikálů, ukazuje oxidace propanolu variabilitu v relativním rozložení koncentrací meziproduktů a produktů v závislosti na stechiometrii reakce. Poměr vznikajících aldehydů a alkenů roste v oblasti nízkých palivových koncentrací s přebytkem kyslíku jako oxidovadla. Toto platí na základě výsledků pyrolýzních experimentů s 1-propanolem. Avšak u 2-propanolu je situace odlišná. Díky relativně slabé vazbě -OH skupiny. 2-propanol, tedy v porovnání s 1-propanolem ztrácí -OH skupinu mnohem rychleji. Analýzou reakčních toků bylo zjištěno, že jako primární produkty dekompozice 1-propanolu jsou etanol, ethen a propen, zatímco u 2-propanolu jsou to aceton a propen. Unimolekulární tepelnou dekompozicí vzniká uhlovodík a voda. Z hlediska reaktivity je tedy 2-propanol (iso-propanol) charakterizován jako méně reaktivní než 1-propanol (n-propanol). Propanol je klasifikován jako hořlavá a výbušná látka. Klíčovými parametry pro charakterizaci výbuchu v uzavřeném prostoru jsou maximální výbuchový tlak a deflagrační index. Kromě těchto základních charakteristik se v technické praxi stanovuje maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku, adiabatický výbuchový tlak, adiabatická teplota plamene a laminární rychlost hoření. Rozsáhlými pracemi se podařilo stanovit výbuchové parametry mnoha hořlavých a výbušných látek. Tyto charakteristiky byly v minulosti intenzivně zkoumány u plynných paliv, jakými jsou například vodík, zemní plyn, acetylén, ale u i směsí jako je např. vysokopecní plyn [2]. V porovnání s

plynnými palivy, existuje velmi limitované množství studií popisujících výbuchové parametry par kapalných paliv, obzvláště alkoholů [3]. Prezentovaná studie je pokračováním prvotní studie zabývající se výzkumem výbuchových parametrů par kapalin: směs 1-propanolu a vzduchu, při 25, 50 a 150 °C [3]. Jako největší přínos této práce je porovnání výbuchových charakteristik dvou konstitučních isomerů 1-propanolu a 2-propanolu za dvou různých počátečních teplot 50 a 150 °C.

2. Experimentální zařízení a postup měření

Zkušební zařízení (OZM Research, s.r.o.) již bylo pro měření kapalin použito ve studiích [3,5]. Zařízení 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 [4]. Zkušební nádoba je dvouplášťová nádoba z nerezové oceli (odolnost proti korozi a prvotním plyným směsím a jejich spalínám) 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 hořlavé páry ve zkušební směsi je měřen s nejistotou měření do 2 obj. %. Pro dávkování isomerů propanolu byl použit speciální systém sestávající z dávkovací nádoby o objemu 0,005 dm³ 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 energii přibližně 50 J, 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). Směs isomerů propanolu (Sigma Aldrich, 99,99 %) se vzduchem byla připravena metodou parciálních tlaků. 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 popsanych v EN 15967:2012 [6] a EN 1839:2005 [7]. Experimentální procedura se skládala ze čtyř kroků: (a) výbuchová komora byla ohřata na jednu z požadovaných teplot 50 °C nebo 100 °C a evakuována na 0,4 bar; (b) do komory byla nadávkována směs aerosolu 1-propanolu a vzduchu a následně vzduch tak, aby celková hodnota $p_0 = 101$ kPa; (c) směs byla iniciována indukční jiskrou umístěnou ve středu komory po 180 s homogenizace; (d) po iniciaci byl uložen záznam časové křivky výbuchového parametru a komora vyvětrána.

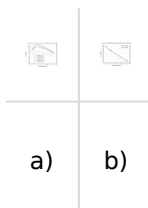
3. Výpočtová procedura

Procedura výpočtu je popsána v člancích [3, 9-10]. Ke kvantifikaci adiabatických výbuchových tlaků, p_{ad} a teplot, T_{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) implementovaných do databáze *THERMO.dat* programu Explosion Pressure

[3,8]. Takto připravené výpočtové schéma již bylo dříve aplikováno na experimentální data CH_4O [9-10], $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ [3] s odchylkou $p_{\text{admax}} - p_{\text{max}} \leq 10\%$.

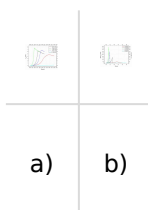
4. Výsledky

Na obrázku 1a je teoreticky vypočtený tlak, který vznikne po iniciaci směsi par isomerů propanolu se vzduchem v hermeticky uzavřené výbuchové komoře. Adiabatický výbuchový tlak představuje výsledek výpočtu termodynamického děje, při kterém nedochází k tepelné výměně mezi výbuchem a okolím. Tento idealizovaný model je velmi dobře využitelný pro koncentrace paliva blízké stechiometrické koncentraci. Avšak pro koncentrace směsi blížíící se mezím výbušnosti se stává k popisu výbuchového děje nepřesným. Výsledky modelování z obrázků 1a a 1b je možné porovnat s obrázkem 2a, který představuje data z měření.



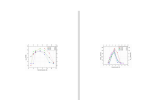
Obrázek 1: Adiabatický výbuchový tlak při teplotách 0 °C, 25 °C a 100 °C a tlaku 1 bar v závislosti na a) koncentraci, b) teplotě

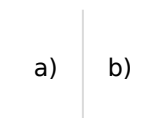
Na obrázku 2a,b jsou znázorněny výbuchový tlak a rychlost nárůstu výbuchového tlaku v závislosti na čase při počátečním tlaku 1,0 bar a počáteční teplotě 50 °C. Čísla v grafu označují různé objemové koncentrace 1-propanolu. Všechny výbuchové křivky na Obr. 2a prezentují podobný trend. V počáteční fázi šíření plamene (0-25 ms) má výbuchový tlak konstantní hodnotu. Ve druhé fázi tlak prudce vzroste až do hodnoty dosažení maxima (70-500 ms). Obě fáze dohromady tvoří čas od iniciace do dosažení maxima. Takto získané hodnoty maximálního výbuchového tlaku jsou vstupními parametry pro obrázky 3a,b.



Obrázek 2: a) Výbuchový tlak a b) rychlost nárůstu výbuchového tlaku $1\text{-C}_3\text{H}_8\text{OH}$ v závislosti na čase při teplotě 50 °C a tlaku 1 bar

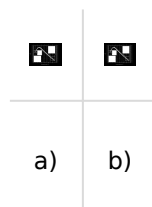
Jak je vidět z Obr. 3a,b, p_{max} , $(dP/dt)_{\text{max}}$ a K_G poskytují odlišné hodnoty v závislosti na počáteční teplotě, a ukazují, jak jsou hodnoty těchto veličin citlivé na změnu teploty. Z Obr. 3a je zřejmé, že tlak, který vznikne po iniciaci par v hermeticky uzavřené nádobě při konstantním počátečním tlaku závisí na počáteční teplotě nepřímo úměrně. Maximální hodnota výbuchového tlaku na Obr. 3a je nejvyšší hodnota naměřená při různých koncentracích. Mezi směsmi isomeru propanolu se vzduchem se maximální výbuchový tlak a rychlost nárůstu tlaku snižují ve směru 1-propanol-vzduch, 2-propanol-vzduch. Rozsah výbušnosti se u obou isomerů rozšiřuje s rostoucí počáteční teplotou. Dolní meze výbušnosti se s nárůstem teploty mírně snížily z 3,5% na 3,0%. Horní meze výbušnosti s nárůstem teploty mírně vzrostly z 13,0% na 13,5%.





Obrázek 3: a) Rychlost nárůstu výbuchového tlaku a b) deflagrační index v závislosti na koncentraci při teplotách 50 °C a 100 °C a tlaku 1 bar

Na Obr. 4a je adiabatická teplota a na Obr. 4b je rychlost pohybu čela plamene v homogenní plynové směsi za časovou jednotku kolmo k čelu plamene dovnitř do neshořelé směsi. Fyzikálně je rychlost šíření dána adiabatickou teplotou, difúzí (rychlost šíření koncentračního spádu par ve vzduchu) a prouděním vzniklým rozpínavostí spalin. Kromě počáteční teploty závisí uvedené fyzikální veličiny také na množství přiváděného kyslíku a stupni promíchání. Rychlost pohybu čela plamene je velice důležitý parametr z hlediska technické praxe, protože pro homogenní plyno-vzduchové směsi je měřítkem rychlosti šíření požáru.



Obrázek 4: a) Adiabatická teplota v závislosti na počáteční teplotě při 0 °C, 25 °C a 100 °C a b) rychlost šíření plamene v závislosti na počáteční teplotě při 50 °C a 100 °C pro dvě směsi isomeru se vzduchem

5. Závěr

Nebezpečí požárů a výbuchů je spojeno s určitými procesy, látkami a vlastnostmi látek. Příspěvek prezentuje experimentální studii výbuchových a spalovacích charakteristik dvou isomerů uhlovodíku se třemi uhlíky a hydroxylovou skupinou v molekule ve směsi se vzduchem, změřených za dvou různých počátečních teplot. Jako výbuchové charakteristiky byly změřeny maximální výbuchový tlak, maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku a doba od iniciace do maximálního výbuchového tlaku. V příspěvku jsou diskutovány závislosti výbuchových charakteristik na počáteční teplotě, koncentraci a čase. Výsledky studie ukazují, že maximální výbuchový tlak je lineární funkcí počáteční teploty, zatímco maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku není na změnu počáteční teploty citlivá. Porovnáním obou isomerů ve směsi se vzduchem, roste hodnota maximálního výbuchového tlaku i maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku v pořadí 1-C3 a 2-C3, zatímco doba od iniciace do maximálního výbuchového tlaku roste v důsledku klesající rychlosti čela plamene výbuchové vlny.

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] SARATHY, S. M. Alcohol combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2014, roč. 44, s. 40-102.

- [2] SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry směsí: vysokopecní plyn – vzduch. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2017, roč. 10, č. 2. Dostupný z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-smesi-vysokopecni-plyn-vzduch>. ISSN 1803-3687.
- [3] VAVŘÍK, T.; SKŘÍNSKÝ, J. Výbuchové parametry par kapalin: směs 1-propanolu a vzduchu. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2018, roč. 11, č. 1.
- [4] 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/>.
- [5] 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.
- [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] 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>.
- [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>. ISSN 1803-3687.
- [10] 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.

Vzorová citace

CELNER, Jiří; SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové parametry směsí alkoholů se vzduchem. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2019, roč. 12, č. 1. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-parametry-smesi-alkoholu-se-vzduchem>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Bc. Jiří Celner](#)

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)