

Analýza výbuchových parametrů plyno- vzduchových směsí s metanem a vodíkem

 24.06.2019

Analysis of the Explosion Parameters of gas-air mixtures of methane and Hydrogen

Filip Silovský¹, Jan Skřínský^{2*}

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

vodík

výbuchová komora

výbuchové charakteristiky

Abstrakt

Cílem článku je analýza maximálního výbuchového tlaku, maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku a deflagračního indexu směsí uhlovodíku a vodíku v závislosti na koncentraci a teplotě. Na začátku je popsána experimentální aparatura a také výbuchová komora. Pro měření byla použita metodika původně navržená pro atmosférické podmínky s procedurou přípravy hořlavého souboru pro reálné podmínky teplot. Důraz je kladen na analýzu formou predikcí klíčových parametrů v závislosti na teplotě i koncentraci. Následná měření probíhala pro metan, vodík a jejich směsi při různých objemových procentech daných látek a různých teplotách.

Klíčová slova: Výbuchové parametry, metan, vodík, směs, 20-L výbuchová komora.

Abstract

An article presents the analyses of the maximum explosion pressure, maximum rate of explosion pressure rise and deflagration index of hydrocarbon and hydrogen as a function of concentration and temperature. For the measurement, a methodology originally designed for atmospheric conditions with a procedure for preparing a flammable set of real temperature conditions was used. Emphasis is placed on mathematical analysis in the form of prediction of key parameters depending on temperature and concentration. Subsequent measurements were made for methane, hydrogen and their mixtures at different volume concentrations and at different temperatures.

Keywords: Explosion parameters, methane, hydrogen, mixture, 20-L explosion chamber.

1. Úvod

Zemní plyn je široce uznáván jako jeden z nejvíce slibných alternativních paliv vzhledem k velkým zásobám, nízkému obsahu CO_2 , málo škodlivými emisemi při spalování a vysokým oktanovým číslem v motorech. Dnes je již zemní plyn využíván a propagován v mnoha průmyslových provozech, spalovacích motorech a ve spotřebičích pro domácnost. Výbuchy plynů a uhelných prachů v uhelných dolech jsou jedním z největších nebezpečí pro průmysl produkující uhlí, který po dlouhá léta přitahoval mnoho výzkumných pracovníků a vládních manažerů. Meze výbušnosti i výbuchové tlaky jsou velmi důležité charakteristiky a jejich znalost může pomoci předejít škodám při výbuchu plynu a uhlí. Výbuchy, které zahrnují vícesložkový plyn (důlní plyn, ropný plyn, zemní plyn), se často vyskytují a jejich následky ohrožují bezpečnost osob a majetku. Obecně platí, že důlní plyn se skládá převážně z metanu a malé části vodíku v důsledku tepelné metamorfozy uhlí, důlních požárů a výbuchů. Přítomnost malého množství vodíku může způsobit větší citlivost ke vzniku výbuchu a tím zvýšit možné nebezpečí při výbuchu plynu. Vzhledem k jeho charakteristikám, vysoké reaktivitě plamene, širokému rozsahu výbuchu, nízké teplotě zapálení a vysokému riziku výbuchu. Proto je důležité hledat odpovědi na otázky týkající se bezpečnosti a zamezení vzniku výbuchu v dolech. Zabránění nechtěných výbuchů paliv a následných úniků do atmosféry je také zásadní otázkou pro skladování a přepravu paliv. Proto by měly být výbuchové charakteristiky různých typů paliv důkladně prozkoumány. Maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku plynu v uzavřených prostorech, $(dp/dt)_{\max}$ a index deflagrace K_G jsou důležité vlastnosti směsí. Tyto vlastnosti se často používají k prvotnímu vyčíslení závažnosti výbuchu. Maximální rychlost nárůstu tlaku $(dp/dt)_{\max}$ nezávisí jen na vlastnostech směsi (jako je složení směsi, počáteční teplota), ale také na objemu nádoby, kde dochází k výbuchu plynu. Na rozdíl od $(dp/dt)_{\max}$, index deflagrace je vlastností směsi a je nezávislý na objemu použité nádoby při měřicím experimentu. Téma obohacování zemního plynu vodíkem bylo v nedávné době předmětem studia velkého množství výzkumných skupin. Tento proces zvyšuje efektivitu spalování a nabízí určité provozní výhody, jako např. snižování teploty, a především snížení emisí NO_x . Kromě toho tato koncepce obohacování také vede potenciálně ke snížení emisí skleníkových plynů CO_2 . Dále obohacení vodíkem v kombinaci s recirkulací spalin vede k vytvoření vícesložkových směsí, ve kterých je množství kyslíku redukováno v porovnání s obyčejným vzduchem. Míchání s horkým vzduchem má za následek zvýšení počáteční teploty těchto směsí. Obohacení uhlovodíkových směsí vodíkem bylo uznáno jako užitečná metoda k překonání určitých nevýhod, které se vyskytly u předmíseného turbulentního spalování zemního plynu v jak stacionárních, tak dynamických systémech, jako je lokální zánik plamene, nestabilita při spalování, nižší výkon atd. Ve skutečnosti substituce vodíku za metan zvyšuje laminární rychlost hoření, zvyšuje odolnost vůči plamenům při daném zatížení a plochu plamene (tj. stupeň malého rozsahu plamene), což vede k robustnějšímu a intenzivnějšímu spalování. Na druhou stranu je pro bezpečné používání vodíko-metanových paliv nezbytné plně charakterizovat a kvantifikovat jejich výbušné chování. K tomu je potřebná znalost základních výbuchových charakteristik, a to maximálního tlaku, maximální rychlosti nárůstu tlaku, deflagračního indexu a rychlosti hoření. Tyto vlastnosti patří k nejdůležitějším charakteristikám pro hodnocení procesního rizika a vytvoření bezpečného návrhu technologického zařízení, kde se v budoucnu tyto směsi mohou vyskytovat ve formě hořlavého souboru. V posledních 15 letech bylo publikováno několik studií zabývajících se výbuchovými parametry čistých látek a směsí vodíku s metanem. Všechny tyto studie byly publikovány pro atmosférický tlak (1 bar) a teplotu (20 °C) jako počátečních podmínek výbuchu. V chemickém i energetickém průmyslu však existuje celá řada technologií, ve kterých proces probíhá za jiných než standardních podmínek, např. při vyšší počáteční teplotě (nad 20 °C) a tlaku (nad 1 bar) [1-4].

2. Experimentální zařízení a postup měření

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 [5]. Tělo výbuchové ocelové komory je tvořeno dvouplášťovou nádobou kulového tvaru o objemu 20 litrů. Uzavření se provádí manuálně. Zařízení se díky použitým materiálům může použít pro experimenty za atmosférického tlaku a počáteční teploty do 160 °C. Maximální provozní tlak autoklávu je 30 barů. Inicie je provedena sérií indukčních jisker mezi dvěma nerezovými elektrodami, které jsou umístěny ve středu nádoby. Požadované doby výbojů jsou zajištěné časovačem, který je připojen k vysokonapětovému transformátoru. Ustálená doba výbojů je nastavena na 0,2 s. Při neúspěšném pokusu o iniciaci se tato doba prodlouží o 0,3 s. K míchání složek dochází uvnitř výbuchové komory. Aby došlo k rovnoměrnému rozložení koncentrací a teplot, je nezbytné jak při přípravě směsí plynů a par s okysličovadlem, tak při ohřevu nezbytně atmosféru uvnitř autoklávu homogenizovat. K dosažení úspěšné homogenizace je autokláv vybaven míchadlem. Díky tomuto zařízení je zajištěno, že se žádná výbušná směs nedostane přes ucpávku míchadla k elektrickému motoru. Ohřev je zajištěn pomocí teplotního regulačního systému Presto A30 od společnosti Julabo. Validace přístroje pomocí hodnot maximálního výbuchového tlaku a maximální rychlosti výbuchového tlaku byla provedena před každým měřením v souladu s postupem uvedeným v normě ČSN EN 15967. Experimentální hodnoty koncentrací vodíku byly změřeny $8,2 \pm 0,8$ bar (při 20 °C a $10,5 \pm 0,2$ obj.%) a $221 \pm 22,1$ bar/s (při 20 °C a $10,0 \pm 0,2$ obj.%); tj. v souladu s normou, kde normativní hodnoty $8,3 \pm 0,3$ bar (při 25 °C a $10,5 \pm 0,5$ obj.%) a $235 \pm 7,4$ bar/s (při 25 °C a $10,0 \pm 0,1$ obj.%). Všechny experimenty byly provedeny při počátečním tlaku 1 bar. Výbuchový tlak i rychlost nárůstu výbuchového tlaku leží v intervalu nejistot v souladu s normou. Schéma experimentální aparatury je na obr. 1.



Obrázek 1: Schématický náčrt experimentálního zařízení

Co se týká postupu, je výbušná zkušební směs zapálena definovaným iniciačním zdrojem, který je umístěn ve středu zkušební nádoby. Pomocí systému pro měření tlaku se měří časová křivka tlaku, vznikající po zapálení výbušné směsi. Z naměřeného průběhu tlaku se vypočte nejvyšší rychlost nárůstu tlaku $(dp/dt)_{ex}$ a stanoví se maximální výbuchový tlak p_{ex} [6-7]. Měření se opakuje při odpovídajících skokových změnách obsahu hořlavého plynu ve směsi. Použité chemikálie jsou komerční látky z firmy Siad, a.s., jejichž čistota je $\geq 99,8$ obj. %.

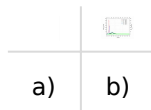
3. Výpočtová procedura

K výpočtu hodnot adiabatických výbuchových tlaků, p_{ad} , při konstantním objemu a počátečním tlaku 1 bar, různých koncentracích směsi a různých počátečních teplotách byla použita výpočetní metoda minimalizace volné Gibbsovy energie (G_0). Jako vstupní počáteční hodnoty parametrů byly použity soubory reakčních mechanismů (CH_4 , H_2) získané

z databáze programu Chemkin (ANSYS Chemkin Enterprise) a termodynamických dat (T_0 , S_0 , H_0 , U_0) programu Explosion Pressure (Warsaw University) implementovaných do výpočtové databáze THERMO.dat [8].

4. Výsledky

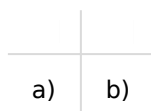
Hodnoty získané z tlakových závislostí na čase prezentované na obr. 2-4 jsou vstupními parametry pro stanovení všech výbuchových charakteristik. Na obrázcích jsou pro ilustraci zobrazeny pouze vybrané závislosti.



Obrázek 2: a) Výbuchový tlak a b) rychlost nárůstu výbuchového tlaku a deflagrační index v závislosti na čase pro metan při teplotě 10 °C

Na obr. 2a je znázorněná časová závislost směsi metanu se vzduchem na výbuchovém tlaku. Je vybráno 5 různých koncentrací. Koncentrace byly vybrány pravidlem, že od nejvyšší hodnoty se vzaly 2 hodnoty vždy o 2 koncentrace níže a 2 hodnoty o 2 výše. Počáteční podmínky byly: $T = 10\text{ °C}$, $V = 0,02\text{ m}^3$ a $p_0 = 1\text{ bar}$. S rostoucí koncentrací má p_{exp} rostoucí tendenci, po dosažení maxima hodnoty klesají. Pro t_{exp} je tento trend stejný, s malými výkyvy, ale opačného rázu. Pro koncentraci 8 obj. % jsou hodnoty ($p_{\text{exp}} = 2,1\text{ bar}$, $t_{\text{exp}} = 1538\text{ ms}$), při 9 obj. % ($p_{\text{exp}} = 5,9\text{ bar}$, $t_{\text{exp}} = 433\text{ ms}$). Maximum je dosaženo při koncentraci 10 obj. % ($p_{\text{exp}} = 9,2\text{ bar}$, $t_{\text{exp}} = 132\text{ ms}$). Poté dochází k poklesu (p_{exp}) a nárůstu (t_{exp}), při 14 obj. % ($p_{\text{exp}} = 6,9\text{ bar}$, $t_{\text{exp}} = 352\text{ ms}$).

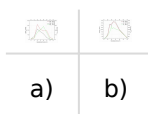
Na obr. 2b je znázorněná časová závislost (t_{exp}) (dp/dt) $_{\text{exp}}$ s $K_{G,\text{exp}}$ směsi metan-vzduch. Počáteční podmínky byly: $T = 10\text{ °C}$, $V = 0,02\text{ m}^3$ a $p_0 = 1\text{ bar}$. Hodnota t_{exp} s rostoucí hodnotou (dp/dt) $_{\text{exp}}$ klesá a naopak. Pro koncentraci 8 obj. % jsou hodnoty (dp/dt) $_{\text{exp}} = 7\text{ bar/s}$ a $K_{G,\text{exp}} = 1,9\text{ bar.m/s}$, $t_{\text{exp}} = 1538\text{ ms}$), při 9 obj. % (dp/dt) $_{\text{exp}} = 34\text{ bar/s}$ a $K_{G,\text{exp}} = 9,2\text{ bar.m/s}$, $t_{\text{exp}} = 433\text{ ms}$). Maximum je dosaženo při koncentraci 10 obj. % (dp/dt) $_{\text{exp}} = 324\text{ bar/s}$ a $K_{G,\text{exp}} = 87,8\text{ bar.m/s}$, $t_{\text{exp}} = 98\text{ ms}$). Poté dochází k poklesu (dp/dt) $_{\text{exp}}$ a nárůstu (t_{exp}), při 14 obj. % (dp/dt) $_{\text{exp}} = 48\text{ bar/s}$ a $K_{G,\text{exp}} = 13,0\text{ bar.m/s}$, $t_{\text{exp}} = 352\text{ ms}$).



Obrázek 3: Výbuchový tlak a) metanu b) vodíku v závislosti na koncentraci

Na obr. 3a je znázorněn vývoj velikosti p_{exp} (naměřeného výbuchového tlaku) a p_{ad} (adiabatického tlaku) pro směs CH_4 -vzduch v závislosti na koncentraci. Koncentrace je v rozmezí od 8 obj. % do 14 obj. %. Adiabatický tlak se pohybuje v rozmezí od 7,8 do 9,4 bar. Výbuchový tlak má hodnoty od 2,1 do 9,4 bar. Měření proběhlo pro teploty 10, 20, 40 °C. Od LEL do maximálního výbuchového tlaku (odpovídá optimální koncentraci) roste, poté dochází k poklesu až do UEL. Nejnižší p_{ad} je dosaženo při teplotě 10 °C, kdy byl naměřen tlak 8,3 bar pro koncentraci 16 obj. % CH_4 a nejvyšší pro koncentrace 10 a 11 obj. % CH_4 9,4 bar. Nejnižšího p_{exp} je dosaženo při teplotě 10 °C, kdy byl naměřen tlak 2,1 bar pro koncentraci 8 obj. % CH_4 a nejvyšší pro stejnou teplotu a koncentraci 10 obj. % 9,2 bar. Barevné úsečky znázorňují 10% rozmezí rozdílu predikce k naměřeným hodnotám. Z grafu je patrné, že tato podmínka je splněna pro koncentrace od 10 obj. % do 13 obj. %. Pro teplotu 20 °C do 12 obj. %. Odchylna predikovaných hodnot od experimentálních dat je nejpravděpodobněji dána vznikem sazí. Množství sazí je největší při koncentracích blízkých mezím výbušnosti. Na obr. 3b je znázorněn vývoj velikosti p_{exp} (naměřeného výbuchového tlaku) a p_{ad} (adiabatického tlaku) pro směs H_2 -vzduch v závislosti na koncentraci. Koncentrace je v rozmezí od 10 obj. % do 70 obj. %. Adiabatický tlak se pohybuje v rozmezí od 4,1 do 8,5 bar. Výbuchový tlak od 2,8 do 8,2 bar. Je zřejmé, že hodnota tlaku s rostoucí teplotou klesá. Měření proběhla pro teploty 10, 20, 40 °C. Nejnižšího p_{ad} je dosaženo při teplotě 10 °C, kdy byl naměřen tlak 4,5 bar pro

koncentraci 10 obj. % H_2 a nejvyšší pro koncentrace 30 a 31 obj. % H_2 8,5 bar. Nejnižšího p_{exp} je dosaženo při teplotě 40 °C, kdy byl naměřen tlak 2,8 bar pro koncentraci 10 obj. % H_2 a nejvyšší pro teplotu 10 °C a koncentraci 30 obj. % 8,4 bar. Barevné úsečky znázorňují 10% rozmezí rozdílu predikce k naměřeným hodnotám. Z grafu je patrné, že tato podmínka je splněna pro koncentrace od 15 obj. % do 70 obj. %.



Obrázek 4: Deflagrační index a) metanu b) vodíku v závislosti na koncentraci

Na Obr. 4a je znázorněná závislost $(dp/dt)_{exp}$ s $K_{G,exp}$ směsi metan-vzduch na koncentraci. Měření proběhla pro teploty 10, 20, 40 °C. S rostoucí teplotou hodnota $(dp/dt)_{exp}$ klesá. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při teplotě 10 °C, kdy byla naměřena nejvyšší hodnota $(dp/dt)_{exp} = 324 \text{ bar/s}$ a $K_{G,exp} = 87,8 \text{ bar.m/s}$ při koncentraci 10 obj. % CH_4 . Z grafu je patrné, že maximální hodnoty $(dp/dt)_{exp}$ pro teploty 10 a 20 °C byly dosaženy při stejné koncentraci 10 obj. % CH_4 . Při teplotě 40 °C byla maximální hodnota naměřena při koncentraci 12 obj. % CH_4 . Nejnižší hodnoty $(dp/dt)_{exp}$ pro teplotu 10 °C byla naměřena při koncentraci 8 obj. %, pro zbylé dvě teploty při koncentraci 15 obj. %. V níže uvedené tabulce je uveden seznam výsledných K_G pro měření provedené v kulové nádobě při teplotě 20 °C.

Na obr. 4b je znázorněná závislost $(dp/dt)_{exp}$ s $K_{G,exp}$ směsi H_2 -vzduch na koncentraci. Měření proběhla pro teploty 10, 20, 40 °C. S rostoucí teplotou hodnota $(dp/dt)_{exp}$ klesá. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při teplotě 10 °C, kdy byla naměřena nejvyšší hodnota $(dp/dt)_{exp} = 3830 \text{ bar/s}$ a $K_{G,exp} = 1038 \text{ bar.m/s}$ při koncentraci 35 obj. % H_2 . Z grafu je patrné, že maximální hodnoty $(dp/dt)_{exp}$ pro teploty 10 a 20 °C byly dosaženy při stejné koncentraci 35 obj. % H_2 . Při teplotě 40 °C byla maximální hodnota naměřena při koncentraci 30 obj. % H_2 . Nejnižší hodnoty $(dp/dt)_{exp}$ byly naměřeny při koncentraci 10 obj. %. V níže uvedené tabulce je uveden seznam výsledných K_G pro měření provedené v kulové nádobě při teplotě 20 °C.

5. Závěr

Článek se zabývá analýzou výbuchových parametrů čistých látek a směsí metanu a vodíku se vzduchem v závislosti na dvou parametrech, a to koncentraci a teplotě. Byl proveden výpočet adiabatických výbuchových tlaků a teplot za předpokladu minimální výměny energie mezi plynem a okolím s odchylkou menší než experimentální chyba měření (< 10 %). Tyto parametry byly použity jako predikce pro experimentální měření a pro interpretaci změřených dat v souvislosti s použitými teoretickými modely. Byla provedena úprava experimentální aparatury pro měření za neatmosférických podmínek teplot (jednotka Julabo jako chladicí systém), optimalizace aparatury a prvotní experimenty ke stanovení metodiky měření (pro tyto teploty neexistuje standard, podle kterého je možné postupovat). Byly změřeny tlakové záznamy v závislosti na čase. Díky těmto záznamům bylo možné přímo stanovit maximální výbuchový tlak a čas od iniciace do výbuchového tlaku. Na základě těchto parametrů bylo možné vypočítat maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku a rychlosti hoření. Z těchto záznamů je nutné vyzdvihnout, že vůbec poprvé na světě byly změřeny a predikovány výbuchové parametry pro 10 °C, tedy teplotu nižší než standardních 20 °C, a dále byly změřeny a predikovány hodnoty výbuchových parametrů pro 40 °C.

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] SALZANO, Ernesto ...[et al.]. *Explosion characteristics of H_2/CH_4 /air and CH_4 /coal dust/air mixtures*. 2012.
- [2] MA, QIUJU ...[et al.]. *Effects of hydrogen on combustion characteristics of methane in air*. 2014.
- [3] FAGHIH, Mahdi; GOU, Xiaolong; CHEN, Zheng. *The explosion characteristics of methane, hydrogen and their mixtures: a computational study*. 2014.
- [4] SHEN, XIAOBO, GUANGLI XIU a SIZHE WU. FAGHIH, MAHDI, XIAOLONG GOU a ZHENG CHEN. *The explosion characteristics of methane, hydrogen and their mixtures: A computational study*. 2017
- [5] 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/>.
- [6] ČSN EN 1839 ed. 2: *Stanovení mezí výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku (LOC) pro hořlavé plyny a páry*. Fyzikálně technický zkušební ústav, s. p., Ostrava-Radvanice, IČ 577880, Ing. Jan Pohludka, 2017.
- [7] ČSN EN 15967. *Stanovení maximálního výbuchového tlaku a maximální rychlosti nárůstu výbuchového tlaku plynů a par*. Fyzikálně technický zkušební ústav, s. p., Ostrava-Radvanice, IČ 577880, Ing. Jan Pohludka, 2013.
- [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

SILOVSKÝ, Filip; SKŘÍNSKÝ, Jan. Analýza výbuchových parametrů plyno-vzduchových směsí s metanem a vodíkem. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2019, roč. 12, č. 1. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/analyza-vybuchovych-parametru-plyno-vzduchovych-smesi-s-metanem-vodikem>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Bc. Filip Silovský](#)

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)