Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti (JOSRA). JOSRA 2 - 2019, roč. 12.

Výbuchové charakteristiky plynu vyrobeného využitím plazmových technologií

30.09.2019

Explosion characteristics of gas produced by plasma technology

Lukáš Havelka[1], Jan Skřínský[2]

[1]Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 630/13, 700 30 Ostrava, Česká republika; tel. +420 737 088 239, e-mail: lukas.havelka.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

plyny výbuchy výbuchové charakteristiky tlak

Abstrakt

Článek je zaměřen na predikci a změření výbuchových charakteristik plynu vyrobeného využitím plazmových technologií. V první části je uveden přehledný úvod k nebezpečí technologií zabývajících se problematikou výbuchových charakteristik uměle vyrobených plynů. Dále je uveden popis experimentálního zařízení, postup měření a látky, které byly k experimentům použity. V další části jsou prezentovány a porovnávány výsledky experimentálního měření s hodnotami vypočítanými a byla provedena diskuze těchto hodnot na základě srovnání s výsledky uvedenými v předchozích studiích. Poslední část závěru práce je zaměřena na možné praktické použití výbuchových parametrů plynu. Nejvýznamnějším výsledkem práce je stanovení výbuchových charakteristik plynu získaného z reálné technologie při reálných průmyslových podmínkách a všech jeho složek.

Klíčová slova: Plyn, výbuchový tlak, predikce maximálního výbuchového tlaku, rychlost nárůstu výbuchového tlaku, deflagrační index, čas do dosažení maxima výbuchového tlaku, laminární rychlost hoření

Abstract

Paper is aimed on the prediction and experimental determination of the explosion characteristics of gas produced by using plasma technology. In the first chapter, there is an overview of selected previous studies dealing with the problems of the gas explosion characteristics. The experimental equipment, the measurement procedure and the substances used for all experiments have been described. In the next part the results of experimental measurements have been presented and compared with the values calculated and values reported in previous studies have been discussed based on its comparison. The last part of the thesis is focused on the possible practical use of gas explosion

parameters. The most significant result of the work is the determination of the explosion characteristics of gas sampled from the real technology under real industrial conditions and all its pure gas components.

Keywords: Gas, explosion pressure, maximum adiabatic explosion pressure, maximum rate of pressure rise, deflagration index, time to reach the maximum explosion pressure, laminar burning velocity

Přijat k publikování / Received for publication 3. 5. 2019

1. Úvod

Při spalování fosilních paliv vznikají nežádoucí vedlejší produkty, které mohou být potenciálním zdrojem environmentálních problémů, zejména skleníkového efektu, snížení množství ozónu v atmosféře a změny klimatu. S rostoucí poptávkou po energetických zdrojích a neustálém snižování emisních limitů znečišťujících látek stoupá v posledních letech zájem o studium alternativních paliv k palivům fosilním. Mezi moderní alternativní paliva patří i uměle vyrobený plyn. Právě spalování tohoto plynu může vést k významnému snížení emisí znečišťujících látek a potenciálnímu snížení emisí oxidu uhličitého v kombinaci s technologiemi zachycování a ukládání uhlíku. Je třeba ale brát v úvahu, že tento plyn je výbušný. Může tedy na jednu stranu přinést člověku užitek, na druhou stranu je nutné pamatovat i na jeho nebezpečné vlastnosti a potencionální nebezpečí vzniku havárie.

Ropa, zemní plyn a uhlí jsou celosvětově běžně používaná fosilní paliva, ze kterých je získáváno přibližně 80 % světové energie. Problémem je ale jejich omezená zásoba, která je z dlouhodobého hlediska vyčerpatelná a neudržitelná. Druhým problémem je, že spalováním fosilních paliv se do ovzduší uvolňuje velké množství pro člověka i životní prostředí nebezpečných emisí. Z těchto důvodů je nutné nalezení vhodných alternativ, které by používání těchto paliv omezily, případně úplně nahradily. Jedním z kandidátů, který by mohl být pro tyto účely využíván je právě uměle vyrobený plyn. Tento plyn je vytvářen zplyňovacím procesem různých materiálů a primárně obsahuje vodík a oxid uhelnatý. Jeho součástí ale mohou být s ohledem na druh paliva a způsob zpracování i dusík, oxid uhličitý, voda, metan a uhlovodíky vyššího řádu. Nejpoužívanější organický materiál pro zplyňování je dřevo, tedy hořlavá látka, stejně jako uměle vyrobený plyn. Ten představuje slibnou budoucnost zejména v oblastech výroby elektrické energie a paliva pro spalovací motory.

Proces zplyňování představuje riziko výbuchu od spuštění technologie až po její odstavení. Důvodem je, že koncentrace uměle vyrobeného plynu se po celou dobu pohybuje v rozsahu jeho výbušnosti. Iniciaci pak mohou vyvolat jiskry ve vrstvě dřeva nebo styk s horkým povrchem při jakékoli netěsnosti a jeho styku se vzduchem. Problémy s bezpečností tohoto plynu představuje především přítomnost vodíku a oxidu uhelnatého. Ačkoliv lehký vodík i oxid uhelnatý při úniku plynu do atmosféry nepředstavují vysoké nebezpečí, případný únik v uzavřeném nebo polozavřeném prostoru zplyňovací technologie je extrémně nebezpečný. Oba plyny mají široký rozsah výbušnosti ve směsi se vzduchem a oxid uhelnatý je navíc vysoce toxický. Proto je znalost základních výbuchových charakteristik tolik potřebná k určení bezpečných pracovních podmínek a konstrukce větracích otvorů. Při studiích prováděných v minulosti byl reálný plyn často nahrazován simulovaným, který obsahoval pouze tyto dvě složky bez nečistot, z důvodu dosažení vyššího tepla a výkonu. Pozornost byla tedy zaměřována spíše na tento simulovaný plyn, než na plyn reálný. Avšak právě tyto karbonizované plyny jsou z hlediska studovaných výbuchových charakteristik a jejich chování klíčové. Kromě toho je pro zajištění bezpečnosti a zmírnění případného výbuchu potřeba znát výbuchové charakteristiky vznikajícího reálného plynu při reálných podmínkách, teplotě 65 °C a tlaku 1 bar. Tyto podmínky se vyskytují v části technologie, kde je již reálný nebezpečný plyn odváděn z reaktoru.

Hlavním výbuchovým parametrem reálného plynu v uzavřené nádobě je především maximální výbuchový tlak. Pro jeho zjištění je zapotřebí u takto složitého paliva, provést velké množství zkoušek a komplikovaných výpočtů. Jednoduché hodnocení stechiometrického poměru palivo-vzduch totiž nemusí nutně znamenat zjištění maximálních

hodnot. Proto je nutné prozkoumat širokou škálu koncentrací kolem stechiometrického poměru [1].

2. Experiment

Pro experimentální stanovení výbuchových charakteristik reálného plynu a některých čistých látek, které tento plyn obsahuje, byla použita výbuchová komora společnosti OZM Research s.r.o., která vyhovuje požadavkům pro měření dle českých technických norem ČSN EN 1839:2013 [2] a ČSN EN 15967:2012 [3].

Tělo výbuchové komory je tvořeno kulovou dvouplášťovou nádobou z nerezové oceli, o objemu přibližně 0,02 m^3. Nádoba je také vybavena skleněným otvorem, umožňujícím snadné pozorování dějů uvnitř autoklávu. Použitý materiál a součásti autoklávu vyhovují použití zařízení pro experimenty za atmosférického tlaku a počáteční teploty do 160 °C a maximálního provozního tlaku autoklávu 3 MPa. Atmosféru uvnitř autoklávu je nutné homogenizovat z důvodů rovnoměrného rozložení koncentrací a teplot, a to jak při přípravě směsí plynů a par s okysličovadlem, tak při ohřevu. Proto je autokláv vybaven míchadlem, které je poháněno elektromotorem s možností homogenizace 1400 ot./min.

Ohřev autoklávu je realizován pomocí teplotního regulačního systému Presto A30 vyráběného společností Julabo. Tyto systémy jsou využívány pro extrémně rychlý ohřev a chlazení vnějších systémů. Kromě velkých rychlostí změn teploty dosahují i výborných přesností udržení teploty, jsou vybaveny výkonnými čerpadly a mnoha bezpečnostními a automatickými funkcemi. Systémy jsou hydraulicky utěsněny, nedochází zde k úniku par média ani ke kondenzaci vody nebo tvorbě námrazy. Malý interní objem média je také zárukou rychlých reakcí na změny teploty. Vnitřní okruh výměníku je vybaven chlazenou expanzní nádobou k vyrovnávání objemových změn chladícího, resp. topného média. Chlazení výměníku je vzduchové [3].

Iniciace směsi je realizována pomocí série indukčních jisker mezi dvěma elektrodami z wolframu, které jsou umístěny ve středu nádoby a musí tvořit hroty s průměrem maximálně 4 mm a úhlem špiček 60°. Vzdálenost mezi špičkami musí být 5,0 ± 0,1 mm. Elektrody musí být namontovány v nádobě tak, aby byly plynotěsné při nejvyšším tlaku, vznikajícím při zkouškách. Průchod musí být odolný proti teplu a zkušební směsi a musí zajišťovat odpovídající elektrický odpor proti tělesu zkušební nádoby. Pro vytváření 50 J zápalných jisker se používá vysokonapěťový transformátor s efektivní hodnotou napětí 10 kV a zkratovým proudem 40 mA. Primární vinutí vysokonapěťového transformátoru musí být připojeno k napájecí síti přes časovač nastavený na požadovanou dobu výbojů. Doba výbojů musí být nastavena na 0,2 s. Pokud tato doba výbojů nevede k zapálení zkušební směsi, může být zkouška opakována s dobou výbojů prodlouženou na 0,5 s [4].

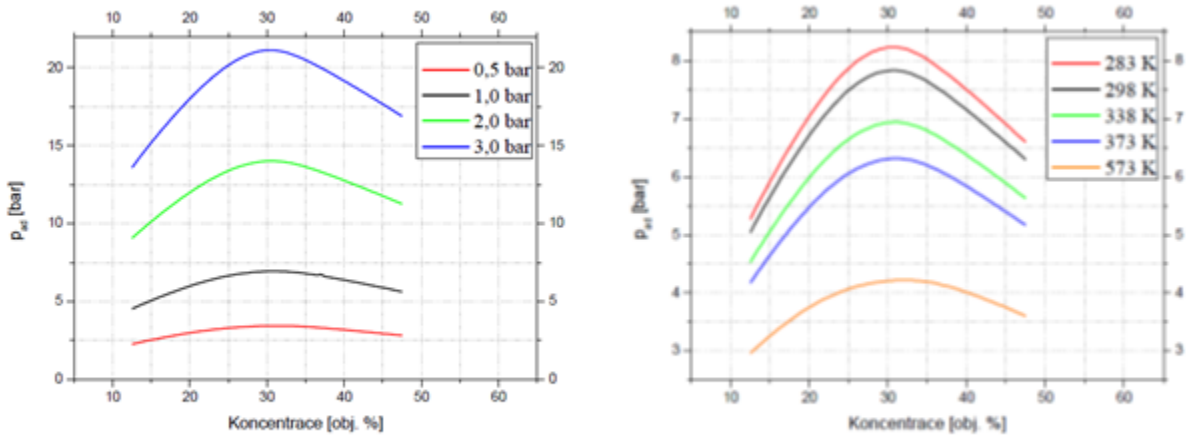
Všechny zkušební směsi, studované v rámci této práce, byly připravovány metodou parciálních tlaků uvnitř nádoby. Jelikož zkoušky probíhaly při zvýšené teplotě 338 K, byly nejdříve všechny části se zkušební směsí, včetně zkušební nádoby, na tuto teplotu předehřáty. Dále byla zkušební nádoba propláchnuta inertním plynem a proběhlo její vakuování s následným změřením zbytkového tlaku. Poté s ohledem na tento zbytkový tlak došlo k naplnění zkušební nádoby každou látkou na daný parciální tlak. Poté bylo nutné obsah zkušební nádoby promíchat. K tomuto účelu bylo použito homogenizační zařízení (míchadlo), jehož zapnutím po dobu 20 s došlo k důkladnému promíchání zkoumaného plynu se vzduchem. Po promíchání bylo homogenizační zařízení vypnuto a následoval časový interval (20 s), během kterého se takto vzniklá směs uklidnila. Další krok spočíval v uzavření ventilu, který chrání snímač parciálního tlaku a zapnutí systému pro záznam výbuchového přetlaku. Poté už následovala aktivace iniciačního zdroje a zaznamenání křivky tlak-čas. Po proběhnutí experimentálního měření byla zkušební nádoba otevřena, čímž došlo k vyrovnání tlaku na tlak atmosférický. Celá procedura včetně akvizice dat byla řízená počítačem. Vzorky reálného plynu byly vyrobeny využitím plazmových technologií pomocí zplyňovacího generátoru. Dále byly studovány některé čisté látky, které takto vyrobený plyn obsahuje.

3. Výpočtová procedura

Ke kvantifikaci adiabatických výbuchových tlaků, p_{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). Pro účely této práce byl k výpočtu těchto hodnot použit program Explosion Pressure [5], který je založen na principu chemické rovnováhy a spalování v konstantním objemu. Pro výpočet složení a vlastností produktů používá metodu minimalizace volné Gibbsovy energie, za předpokladu spalování za adiabatických podmínek. Jako vstupní parametry byly využity soubory reakčních mechanismů a termodynamických dat z databáze programu. Výsledky výpočtů byly použity pro predikci počátečních hodnot k experimentálnímu měření a jsou shrnuty na obr. 1a,b.

4. Výsledky

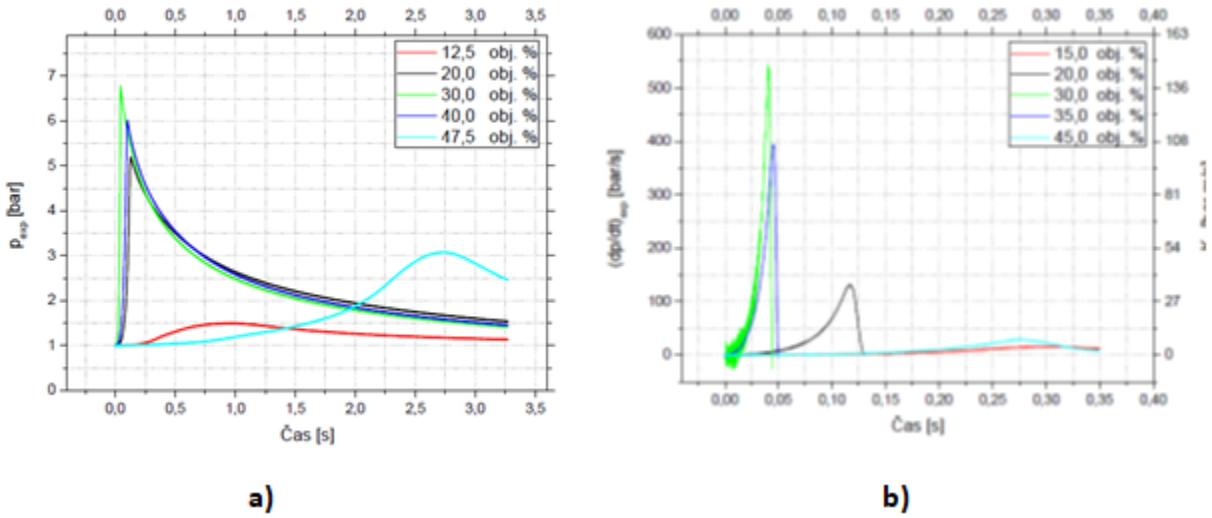
Na obr. 1a zobrazuje trend adiabatického výbuchového tlaku v závislosti na počátečních tlacích 0,5-3,0 bar pro výbušné koncentrace směsi plynu se vzduchem. Z tohoto obrázku je vidět, že se zvyšujícím se počátečním tlakem se velmi zvyšují hodnoty adiabatického výbuchového tlaku této směsi. Je zřejmé, že závislost tohoto parametru na počátečním tlaku je vysoká. Zvolené hodnoty tlaku prezentují meze proveditelnosti měření daným experimentálním uspořádáním, kdy maximální pracovní tlak výbuchové komory je 30 bar. Na obr. 1b jsou zobrazeny vypočtené adiabatické výbuchové tlaky směsi reálný plyn-vzduch při různých počátečních teplotách 283-573 K. Z tohoto obrázku je patrné, že se zvyšující se počáteční teplotou se zvyšuje hodnota adiabatického výbuchového tlaku v jednotkách barů. Závislost tohoto parametru na počáteční teplotě je tedy řádově nižší než u počátečního tlaku. Zároveň je však nutné konstatovat, že dosažení vyšších počátečních tlaků v okolí technologie je velmi málo pravděpodobné, zatímco teplota v okolí některých prvků technologie dosahuje až 800 K. Proto je výzkum v této technicky a technologicky orientované studii primárně zaměřen na vliv počáteční teploty. Vliv počátečního tlaku je předmětem budoucích, spíše vědecky zaměřených studií. Vzhledem k reálným podmínkám generovaného plynu za výstupem z reaktoru a průměrům reálně naměřených teplot směsi reálného plynu v technologii, byla jako klíčová teplota pro další studium zvolena hodnota 65 °C, resp. 338 K.



Obrázek 1: p_{ad} směsi reálný plyn-vzduch v závislosti na počátečním tlaku bar v závislosti na počátečním a) tlaku, b) teplotě

Na obr. 2a je zobrazena časová závislost naměřeného výbuchového tlaku p_{exp} směsi reálný plyn-vzduch, pro pět různých koncentrací, při počáteční teplotě T_0 = 65 °C a počátečním tlaku p_0 = 1 bar. Časový průběh naměřených

hodnot se směrem od dolní hranice výbušnosti (p_{exp} = 1,5 bar, t_{exp} = 0,976 s pro koncentraci 12,5 obj. %) nejprve se zvyšující se koncentrací zvyšuje, až do doby, kdy je dosaženo maximální hodnoty výbuchového tlaku (p_{max} = 6,8 bar, t_{exp} = 0,044 s při koncentraci 30,0 obj. %). Poté dochází směrem k horní hranici výbušnosti (p_{exp} = 3,1 bar, t_{exp} = 2,736 s při koncentraci 47,5 obj. %) ke snižování naměřených hodnot. Výsledky v porovnání s hodnotami adiabatického výbuchového tlaku p_{ad} této směsi korespondují s hodnotami uvedenými na Obr. 1b. Obr. 2b znázorňuje rychlost nárůstu výbuchového tlaku $(dp/dt)_{exp}$ a deflagrační index K_G v závislosti na čase pro pět vybraných koncentrací směsi reálný plyn-vzduch. Hodnoty těchto parametrů byly experimentálně stanoveny při počáteční teplotě T_0 = 65 °C a počátečním tlaku p_0 = 1 bar. Průběh obou hodnot v závislosti na čase se s rostoucí koncentrací směrem od dolní hranice výbušnosti nejprve zvyšuje, dokud není dosaženo jejich maximálních hodnot ($(dp/dt)_{max}$ = 544 bar/s a K_G = 147 bar.m/s, t_{exp} = 0,044 s při koncentraci 30,0 obj. %). Od tohoto okamžiku dochází, směrem k horní hranici výbušnosti, ke snižování hodnot těchto parametrů. Takto získané hodnoty maximálního výbuchového tlaku jsou vstupními parametry pro obr. 3a,b.

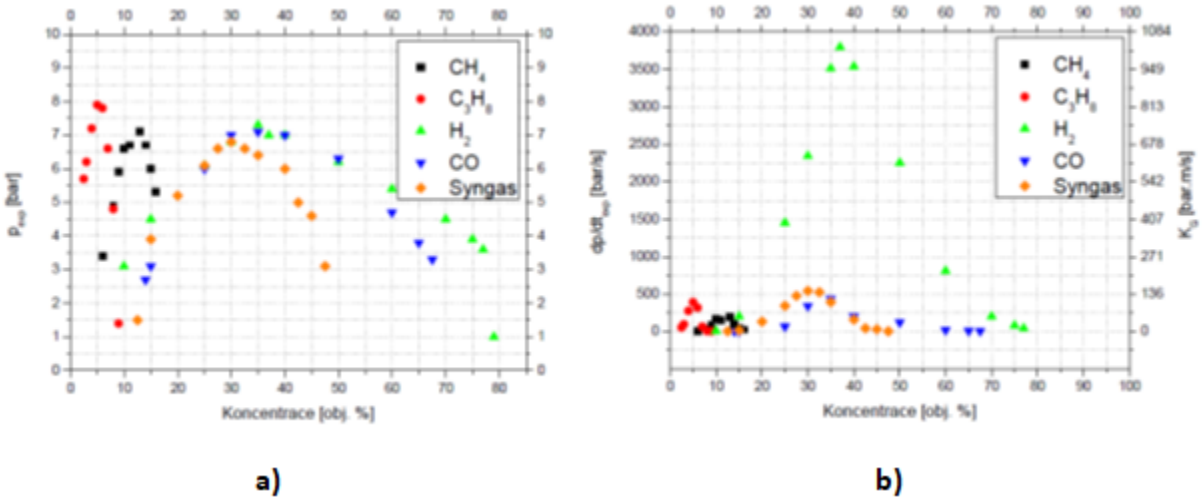


Obrázek 2: a) Výbuchový tlak a b) rychlost nárůstu výbuchového tlaku směsi reálný plyn-vzduch v závislosti na čase při teplotě 65 °C a tlaku 1 bar

Jak je vidět z Obr. 3a zobrazuje naměřený výbuchový tlak p_{exp} jednotlivých posuzovaných směsí se vzduchem, při počáteční teplotě T_0 = 65 °C a počátečním tlaku p_0 = 1 bar v závislosti na zvyšující se koncentraci. Z tohoto obrázku je patrné, že se zvyšující se koncentrací se od dolní hranice výbušnosti naměřené hodnoty výbuchového tlaku zvyšují až do okamžiku dosažení maximální hodnoty při stechiometrické koncentraci, a poté až do doby dosažení horní hranice výbušnosti tyto hodnoty klesají. Z Obr. 3b dále vyplývá, že největší výbuchový tlak byl naměřen pro směs propan-vzduch (p_{max} = 7,9 bar, při koncentraci 5,0 obj. %) s rozsahem výbušnosti od 2,5 obj. % do 9,0 obj. %. Z provedených měření bylo zjištěno, že z uvedených směsí má největší rozsah výbušnosti (od 10,0 obj. % do 77,0 obj. %) směs vodík-vzduch. Nejmenší maximální výbuchový tlak byl zjištěn u směsi reálný plyn-vzduch (p_{max} = 6,8 bar, při koncentraci 30,0 obj. %) s rozsahem výbušnosti od 12,5 obj. % do 47,5 obj. %. Při porovnání experimentálně stanovených hodnot výbuchového tlaku p_{exp}, zobrazených na Obr. 3a, s hodnotami adiabatického výbuchového tlaku p_{ad} na Obr. 1b je vidět, že přesnost predikcí je nejvyšší v okolí stechiometrických koncentrací směsí a směrem k hranicím výbušnosti tato přesnost klesá.

Na obr. 3b je znázorněna koncentrační závislost rychlosti nárůstu výbuchového tlaku (dp/dt)exp a deflagračního indexu KG směsí čistých látek a reálného plynu se vzduchem při počáteční teplotě T0 = 338 K a počátečním tlaku p0 = 1 bar. Hodnoty rychlosti nárůstu výbuchového tlaku (dp/dt)exp a deflagračního indexu KG se od dolní hranice výbušnosti zvyšují se zvyšující se koncentrací, dokud není dosaženo koncentrace stechiometrické, kde mají tyto hodnoty své

maximum. Poté dochází k jejich poklesu, až do dosažení horní hranice výbušnosti. Z Obr. 3b je zřejmé, že nejvyšších hodnot ((dp/dt)max = 3797 bar/s a KG = 1029 bar.m/s, při koncentraci 37,0 obj. %) dosahuje směs vodík-vzduch. Studovaná směs reálný plyn-vzduch dosahuje hodnot (dp/dt)max = 544 bar/s a KG = 147 bar.m/s, při koncentraci 30,0 obj. %.



Obrázek 3: a) p_{exp} v závislosti na koncentraci a b) $(dp/dt)_{exp}$ a K_G v závislosti na koncentraci při teplotě 65 °C a tlaku 1 bar

Jedním z možných využití naměřených výbuchových parametrů je výpočet velikosti odlehčovacích otvorů skladovacích zásobníků v rámci konstrukční protivýbuchové ochrany. Smyslem konstrukční protivýbuchové ochrany není zabránit výbuchu, ale zajištění takových opatření, že nedojde k poškození zařízení, ani k ohrožení osob nacházejících se v blízkosti výbuchu. V případě, že tento systém opatření při výbuchu zafunguje správně, je zařízení po krátké době opět schopno provozu. Mezi opatření konstrukční protivýbuchové ochrany je možné zařadit konstrukce odolné výbuchovému tlaku (nejsou přípustné trvalé deformace a netěsnosti zařízení) a výbuchovému rázu (přípustné plastické deformace, nesmí dojít k porušení těsnosti zařízení), odlehčení výbuchu (např. odlehčovací membrány nebo klapky), potlačení výbuchu (zařízení pro uvolnění tlaku - např. pojistné membrány nebo střechy) a zabránění přenosu plamene a výbuchu (např. suché nebo mokré neprůbojné pojistky [6].

5. Závěr

Cílem článku bylo matematicky predikovat a experimentálně stanovit hodnoty výbuchových charakteristik reálného plynu (komplikovaná směs několika plynů) vyrobeného využitím zplyňovací technologie na VEC, VŠB-TU Ostrava. Výbuchové charakteristiky byly stanoveny pomocí 20-L výbuchové komory. Systém komory byl upraven pro potřeby měření o nadstavbu umožňující dávkování reálné směsi z vaků přímo do otápěného autoklávu. Za daných podmínek se jedná o unikátní experiment ve světovém měřítku. Na základě experimentálního měření byly stanoveny hodnoty výbuchových charakteristik reálného plynu z konkrétní technologie při reálné počáteční teplotě 65 °C a atmosférickém počátečním tlaku. Budoucí směry navazující na výsledky práce je upravit metodiku pro možnost odběru většího množství plynu a provést odběry a analýzu plynu v nejrizikovějších režimech, tj. najíždění a odstavování technologie.

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] HAVELKA, Lukáš. *Výbuchové charakteristiky syntetického plynu vyrobeného využitím plazmových technologií*. Ostrava, 2019. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství.

[2] ČSN EN 1839. *Stanovení mezí výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku (LOC) pro hořlavé plyny a páry*. 2. vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.

[3] *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, 21. leden 2016. Dostupný na vyžádání z: http://www.ozm.cz/en/.

[4] ČSN 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.

[5] WOLANSKI, P.; KOBIERA, A.; KINDRACKI, J. *Explosion pressure: the program for calculation of maximum pressure of explosion for chemical equilibrium conditions*. Warsaw: Warsaw University of Technology, Institute of Heat Engineering, 2004.

[6] DAMEC, Jaroslav. *Protivýbuchová prevence*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1998. ISBN 80-86111-21-0.

Vzorová citace

HAVELKA, Lukáš; SKŘÍNSKÝ, Jan. Výbuchové charakteristiky plynu vyrobeného využitím plazmových technologií. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2019, roč. 12, č. 2. Dostupný z: https://www.bozpinfo.cz/josra/vybuchove-charakteristiky-plynu-vyrobeneho-vyuzitim-plazmovych-technologii. ISSN 1803-3687.

Autor článku:
Bc. Lukáš Havelka
Ing. Jan Skřínský, Ph.D.