

Komparativní analýza modelů dolních mezí výbušnosti hybridních směsí

 12.05.2020

COMPARATIVE ANALYSIS OF LOWER EXPLOSION LIMITS FOR HYBRID Mixtures

Matouš Helegda¹, Jana Keprdová¹, Jan Skřínský²

¹Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 630/13, 700 30 Ostrava-jih-Výškovice, Česká republika; tel. +420 597 322 835, e-mail: matous.helegda@vsb.cz, jana.keprdova.st@vsb.cz

²Výzkumné energetické centrum, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika; tel. +420 597 324 931, e-mail: jan.skrinsky@vsb.cz

výbuchy

hybridní směsi

meze

modelování

Abstrakt

Článek se zabývá porovnáním několika modelů dolních mezí výbušnosti hybridních směsí. Hybridní směs je výbušný systém dvou hořlavých látek, minimálně ve dvou různých skupenstvích. Výbuchy hybridních směsí tvoří mnohem větší riziko, než výbuchy čistých pevných nebo plyných, popř. kapalných látek. Hlavním důvodem je nedostatek informací o těch typech hybridních směsí, kde výbušnost obou složek leží pod jejich dolními mezemi výbušnosti, ale směs jako celek je i přes to výbušná. Nejběžnější hybridní směsí je směs uhlí a metanu se vzduchem. Tvorba hybridních směsí je možná zejména v průmyslových odvětvích, jako je zpracovatelský, farmaceutický nebo potravinářský průmysl. Nebezpečnost hybridních směsí tkví v tom, že již při přidání malého množství hořlavého plynu do hořlavého prachu se prudce sníží dolní mez výbušnosti a zvýší výbuchové parametry směsi. V článku jsou charakterizovány a porovnány nejčastěji používané modely pro stanovení dolních mezí výbušnosti několika hybridních směsí.

Klíčová slova: výbuchy, hybridní směsi, dolní mez výbušnosti, dolní mez hořlavosti, Le Chatelierův směšovací zákon, Bartknechtova křivka

Abstract

The article deals with comparison of several models of lower explosion limits of hybrid mixtures. A hybrid mixture is an explosive system of two flammable substances, in at least two different states. Explosions of hybrid mixtures create a much greater risk than explosions of pure solid or gaseous or of liquid substances respectively. The main reason is the lack of information on those types of hybrid mixtures where the explosivity of both components lies below their lower

explosion limits, but the mixture as a whole is nevertheless explosive. The most common hybrid mixture is a mixture of coal and methane with air. In particular, the formation of hybrid mixtures is possible in industries such as the manufacturing, pharmaceutical or food industries. Danger of hybrid mixtures is that even when a small amount of combustible gas is added to the combustible dust, it will sharply change the lower explosion limit and increase the explosion parameters of the mixture. In this article, the most commonly used models for prediction of lower explosion limits of several hybrid mixtures are characterized and compared.

Keywords: Explosions, Hybrid mixtures, Lower explosion limit, Lower flammability limit, Le Chatelier's Law, Bartknecht curve

1. Úvod

1.1 Terminologie

Termín „hybridní směs“ je používán pro výbušný soubor skládající se z minimálně dvou hořlavých látek ve dvou a více skupenství. Hybridní směs je však termín ne úplně správný. Slovo „hybridní“ se do češtiny dostalo až ve 20. stol a doslova znamená „kříženec“. Jeho původ lze hledat v latinském „hybrida“, ten byl formálně ovlivněn řeckým „hýbris“, které lze překládat jako „zpupnost“ nebo „svévole“. Lze říci, že se v tomto smyslu jedná o zpupnost vůči přírodě při křížení biologických druhů [1]. Z hlediska fyzikální chemie se jedná o disperzní soustavu (z latinského „disperse“ – „rozptýlení“) nebo disperzní systém. Látka tvořící spojité prostředí v celém objemu systému je nazývána disperzním prostředím (dispersum) – dispergovanou fází a látky v něm rozptýlené ve formě disperzních částic se nazývají disperzním podílem (dispersum) – dispergovanou fází. Z hlediska počtu fází se jedná o vícesložkové heterogenní soustavy. Z hlediska odborné terminologie, bude v článku používán pojem „hybridní směs“ pro lepší přehlednost [2]. V tomto textu se bude jednat o hybridní směsi ve složení hořlavý prach + hořlavý plyn + vzduch. Hybridní směsi ve formě výbušného souboru začal zkoumat poprvé v roce 1885 německý vědecký Engler [3]. K vytvoření výbušné hybridní směsi, respektive k výbuchu, může dojít smísením množství menšího než dolní mez výbušnosti (Lower Explosion Limit – LEL) v případě čistého plynu a minimální výbušné koncentrace (Minimum Explosion Concentration – MEC) v případě čistého prachu. Při diskusi o hybridních směsích je často kladen důraz na přimíchání hořlavého plynu v koncentracích pod dolní hranici výbušnosti samotného plynu do již výbušné koncentrace prachu. Vliv společné přítomnosti hořlavého plynu na parametry výbušnosti samotného hořlavého prachu je dobře prokázán. Tyto účinky zahrnují vyšší hodnoty maximálního výbuchového tlaku a maximální rychlosti nárůstu tlaku a nižší hodnoty minimální výbušné koncentrace a minimální iniciační energie [4].

1.2 Význam a výskyt

Nejstudovanější a nejznámější hybridní směsí je hořlavý soubor metanu a uhelného prachu, s nímž se často setkáváme při podzemní těžbě uhlí. Existuje také několik příkladů tvorby hybridních směsí v jiných průmyslových odvětvích, jako je směs zemního plynu a popílku v elektrárnách na spalování fosilních paliv a různé kombinace uhlovodíků a pryskyřic, které se vyskytují při výrobě plastových prášků. Dalším odvětvím náchylným k výbuchu hybridních směsí je výroba léčiv, která často zahrnuje přenos hořlavých prášků do nádob již obsahujících hořlavou látku [4]. Pokud má být zamezeno výbuchu hybridních směsí, je nutné znát LEL či MEC prachu i plynu, při kterých k výbuchu dochází. Jak již bylo dříve řečeno, přidáním malého množství plynu k prachu výrazně sníží MEC a také přispěje k jeho intenzitě. Hledá se tedy LEL_{hybrid} směsi.

2. Matematické modely

Pro matematickou predikci dolních mezí výbušnosti hybridních směsí je obecně používáno několik fyzikálně chemických modelů. Pro komparativní analýzu byly na základě dostupné literatury [3], [5-8] vybrány dva modely.

2.1 Le Chatelierův model

Tento model je původně určen pro výpočet LEL homogenních směsí plynů při konstantní teplotě plamene. Jeho originální matematickou formulaci dle [5] uvádí rovnice č. 1:

$\frac{1}{LEL_{hybrid}} = \frac{1}{LEL_1} + \frac{1}{LEL_2} - 1$		(1)
kde:		
n, n'	objemy dvou hořlavých plynů (oba smíchané spolu při přidání vzduchu tvoří 100 % směsi)	[obj. %]
N, N'	limity hořlavosti specifické pro každý z těchto dvou plynů	[obj. %]

Tento model byl upraven pro výpočet dolních mezí výbušnosti hybridních směsí dle [6] do matematického tvaru rovnice č.2:

$\frac{1}{LEL_{hybrid}} = \frac{1}{LEL_{gas}} + \frac{1}{LEL_{dust}} - 1$		(2)
kde:		
c	koncentrace hořlavého prachu	[g.m ⁻³]
MEC	minimální výbušná koncentrace prachu	[g.m ⁻³]
y	objemová koncentrace hořlavého plynu	[obj. %]
LFL	dolní mez hořlavosti plynu	[obj. %]

Dle [7-8] je dále upraven na rovnici č. 3:

$\frac{1}{LEL_{hybrid}} = \frac{1}{LEL_{gas}} + \frac{1}{LEL_{dust}} - 1$		(3)
kde:		
LEL_{hybrid}	dolní mez výbušnosti směsi	[g.m ⁻³]
X_{gas}	objemové koncentrace plynu	[g.m ⁻³]
X_{dust}	hmotnostní koncentrace prachu	[obj. %]
LEL_{gas}	dolní mez výbušnosti plynu	[obj. %]
MEC_{dust}	minimální výbušná koncentrace prachu	[g.m ⁻³]

2.2 Bartknechtův model

Tento model je dán empirickým vzorcem odvozeným ze série experimentálních měření výbuchů směsi metanu a polyvinylchloridu. Tento model lze korektně použít pouze u výbuchů metanu s dalšími prachy. Při použití např. propanu je vhodné užití Le Chatelierova modelu. Bartknechtův model, nebo také Bartknechtova křivka, je dle [3] matematicky dána rovnicí č. 4:

		(3)
kde:		
$LEL_{dust-hybrid}$	dolní mez výbušnosti prachu v hybridní směsi	[g.m ⁻³]
LEL_{dust}	dolní mez výbušnosti prachu ve směsi se vzduchem	[g.m ⁻³]
C_G	koncentrace hořlavého plynu ve směsi se vzduchem	[obj. %]
LEL_{gas}	dolní mez výbušnosti plynu ve směsi se vzduchem	[obj. %]

V literatuře [7-8] lze dohledat i další tvary této rovnice. Oba uvedené modely byly použity pro výpočet tří systémů: metan ve směsi s lycopodiem, niacinem a bramborovým škrobem ve vzduchu.

3. Předchozí studie

Výsledky předchozích studií lze shrnout ve třech hlavních pracích [6-8] týkajících se hybridních směsí.

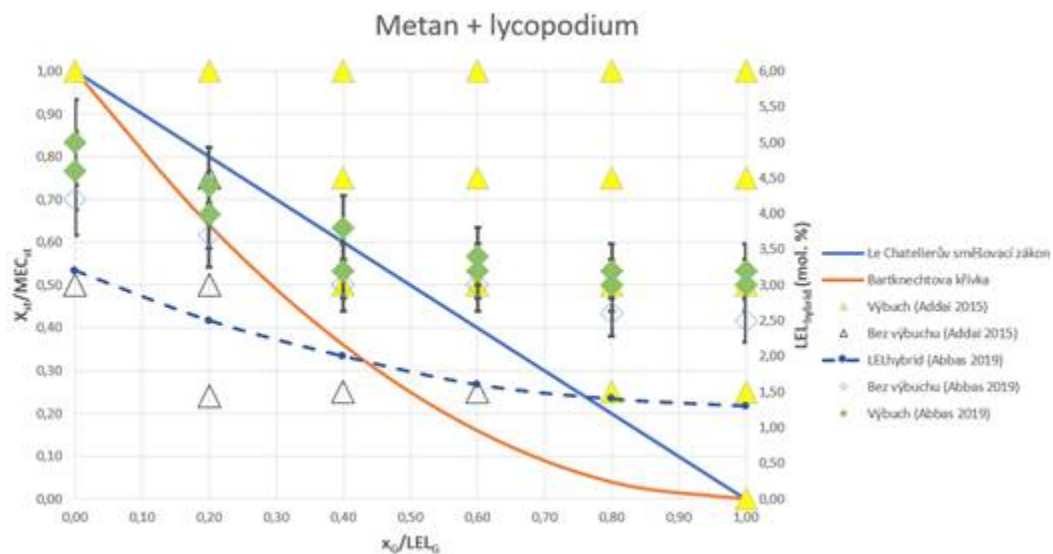
Jiang et al. [6] publikoval v roce 2014 studium explozí hybridních směsí ve zkušebním zařízení o objemu 36 l. Studovány byly výbuchy směsí metan/niacinu, metan/kukuřičný škrob, etan/niacin a etylen/niacin ve vzduchu. Použitím základních výbuchových charakteristik byl touto skupinou definován matematický výraz ke zlepšení predikce dolní meze hořlavosti (Lower Flammable Limit – LFL) směsi. Nový vzorec je v souladu s Le Chatelierovým zákonem.

Addai et al. [7] publikoval v roce 2015 studium různých kombinací prachu a plynů. Experimenty byly prováděny ve standardním 20 l zařízení. Jako iniciační zdroj byla použita permanentní jiskra s energií 10 J. Získaná data ukazují, že existují určité kombinace prachu a plynu, kde navrhované matematické modely dolních mezí výbušnosti hybridních směsí nejsou dostatečně bezpečné.

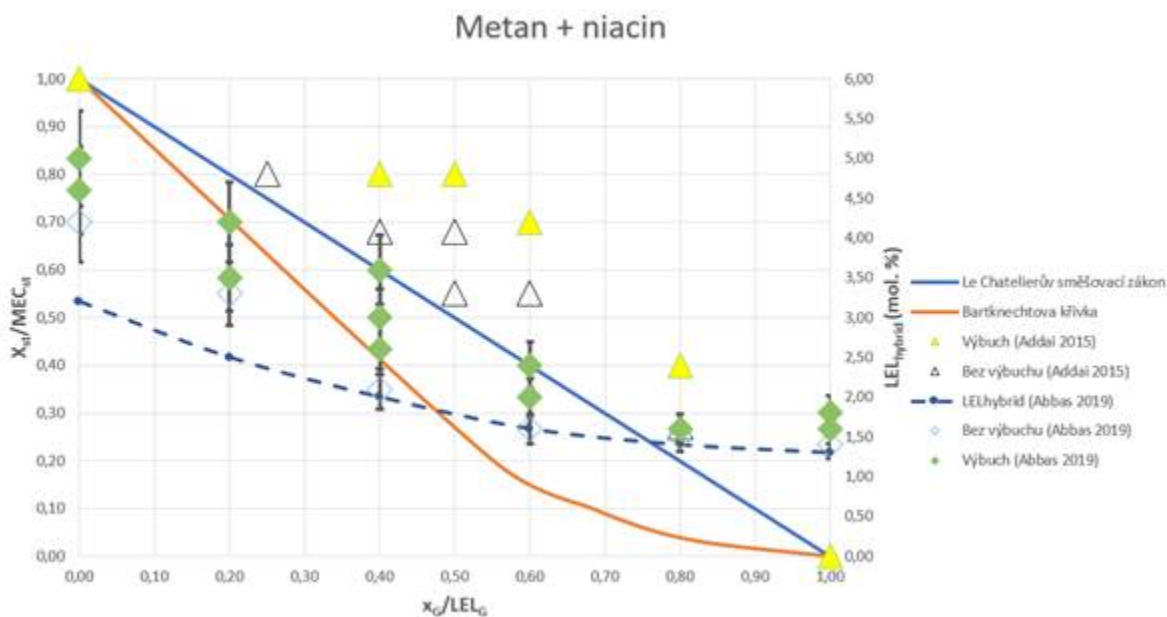
Abbas et al. [8] publikoval v roce 2019 matematický model pro studium LEL hybridních palivových směsí, využívající entalpickou rovnováhu systému. Teoretické výsledky pak byly ověřeny experimentálně stanovenými hodnotami LEL. Experimenty byly prováděny ve standardním 20 l zařízení. Jako iniciační zdroj byla použita permanentní jiskra s energií 10 J.

4. Výsledky

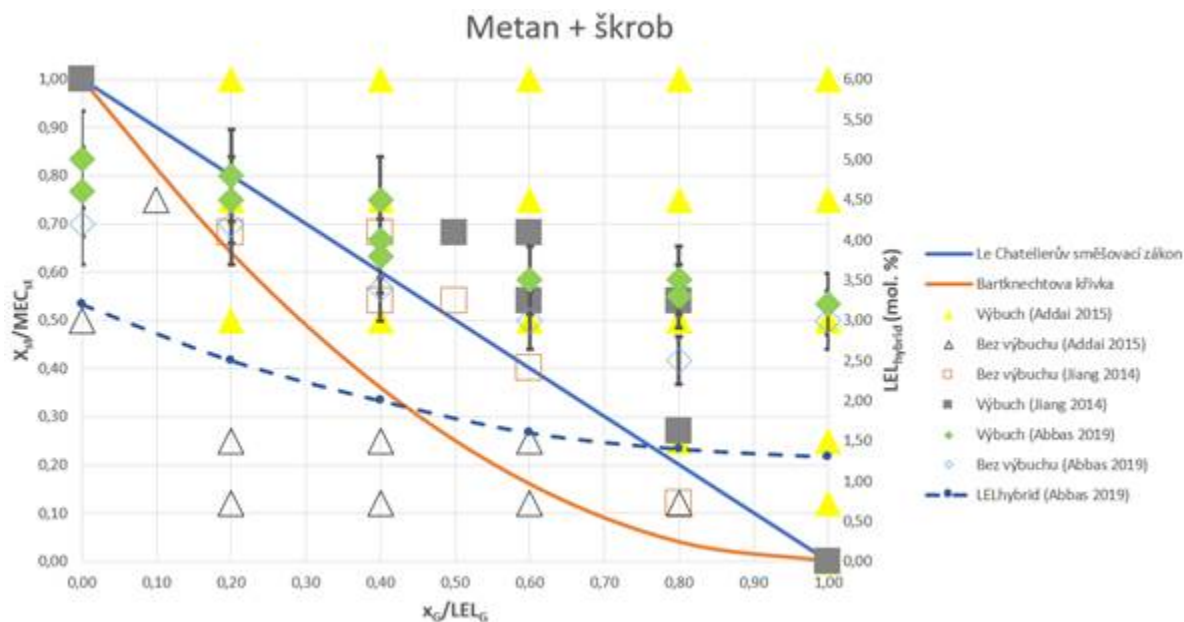
Porovnání experimentálních výsledků s aplikací matematických modelů z výše uvedených prací je uvedeno v následujících grafech (Obrázky 1-3). Z prací byly vybrány stejné kombinace plynů a prachů. Jde vidět, že v některých případech došlo k výbuchům i pod úrovní Le Chatelierova, respektive Bartknechtova modelu. Naopak také nedocházelo k výbuchu nad jejich hranicemi. Jako porovnávané směsi byly zvoleny směsi metanu jako hořlavého plynu a dále kukuřičného škrobu, lycopodia a niacinu jako hořlavých prachů. Metan je běžně dostupný hořlavý plyn, který se vyskytuje nebo používá v širokém spektru oblastí. Lycopodium je používáno jako kalibrační prach ve výbuchových autoklávech, a niacin neboli kyselina nikotinová, je znám jako vitamín PP nebo vitamin B₃, a je běžně využíván v potravinářském nebo farmaceutickém průmyslu.



Obrázek 1: Porovnání výsledků hybridní směsi metanu a lycopodia ve vzduchu



Obrázek 2: Porovnání výsledků hybridní směsi metanu a niacinu ve vzduchu



Obrázek 3: Porovnání výsledků hybridní směsi metanu a škrobu ve vzduchu

Modely dolní meze výbušnosti použití Le Chatelierova směšovacího zákona, který byl původně navržen pro homogenní směsi plynů a Bartknechtova modelu, který byl přijat pouze pro určité hybridní směsi, ukazují významné odchylky. Pro posouzení rizika je nutná přesnější korelace k predikci dolní meze výbušnosti pro explozi hybridních směsí. Jako možné východisko se jeví model navržený v článku [6], který zahrnuje kromě mezí výbušnosti také fyzikálně chemické charakteristiky testovaných materiálů. Aplikace tohoto modelu na výše uvedené materiály je předmětem budoucích studií. Jako další směr výzkumu je parametrizace podmínek, při kterých má použití uvedených modelů smysl. Lze vytvořit jeden komplexní model matematickou úpravou a kombinací Le Chatelierova a Bartknechtova modelu a pokusit se implementovat do něj model s fyzikálně chemickými vlastnostmi materiálů dle Jianga et al (2014). Takto získaný model optimalizovat, aby bylo možné vyhnout se nadměrně konzervativních nebo příliš optimistickým výsledkům, jež lze demonstrovat porovnáním Obrázků 1-3.

5. Závěr

Z výše uvedeného vyplývá, že platnost modelů je omezená jen na několik hybridních směsí. Je tedy neustále nutné se věnovat výzkumům hybridních směsí, na základě kterých by mohl být stanoven model postihující výbuchy širokého spektra hybridních směsí. Tyto modely a články budou využity jako základ a srovnání s budoucí výzkumnou prací autorů.

6. Literatura

- [1] REJZEK, Jiří. *Český etymologický slovník*. 3. rozšířené vydání. Voznice: Leda, 2015. ISBN 978-80-7335-393-3.
- [2] BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav 5*. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [3] BARTKNECHT, Wolfgang. *Explosions: Course, Prevention, Protection*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1981. ISBN 978-3-642-67749-6.

[4] AMYOTTE, Paul. *An Introduction to Dust Explosions: Understanding the Myths and Realities of Dust Explosions for a Safer Workplace*. Oxford, Waltham: Butterworth-Heinemann, 2013. ISBN 978-0-12-397007-7.

[5] LE CHATELIER, Henry. Notes sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité. *Annales des Mines*. 1891, Volume 19, 388-395.

[6] JIANG, Jiaojun; LIU, Yi; MANNAN, Sam M. A correlation of the lower flammability limit for hybrid mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* [online]. 2014, vol. 32, s. 120-126 [cit. 2020-03-09]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.07.014>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423014001235>. ISSN 0950-4230.

[7] ADDAI, Emmanuel Kwasi; GABEL, Dieter; KRAUSE, Ulrich. Lower explosion limit of hybrid mixtures of burnable gas and dust. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* [online]. 2015, vol 36, s. 497-504 [cit. 2020-03-09]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.02.014>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423015000601>. ISSN 0950-4230.

[8] ABBAS, Zaheer ...[et al.]. Theoretical evaluation of lower explosion limit of hybrid mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* [online]. 2019, vol. 60, s. 296-302 [cit. 2020-03-09]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.05.014>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423019302797>. ISSN 0950-4230.

Vzorová citace

HELEGDA, Matouš; KEPRDOVÁ, Jana; SKŘÍNSKÝ, Jan. Komparativní analýza modelů dolních mezí výbušnosti hybridních směsí. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2020, roč. 13, č. 1. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/komparativni-analyza-modelu-dolnich-mezi-vybusnosti-hybridnich-smesi>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Ing. Matouš Helegda](#)

[Bc. Jana Keprdová](#)

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)