

EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ VLIVU INERTU NA TEPLOTNÍ MEZE VÝBUŠNOSTI

Abstrakt

Článek obsahuje krátké shrnutí poznatků týkající se teplotních mezí výbušnosti a možnosti inertizace. Dále je zde popsána zkouška týkající se inertizace par hořlavých kapalin respektive vlivu inertního plynu na teplotní meze výbušnosti včetně vyhodnocení naměřených hodnot a stanovení nejistot měření, kdy je patrné, že vliv inertizace je zřetelnější v oblasti horní meze výbušnosti lampového oleje.

Klíčová slova: Teplotní meze výbušnosti, inertní plyn, kubický zákon

Úvod

V dnešní době se průmysl neobejde bez používání širokého spektra hořlavých látek. Ať už se jedná o látky tuhé, kapalné nebo plynné, představují při větších množstvích, které se v průmyslu běžně nacházejí, velké nebezpečí požáru nebo výbuchu. Primární protivýbuchová ochrana se zabývá především zabráněním vzniku výbušné atmosféry. Jedno z těchto účinných a hodně používaných bezpečnostních opatření je nakládání s látkou mimo její rozsah výbušnosti, respektive rozsah nebezpečí. Abychom tento rozsah mohli určit, potřebujeme dobře znát vlastnosti daných hořlavých látek. U hořlavých kapalin se jedná především o teplotní meze výbušnosti. Určit dolní a horní teplotní meze výbušnosti vybraných hořlavých kapalin bylo jedním z úkolů.

Současný stav poznání

Teplotní meze výbušnosti

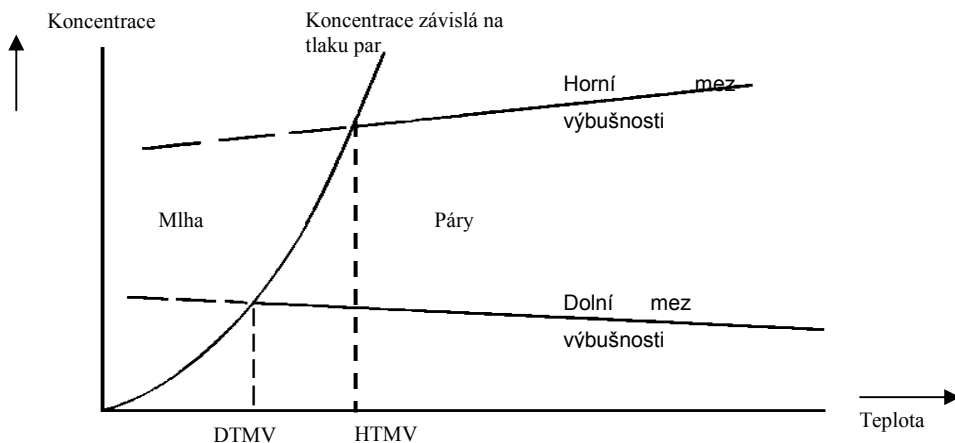
Rozsah výbušnosti dané látky určují její meze výbušnosti. Směsi plynu, par, mlh nebo prachu se vzduchem jsou výbušné jen uvnitř určitého rozsahu, který je ohraničen spodní a horní mezí výbušnosti.

U hořlavých kapalin vzniká na základě teploty nad hladinou kapaliny přímá souvislost mezi parciálním tlakem a koncentrací směsi. Koncentrace směsi, resp. parciální tlak, jsou zobrazeny jako funkce teploty pomocí křivek tlaku par. Pro posouzení nebezpečí nasycených par hořlavých kapalin využíváme tedy poznatku, že koncentrace nasycených par závisí na její teplotě, tzn. že každé teplotě je přiřazena určitá koncentrace nebo při určité teplotě kapaliny se nad její hladinou vytváří určitá koncentrace jejich par. Můžeme tedy vyjádřit teplotní meze výbušnosti jako teploty kapaliny (viz obr. č. 1), při které se tyto koncentrace vytvářejí. Těmto teplotám říkáme teplotní meze výbušnosti.

¹ Ing., VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: jiri.serafin@vsb.cz

² doc., Ing., CSc., Technická univerzita Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: jaroslav.damec@vsb.cz

³ Ing., VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: ales.bebcak.st1@vsb.cz



Obr. č. 1: Hodnocení nebezpečí výbuchu při výskytu hořlavé kapaliny v technologii (DTMV a HTMV – dolní a horní teplotní mez výbušnosti)

Teplotní meze výbušnosti se pro hodnocení nebezpečí výbuchu hořlavých kapalin používají hlavně v uzavřeném prostoru. Tyto meze výbušnosti jsou názornějším vyjádřením nebezpečí hořlavých kapalin v uzavřených technologických zařízeních, dávají lepší představu o možném nebezpečí při náhodném zvýšení nebo snížení teploty[1].

Dolní teplotní mez výbušnosti [1, 3] je nejnižší teplota kapaliny, při které se v uzavřeném prostoru zahříváním zkoušené kapaliny za předepsaných podmínek vytvoří takové množství par, že se ve směsi se vzduchem po iniciaci (jiskrou) může šířit plamen. Lze tedy říci, že je to teplota, která odpovídá tlaku nasycených par při dolní mezi výbušnosti.

Horní teplotní mez výbušnosti [1, 3] je nejvyšší teplota kapaliny, při které kapalina vytváří v uzavřených prostorech, za předepsaných podmínek, takové množství par, že jejich směs se vzduchem může být ještě iniciována. Zvýší-li se teplota nad tuto hodnotu, vytvoří se směs neschopná iniciace.

Inertizace

V praxi se inertizace používá na těch místech, kde nelze zabránit vzniku nebezpečné výbušné atmosféry a není-li možno zcela vyloučit iniciační zdroje. Inertizace je protivýbuchovou ochranou, která přemění původní výbušnou atmosféru na nevýbušnou. Základem inertizace je snížení obsahu oxidačního prostředí na takovou hodnotu, kdy směs hořlaviny, oxidačního prostředí a inertu není za daných podmínek výbušná. K tomuto účelu se používají tzv. inertní příměsi.

K inertizaci se používá jak inertních plynů, tak tuhých inertních látek v práškovém stavu. Mezi inertní plyny patří zejména dusík, oxid uhličitý, vzácné plyny nebo i vodní pára. Účinek inertních plynů spočívá v tom, že svou tepelnou kapacitou snižují rychlost šíření plamene a dále snižují koncentraci oxidačního prostředí ve směsi. Tím se výrazně zúží rozsah výbušnosti, přičemž vliv inertizace je vidět zejména u horních koncentračních hranic výbušnosti, které představují nedostatek oxidačního prostředí. U dolních koncentračních mezí výbušnosti se vliv inertizace projeví jen nepatrně, neboť zde je oxidačního prostředí

přebytek. Při inertizaci nemusí být všechen kyslík (oxidační prostředek) odstraněn, ale stačí, aby byl zředěn na takovou hodnotu, která již není schopna šířit plamen.

Kubická nádoba

Konstrukce výbuchového zařízení pro stanovení teplotních mezí výbušností odpovídá požadavkům na kubickou nádobu. Kubická nádoba má délku l menší nebo rovnu dvěma průměrům d ($l \leq 2 \cdot d$). Pro kubické nádoby platí Kubický zákon. Ten popisuje závislost, kdy s rostoucím objemem nádoby klesá rychlost narůstání výbuchového tlaku.

Kubický zákon má tvar:

$$\left(\frac{dp}{dt} \right)_{\max} \cdot V^{\frac{1}{3}} = konst = K_G \quad \text{resp.} \quad K_{st} \quad (1)$$

kde:

- $(dp/dt)_{\max}$ maximální rychlost narůstání výbuchového tlaku v $[\text{MPa} \cdot \text{s}^{-1}]$,
- V objem nádoby v m^3 ,
- K_g, K_{st} kubická konstanta pro plyny, resp. pro prachy v $[\text{MPa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$.

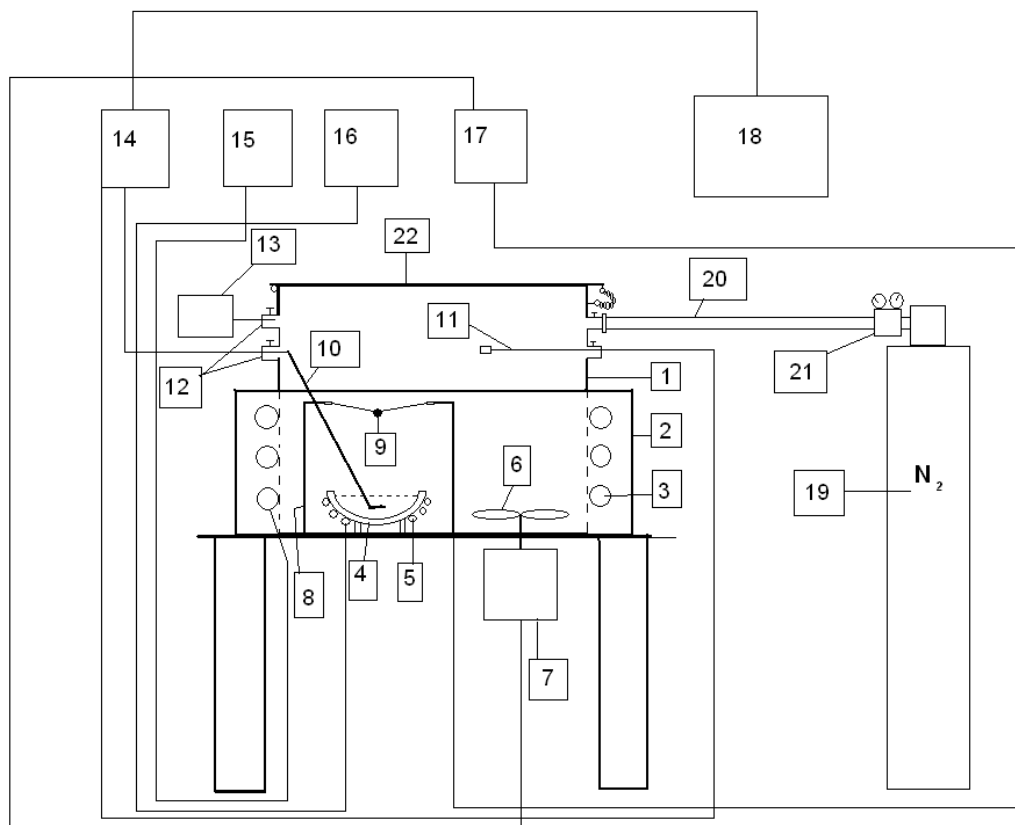
Platnost kubického zákona [2] je u směsí plynů a par hořlavých kapalin se vzduchem od objemu nádoby 5 dm^3 a u prachovzduchových směsí od 40 dm^3 .

Kubická konstanta může být technicko-bezpečnostním parametrem, jsou-li splněny tyto podmínky:

- optimální koncentrace výbušné směsi,
- stejný tvar nádoby,
- stejný stupeň turbulence směsi,
- stejný druh a stejná energie iniciačního zdroje.

Popis zkušebního zařízení

Jedná se o nádobu, která se skládá ze dvou válců z nerezové oceli tloušťky 2 mm. Vnitřní válec má průměr 300 mm a výšku cca 280 mm. Rozměry tohoto válce byly navrženy tak, aby jeho objem byl rovných 20 dm^3 , což znamená, že výsledky v něm naměřené se musí přepočítat na 1 m^3 , v našem případě tedy násobit padesáti. Tento vnitřní válec je pevně svařen s čtvercovou základnou o hraně 50 cm, která tvoří dno válce.



- | | | | |
|----|---------------------------|----|--------------------------------------|
| 1 | zkušební nádoba | 12 | kulové ventily |
| 2 | kryt vnější topné spirály | 13 | čidlo pro měření koncentrace kyslíku |
| 3 | vnější topná spirála | 14 | digitální teploměr |
| 4 | nádoba na kapalinu | 15 | teplotní regulátor vnější spirály |
| 5 | vnitřní topná spirála | 16 | teplotní regulátor vnitřní spirály |
| 6 | míchadlo | 17 | ovládací panel míchadla a iniciace |
| 7 | motorek | 18 | PC |
| 8 | elektrody | 19 | dusíková láhev |
| 9 | iniciační palník | 20 | přívod dusíku |
| 10 | teplotní čidlo kapaliny | 21 | regulátor tlaku |
| 11 | teplotní čidlo prostředí | 22 | víko |

Obr. č. 2: Schéma zkušebního zařízení

Do tohoto válce vede celkem pět otvorů, které jsou opatřeny kulovými ventily. Uvnitř vnitřního válce byl nainstalován ventilátor poháněný motorkem, který slouží k homogenizaci výbušné směsi. Tento ventilátor je umístěn na spodní straně základny. Dále se zde nachází elektrody pro umístění palníku (iniciačního zdroje) a kovová miska o průměru cca 8 cm, která je uložena v topném hnízdu vytápěném vnitřní spirálou pro rychlejší odpaření kapaliny. Na válec jsme byli nuceni ještě připevnit nerezové víko, které slouží k zhasení plamene po výbuchu. Popis a zapojení jsou uvedeny na obr. č. 2.

Postup měření

Měřený materiál

Lampový olej (výrobce SEVEROCHEMA Liberec) je bezbarvá kapalina slabého parafinového zápachu. Jedná se o hořlavinu III. třídy. Hustota kapaliny 740 až 830 kg/m³, rozsah výbušnosti je od 0,6 % obj. - 4,3 % obj., teplota varu 175 – 250 °C, teplota vznícení se uvádí nad 200 °C, teplota vzplanutí se pohybuje nad 56 °C.

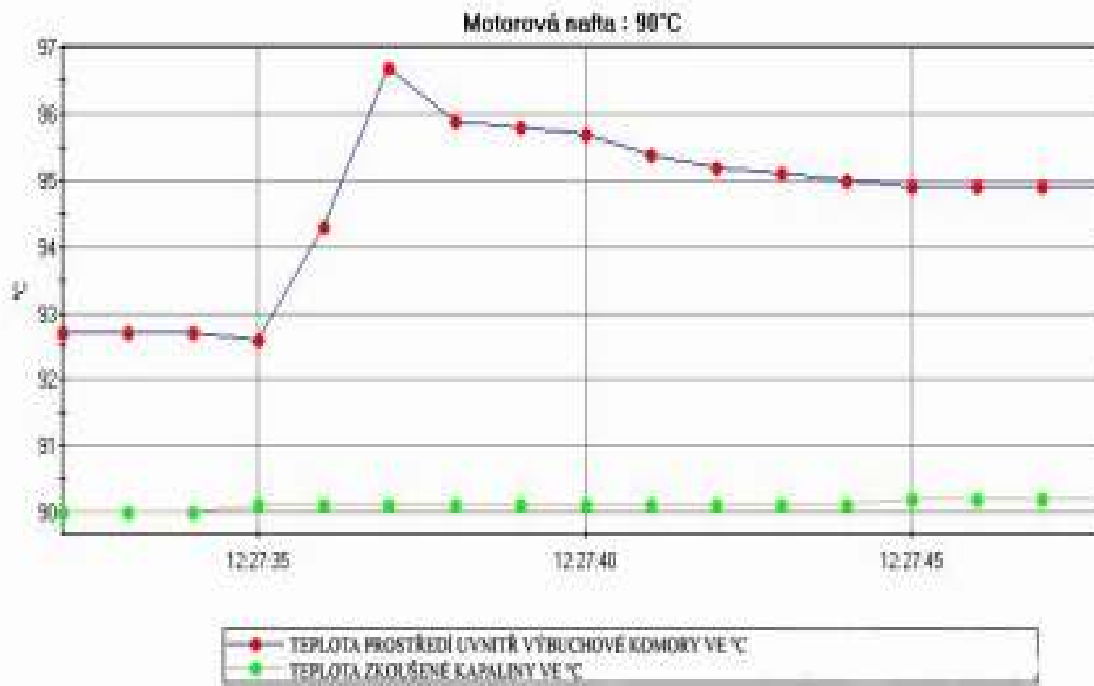
Stanovení teplotních mezí výbušnosti

Do odpařovací nádoby umístíme dané množství hořlavé kapaliny a výbuchový prostor zatěsníme. Dále vzorek začneme pomocí vnější topné spirály zahřívat na požadovanou teplotu, při zahřívání je zapnuto míchadlo, aby byla zajištěna homogenita směsi ve výbuchovém prostoru. Po dosažení teploty, při které chceme směs iniciovat vyčkáme, až se teplota ustálí – při ověřovacích pokusech se postup s ustálením teploty ukázal jako těžce realizovatelný, proto jsme se rozhodli, že metodiku mírně upravíme a směs budeme zahřívat dostatečně pomalu. Po dosažení požadované teploty, bylo vypnuto míchadlo a směs byla iniciována palníkem. Po každém pokusu je nutné komoru důkladně odvětrat a vyčistit od případných zplodin hoření.

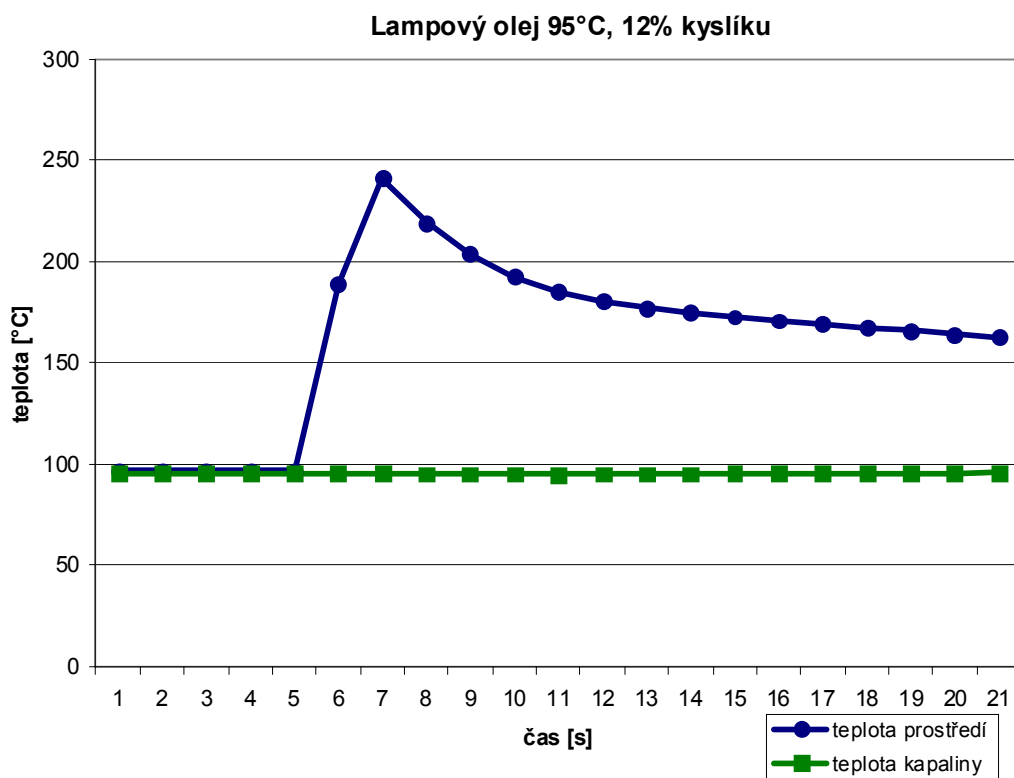
Vyhodnocení naměřených hodnot

Hodnoty měření jsou zaznamenávány pomocí teplotních čidel a počítačového programu. Na obr. č. 3 je znázorněn ilustrační záznam měření, která na tomto zařízení probíhala. Získané výsledky lze pomocí programu rovnou vytisknout ve formě přehledného grafu, nebo lze s výsledky dále pracovat a převádět je do různých uživatelských aplikací, viz obr. č. 4.

Námi naměřené a vyhodnocené hodnoty dolní a horní teplotní meze výbušnosti lampového oleje jsou uvedeny v tabulkách č. 1 a 2 a následných výpočtech.



Obr. č. 3: Záznam negativního pokusu pomocí programu GSOFT (ilustrační graf)



Obr. č. 4: Pozitivní pokus - hodnoty převedeny do aplikace Microsoft Excel

Tabulka č. 1: Výsledné hodnoty stanovení dolní teplotní meze výbušnosti lampového oleje

Číslo měření	Teplota kapaliny [°C]	Výbuch A / N
1	72	N
2	80	A
3	76	A
4	74	A
5	77	A

Kde: A = výbuch N = látka nereagovala

Průměrná dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje byla vypočtena jako aritmetický průměr posledních třech kladných pokusů z naměřených hodnot, tedy třech hodnot před negativním pokusem.

$$t_{d,výb} = \frac{1}{n} \cdot \sum t_i = \frac{1}{3} \cdot 227 = 75,66^{\circ}C$$

Průměrná dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje je 75,66 °C.

Tabulka č. 2: Výsledné hodnoty stanovení horní teplotní meze výbušnosti lampového oleje

Číslo měření	Teplota kapaliny [°C]	Výbuch A / N
1	140	A
2	150	A
3	160	A
4	170	A
5	175	N
6	171	A
7	173	A

Kde: A = výbuch N = látka nereagovala

Průměrná horní teplotní mez výbušnosti lampového oleje byla vypočtena jako aritmetický průměr posledních třech kladných pokusů z naměřených hodnot, tedy třech hodnot před negativním pokusem.

$$t_{h,výb} = \frac{1}{n} \cdot \sum t_i = \frac{1}{3} \cdot 514 = 171,33^{\circ}C$$

Průměrná horní teplotní hranice výbušnosti lampového oleje je 171,33 °C.

Popis měření vlivu inertních plynů na teplotní meze výbušnosti

Po zjištění DTMV a HTMV hořlavé kapaliny jsme přikročili k druhé části měření a tou byla inertizace. U námi zkoušené kapaliny, kterou byl lampový olej, což je hořlavina III. třídy nebezpečnosti, jsme kvůli velkému teplotnímu rozsahu výbušnosti zvolili měření po 10 °C. Příprava pokusu byla téměř totožná jako při stanovování teplotních mezí výbušnosti, k výbuchové komoře byl navíc připevněn přívod inertního plynu. Postup měření byl také stejný až do okamžiku, kdy byla výbuchová komora překryta hliníkovou folií. Pak jsme do výbuchové komory napustili určité procento inertního plynu, v našem případě dusíku. Tím se ve výbuchové komoře snížil obsah kyslíku. Dusík byl napouštěn pozvolna a při dosažení potřebné koncentrace byly uzavřeny napouštěcí ventily, kterými proudil dusík do výbuchového prostoru. Po celou dobu napouštění bylo na plno puštěno míchadlo, aby byla zajištěna lepší homogenizace směsi. Po zahřátí na požadovanou teplotu byla kapalina udržována na této teplotě 5 minut a poté palníkem iniciována. Pokud došlo k výbuchu, snížili jsme obsah kyslíku o 1 %. Pokud k výbuchu nedošlo, obsah kyslíku jsme o 1 % zvýšili.

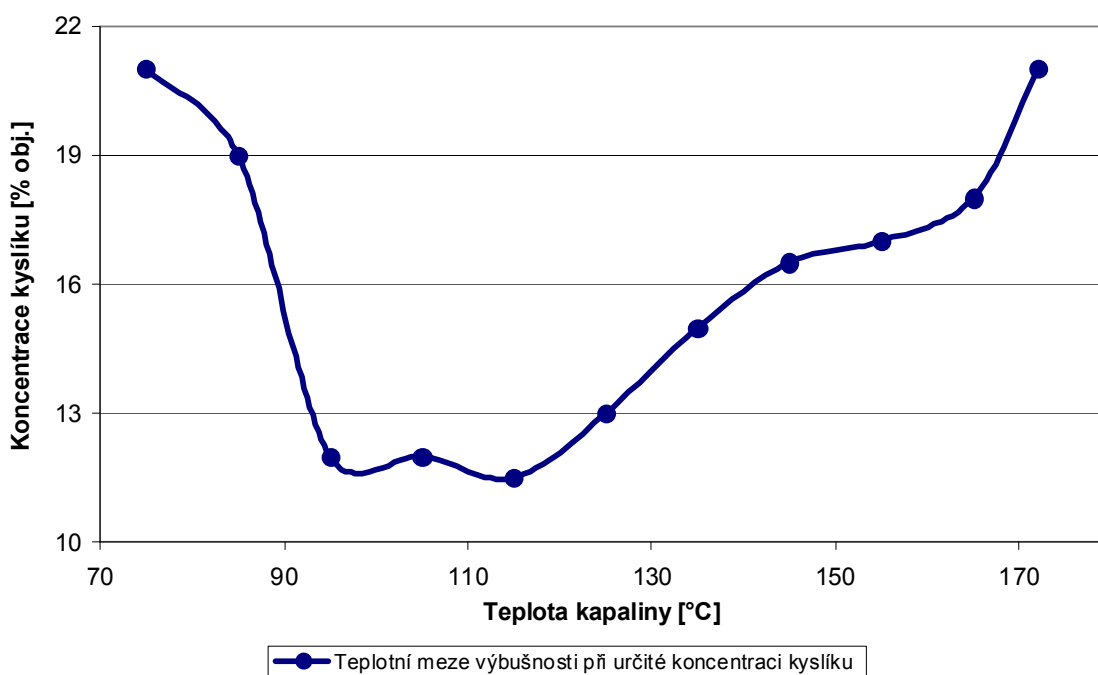
Výsledné naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Z obr. č. 5 je patrné, že vliv inertizace je patrnější v oblasti horní meze výbušnosti lampového oleje.

Tabulka č. 3: Průměrné hodnoty inertizace teplotních mezí výbušnosti lampového oleje

Teplota kapaliny [°C]	Koncentrace O ₂ [% obj]	Koncentrace N ₂ [% obj]
75,66	Dolní teplotní mez výbušnosti (21% O₂)	
85,33	19	80
94,66	12	87
105	12	87
114,66	11,5	87,5
125	13	86
135,33	15	84
145,33	16,5	82,5
155	17	82
164,66	18	81
171,33	Horní teplotní mez výbušnosti (21% O₂)	

Inertizace teplotních mezí výbušnosti lampového oleje



Obr. č. 5: Inertizace teplotních mezí výbušnosti lampového oleje

Stanovení nejistoty měření [4]

Každé měření se neobejde bez různých odchylek a nepřesností. Z důvodu velkého počtu měření jsme určení nejistoty měření aplikovali pouze na dolní a horní teplotní meze výbušnosti látek.

Měření bylo tedy pro každou mez prováděno třikrát opakovaně za stejných podmínek. Ze získaných hodnot byl spočten aritmetický průměr. Směrodatná odchylka charakterizuje rozptyl hodnot výběrových průměrů a je proto zvolena jako míra nejistoty měřené veličiny. Nejistota měření je výsledkem hodnocení měření, charakterizující rozsah hodnot, v němž leží pravá hodnota měřené veličiny. Nejistota měření je na rozdíl od chyby měření dostupná vždy. Jeden z hlavních rozdílů mezi chybou měření a nejistotou měření je ve znaménku, které nejistota měření na rozdíl od chyby měření nemá.

Směrodatnou odchylku pro dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje vypočteme podle rovnice:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{3(3-1)} \cdot [(76 - 75,66)^2 \cdot (74 - 75,66)^2 \cdot (77 - 75,66)^2]} = 0,309$$

Kde:

$S_{\bar{x}}$	směrodatná odchylka
n	počet opakovaných měření
\bar{x}	hodnota průměru

Nejistotu měření pro dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje vypočteme podle vzorce:

$$u_x = k_S \cdot s_{\bar{x}} \quad (3)$$

$$u_x = 2,3 \cdot 0,309 = 0,71$$

Kde:

$S_{\bar{x}}$	směrodatná odchylka
u_x	nejistota měření
k_S	koeficient (viz tabulka)

Standardní nejistotu pro dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje vypočteme podle:

$$U_x = k_u \cdot u_x \quad (4)$$

$$U_x = 2 \cdot 0,22 = 1,42$$

Kde:

U_x	rozšířená nejistota
u_x	nejistota měření
k_u	koeficient rozšíření, velikost se volí 2 až 3

Směrodatnou odchylku pro horní teplotní mez výbušnosti lampového oleje vypočteme podle rovnice:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{3(3-1)} \cdot [(171 - 171,33)^2 \cdot (173 - 171,33)^2 \cdot (170 - 171,33)^2]} = 0,299$$

Nejistotu měření pro horní teplotní mez výbušnosti lampového oleje vypočteme podle vzorce:

$$u_x = k_S \cdot s_{\bar{x}}$$

$$u_x = 2,3 \cdot 0,299 = 0,69$$

Standardní nejistotu pro horní teplotní mez výbušnosti lampového oleje vypočteme podle:

$$U_x = k_u \cdot u_x$$

$$U_x = 2 \cdot 0,207 = 1,38$$

Po zohlednění vypočítaných nejistot jsou výsledné hodnoty následující:

- dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje je $(75,66 \pm 1,42) ^\circ\text{C}$.
- horní teplotní mez výbušnosti lampového oleje je $(171,33 \pm 1,38) ^\circ\text{C}$.

Pro výpočet nejistoty měření při inertizaci byl použit stejný postup jako při zjišťování nejistoty měření dolních a horních teplotních mezí. Pro přehlednost jsou výsledné hodnoty uvedeny v následující tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Výsledky měření inertizace teplotních mezí výbušnosti s nejistotou měření

Lampový olej		
Teplota kapaliny [$^\circ\text{C}$]	Koncentrace O_2 [% obj]	Koncentrace N_2 [% obj]
$(75,66 \pm 1,42) ^\circ\text{C}$	Dolní teplotní mez výbušnosti (21% O_2)	
$(85,33 \pm 1,92) ^\circ\text{C}$	19	80
$(94,66 \pm 1,42) ^\circ\text{C}$	12	87
$(105 \pm 1,88) ^\circ\text{C}$	12	87
$(114,66 \pm 1,42) ^\circ\text{C}$	11,5	87,5
$(125 \pm 1,88) ^\circ\text{C}$	13	86
$(135,33 \pm 1,92) ^\circ\text{C}$	15	84
$(145,33 \pm 1,92) ^\circ\text{C}$	16,5	82,5
$(155 \pm 1,88) ^\circ\text{C}$	17	82
$(164 \pm 1,42) ^\circ\text{C}$	18	83
$(171,33 \pm 1,42) ^\circ\text{C}$	Horní teplotní mez výbušnosti (21% O_2)	

Závěr

Výsledky měření

Průměrná dolní teplotní mez výbušnosti lampového oleje je $(75,66 \pm 1,42)$ °C.

Průměrná horní teplotní hranice výbušnosti lampového oleje je $(171,33 \pm 1,38)$ °C.

Vypočtené nejistoty měření jsou s ohledem na obecné podmínky hodnocení bezpečnosti zanedbatelné.

Z naměřených hodnot, které jsou zaznamenány v grafu na obr. č. 5, je patrné, že vliv inertizace je zřetelnější v oblasti horní meze výbušnosti lampového oleje.

Inertizace je jednou z nejpoužívanějších metod jak zabránit výskytu výbušného souboru, je tedy nutné se touto problematikou zabývat, zkoumat jejich vlastnosti a možnosti jak nejučinněji minimalizovat případné následky, které s sebou přináší neustálý vývoj technologií.

Pokud vyrobíme novou látku nebo použijeme jinou koncentraci látek v technologii, než byla doposud používána, musíme mít na zřeteli i rizika, která z tohoto kroku mohou pramenit. Měření a vyhodnocování technicko-bezpečnostních parametrů a vlivů inertních příměsí na tyto parametry, jsou důležitou částí při vyhodnocování míry nebezpečí a stanovení s tím souvisejících bezpečnostních opatření.

Použitá literatura

- [1] ZAPLETALOVÁ – BARTLOVÁ, I, BALOG K.: *Analýza nebezpečí a prevence průmyslových havárií*, Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1998, 193 s., ISBN 80-86111-07-05
- [2] DAMEC, J. *Protivýbuchová prevence*. 1.vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1998, 188 s. ISBN 80-86111-21-0
- [3] ČSN EN 1127 „*Výbušná prostředí – Prevence a ochrana proti výbuchu – část 1: Základní pojmy a metodologie*.“
- [4] Dokument č. EA 4/02, *Vyjadřování nejistot měření při kalibracích*, Český institut pro akreditaci, o. p. s., 2000, 75 s.