

Aleš BEBČÁK¹, Ivo KONDERLA², Jaroslav DAMEC³

SROVNÁNÍ VLIVŮ RŮZNÝCH INERTNÍCH PLYNŮ NA TEPLOTNÍ ROZSAH VÝBUŠNOSTI HOŘLAVÉ KAPALINY

COMPARISON OF EFFECTS OF VARIOUS INERT GASES ON EXPLOSIVE RANGE
OF COMBUSTIBLE LIQUID

Abstrakt

Článek se zabývá problematikou stanovení teplotního rozsahu výbušnosti vybrané hořlavé kapaliny a prozkoumání tohoto rozsahu v závislosti na množství kyslíku ve směsi. Snižování obsahu kyslíku je prováděno příměsí různých inertních plynů, u kterých je analyzován a porovnáván jejich vliv na průběh výbuchové křivky.

Abstract

The article focuses on the issue of determining explosive range of selected combustible liquid and on determining the dependence of this explosive range on the amount of oxygen in the mixture. Lowering the amount of oxygen in the mixture is done by adding various inert gases. Their influence on the time behaviour of explosion chart is then analysed and compared.

Key words: explosive range, explosion points, inertization

Úvod

Manipulace s větším množstvím hořlavých látek je spojena s nebezpečím požáru či výbuchu, při kterých dochází z pravidla k hmotným škodám, zraněním nebo dokonce i k ztrátám na životech. Jedno z účinných a v praxi hodně používaných bezpečnostních opatření je nakládání s látkou mimo její rozsah výbušnosti, respektive rozsah nebezpečí. U hořlavých kapalin je proto nutné znát jejich teplotní meze výbušnosti. Existují případy, kdy se z technologického hlediska není možné vyhnout manipulaci s hořlavou kapalinou v tomto teplotním rozsahu. Nabízí se otázka, jak tento rozsah co nejvíce snížit. Jedno z účinných opatření se nabízí inertizace. Měření byla zaměřena na prozkoumání vlivu různých inertních plynů na teplotní meze výbušnosti vybrané hořlavé kapaliny.

Současný stav poznání

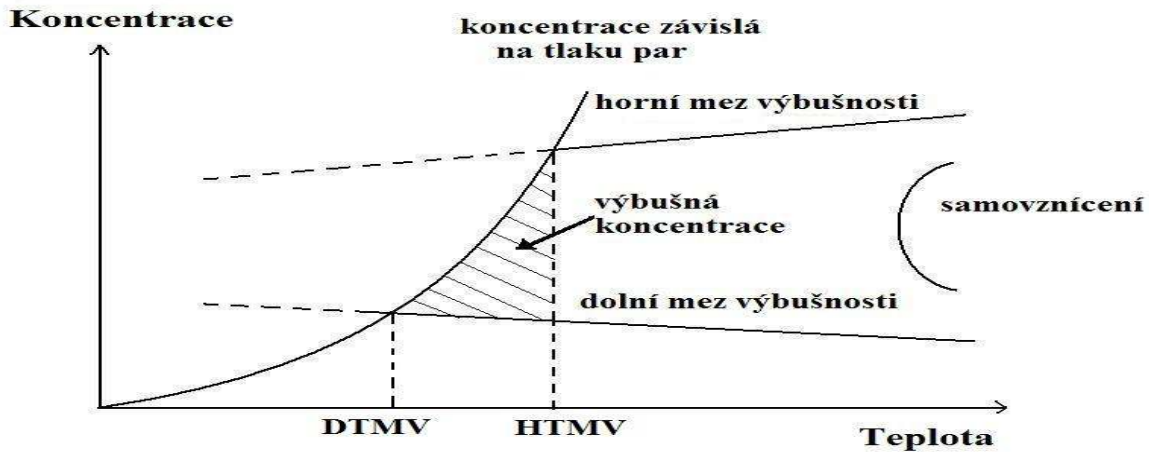
Páry kapaliny mohou vzplanout jen za podmínky, že jsou v hořlavém souboru zastoupeny v určitém koncentračním rozmezí a iniciační zdroj má dostatečnou energii. U hořlavých kapalin vzniká vlivem povrchové teploty přímá souvislost mezi parciálním tlakem a koncentrací směsi. To znamená, že při určité teplotě kapaliny se nad její hladinou

¹ Ing., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: ales.bebcak.st1@vsb.cz

² Ing., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: ivo.konderla@vsb.cz

³ doc. Ing., CSc., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: jaroslav.damec@vsb.cz

vytváří určitá koncentrace jejich par. Výbušná směs par kapaliny se vzduchem vzniká tehdy, když teplota povrchu kapaliny způsobuje takový tlak par, který vytváří koncentraci par v mezích výbušnosti. Zvýšením teploty a tlaku se sníží dolní mez výbušnosti a horní se zvýší a tím se výbuchová oblast zvětšuje.



Obrázek 1: Závislost mezi tlakem par, tepl. a konc. hranicemi výbušnosti (DTMV a HTMV – dolní a horní teplotní mez výbušnosti) [9]

Dolní teplotní mez výbušnosti (DTMV) dle [3] je nejnižší teplota, při které se v uzavřeném prostoru zahříváním zkoušené kapaliny, za předepsaných podmínek, vytvoří takové množství par, že ve směsi se vzduchem po iniciaci (jiskrou, plamenem, rozžhavenou spirálou) může šířit plamen.

Za horní teplotní mez (HTMV) se považuje 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.

Rozsah výbušnosti a nebezpečí hrozí u hořlavých kapalin pokud:

$$DTMV - \Delta t \leq t_{\text{prac}} \leq HTMV + \Delta t \quad (1)$$



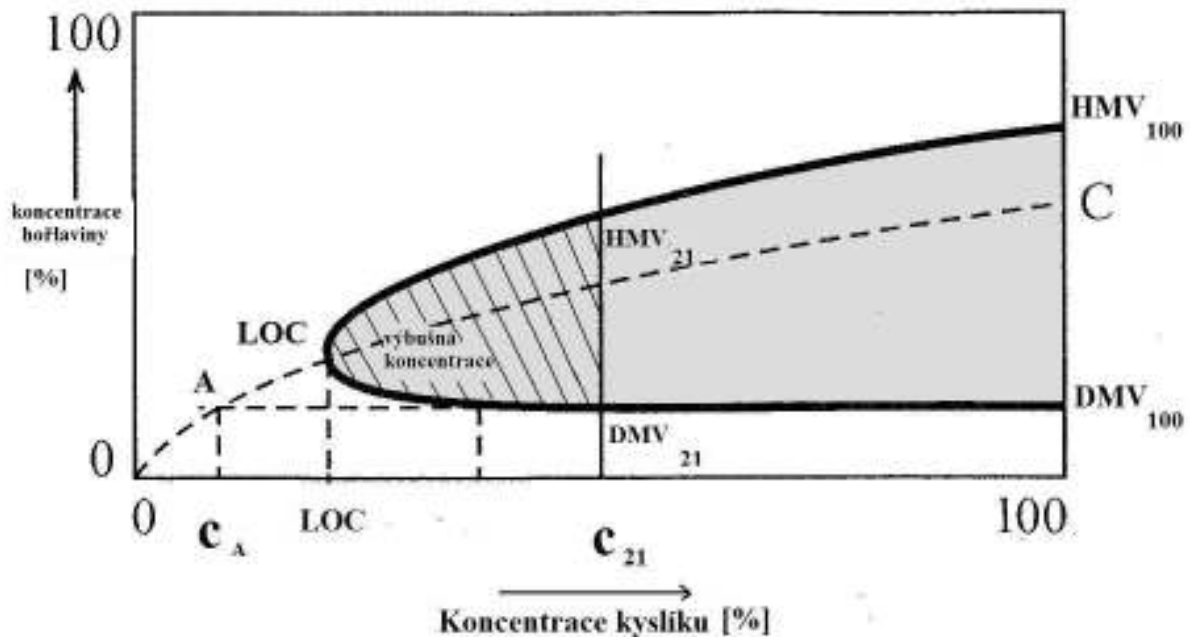
Obrázek 2: Rozsah výbušnosti

Princip inertizace

Inertizace je založena na snížení obsahu oxidačního prostředku na takovou hodnotu, kdy směs hořlaviny, oxidačního prostředku a inertu není za daných podmínek výbušná. K tomuto účelu se používají tzv. inertní příměsi.

Účinek inertních plynů spočívá v tom, že svou tepelnou kapacitou snižují rychlost šíření plamene a dále snižují koncentraci oxidačního prostředku ve směsi. Tím se výrazně zúží rozsah výbušnosti. Při inertizaci nemusí být všechen kyslík (oxidační prostředek) odstraněn, ale stačí, aby byl zředěn na takovou hodnotu, která již není schopna šířit plamen (tzv. dusivý efekt). Tím, že inertní plyny zředí výbušný systém, způsobí snížení maximálních výbuchových parametrů a zvýšení minimální iniciační energie. Dalším důležitým inertizačním účinkem je tzv. chladivý efekt, např. u vodní páry.

Vliv inertního plynu je vidět zejména u horních koncentračních hranic výbušnosti, které představují nedostatek oxidačního prostředku. U dolních koncentračních hranic výbušnosti se vliv inertizace projeví jen nepatrně, neboť zde je oxidačního prostředku přebytek.



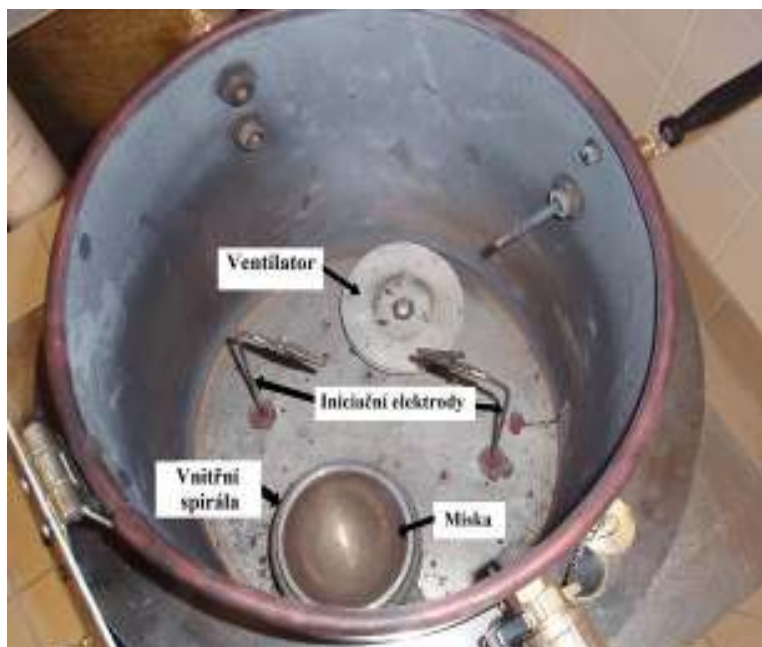
Obrázek 3: Závislost rozsahu výbušnosti na inertní příměsi [1]

Obrázek 3. ukazuje závislost horní a dolní meze výbušnosti na obsahu hořlaviny a inertní složky pro plyny a páry. Body DMV a HMV jsou dolní a horní mez výbušnosti hořlaviny. Křivky DMV - LOC a HMV - LOC vyjadřují změnu těchto mezí v závislosti na poměru kyslíku k inertnímu plynu. Čárkovaná křivka představuje stechiometrický poměr kyslíku a hořlaviny. Bod C znamená stechiometrickou koncentraci hořlaviny s čistým kyslíkem. Bod LOC (limit oxygen concentration) je tzv. limitní obsah kyslíku, v tomto bodě je poměr kyslíku, hořlaviny a inertní příměsi takový, že směs je ještě zapalitelná. Bod A je tzv. bod absolutního útlumu. Tento bod je určen průsečíkem křivky stechiometrického poměru kyslíku a hořlaviny s přímkou, která prochází bodem spodní meze výbušnosti hořlaviny v čistém kyslíku HMV_{100} a bodem dolní meze při určitém obsahu inertní složky,

obvykle spodní mezí výbušnosti hořlaviny ve vzduchu ($DMV_{21} = 21 \text{ mol\%}$). Jinými slovy lze říci, že bod A je absolutní, mezní hodnotou, při které (a pod kterou) je již směs nevíšná.

Popis zkušebního zařízení

Měření byla prováděna na přístroji VK – 20, zkonstruovaný pro stanovení teplotních mezí výbušnosti a odpovídá požadavkům na kubickou nádobu. Přístroj se skládá z vlastní nerezové komory navařené na čtvercovém podstavci na čtyřech nohách. Jako odlehčovací prvek zde slouží tenká hliníková folie přichycená k vnitřnímu válci drátem. Vlastní výbuchová komora je vyrobena z nerezové oceli tloušťky 2 mm. Vnitřní válec má průměr 300 mm a výšku 280 mm, a jeho objem je rovných 20 dm^3 . Do komory vede celkem pět otvorů uzavřených kulovými 3/8 ventily. Ty slouží pro aplikaci teplotních čidel a napouštění inertních plynů.



Obrázek 4: VK - 20

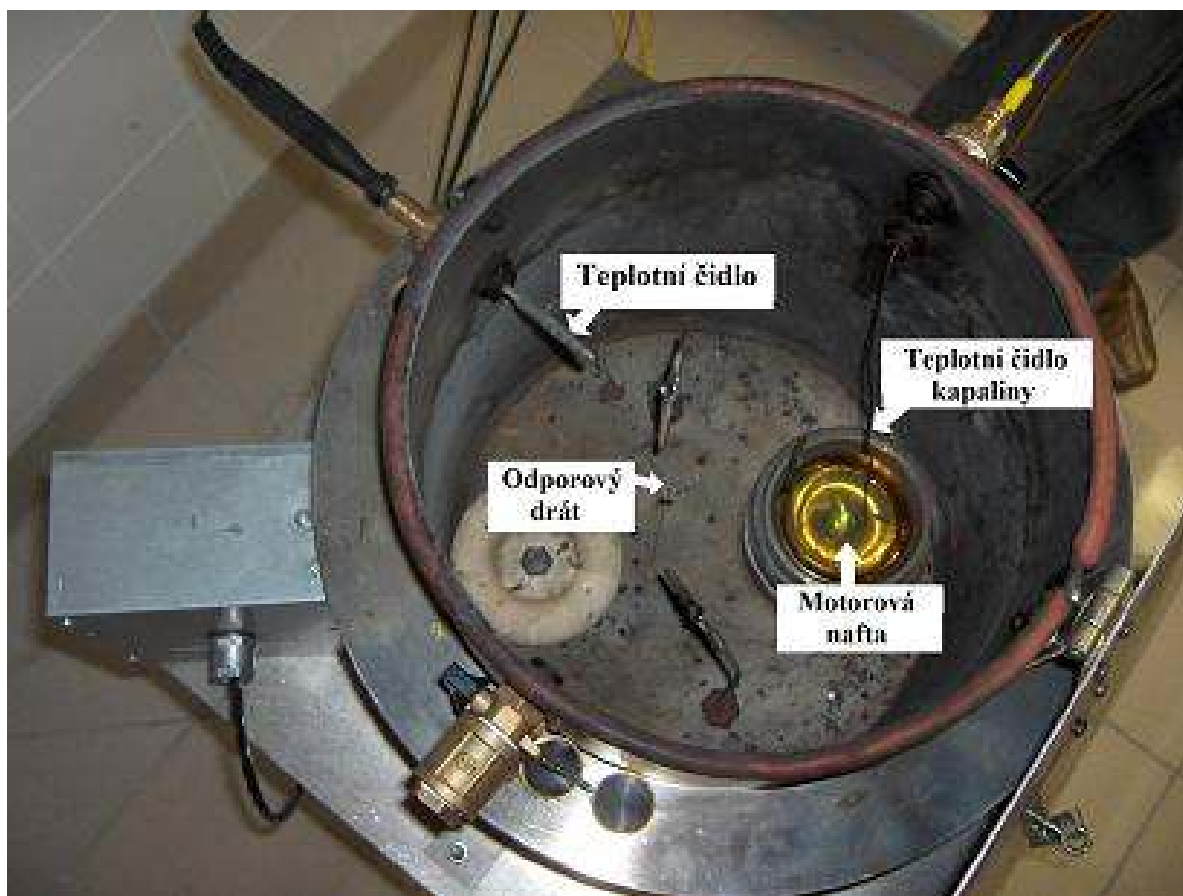
V komoře je nainstalováno míchadlo s regulací otáček, elektrody pro umístění odporového drátku (iniciačního zdroje) a kovová miska o průměru cca 8 cm, která je uložena v topném hnízdu vytápěném vnitřní spirálou pro rychlejší odpaření kapaliny. Celá komora je pak také vytápěna vnější spirálou.

Metoda stanovení teplotních mezí výbušnosti

Do výbuchové komory se zavedla teplotní čidla (GLT – 130 a GFT 1200) propojená s digitálním přenosným teploměrem GMH 3250 a s počítačem, který pomocí programu GSOFT 3050 přesně zaznamenával teploty kapaliny i prostředí a vykresloval jejich grafy. Jako iniciačního zdroje bylo použito odporového drátu o průměru 0,32 mm připevněného na iniciační elektrody, které byly napojeny na zdroj napětí (24V/34A). Energie rozžhaveného drátku byla experimentálně zjištěna cca 20 J.

Testovanou kapalinou byla hořlavina III. třídy - motorová nafta. Její rozsah výbušnosti je od 0,6 % obj až 6,5 % obj. Teplota hoření motorové nafty je nad $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota vzplanutí se pohybuje nad $55 \text{ }^\circ\text{C}$ - (základní teplota, na které se začala měřit dolní teplotní mez).

Do kovové misky se nalije dostatečné množství kapaliny, aby se mohla vytvořit výbušná koncentrace (cca 10 ml). Do kapaliny se ponoří teplotní čidlo GFT 1200. Mezi elektrody se uchytl odporový drátek. Takto připravenou komoru překryjeme zmiňovanou tenkou hliníkovou fólií

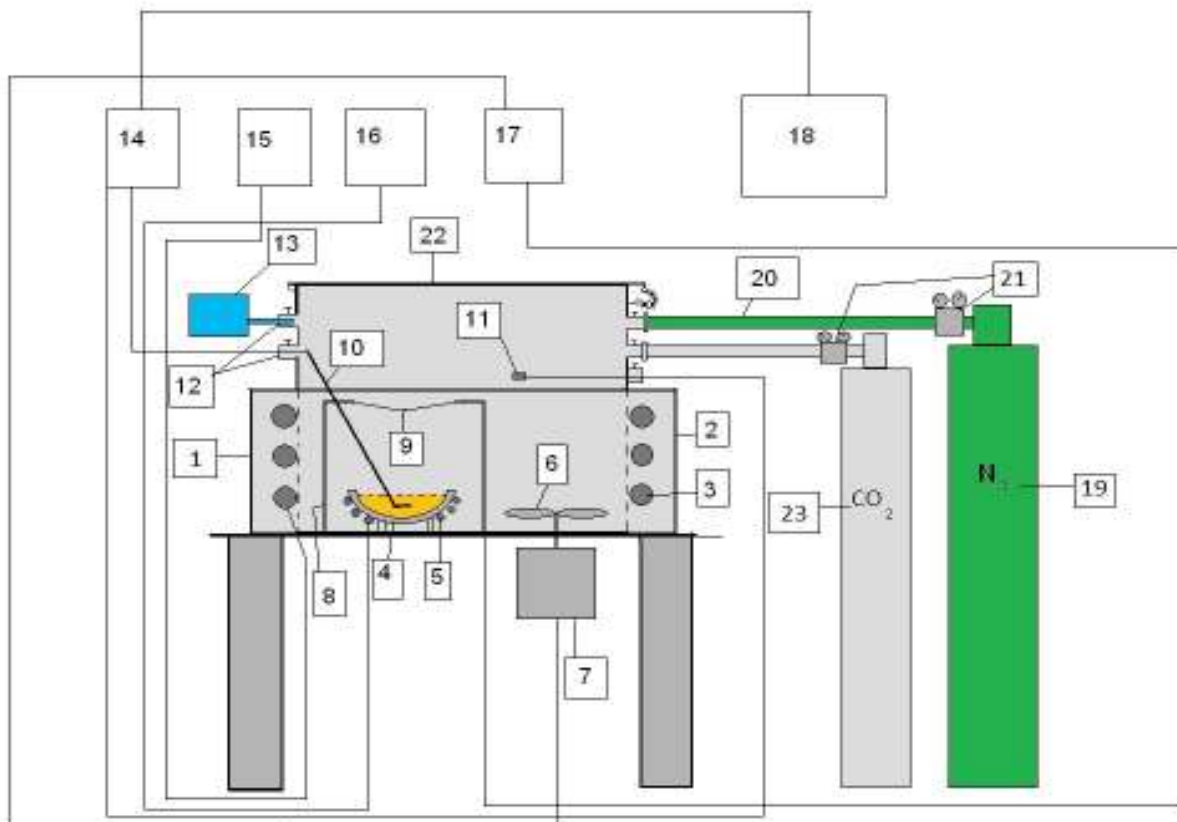


Obrázek 5: Komora před zkouškou

Pomocí teplotních regulátorů řídíme výkon vnější a vnitřní spirály až na požadovanou teplotu. Dosaženou teplotu se snažíme udržet cca 5 min, aby se mohla vytvořit výbušná koncentrace. Před samotným odpálením jsme ještě směs na pár vteřin promíchali pomocí míchadla. Výsledek zkoušky se posuzoval vizuálně - za kladný se pokládalo protržení membrány. Pokud nedošlo k protržení, nebo nafouknutí membrány a výronu kouře, kontroloval se ještě nárůst teploty na teplotních čidlech. Rychlý nárůst teploty nad 5 °C znamenal zahoření směsi. Zkoušku jsme opakovali při různých teplotách tak dlouho, dokud jsme nenašli dvě rozdílné teploty. Teplota, při které dochází k výbuchu a teplota při které látka nereaguje. Rozdíl mezi těmito dvěma teplotami nesmí být větší než 5 °C. Zkoušku jsme opakovali 3x a výsledná hodnota byl aritmetický průměr těchto hodnot. Tímto způsobem jsme naměřili jak dolní, tak horní teplotní hranici výbušnosti. Schéma zapojení je na obrázku 7.



Obrázek 6: Protržení membrány



Obrázek 7: Schéma zapojení VK 20 při zkoušce

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1...zkušební nádoba | 13...čidlo pro měření koncentrace kyslíku |
| 2...kryt vnější topné spirály | 14...digitální teploměr |
| 3...vnější topná spirála | 15...teplotní regulátor vnější spirály |
| 4...nádoba na kapalinu | 16...teplotní regulátor vnitřní spirály |
| 5...vnitřní topná spirála | 17...ovládací panel míchadla a iniciace |
| 6...míchadlo | 18...PC |
| 7...motorek | 19...dusíková láhev |
| 8...elektrody | 20...přívod dusíku |
| 9...iniciační palník | 21...regulátor tlaku |
| 10...teplotní čidlo kapaliny | 22...víko |
| 11...teplotní čidlo prostředí | 23...láhev CO ₂ |
| 12...kulové ventily | |

Inertizace

Po zjištění DTMV a HTMV hořlavé kapaliny se přistoupilo k inertizaci. První testovaný plyn byl dusík. Dusík je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Dusík je lehčí než vzduch, 1 litr čistého dusíku váží asi 1,2505g. Teplota varu dusíku je – 195,8 °C a teplota tání - 210,5 °C. Dusík je chemicky netečný plyn, svou přítomností mírní průběh oxidačních pochodů. Při normálních podmínkách nereaguje ani s kovy ani s prvky kovovými (kromě

lithia). V praxi se dusík používá k tvorbě inertního prostředí při přečerpávání hořlavých kapalin.

Dalším testovaným plynem byl oxid uhličitý, který je rovněž bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Oxid uhličitý je těžší než vzduch 11litr váží 1,980g. Teplota varu je $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (za normálního tlaku sublimuje) a teplota tání pod tlakem je $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po chemické stránce je oxid uhličitý velice stálý a ani při velmi vysokých teplotách nad $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ se znatelně nerozkládá. Ve vodě se snadno rozpouští, přičemž se přitom zčásti (asi z 0,003 %) slučuje s vodou na kyselinu uhličitou. Jeho použití je při výrobě uhličitánů, metanolů a jiných organických sloučenin, dále se využívá jako hnací plyn v potravinářství, náplň do hasicích přístrojů a chladicí médium.

Postup měření byl stejný s tím rozdílem, že kapalina byla nahřata na teplotu o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyšší než její DTMV a do výbuchové komory bylo napuštěno určité procento inertního plynu, v prvním případě dusíku. Tím se ve výbuchové komoře snížil obsah kyslíku. Při napouštění kyslíku muselo být puštěno míchadlo kvůli homogenitě směsi. Měření se provádělo při stejné teplotě a různých koncentracích do té doby, než byly nalezeny takové dvě koncentrace kyslíku – koncentrace, při které dochází k výbuchu a koncentrace, při které látka nereaguje. Kladný výsledek se ještě 3 krát potvrdil. Jejich rozdíl nesměl být větší než 0,5% O_2 . Po té se měření opakovalo při teplotě kapaliny zase o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyšší než v předchozím případě. Celý proces se opakoval až do té doby, dokud jsme se s teplotou kapaliny nedostali na horní teplotní hranici výbušnosti dané kapaliny. Stejný postup jsme prováděli i s druhým inertním plynem - oxidem uhličitým.

Zpracování naměřených hodnot

Výsledky měření jsou závislé na zvolené metodě a zařízení, v němž byl pokus proveden, proto se mohou od případných jiných výsledků lišit.

Podle předem popsaného způsobu jsme prozkoumali teplotní rozsah výbušnosti při sníženém obsahu kyslíku a kladné výsledky zkoušky jsme třikrát potvrdili. Výsledné hodnoty byly zprůměrované a byla u nich spočítána nejistota měření podle následujícího způsobu:

Směrodatná odchylka charakterizuje rozptyl hodnot výběrových průměrů a je proto zvolena jako míra nejistoty měřené veličiny. Směrodatnou odchylku je možné vypočítat podle rovnice:

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

kde:

- s_x - směrodatná odchylka
- \bar{x} - hodnota průměru
- n - počet opakovaných měření

Nejistotu měření získáme ze vztahu:

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

- s_x - směrodatná odchylka
- k_s - koeficient (pro náš výpočet je $k_s = 2,3$)
- u_x - nejistota měření

Standardní nejistotu pak spočteme podle rovnice:

(3)

$$U_x = k_u \cdot u_x$$

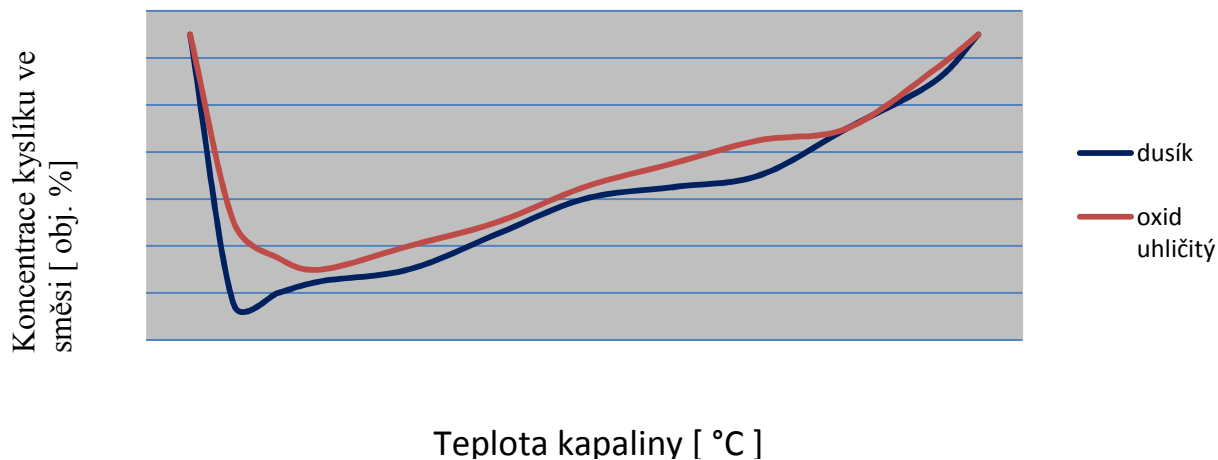
- U_x - standardní nejistota,
- u_x - nejistota měření,
- k_u - koeficient rozšíření, velikost se volí 2 až 3.

V současné době se doporučuje volit $k_u = 2$.

Tabulka 1: Výsledné hodny inertizace teplotních mezí výbušnosti motorové nafty s nejistotou měření

Teplota kapaliny [°C]	Koncentrace O ₂ [% obj] (inertní plyn – dusík)	Teplota kapaliny [°C]	Koncentrace O ₂ [% obj] (inertní plyn CO ₂)
(104,66 ± 1,39)	Dolní teplotní mez výbušnosti 21% O₂	(104,66 ± 1,39)	Dolní teplotní mez výbušnosti 21% O₂
(110,33 ± 1,39)	9,5	(110,33 ± 1,39)	13
(115,33 ± 1,39)	10	(115,33 ± 1,39)	11,5
(120,33 ± 1,39)	10,5	(120,33 ± 1,39)	11
(129,67 ± 1,39)	11	(130,33 ± 1,39)	12
(140,33 ± 1,39)	12,5	(139,67 ± 1,39)	13
(149,67 ± 0,13)	14	(149,67 ± 1,39)	14,5
(159,67 ± 1,39)	14,5	(160,33 ± 1,39)	15,5
(170,33 ± 1,39)	15	(170,33 ± 1,39)	16,5
(180,33 ± 1,39)	17	(179,67 ± 1,39)	17
(189,67 ± 1,39)	19	(190,33 ± 1,39)	19,5
(195,33 ± 1,39)	Horní teplotní mez výbušnosti 21% O₂	(195,33 ± 1,39)	Horní teplotní mez výbušnosti 21% O₂

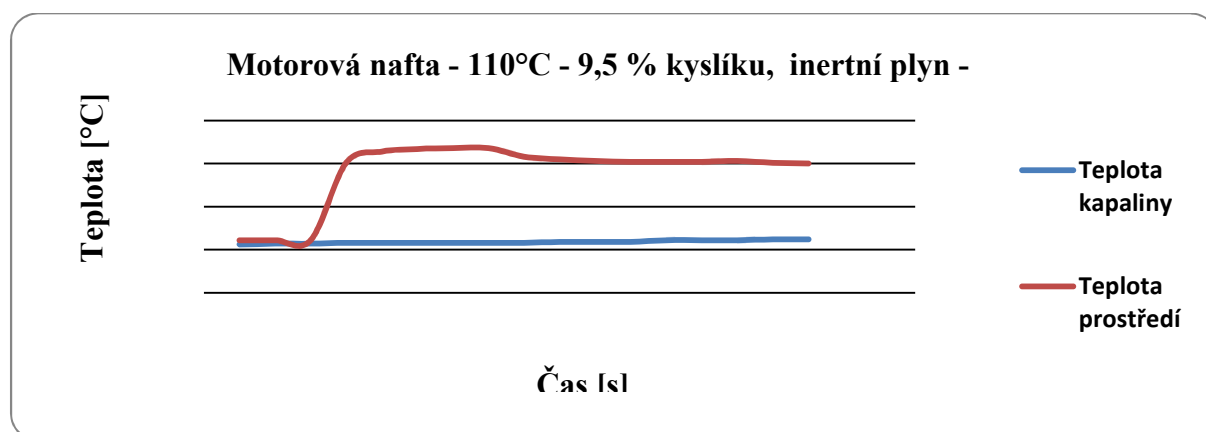
Inertizace teplotních mezí výbušnosti motorové nafty

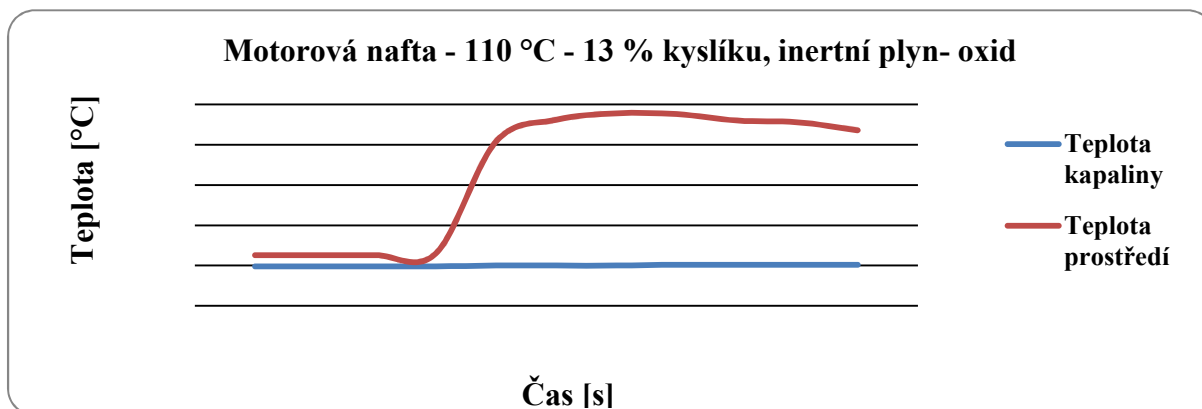


Graf 1: Srovnání účinků inertních plynů na teplotní meze výbušnosti

Jak je z tabulky 1 a grafu 1 patrné, při použití oxidu uhličitého muselo být při daných teplotách ve směsi více kyslíku. Z toho vyplývá, že ve srovnání s dusíkem je oxid uhličitý lepší inertní plyn.

Následující grafy ukazují záznamy z teplotních čidel při průběhu výbuchu. V obou případech byla kapalina zahřátá na stejnou teplotu, ale byl použit jiný inertní plyn pro snížení kyslíku ve směsi. Graf č. 2 znázorňuje průběh výbuchu při požití dusíku, kde musela koncentrace kyslíku klesnout až na 9,5 obj.%. Graf č. 3 potom znázorňuje případ, kdy při stejné teplotě byl použit oxid uhličitý, koncentrace kyslíku klesla jen na 13 obj. %. Oba tyto případy znázorňují při daných koncentracích kyslíku teplotní meze výbušnosti – při snížení koncentrace kyslíku (přidání inertního plynu) jsou již směsi při dané teplotě nevíbušné.





Graf 2: Průběh výbuchu v VK – 20 zaznamenaný pomocí programu GSOFIT

V obou případech je vidět, že průběhy výbuchu jsou skoro totožné (slabé zahoření – teplotní mez), ovšem v druhém případě směs potřebovala o 3,5 obj. % více kyslíku.

Závěr

Z hlediska bezpečnosti je velmi důležité vyhodnocovat technicko-bezpečnostní parametry daných látek a vlivu inertizace na tyto parametry. Na základě informací získaných měření lze lépe pochopit problematiku týkající se použití inertního plynu jako bezpečnostního prvku při nakládání s hořlavou látkou.

Z našeho měření vyplynulo, že oxid uhličitý má větší inertizační účinky na teplotní meze výbušnosti dané hořlavé kapaliny než dusík. Při použití N₂ byla koncentrace zbytkového kyslíku ve směsi při dolní teplotní mezi výbušnosti 9,5% obj., při použití CO₂ 13 % obj.

Použitá literatura

- [1] Kalousek, J. *Základy fyzikální chemie hoření, výbuchu a hašení*. 2. vydání, Ostrava: Edice SPBI, 1999. 203 s. ISBN: 80-86111-34-2
- [2] Damec, J. *Protivýbuchová prevence*. 1.vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1998, 188 s. ISBN 80-86111-21-0
- [3] 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
- [4] Orliková, K., Štroch, P. *Hasiva klasická a moderní*. Ostrava: Edice SPBI, 2002. 92 s., ISBN: 80-86111-92-8
- [5] ČSN 65 0201: *Hořlavé kapaliny*
- [6] ČSN 38 9683: *Návod na inertizaci jako prevenci proti výbuchu*
- [7] ČSN ISO 6184 – 2 *Systém ochrany proti výbuchu, část 2: určení ukazatelů výbuchu hořlavých plynů ve vzduchu*. Praha: Český normalizační institut, 1993.
- [8] Bebčák, A. *Vliv inertních příměsí na teplotní meze výbušnosti*. Diplomová práce. Ostrava: VŠB – TU, 2008, 66 s.
- [9] Balog, K., Kvarčák, M. *Dynamika požáru* 1. vydání Ostrava: SPBI,1999. 96 s. ISBN: 80-86111-44-X.