

Eva MRAČKOVÁ¹

STANOVENIE DOLNEJ MEDZE VÝBUŠNOSTI 1 - BUTANOLU VO VÝBUCHOVEJ KOMORE VK 100 NA TU VO ZVOLENE, DF, KPO

DETERMINATION OF LOWER EXPLOSIVE LIMIT 1 - BUTANOL IN THE
EXPLOSIVE CHAMBER VK 100 AT THE TECHNICAL UNIVERSITY
IN ZVOLEN, FACULTY OF WOOD SCIENCES AND TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF FIRE PROTECTION

Abstrakt

V článku je predstavené nové zariadenie VK 100, v ktorom sme stanovili dolnú medzu výbušnosti vybranej horľavej kvapaliny 1- Butanolu. Najprv boli vykonané výpočty objemu horľavej kvapaliny potrebné pre stanovenie LEL a následne experimentálne bola stanovená dolná medza výbušnosti 1-butanolu a vzájomne porovnané. LEL 1- butanolu je 1,4 obj. %.

Kľúčové slová: výbuchová komora, dolná medza výbušnosti, pary horľavej kvapaliny

Abstract

There is introduced a new machinery VK 100 in the paper, in that machinery we set lower explosive limit of the chosen flammable liquid 1 - butanol. Firstly, there were calculations of volume of flammable liquid needed to set LEL carried out. Next, there was lower explosion limit 1 - butanol determined experimentally. They were compared with each other. LEL of butanol is 1.4 of volume %.

Key words: explosive chamber, lower explosive limit, flammable liquids vapours

Úvod

Stanovenie dolnej medze výbušnosti (LEL) má mimoriadny význam k posúdeniu nebezpečenstva explózie vo vnútri technologických systémov, kde sa vyskytuje výbušná atmosféra tvorená z pár horľavých kvapalín so vzdušným kyslíkom. Znalosť hodnoty LEL sa bezprostredne využíva k určení prostredia s ohľadom na nebezpečenstvo požiaru či výbuchu pár horľavých kvapalín podľa STN EN 1127-1 Výbušné atmosféry.

Základné poznatky o výbuchu

K výbuchu dôjde za predpokladu, ak je k dispozícii uzavretý priestor, v ktorom sa vyskytuje v potrebnej koncentrácii jemne rozptýlená horľavá látka v zmesi s oxidačným prostriedkom a musí byť prítomný aj dostatočne silný iniciačný zdroj. Horľavou látkou môže byť horľavý plyn, para alebo hmla horľavej kvapaliny, rozvírený horľavý prach alebo kombinácia týchto látok nazývaná hybridnou zmesou [1].

¹ Ing., PhD., Technická Univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, T. G. Masaryka 2117/24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika, e-mail: mrackova@vsld.tuzvo.sk

Meracia metóda stanovenia dolnej medze výbušnosti je založená na schopnosti pár horľavých kvapalín so vzduchom explozívne horieť po vznietení iniciačným zdrojom. Dolná medza výbušnosti je najnižšia koncentrácia zmesi pár horľavých kvapalín s okysličovadlom, ktorá umožňuje šírenie explozívneho horenia. Tvorí rozhranie medzi zmesou výbušnou a nevýbušnou. Je to číslo udávajúce najmenšie množstvo homogénne rozptýlenej horľaviny v okysličujúcom prostredí (vzduchu), ktoré môže po iniciovaní dostatočne silnou iniciáciou vyvinúť toľko tepla, ktoré je schopné zapáľovať ďalšie nezreagované vrstvy zmesi. Tento svojvoľný proces sa rozširuje v celom objeme, v ktorom je zmes vytvorená. Hodnota dolnej medze výbušnosti sa udáva v obj. %. [1]

Množstvo výbušnej zmesi

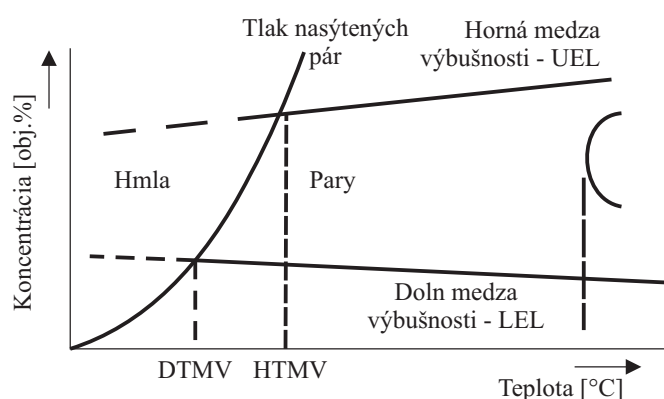
Hustota zmesi pár horľavej kvapaliny so vzduchom je daná tlakom pár kvapaliny, ktoré závisia na teplote. Plyny a pary kvapaliny, ktoré majú menšiu hustotu ako vzduch, stúpajú hore tým rýchlejšie, čím menšiu hustotu majú. Pritom sa postupne miešajú so vzduchom. Difúzny koeficient určuje množstvo výbušnej zmesi v uzavretom priestore iba vtedy, ak v tomto priestore nie je prúdenie vzduchu. Pri prúdení vzduchu je ovplyvnený najmä konvekciou.

Vytváranie výbušnej atmosféry ovplyvňujú pracovné podmienky, ak je látka v uzavretom priestore a či je tu možnosť úniku látky a tiež odvetranie a priestorové usporiadanie, napr. s prítomnosťou horľavých látok a zmesami je nutné počítať v miestach, ktoré nie sú dostatočne odvetrané, napr. jamy, kanály a šachty. Pri plynoch a parách aj malý pohyb vzduchu (prirodzený ťah, pohyb osôb) môže spôsobiť premiešanie horľavej látky so vzduchom [2].

Pri kvapalinách má vplyv na vytváranie výbušnej zmesi veľkosť výparnej plochy a pracovná teplota.

Vzťah medzi technicko-bezpečnostnými parametrami

Medze výbušnosti vyjadrujú výbušnosť nasýtených pár horľavej kvapaliny a sú to teploty, pri ktorých sa v uzavretom priestore vytvorilo dostatočné množstvo pár horľavej kvapaliny, ktoré dosiahli koncentračnú medzu výbušnosti.



Obrázok 1: Rozsah výbušnosti pár horľavých kvapalín

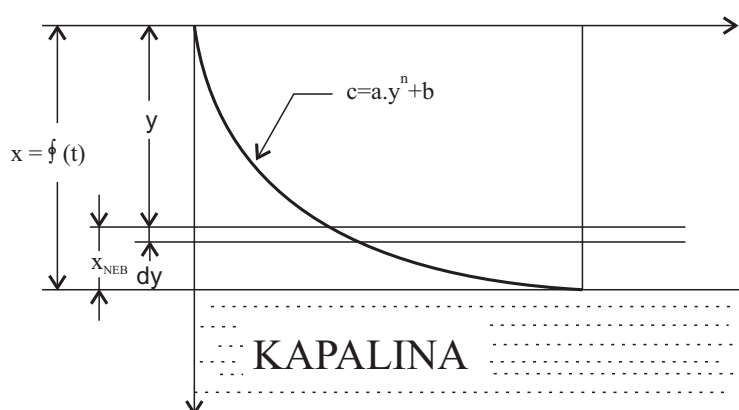
Pri horľavých kapalinách vzniká na základe povrchovej teploty priama súvislosť medzi parciálnym tlakom a koncentraciou horľavej kapaliny. Koncentrácia horľavej kapaliny, respektive parciálny tlak sú funkcie teploty znázornené krivkou tlaku nasýtených pár (obrázok 1).

Každý teplota je priradená určitá koncentrácia v objemových percentách dolnej a hornej medze výbušnosti a označujú sa ako dolná respektive horná teplotná medza výbušnosti (DTMV a HTMV).

Vyparovanie kvapalín do nepohyblivého prostredia

Pri vyparovaní horľavej kvapaliny do nepohyblivého prostredia sa jedná o molekulárnu difúziu. Je to pomerne pomalý dej, ktorý neumožňuje šírenie sa pár kvapaliny na väčšie vzdialenosti a naopak umožňuje nahromadenie pár v mieste ich vzniku a tým vedie k vytváraniu miestnych výbušných koncentrácií.

V tomto prípade je dôležitý spôsob rozdelenia koncentrácie pár nad hladinou horľavej kvapaliny v závislosti na teplote a na čase vyparovania, možné rozmery zóny s nebezpečnou koncentráciou a množstvom vyparenej kvapaliny (obrázok 2).



Obrázok 2: Tvorba výbušnej koncentrácie pár nad voľnou hladinou horľavej kvapaliny

Na obrázku 2 je znázornená zmena koncentrácie pár nad hladinou horľavej kvapaliny. Začiatok súradnicového systému x-y je umiestnený vo vzdialenosti x od hladiny horľavej kvapaliny, pričom platí, že vo vzdialenosti x sa koncentrácia pár horľavej kvapaliny rovná nule. Na os y sú vynášané vzdialenosti od začiatku súradnicového systému. Hladina kvapaliny je vo vzdialenosti x-y.

Zmena koncentrácie nad hladinou je možné popísať závislosťou:

$$c = a \cdot y^n + b \quad (1)$$

kde

- c koncentrácia pár v uvažovanom bode nad hladinou horľavej kvapaliny [obj. %],
- y vzdialenosť uvažovaného bodu od začiatku súradnicového systému [m],
- a, b konštanty, ktoré je možné určiť z okrajových podmienok [-].

Experimentálna časť

Skúšobné zariadenie VK 100

Výbuchová komora VK 100 je kubická nádoba, nie podlhovastá. Kubická nádoba má dĺžku 1 menšiu alebo rovnú dvom priemerom d : $1 \leq 2.d$. S rastúcim objemom nádoby klesá rýchlosť narastania výbuchového tlaku. Túto závislosť popisuje pri kubických nádobách tzv. kubický zákon:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} \cdot V^{1/3} = \text{konst.} = K_G, \text{ resp. } K_{St} \quad (2)$$

kde

- $(dp/dt)_{\max}$ maximálna rýchlosť narastania výbuchového tlaku [MPa.s⁻¹] alebo [bar.s⁻¹],
 V objem nádoby [m³],
 $K_{(G)}, K_{(St)}$ kubická konštanta pre plyny resp. pre prachy [MPa.m.s⁻¹] alebo [bar.s⁻¹].

Kubická konštanta môže byť technicko bezpečnostným parametrom, ak sú splnené podmienky - optimálna koncentrácia výbušnej zmesi, rovnaký tvar nádoby, rovnaký stupeň turbulencie zmesi, rovnaký druh a rovnaká energia iniciačného zdroja, tak ako to vo VK 100 je splnené. Platnosť kubického zákona je podľa (3) pri zmesiach pár horľavých kvapalín od objemu nádoby 5 l a u prachovdzuchovej zmesi od 40 l.

Popis technického zariadenia určeného na meranie dolnej medze výbušnosti a v rozsahu výbušnosti

Technické zariadenie určené na meranie dolnej medze výbušnosti - výbuchová komora VK 100 je laboratórne zariadenie určené k stanoveniu medzí výbušnosti pár horľavých kvapalín. Zariadenie je rámovej konštrukcie, vlastný komora je v hornej časti rámu, v spodnej časti ránu sú umiestnené pneumatické ventily, rozvírovacie zariadenie, iniciačný zdroj, hasiace zariadenie a pomocné prvky elektroinštalácie.

Vo vnútri komory je inštalovaná vyberateľná vyhrievacia platnička slúžiaca k odparovaniu skúšobnej kvapaliny. Táto platnička je napájaná 24 VAC, teplota je snímaná termočlánkom a regulovateľná regulátorom HT60B.

Do vnútorného priestoru komory sú zavedené privody na dve elektródy vysokého napätia pre iniciáciu výbojom. Ďalej je do komory privedený vstup plynu, elektroventil rozvírovania pár horľavých kvapalín, elektroventil čistenia komory a elektroventil hasiaceho zariadenia. Vo vnútri komory je možné zaistiť intenzívne prúdenie pomocou miešadla s meniteľnými otáčkami. Ovládanie funkcií zariadenia je umožnené pomocou externého pultu, kde sú vo zvislej rovine ovládacie prvky zariadenia. Ich funkcie sú v jednotlivých režimoch vzájomne blokované. Toto umožňuje bezpečnú prevádzku zariadenia s vylúčením nežiaducej manipulácie.

Popis prístroja - Výbuchová komora VK 100

Výbuchová komora 100 l

Výbuchová komora tvorí hlavnú časť prístroja. Je zhotovená z ocelevej konštrukcie v tvare valca o objeme 0,1 m³. Horná stena tejto komory je voľná, uzatvárateľná ľahko pretrhnutelnou papierovou clonou s vyústením pre odvod povýbuchových splodín V bočnej

stene sú priezory z tvrdeného skla, ktoré umožňujú bezprostredné sledovanie procesov pri vlastnom meraní. Súčasťou zariadenia je teplotná platnička pre horľavé kvapaliny s reguláciou teploty. Pri pokuse s horľavou kvapalinou necháme platničku vyhriať na 200 °C.

Zariadenie pre rozvírenie zmesi

Do dna výbuchovej komory sú zabudované celkom 4 rozvírovače v tvare misiek, do ktorých sa vkladá vopred odvážené množstvo prachovej vzorky. K dávkovaniu rozvírovacieho vzduchu z tlakovej nádoby pomocou tlaku 6 bar do rozvírovačov je použitý pneumatický ventil riadeného elektropneumatickým ventilom. Rozvírovače v našom prípade nepoužijeme, alebo koncentrácia pár horľavej kvapaliny je nízka unikla by skôr ako by sme ju iniciovali.

Iniciačný zdroj

Iniciácia je riešená podľa normy STN EN 1839.

Do vnútorného priestoru výbuchovej komory sú vyvedené dva páry elektród, slúžiace k upevneniu iniciačného zdroja. Pre bežné stanovenie LEL sa používa iniciácia chemická - štandardná. Pre plyny a kvapaliny tavný drôtik. V našom prípade sme použili iný druh iniciačného zdroja a to iniciáciou elektrostatickou kapacitnou iskrou. Vysoké napätie bolo 15000 V/25 mA.

Ovládacie zariadenie

V skriní ovládacieho zariadenia je inštalovaný časový spínač, ktorým je možné nastaviť čas rozvírenia, čas oneskorenia iniciácie pre rozvírenie prachu a automaticky vykonať tieto pochody v požadovanom slede. Nastavili sme pre experiment čas oneskorenia iniciácie 0 sekúnd a dĺžku iniciácie 1 sekundu.

Plyny a prachové zmesi

Komora je vybavená prívodom vzduchu a inertného plynu. Ďalej je ku komore napojený zásobník pre prachové zmesi (napr. inertný prášok pre hasenie). Obsah zásobníka je do komory vyfukovaný pomocou vzduchu alebo inertného plynu. Pre náš pokus nebudeme využívať.



Obrázok 3: Ovládacie zariadenie s HT60B



Obrázok 4: Vnútorný priestor VK 100



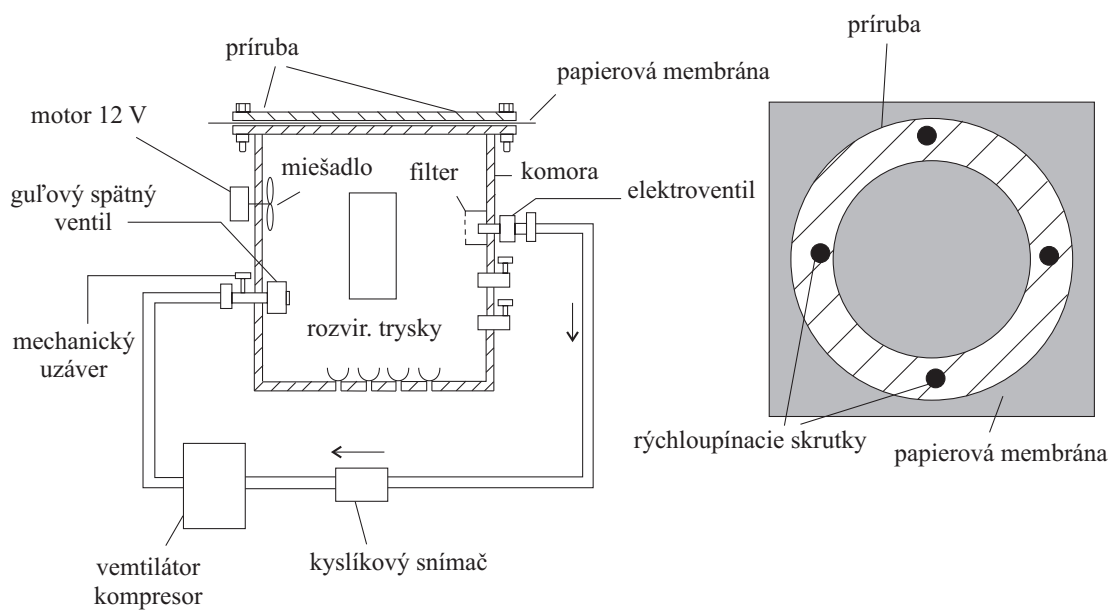
Obrázok 5: Výbuchová komora pripravená



Obrázok 6: Ovládacie zariadenie VK 100 na meranie

Skúšobné zariadenie

Uvedená prezentovaná schéma na obrázku 6, principiálne znázorňuje skúšobné zariadenie výbuchovej komory [3].



Obrázok 7: Schéma výbuchovej komory [3]

Experimentálny materiál - horľavá kvapalina patriaca do skupiny alkoholov 1-butanol (n-butyl alkohol)

1-butanol sa vyrába hydroformyláciou propylénu (oxo syntézou), Reppovou syntézou a hydrogenáciou krotónaldehydu. Zároveň je aj produktom tzv. butanolového kvasenia. Hlavné využívanie 1-butanolu je ako rozpúšťadlo pre rôzne náterové látky. Zároveň má využitie v textilnom priemysle a pri výrobe plastov. [4]

Aerosóly kvapalín a hmlý tvoria kvapôčky o veľkosti menšej ako 1 mm. V praxi sa často vyskytujú hmlý a aerosóly, ktoré majú kvapôčky o veľkosti 0,001 mm a 0,1 mm. Pri plynoch a prehriatych parách horľavých kvapalín v zmesi so vzduchom, s kyslíkom, chlóróm a inými oxidačnými činidlami hrozí nebezpečenstvo výbuchu, ak platí:

Bezpečnostné koeficienty sa obvyčajne uvažujú :

$$k_{B1} \cdot LEL < c_{SKUT} < k_{B2} \cdot UEL \quad (3)$$

$$k_{B1} = 0,5,$$

$$k_{B2} = 1,04 \text{ až } 1,1 \text{ pro nízke hodnoty UEL}$$

$$k_{B2} = 1,32 \text{ až } 2,52 \text{ pro vysoké hodnoty UEL}$$

(napr. H₂, C₂H₂, CH₃OH.)

Tabuľka 1: Základné charakteristiky 1- butyl alkohol [4]

Sumárny vzorec	C ₄ H ₉ OH	Štruktúrny vzorec	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -OH
CAS číslo	71-36-3	Molekulová hmot	74,12
Teplota topenia	- 89,3 °C	Teplota varu	117,73 °C
Hustota pri 20 °C	809,8 kg.m ⁻³	Výparné teplo	584,05 kJ.kg ⁻¹
Tvorné teplo	- 327,3 kJ.mol ⁻¹	Spalné teplo	36,1 MJ.kg ⁻¹
LEL	1,4 obj.%	UEL	11,2 obj.%
Teplota vzplanutia	29 °C	Teplota samovzniet.	343 °C

Spôsoby vyhodnotenia výsledkov

Výpočtová metodika stanovenia objemovej koncentrácie pre 1-butanolu

Spôsob vyhodnotenia je založený na fyzikálnochemických a dynamických princípoch správania sa kvapalín. Koncentrácie pár nad kvapalinou je priamo úmerná tlaku nasýtených pár:

$$c_{SKUT} = \frac{p_n}{p_o} \cdot 100 \% \quad (4)$$

kde

c_{skut} koncentrácia pár [obj.%],

p_n tlak nasýtených pár kvapaliny [Pa],

p_o tlak okolia [Pa].

V uzavretom zariadení alebo nádrži sa skutočná koncentrácia pár horľavej kvapaliny rovná koncentrácii nasýtených pár:

$$c_{skut} = c_s \quad (5)$$

kde

c_{skut} koncentrácia pár [obj.%],

c_s koncentrácia nasýtených pár horľavej kvapaliny [obj.%],

koncentrácia nasýtených pár sa vypočíta podľa (6)

$$c_s = \frac{P_s}{P_{PRAC}} \cdot 100 \quad (6)$$

kde

p_s tlak nasýtených pár kvapaliny pri danej teplote [Pa],

p_{prac} pracovný tlak [Pa].

Objemovú koncentráciu pár c_v je možné prepočítať na hmotnostnú koncentráciu c_m v g.m⁻³ podľa vzorca:

$$c_m = \frac{M \cdot c_v}{100 \cdot V_t} \quad (7)$$

kde

c_m hmotnostná koncentrácia [g.m⁻³],

M molárna hmotnosť [kg.kmol⁻¹],

V_t molárny objem pri teplote t_{PRAC} [m³.kmol⁻¹].

Molárny objem V_t pri teplote t_{PRAC} sa vypočíta:

$$V_t = V_o \cdot \frac{T_{PRAC}}{T_o} \cdot \frac{p_o}{p_{PRAC}} \quad (8)$$

kde

$V_o = 22,4135$ m³.kmol⁻¹ (pri T_o a p_o),

$p_o = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa

$T_{PRAC} = t_{PRAC} + 273,15$ K,

$T_o = 273,15$ K,

t_{PRAC} pracovná teplota [°C],

p_{PRAC} pracovný tlak [Pa].

Výpočet objemu plynu vychádza zo stavovej rovnice ideálneho plynu, ktorá má tvar:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (9)$$

pričom pre látkové množstvo n platí

$$n = \frac{m}{M} \quad (10)$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$V_{\text{plynu}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} \quad (11)$$

Keďže hmotnosť kvapaliny je nemerateľnou veličinou, je potrebné ju vyjadriť prostredníctvom objemu cez hustotu podľa vzťahu

$$m_{\text{kvap}} = V_{\text{kvap}} \cdot \rho \quad (12)$$

$$V_{\text{plynu}} = \frac{V_{\text{kvap}} \cdot \rho \cdot R \cdot T}{M \cdot p}$$

kombináciou rovníc (11) a (12) nám vyjde konečná forma rovnice pre výpočet objemu kvapaliny.

$$V_{\text{kvap}} = \frac{V_{\text{plyn}} \cdot M \cdot p}{\rho \cdot R \cdot T} \quad (13)$$

kde

- n látkové množstvo [mól],
- m hmotnosť plynu [g],
- M molárna hmotnosť plynu [g.mol⁻¹],
- R plynová konštanta [8,314 Pa.m³.K⁻¹.mol⁻¹],
- T teplota plynu [K],
- ρ hustota kvapaliny [kg.m⁻³],
- p tlak plynu [Pa],
- V objem plynu pri danom tlaku a teplote [V].

Uvedený matematický aparát bol použitý pre teoretický výpočet koncentrácie pár horľavej kvapaliny.

Výsledky a diskusia

Výsledky výpočtu potrebného objemu V_{kvap} horľavej kvapaliny 1-butanolu pre stanovenie LEL. Uvedený výpočet je realizovaný za daných podmienok (Tabuľka 1):

$$M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho = 809,8 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$V_{\text{výbuchového priestoru}} = 100 \text{ l}$$

Na základe výpočtov sme získali uvedenú tab. 2

Na základe experimentov bola potvrdená dolná medza výbušnosti LEL pre 1-Butanol 1,4 obj. % čo je v zhode s literatúrou Wiley, VCH [4]) uvedenej v tabuľke 1.

Tabuľka 2: Vypočítané potrebné množstvo V kvap pre stanovenie LEL 1- Butanolu

Počet meraní	Vkvap [ml]	Objem pár vo VK [m ³]	Hmotnosť kvapaliny [g]	LEL [obj. %]
1.	6,09	0,0016	4,930	1,6
2.	5,71	0,0015	4,622	1,5
3.	5,33	0,0014	4,314	1,4
4.	4,95	0,0013	4,006	1,3
5.	4,57	0,0012	3,698	1,2
6.	4,19	0,0011	3,390	1,1
7.	3,81	0,0010	3,081	1,0

Tabuľka 3: Experimentálne stanovenie dolnej medze výbušnosti

Číslo merania	Množstvo horľavej látky 1-Butanol [ml]	LEL [obj. %]	Výsledky skúšky P-pozitív. N-negatív				
			Číslo pokusu				
			1.	2.	3.	4.	5.
1.	6,09	1,6	P	P	P	P	P
2.	5,71	1,5	P	P	P	P	P
3.	5,33	1,4	P	N	P	P	N
4.	4,95	1,3	N	N	N	N	N
5.	4,57	1,2	N	N	N	N	N
6.	4,19	1,1	N	N	N	N	N
7.	3,81	1,0	N	N	N	N	N

Záver

Princípom merania bolo vytvorenie pár horľavých kvapalín so vzdušným kyslíkom a vytvorenie výbušnej sústavy iniciovanej energetickým zdrojom - iniciátorom. Cieľom merania bolo zistenie minimálna koncentrácia pary alebo hmly horľavej kvapaliny vo vzduchu, pri ktorej dôjde k šíreniu výbuchu v zmesi pri danej iniciačnej energii. Experimenty sa vykonávali pri atmosférickom tlaku, pri konštrukčnej teplote výbuchovej komory VK 100.

Výbuchová komora VK 100 bola zakúpená v rámci realizácie operačného projektu Rekonštrukcia objektov Technickej univerzity vo Zvolene so zameraním na vybudovanie IKT a technické zhodnotenie objektov, do ktorého sa zapojila aj naša katedra. Na uvedenom zariadení budú vykonávané merania študentov študijného odboru 8.3.1 Ochrana osôb a majetku.

Literatúra

- [1] Damec, J.: *Protivýbuchová prevencia*, SPBI Ostrava 2005, 188 str., ISBN: 80-86111-21-0.
- [2] Marková, I.: *Horľavé kvapaliny - charakteristika a popis horenia*. Sborník Přednášek XVII. Mezinárodní konference „Požární ochrana 2008“. SPBI Ostrava 2008, 334-348. ISBN: 978-80-7385-040-1, ISSN 1803-1803.
- [3] Damec, J. - Fionek, R. - Hanuš, A.: *Protivýbuchová prevence (návod na cvičení)*, VŠB Ostrava, 1993, 49 s.
- [4] Wiley, VCH.: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry - CD version*. VI. Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 30080 s. ISBN: 3527303855.