

[4] TPG 920 24 Zásady provádění jiskrových zkoušek ochranných povlaků vysokým napětím

[5] Firemní literatura výrobců izolačních materiálů

Lektorovali: Ing. Jan Thomayer, Daniel Hlinomaz



Ing. Helena Davidová (*1946)

Vystudovala organickou chemii na VŠCHT v Praze, od roku 1975 pracovala v ÚVP Běchovice, kde se zabývala izolačními materiály, jejich vývojem a zkoušením. Od roku 2006 pracuje ve společnosti ÚVP – protikorozní ochrana, s. r. o., kde řeší rovněž problematiku pasivní ochrany a zejména zkušebnictví izolačních materiálů.



Ing. Otakar Člupek (*1952)

Absolvoval VŠCHT Praha, korozní inženýrství. Od roku 1976 pracoval v ÚVP Běchovice, kde se podílel na řešení problematiky ochrany úložných zařízení. Od roku 2006 je jednatelem společnosti ÚVP – protikorozní ochrana, s. r. o., zaměřuje se na monitorování korozní situace technologických zařízení a školení pracovníků.

Summary:

Otakar Člupek, Helena Davidová:

Do We Apply Corrosion Control by the Book in Practice?

Corrosion protection of buried structures is one of the key prerequisites for the reliable and safe operation of these structures. The principles of corrosion control and their application in practice are relatively well accessible in technical literature, designing corrosion control is clearly described in technical standards, and specific applications are governed by both technical regulations (such as TPG) and technological procedures. Training courses for industry personnel, including periodical refresher courses, are in place and ensure not only expertise in this particular industry but also information about the latest developments, including in the area of coating.

In spite of all of this, a number of these principles and procedures have not been applied in practice in line with the required standards for a long time, non-compliance with the application procedures is frequent, procedures for checks and inspections are frequently not followed, and a number of suitable measures are being ignored while others are overestimated.

The purpose of this contribution is to highlight some of these persisting and recurring problems that can ultimately have a negative impact on the quality of corrosion control and even impair the condition of the structures to be protected.

Měření výbušnosti metanu za vyšších tlaků – metodická část

Ing. Adam Pařízek

CEPS a. s.

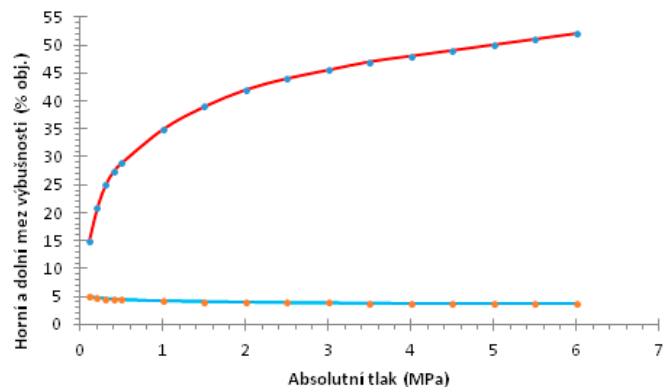
Ing. Vojtěch Bialas

VŠCHT Praha

Úvod

Při procesu vyprazdňování potrubí pro dopravu hořlavých plynů či kapalin pomocí pístu a stlačeného vzduchu vzniká v potrubí prostředí, kde je koncentrace hořlavých plynů či par ve vzduchu v oblasti výbušnosti [1]. Proto se pro zvýšení bezpečnosti práce místo vzduchu používají plynné směsi s vysokým obsahem dusíku (min. 90 % obj.) dále inertizační směsi. Při vyprazdňování, zejména kapalných látek z potrubí, často dochází ke zvýšení tlaku inertizační směsi i vytlačovaného média. Hodnota tlaku je u potrubí pro dopravu plynů určena především tlakem vyprazdňovaného média, zatím co u potrubí pro přepravu kapalin je tato hodnota určena především výškou

hydrostatického sloupce média v potrubí. Tyto tlaky mohou v podmínkách ČR dosahovat hodnot až 25 bar. Z odborné literatury zabývající se mezemi výbušnosti plynů vyplývá, že s rostoucím tlakem dochází k rozšiřování oblasti výbušnosti [1]. Znamená to tedy, že dolní mez výbušnosti zvyšujícím se tlakem klesá, zatím co horní mez výbušnosti s tlakem roste (obrázek 1).



Obr. 1. Závislost horní a dolní meze výbušnosti metanu na absolutním tlaku

V praxi se pro výrobu inertizačních směsí používají například separační generátory s maximálním tlakem na výstupu 25 bar (obrázek 2), kterými disponuje firma CEPS a. s. Proto je třeba ověřit funkčnost (účinnost) inertizačních směsí generovaných novým separátorem i při vyšších pracovních tlacích. Tyto generátory produkují inertizační směs metodou membránové separace z atmosférického vzduchu.



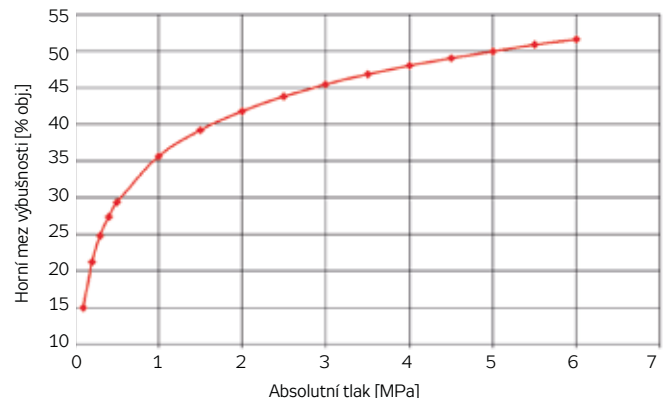
Obr. 2. Mobilní generátor dusíku s kompresorem

Účinnost inertizační směsi s vysokým obsahem dusíku jsme v první etapě prací měřili v prostředí metanu, jehož koncentrace ve směsi s inertizační směsí se pohybuje v mezích výbušnosti metanu a jejích blízkém okolí, a to při tlaku odpovídajícím možným reálným podmínkám (25 bar). Článek v časopisu Plyn [1] se rovněž zabývá průběhy horní a dolní meze výbušnosti metanu ve směsi se vzduchem v závislosti na absolutním tlaku. Průběhy mezí výbušnosti metanu ve směsi se vzduchem jsou zde vypočítány z rovnic, ze kterých jsou regresí odvozeny funkce křivek (obrázky 3 a 4) pro výpočet mezí výbušnosti za tlaku zvýšeného.

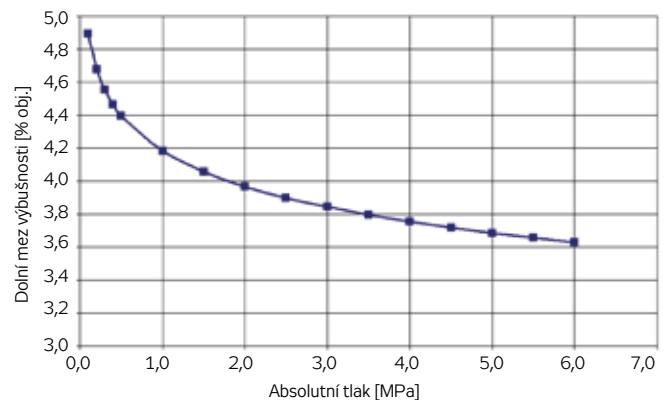
Meze výbušnosti metanu ve směsi se vzduchem a funkčnost inertizační směsi na bázi dusíku jsme proměřili za vyšších tlaků v nově navrženém uspořádání experimentálního zařízení.

Zařízení, určené k experimentálnímu ověření mezí výbušnosti různých hořlavých plynů a par bylo navrženo s cílem určit bezpečné koncentrace inertizační směsi s vysokým obsahem dusíku při maximálních tlacích generovaných řetězcem pro výrobu tlakové inertizační směsi (obrázek 5), vyvinul CEPS a. s.

ve spolupráci s firmou RCP Praha s. r. o. Experimentální zařízení tvoří válec s plovoucím pístem, který odděluje „dusíkovou komoru“ sloužící k utlumení pohybu pístu od detonační komory.

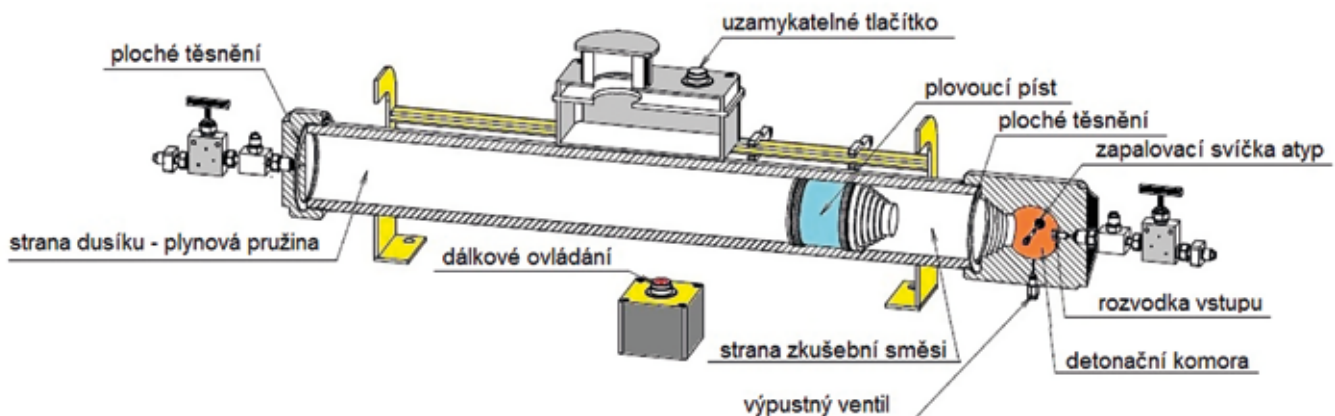


Obr. 3. Závislost horní meze výbušnosti zemního plynu na absolutním tlaku [1]

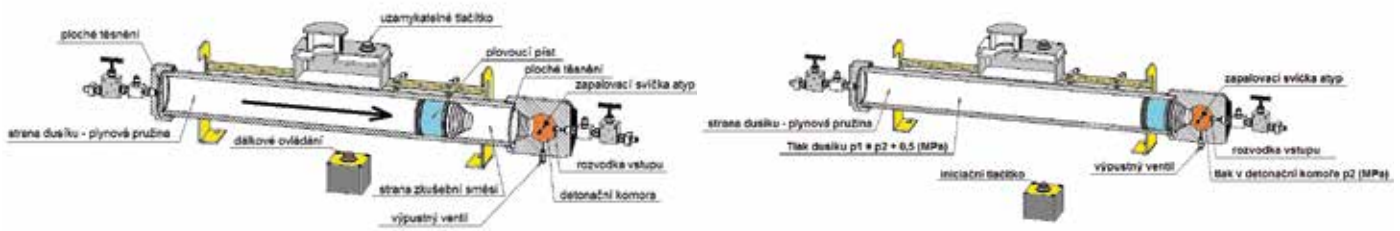


Obr. 4. Závislost dolní meze výbušnosti zemního plynu na absolutním tlaku [1]

Dusík vytváří tlumící plynovou pružinu absorbující případný náhlý nárůst tlaku po výbuchu měřené směsi v detonační komoře. Uzavření detonační komory horizontálně se pohybujícím pístem je tedy zcela nezbytnou podmínkou před samotnou iniciací výbuchu. Tlak dusíku musí být vždy před zážehem o 0,5 MPa vyšší než tlak uvnitř detonační komory (bezpečnostní opatření). Před jednotlivými experimentálními pokusy jsme vždy museli dobře propláchnout detonační komoru měřenou směsí. Po propláchnutí a následném napuštění



Obr. 5. Podélný řez detonačním zařízením



Obr. 6. Vlevo – komprimace měřené směsi, pohyb pístu směrem k detonální komoře, vpravo – uzavření detonální komory pístem

měřené směsi do prostoru detonální komory jsme měřenou směs zkomprimovali (stlačili) prostřednictvím narůstajícího tlaku na dusíkové straně pístu (posun pístu směrem k detonální komoře, obrázek 6 vlevo).

Následně jsme detonální komoru uzavřeli plovoucím pístem snížením tlaku v detonální komoře na tlak požadovaný pro experimentální ověření výbušnosti měřené směsi (obrázek 6 vpravo). Po ověření těsnosti bublinkovou metodou (v tuto chvíli natlakovaného) detonálního zařízení pěniovým roztokem jsme mohli iniciovat zážeh měřené směsi. Případná detonace se okamžitě projevila výrazným tlakovým nárůstem v detonální komoře.

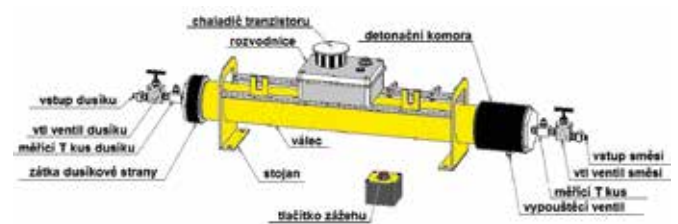
Velice důležitým faktorem je volba iniciačního zdroje resp. množství energie, kterou iniciační zařízení do výbušné směsi dodá. Inicie lze dělit dle typu na elektrickou, teplotní, chemickou a iniciaci vznikající při působení elektromagnetického pole a záření. Chceme-li však experiment aplikovat na reálné podmínky vznikající při čištění nebo inertizaci potrubí pohybujícím se ježkem, je nutné se zaměřit na dva typy iniciace:

- Prvním z nich je tepelná iniciace pomocí žhavicího drátku, která v podstatě simuluje situaci, kdy lamelový píst před sebou hrne například okuj, úlomek elektrody, šroub nebo kamínek, který se třením o stěnu potrubí zahřeje.
- Druhým z nich je iniciace směsi elektrickou jiskrou (elektrická iniciace), která simuluje situaci, kdy do stěny potrubí narazí předmět (okuj, šroub, kamínek) s vysokou kinetickou energií. Při nárazu předmětu do stěny potrubí tak vznikne jiskra.

Pro ověření výše zmíněných skutečností jsme se rozhodli pro iniciaci elektrickou jiskrou, která má přesněji definovatelný okamžik samotné iniciace. Není však vyloučeno, že následujícím předmětem zkoumáním budou jiná chemická individua iniciována právě pomocí odporového žhavicího drátku.

Aby došlo v detonálním zařízení k explozi, musí dodaná energie do směsi překročit minimální zažehující energii (MIE, z anglického minimum ignition energy). Hodnota MIE je silně závislá na vzdálenosti elektrod jiskřiště, teplotě, tlaku a poměru koncentrace hořlavé a oxidační látky ve směsi v detonální komoře. Čím víc se poměr koncentrací oxidovadla a hořlaviny blíží ke stechiometrickému poměru, tím nižší je potřebná iniciační energie [2–5].

Vývoj detonálního zařízení



Obr. 7. Inovovaná verze detonálního zařízení

Pro sledování tlaku při plnění detonálního zařízení slouží dva manometry, které jsou s detonálním zařízením propojeny pomocí kapilár DN 2 tak, že manometry zobrazují aktuální tlaky před a za horizontálně se posouvajícím pístem uvnitř detonálního zařízení. Původně byla detonální komora osazena adaptovanou běžnou automobilovou svíčkou, na kterou jsme připevnili jednu ze dvou proti sobě umístěných elektrod. Po provedení zkoušky těsnosti pěniovým roztokem jsme před samotnou iniciací jiskry uvnitř detonální komory museli otočit na vrchní části rozvodnice klíčkem z polohy zajištěno do polohy odjištěno. Teprve po rozsvícení červené kontrolky signalizující připravenost detonálního zařízení k zážehu jsme mohli měřenou směs zažehnout prostřednictvím dálkového ovládání.

Po několika experimentech jsme zjistili, že detonální zařízení není schopno opakovaně zažehnout výbušnou směs metanu a vzduchu při tlaku < 13 bar. Důvodem byla nízká energie a teplota jiskry v kombinaci s kondenzací vody ze vzduchu. Proto bylo na detonálním zařízení (obrázek 7) provedeno několik změn. Zcela nezbytně jsme museli nahradit vzduch vzduchem vysoce suchým (r.b. cca $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), čímž se částečně odstranila vlhkost vznikající při stlačení směsi, a dále osadit detonální zařízení novým elektronickým systémem, který disponoval vlastním chladičím zařízením a umožnil zvýšení energie jiskry. Dále bylo nutné osadit spodní část detonální komory ventilkem pro snadné vypouštění kondenzátu a vzniklých spalin. Adaptovanou automobilovou svíčku jsme nahradili svíčkou stejného typu, ale s výrazně odolnějším izolátorem a to do 35 kV (obrázek 8). Speciální svíčku vyrobila firma Brisk Tábor s. r. o., která se výrobou automobilových svíček zabývá více než 80 let.

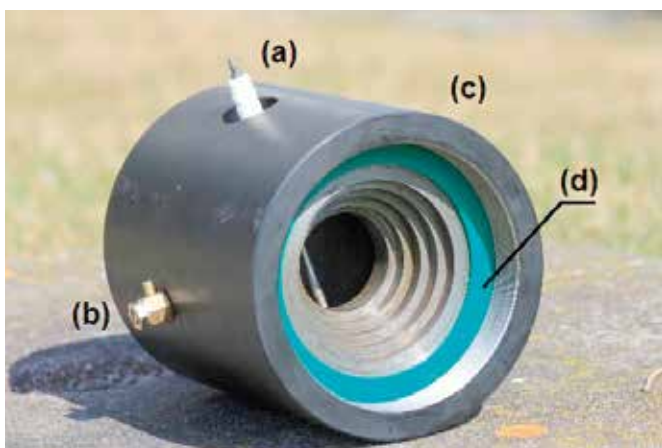


Obr. 8. Adaptovaná automobilová svíčka s odolnějším izolátorem do 35 kV

Detonační zařízení

Detonační zařízení jsme zkompletovali z následujících hlavních částí: první z nich je samotné tělo detonačního zařízení, tedy kovový tubus o průměru 180 mm s tloušťkou stěny 20 mm. Tubus jsme usadili na dva kovové podstavce zajišťující dokonalou stabilitu i v případě exploze měřené směsi uvnitř detonační komory.

Z pravé strany jsme tělo detonačního zařízení osadili detonační komorou (obrázek 9a), jejíž vnitřní objem je 0,238 l. Detonační komora je vyrobena z oceli a váží přibližně 20 kg. Její vnitřní kulový prostor protínají dvě proti sobě umístěné elektrody (obrázek 9b). Fixní elektroda je trvale připevněna ke stěně detonační komory. Druhá elektroda (pohyblivá) je spojena se svíčkou. Hroty obou elektrod jsou obrobena do špiček, které jsou od sebe vzdáleny 1–2 mm. Při této optimální vzdálenosti dochází ke snadnějšímu přestupu elektrického výboje z jedné elektrody na druhou. Detonační komoru jsme osadili odpouštěcím ventilem (obrázek 9a). Ten slouží jednak pro proplachování detonační komory měřenou směsí před samotným měřením a jednak pro snadné odstranění kondenzátu a spalin vzniklých po detonaci měřené směsi. Ústí otvoru měřeného plynu uvnitř detonační komory jsme opatřili rozrážecím prvkem (obrázek 9b), jehož úkolem je promístit měřenou směs a dokonale jí rozvést podél vnitřních stěn detonační komory.



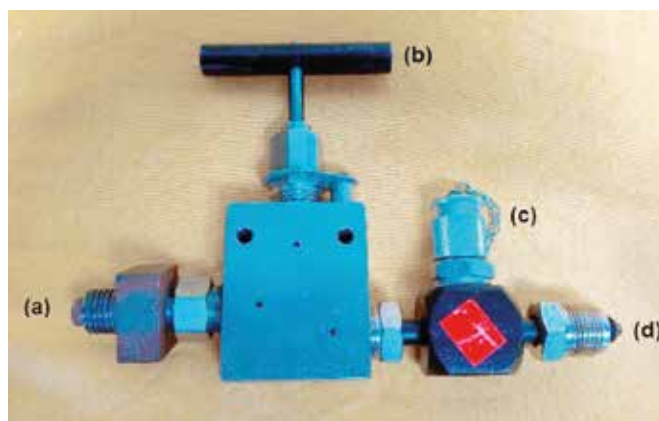
Obr. 9a. Detonační komora – (a) adaptovaná zapalovací svíčka; (b) odpouštěcí ventil; (c) tělo detonační komory; (d) těsnění



Obr. 9b. Detonační komora – proti sobě umístěné elektrody (pohyblivá a fixní); rozrážecí prvek (spodní část detonační komory)

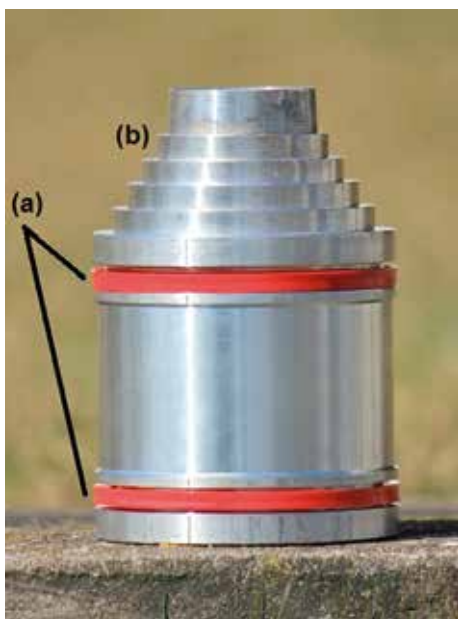
Na ústí otvoru měřeného plynu vně detonační komory jsme připojili měřicí vývod, který jsme pomocí tlakové kapiláry DN 2 spojili s měřicím stojanem. Za měřicím vývodem jsme umístili jehlový ventil sloužící pro regulaci množství a rychlosti vstupujícího měřeného plynu. Z jehlového ventilu jsme vyvedli vstup pro tlakovou kapiláru DN 2, pomocí které jsme propojili tlakovou lahev s měřenou směsí.

Z levé strany jsme tělo detonačního zařízení osadili koncovým dnem (3 kg), které mělo na výstupu měřicí vývod a regulační jehlový ventil (obrázek 10). Za ventilem je vstup pro tlakovou kapiláru DN 2, kterou jsme vedli z tlakové nádoby obsahující dusík. Ten jsme používali ke stlačení měřené směsi na požadovaný tlak.



Obr. 10. (a) vstup pro tlakovou kapiláru; (b) regulační jehlový ventil; (c) měřicí vývod; (d) napojení na tělo detonačního zařízení

Směs jsme komprimovali pomocí pístu (obrázek 11 (b)), který se horizontálně pohyboval uvnitř těla detonačního zařízení. Těsnost pístu zajišťovaly dvě těsnící lamely (obrázek 11 (a)) oddělující měřenou směs od dusíku. Píst je na čelní straně schodovitě vyfrézován stejně jako detonační komora. Při vyšším rozdílu tlaku měřené směsi a tlaku dusíku píst dokonale uzavře detonační komoru a měřenou směs můžeme zapálit.



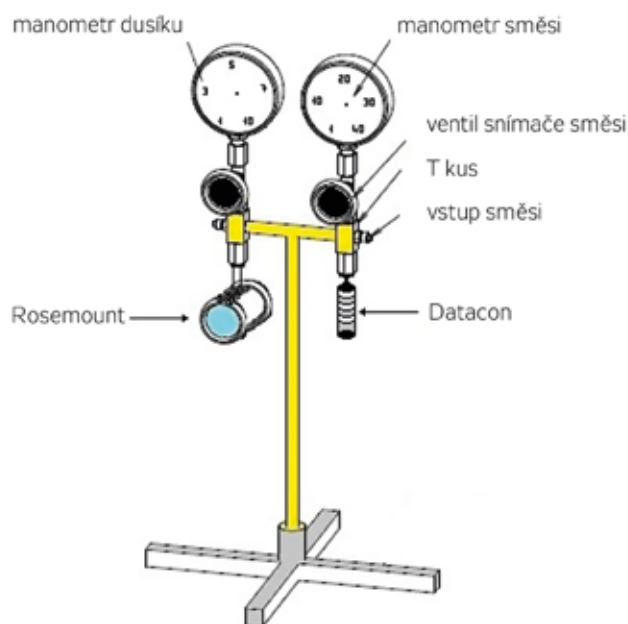
Obr. 11. Plovoucí píst – (a) těsnicí lamely; (b) píst

Parametry detonačního zařízení

Kompresní poměr při zdvihu 900 mm – návrhový		$k = 1:29,69$
Plocha pístu		78,54 cm ²
Objem detonační komory		0,238 l
Objem plynu v detonační komoře při	2,5 MPa	5,95 l
	2,0 MPa	4,76 l
	1,5 MPa	3,57 l
Síla působící na píst při tlaku dusíku	3,5 MPa	2,75 t
Napájecí napětí		220 V
Napětí na zapalovací svíčke cca		35 kV
Maximální tlak dusíku		3,5 MPa
Maximální tlak zápalné směsi		3,0 MPa
Délka, šířka, výška (cm)		154, 20, 40
Poměr spalovací a dusíkové komory – reálný		1:27

Měřicí stojan

Jak manometry, tak elektronické snímače tlaku jsou osazeny na měřicím stojanu propojeném s detonačním zařízením pomocí kapilár DN 2. Použité kapiláry současně izolují měřicí přístroje od detonačního zařízení, kde se tvoří vysokonapěťový výboj. Tím nedochází k rušení snímačů. Stojan jsme v horní části osadili dvěma manometry (10 a 40 bar), viz obrázek 12, pod které jsme umístili ventily, jimiž je možné manometry při vlastní detonaci uzavřít. Spodní část měřicího stojanu jsme osadili měřicím zařízením (snímače Rosemount a Datacon), pomocí kterého jsme signály z tlakových senzorů vedli do PC.



Obr. 12. Měřicí stojan

Vlastní měření výbušnosti za vysokého tlaku

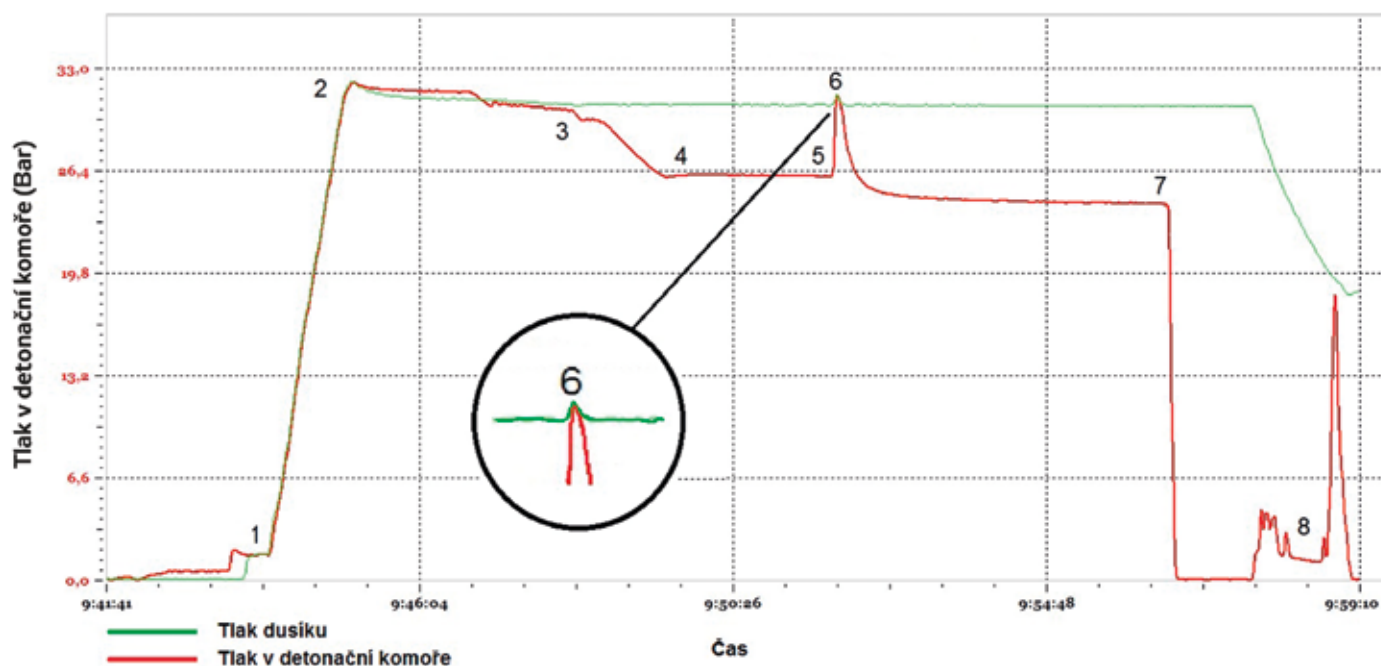
Při experimentech byly proměřovány meze výbušnosti směsi metanu a suchého vzduchu za různých tlaků s různou koncentrací přidaného dusíku, což reprezentovalo různé koncentrace inertizační směsi.

Příprava měření

Plnění tlakových lahví

Pro experimentální ověření funkčnosti inertizační směsi tvořené dusíkovými separačními generátory jsme měli k dispozici celkem 6 tlakových lahví. Lahve jsme plnili různými druhy inertizačních směsí, lišících se poměrem dusíku a kyslíku. K těmto inertizačním směsím jsme přidávali metan tak, aby se výsledná koncentrace metanu ve směsi pohybovala v jeho mezích výbušnosti.

V případě experimentálního ověření mezí výbušnosti metanu za vyšších tlaků jsme tlakové lahve plnili vysoce suchým vzduchem. Vysoce suchý vzduch (r.b. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) byl generován sušičkou JUV 650 (obrázek 13), která se standardně používá pro sušení potrubí menších rozměrů. Tento typ sušicí jednotky disponuje maximálním výkonem 650 m³ vysoce suchého vzduchu za hodinu s pracovním tlakem kolem 8 bar. Při nižším výkonu však dokáže zvýšit svůj pracovní tlak až na 13 bar. Tlakové lahve jsme tedy plnili vysoce suchým vzduchem na maximální tlak (13 bar) generovaný za sníženého výkonu sušicí jednotky. K takto připraveným tlakovým lahvím jsme podle parciálních tlaků jednotlivých složek přidali metan, čímž jsme dosáhli požadované výsledné koncentrace vhodné pro experimentální ověření.



Graf 1. Průběh měření – směs suchého vzduchu a metanu (20,21 % obj.)

Ukázka výsledného grafu ze záznamového zařízení (záznam měření), kde:

- 1) detonační komora je propláchnuta, začátek plnění dusíkové komory dusíkem, (1–2) píst je tlačěn k detonační komoře,
- 2) hodnota tlaku v dusíkové komoře je na požadované hodnotě, píst ještě neuzavřel detonační komoru,
- 3) uzavření detonační komory pístem, snižování tlaku v detonační komoře na požadovanou hodnotu experimentu,
- 4) dosažení požadované hodnoty tlaku pro provedení experimentu, (4–5) sledování těsnosti zařízení,
- 5) iniciace jiskry, (5–6) nárůst tlaku vlivem detonace,
- 6) maximální hodnota tlaku při detonaci, nárůst tlaku v dusíkové komoře značí posun pístu (pružinový efekt), (6–7) kondenzace vody a chladnutí plyných produktů,
- 7) vypuštění vzniklé směsi plynu z detonační komory,
- 8) proplach detonační komory dusíkem.



Obr. 13. Generátor vysoce suchého vzduchu JUV 650 (v pozadí kompresor XAHS 186)

Promíchání připravených směsí

Po ukončení procesu plnění bylo nutné směsi plynů homogenizovat. Samotný proces homogenizace je různými způsoby vyvolaný pohyb molekul míchané směsi, jehož cílem je dosáhnout dokonalého (co nejrovnoměrnějšího) promíchání všech složek ve směsi, a to v celém objemu homogenizovaného množství. Homogenizované směsi již nepodléhají separaci jednotlivých složek za předpokladu, že nejsou závažně porušeny podmínky skladování. Proces míchání je tedy velice důležitým faktorem před samotným měřením připravených směsí.

Pohybu molekul u připravených směsí jsme dosáhli prostřednictvím topného pásu, který jsme připevnili na spodní

část tlakových lahví. Důsledkem toho začal plyn uvnitř tlakové lahve cirkulovat. Proces homogenizace jsme prováděli nepřetržitě minimálně 24 hodin. Po promíchání směsí následovala jejich stabilizace. Tedy proces, při kterém dochází k vyrovnání teplot mezi spodní nahřátou a horní chladnou částí tlakové lahve. Po procesu stabilizace jsme mohli připravené směsi experimentálně proměřit.

Experimentální měření

U každého provedeného experimentu jsme prostřednictvím měřicího zařízení (záznamového zařízení) zaznamenávali průběh přetlaku v detonační komoře s přetlakem v „dusíkové komoře“ na čas. Záznamové zařízení detekovalo hodnoty přetlaku. Vzhledem k potřebě získat hodnoty absolutního tlaku k nim byl připočten atmosférický tlak zaokrouhlený na hodnotu 100 kPa. Během měření byl atmosférický tlak v Jesenicích u Prahy (kde sídlí CEPS a. s.) podle ČHMÚ v rozmezí 99,7–100,6 kPa. Z grafu č. 1 lze zjistit, že k provedení jednoho experimentálního měření jsme potřebovali přibližně 20–30 minut v závislosti na počtu proplachů detonační komory měřenou směsí a doby stabilizace měřené směsi před iniciací jiskrou. Připočteme-li časově i extrémně náročné čištění detonační komory od vzniklých sazí, zjistíme, že k provedení jednoho experimentu potřebujeme více jak 45 minut.

Průběh měření je znázorněn na grafu č. 1, ze kterého vyplývá, že v tomto případě měřená směs metanu (20 % obj.) ve směsi se suchým vzduchem explodovala při absolutním tlaku 27 bar. Vlivem nárůstu tlaku v detonační komoře došlo k posunutí pístu, jehož náhlý pohyb byl tlumen tlakem dusíku v „dusíkové komoře“. Při ověřování takto bohatých směsí docházelo k tvorbě relativně velkého množství sazí (obrázek 14). Ty (jak se později ukázalo) znemožňovaly další průchod elektrického oblouku mezi elektrodami, což mělo za následek, že opakovaný pokus se stejnými koncentracemi nebylo možné zreprodukovat se stejným výsledkem bez očištění. Detonační komoru jsme tedy po každé zaznamenané detonaci museli vyčistit. Analýzu sazí, kterou jsme provedli na VŠCHT v Praze, jsme zjistili, že saze obsahují látky charakteristické spíše pro nedokonalé spalování například motorové nafty. Při iniciaci bohaté směsi metanu v suchém vzduchu, kde koncentrace metanu je minimálně 16 obj. %, jsou zvýhodňovány ty reakce, které při spalování stechiometrického množství běží spíše v útlumu a jejich produkty jsou hned přeměněny na typické produkty hoření (CO_2 , CO) [6].



Obr. 14. Detonační komora po explozi bohaté směsi metanu (20 % obj.) se suchým vzduchem

Závěr

Bylo vyvinuto zařízení, určené k experimentálnímu ověření mezí výbušnosti různých hořlavých plynů a par za vyšších tlaků. S nově vyvinutým zařízením bylo provedeno měření s cílem určit bezpečné koncentrace inertizační směsi s vysokým obsahem dusíku při maximálních tlacích generovaných řetězcem pro výrobu tlakové inertizační směsi. Kontrolním měřením bylo prokázáno, že experimentální zařízení je schopné provozu a může být použito pro měření mezí výbušnosti hořlavých par a plynů za vyšších tlaků. Konkrétní výsledky měření a jejich diskuse budou publikovány v následujícím čísle časopisu Plyn.

Literatura

- [1] [1] Buryan, P.; Hlinčík, T.; Crha, P.: Plyn, 2014, XCIV (3), str. 63–67
- [2] [2] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.: Fundamentals of Physics, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997
- [3] [3] Perry, R.; Green, D.: Perry's chemical engineers' handbook; McGraw-Hill Companies: New York, 2008
- [4] [4] Kuchta, K.: Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining and fuel related industries – A Manual; U. S. Dept. of Interior: Washington D. C., 1985
- [5] [5] ČSN EN 1127-1. Výbušná prostředí – Zamezení a ochrana proti výbuchu – Část 1: Základní pojmy a metodologie. Praha: Český normalizační institut, 1998
- [6] [6] Gueniche, H. A.; Glaude, P. A.; Fournet, R.; Battin-Leclerc, L.: Combust. Flame, svazek 151, vydání 1–2, říjen 2007, str. 245–261

Lektorovali: Prof. Ing. Petr Buryan, DrSc., Ing. Petr Štefl



Ing. Adam Pařízek (*1987)

V roce 2014 ukončil studium na Fakultě chemicko-technologické v Pardubicích. Po ukončení studia nastoupil do společnosti CEPS a. s., kde se zabývá problematikou měření mezí výbušnosti par a plynů za vyšších tlaků.



Ing. Vojtěch Bialas (*1990)

Absolvent oboru Chemie a technologie paliv a prostředí na FTOP VŠCHT v Praze, dnes je členem mezinárodního týmu zabývajícího se aplikací lepidel v automobilovém průmyslu.

Summary:

Adam Pařízek, Vojtěch Bialas:

Measuring Methane Explosibility under Higher Pressures: The Methodology Part

The contribution describes the development of apparatus intended for experimental verification of the explosion limits of various flammable gases under higher pressures. The operability of the apparatus has been tested on various samples of gaseous mixtures of methane, oxygen and nitrogen having known concentrations. In the future, it will also be possible to use this apparatus for measuring the reliability of gaseous inertisation mixtures used under higher pressures in the process of purging flammable substances from pipes. In this case, higher pressures are understood to be pressures up to 25 bar, which have to be achieved when purging pipes on routes with large differences in elevation.

Měření výbušnosti metanu za vyšších tlaků – výsledková část

Ing. Adam Pařízek

CEPS a. s.

Ing. Vojtěch Bialas

VŠCHT Praha

Tento článek přímo navazuje na článek publikovaný v časopise Plyn č. 11/2015 a uceleně shrnuje výsledky z ověřování funkčnosti inertizačních směsí o různém složení za vyšších tlaků a z experimentálního měření vlivu vyššího tlaku na meze výbušnosti metanu.

Výsledky měření

Inertizační směsi

Místo nebezpečné a značně problematické přepravy kapalného dusíku pomocí kryogenních cisteren vyvinula firma CEPS a. s. k vytlačení hořlavých médií z potrubí (ropovody, produktovody, plynovody) mobilní generátory inertizační směsi, kterými vyrábí inertizační směs přímo na staveništi. Inertizační směs může být generována ve třech pracovních módech, přičemž nejvyšší obsah kyslíku v inertizační směsi je maximálně 10% obj. Výkonové parametry generátoru inertizační směsi v kombinaci s dotlačovacím kompresorem jsou uvedeny pro jednotlivé módy v tabulce č. 1. Oblast výbušnosti lze prakticky ovlivňovat

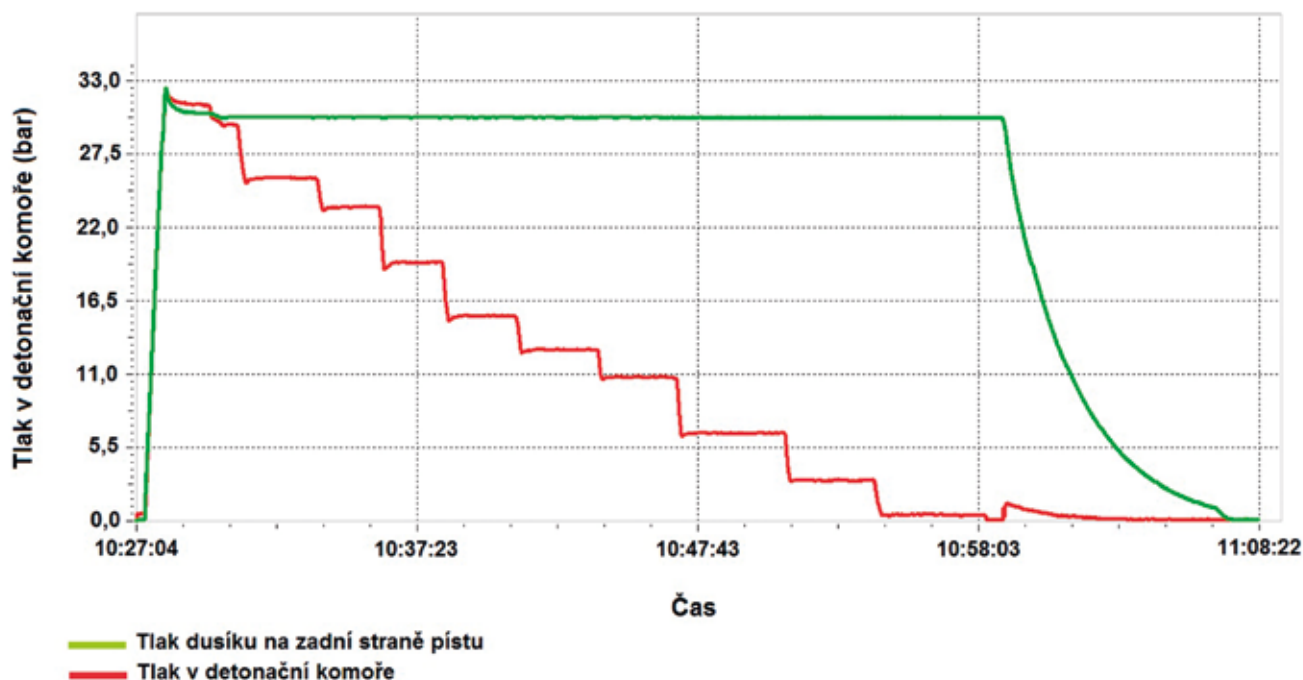
složením inertizační směsi. Čím vyšší je koncentrace dusíku ve směsi, tím dále se dostáváme od oblasti výbušnosti do zóny bezpečné práce [1, 2].

Tabulka 1 Výkonové parametry generátoru inertizační směsi

Pracovní mód	1	2	3
Koncentrace N ₂ ve vyráběné inertizační směsi	95	93	90
Výstupní tlak [bar]	25	25	10
Vyráběné množství inertizační směsi [m ³ /h]	800	930	1100

Hlavním cílem bylo ověřit bezpečnost, v praxi používané, inertizační směsi tvořené generátorem inertizační směsi. Termínem „bezpečná inertizační směs“ je míněna taková směs, ve které metan (nebo jiná hořlavina) nemůže vytvořit koncentraci, která by se uvnitř potrubí účastnila exploze vyvolané iniciací z běžně myslitelného zdroje za podmínek možných při vytlačování média.

K inertizační směsi složené z 10% obj. O₂ a 90% obj. N₂ jsme přidali metan tak, aby jeho výsledná koncentrace byla přibližně 5,5; 7,5; 9,1; 11,2; 13,1 a 15,0% obj. Výbušnost jednotlivých inertizačních směsí s různou koncentrací metanu byla po promíchání proměřena při maximálním tlaku 2,7 MPa. Nebyla-li detekována exploze při maximálním tlaku (2,7 MPa), snížili jsme tlak na hodnotu nižší a směs jsme iniciovali znovu (obr. 1).



Obr. 1. Průběh měření – inertizační směs

V průběhu měření jednotlivých směsí jsme zaznamenali jednu reprodukovanou explozi, a to inertizační směsí obsahující 7,5% obj. metanu při absolutním tlaku 2,26 MPa (obr. 2). Abychom potvrdili nebo vyvrátili zjištěnou skutečnost, připravili jsme do šesti tlakových lahví s inertizační směsí koncentrace metanu pohybující se kolem koncentrace, u které byla zaznamenána detonace: 7,0; 7,25; 7,5; 7,8; 8,0 a 8,5% obj. Při následujícím proměření nově připravené koncentrační řady jsme nezaznamenali žádnou detonaci inertizační směsí (tabulka č. 2). Vzhledem k tomuto faktu lze konstatovat, že inertizační směs (10% obj. O₂ + 90% obj. N₂) vznikající v generátorech inertizační směsí metodou membránové separace z atmosférického vzduchu je při těchto experimentálních podmínkách spolehlivě funkční.

Je však znovu nutno podotknout, že samotné ověřování výbušnosti je velice ovlivněno velikostí dodané iniciační energie. Zkušební detonační zařízení bylo navrženo tak, aby simulovalo běžnou úroveň možné iniciace plyných směsí v potrubí, a proto (v současné době) neumožňuje měnit velikost iniciační energie dodávané do detonační komory spolu s měřenou směsí. Při měření inertizačních směsí za vyšších tlaků (2,7 MPa) docházelo právě vlivem nízké iniciační energie při samotné iniciaci jiskry k jiskření mimo jiskřiště. Za podmínek odpovídajících stavu v potrubí při technologické operaci vytlačování média, při kterých jsme ověřovali výbušnost inertizačních směsí, byly inertizační směsi bezpečné. Při jiných podmínkách, které by charakterizovalo dodání významně vyšší iniciační energie, však nelze bezpečnost inertizačních směsí na základě těchto zcela konkrétně zaměřených experimentů s naprostou jistotou potvrdit. Na základě výše zmíněných skutečností lze tedy prohlásit, že v literatuře není zcela korektní uvádět meze výbušnosti jakékoli látky bez uvedení hodnoty iniciační energie.

Tabulka 2 Přehled měřených koncentrací a jejich detonací

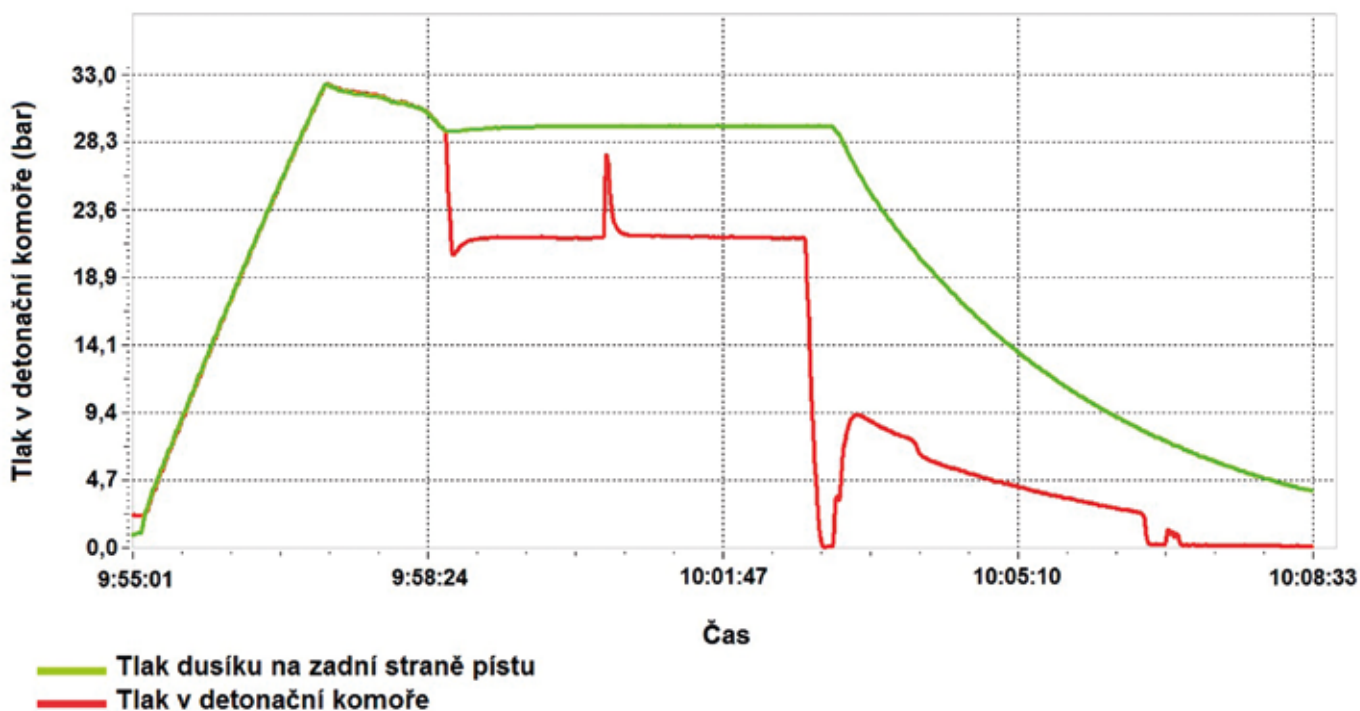
Koncentrace metanu v inertizační směsi [% obj.]	Základní měření	Ověřovací měření	Koncentrace metanu v inertizační směsi [% obj.]	Základní měření	Ověřovací měření
5,5	x	x	7	x	x
7,5	Detonace	Detonace	7,25	x	x
9,1	x	x	7,5	x	x
11,2	x	x	7,8	x	x
13,1	x	x	8	x	x
15,0	x	x	8,5	x	x

x – bez detonace
 Detonace – prokazatelná detonace s minimálním nárůstem tlaku 0,2 bar

Měření inertizačních směsí s vyšším obsahem kyslíku

Inertizační směs s vyšším obsahem kyslíku (12% obj. O₂ + 88% obj. N₂) byla speciálně pro tyto experimenty připravena firmou LindeGas a. s. K této inertizační směsí jsme přidali metan tak, aby jeho výsledná koncentrace ve směsi byla přibližně 5,0; 7,5; 8,5; 9,1; 11,1; 13,1; 15,0 a 17,1% obj. Během měření za vyššího tlaku (2,7 MPa) nebyla zaznamenána žádná detonace připravených směsí.

Na základě těchto ověřovacích měření tedy lze konstatovat, že maximální hodnota koncentrace kyslíku (10% obj.) v inertizační směsí (hodnota převzatá z podnikové normy největšího přepravce ropy na světě Transněft, která je obecně považována za pravidlo správné praxe) [3] je zvolena správně a s relativně velkou rezervou.



Obr.2. Reprodukovaná exploze inertizační směsí s 7,5% obj. metanu při absolutním tlaku 2,26 MPa

Tabulka 3 Přehled měřených koncentrací a jejich případných detonací

Koncentrace metanu v inertizační směsi [% obj.]	Základní měření	1. ověřovací měření	2. ověřovací měření
5,0	x	x	x
7,5	x	x	x
8,5	x	x	x
9,1	x	x	x
11,1	x	x	x
13,1	x	x	x
15,0	x	x	x
17,1	x	x	x

X – bez detonace

Dalším z cílů bylo ověřit horní a dolní mez výbušnosti metanu za vyšších tlaků, tedy tlaků kolem 2,7 MPa. Jak je obecně známo, horní mez výbušnosti (upper explosion limit – UEL) udává koncentraci látky, při které se stává směs dané látky se vzduchem nevybušná z důvodu přebytku kyslíku v poměru k výbušné látce. Je-li koncentrace hořlavé látky ve směsi vyšší, není ve směsi dostatek vzduchu (resp. kyslíku) k iniciaci výbuchu a to ani při jakkoliv silném iniciačním zdroji. Dolní mez výbušnosti (lower explosion limit – LEL) udává koncentraci látky, při které se stává směs dané látky se vzduchem výbušná. Pokud je koncentrace nižší, není ve směsi dostatek látky k iniciaci výbuchu (a to ani při jakkoliv silném iniciačním zdroji).

Obě meze výbušnosti jsou obvykle uváděny v objemových procentech (% obj.) Z odborné literatury zabývající se mezemi výbušnosti plynů vyplývá [4, 5], že s rostoucím tlakem dochází k rozšiřování oblasti výbušnosti. Znamená to tedy, že dolní mez výbušnosti zvyšujícím se tlakem klesá, zatím co horní mez výbušnosti zvyšujícím se tlakem roste.

Pro ověření těchto skutečností jsme proměřili různé koncentrace metanu se suchým vzduchem pohybující se v okolí horní a dolní meze výbušnosti metanu za vyššího tlaku. Při měření bohatších směsí docházelo k tvorbě relativně velkého množství sazí. Ty se před ověřovacím měřením musely z detonační komory odstranit, jelikož negativně ovlivňovaly průchod elektrického oblouku mezi elektrodami. To mělo za následek, že ověřovací pokus se stejnými koncentracemi nebylo možné zreprodukovat se stejným výsledkem. Výsledky z experimentálního měření horní i dolní meze výbušnosti metanu za vyšších tlaků byly zpracovány do tabulek a grafů.

Dolní mez výbušnosti metanu

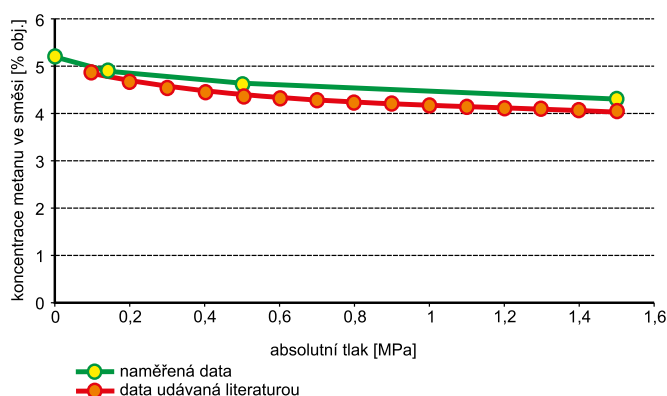
Čistý metan jsme přidali do tlakových lahví naplněných suchým vzduchem tak, aby se koncentrace metanu ve směsi pohybovaly kolem hodnot dolní meze výbušnosti metanu. Jednotlivé měřené koncentrace jsou uvedeny v tabulce č. 4, ze které zároveň plyne, zdali měřená koncentrace explodovala či nikoli a popřípadě při jakém tlaku k explozi došlo. Koncentrace metanu 5,2; 4,9; a 4,6% obj. ve směsi se suchým vzduchem se podařilo iniciovat reprodukovat ve všech třech měřeních. U koncentrace 4,3% obj. metanu ve směsi se suchým

vzduchem byla zaznamenána pouze jedna detonace, kterou se již nepodařilo ověřit. U koncentrací 4,0 a 3,75% obj. metanu ve směsi se suchým vzduchem nebyla detekována žádná detonace. Hodnoty jednotlivých explozí byly vneseny do grafu (obr. 3), kde je lze porovnat s hodnotami uváděnými odbornou literaturou.

Tabulka 4 Přehled měřených koncentrací a jejich detonací

Koncentrace metanu ve směsi se suchým vzduchem [% obj.]	Základní měření	1. ověřovací měření	2. ověřovací měření	Tlak při detonaci [MPa]
3,7	x	x	x	
4,0	x	x	x	
4,3	Detonace	x	x	1,5
4,6	Detonace	Detonace	Detonace	0,5
4,9	Detonace	Detonace	Detonace	0,14
5,2	Detonace	Detonace	Detonace	0

x – bez detonace
Detonace – prokazatelná detonace s minimálním nárůstem tlaku 0,2 bar



Obr.3. Závislost dolní meze výbušnosti na absolutním tlaku

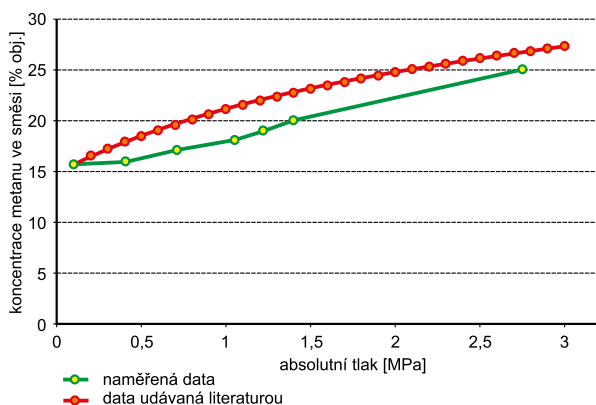
Horní mez výbušnosti metanu

Měření horní meze výbušnosti bylo podstatně náročnější než měření dolní meze výbušnosti. Důvodem byla zvýšená časová náročnost jednotlivých měření způsobená nutností čištění detonační komory od vzniklých sazí. Vznik sazí byl zaznamenán u směsí obsahujících vyšší koncentrace metanu (min. 16% obj.). V tabulce č. 5 jsou jednotlivě uvedeny měřené koncentrace metanu, který byl stejně jako v předchozím případě přidán do tlakových lahví obsahujících suchý vzduch. Z tabulky č. 5 vyplývá, že u koncentrací 15,8–25,1% obj. byla zaznamenána detonace jak v prvním, tak v ověřovacím měření. Naopak u koncentrací 30,9; 32,1 a 35% obj. metanu ve směsi se suchým vzduchem nebyla detonace zaznamenána žádná. Hodnoty zaznamenaných explozí byly vneseny do grafu (obr. 4), kde je lze porovnat s hodnotami uváděnými odbornou literaturou [4, 5].

Tabulka 5 Přehled měřených koncentrací a jejich detonací

Koncentrace metanu ve směsi se suchým vzduchem [% obj.]	Základní měření	Ověřovací měření	Tlak při detonaci [MPa]
15,8	Detonace	Detonace	0,1
16,1	Detonace	Detonace	0,408
17,1	Detonace	Detonace	0,71
18,2	Detonace	Detonace	1,05
19,1	Detonace	Detonace	1,22
20,2	Detonace	Detonace	1,4
25,1	Detonace	Detonace	2,75
30,9	x	x	
32,1	x	x	
35	x	x	

x – bez detonace
 Detonace – prokazatelná detonace s minimálním nárůstem tlaku 0,2 bar



Obř. 4. Závislost horní meze výbušnosti na absolutním tlaku [MPa]

Závěr

Hlavním cílem experimentálních prací bylo ověřit bezpečnost v praxi používané inertizační směsi (90 % obj. N₂ + 10 % obj. O₂) vyráběné generátorem inertizační směsi prostřednictvím membránové separace ze vzduchu, která se běžně používá při vytlačování hořlavých médií z potrubních systémů. Inertizační směs s přidavkem metanu o různých koncentracích byla proměřena při maximálním absolutním tlaku 2,7 MPa. Během měření byla zaznamenána detonace měřené inertizační směsi s koncentrací metanu 7,5 % obj. Kontrolní měření však výbušnost inertizační směsi s obsahem 7,5 % obj. metanu nepotvrdilo. Dále byla ověřena bezpečnost inertizační směsi s vyšším obsahem kyslíku (88 % obj. N₂ + 12 % obj. O₂). Během měření inertizační směsi s vyšším obsahem kyslíku nebyla zaznamenána žádná detonace. Z výše uvedených skutečností vyplývá, že za podmínek odpovídajících reálnému provoznímu postupu, při kterých byly ověřovány výbušnosti inertizačních směsí, jsou inertizační směsi bezpečné, avšak při dodání významně vyšší iniciační energie nelze bezpečnost inertizačních směsí zcela jistě potvrdit.

Dalším cílem bylo proměřit horní a dolní meze výbušnosti metanu za vyšších tlaků. Při testování horní meze výbušnosti

směsi metanu se suchým vzduchem byla zjištěna tvorba sazí při detonaci bohatých směsí.

Měření bezpečnosti inertizačních směsí i měření mezí výbušnosti metanu za vyšších tlaků bylo úspěšně provedeno nově vyvinutým experimentálním zařízením, které tak může být použito pro další měření mezí výbušnosti různých hořlavých plynů a par za vyšších tlaků.

Literatura

- [1] CEPS a. s.: Inertizace potrubí [online]. [cit. 2015-11-18]. Dostupné z: <http://www.ceps-as.cz/cs/produkty/inertizace-potrubni.html>
- [2] Buryan, P.; Hlinčík, T.; Crha, P.: Plyn, 2014, XCIV (3), str. 63–67
- [3] ОАО АК, Транснефть, Правила освобождения от нефти при выводе из эксплуатации и консервации магистральных нефтепроводов
- [4] Bodurtha, F.: Industrial Explosion Prevention and Protection, McGraw-Hill, New York, 1980
- [5] Burgoyne, J.: The effect of drop size on flame propagation in liquid aerosols; Roy.Soc.: London, 1954

Lektorovali: prof. Ing. Petr Buryan, DrSc., Ing. Petr Štefl



Ing. Adam Pařízek (*1987)

V roce 2014 ukončil studium na Fakultě chemicko-technologické v Pardubicích. Po ukončení studia nastoupil do společnosti CEPS a. s., kde se zabývá problematikou měření mezí výbušnosti par a plynů za vyšších tlaků.



Ing. Vojtěch Bialas (*1990)

Absolvent oboru Chemie a technologie paliv a prostředí na FTOP VŠCHT v Praze, dnes je členem mezinárodního týmu zabývajícího se aplikací lepidel v automobilovém průmyslu.

Summary:

Adam Pařízek, Vojtěch Bialas:

Measuring Methane Explosibility under Higher Pressures: The Results

The contribution provides a comprehensive picture of the results of measurements achieved on recently developed experimental apparatus primarily intended for measuring the explosion limits of various flammable gases and vapours under higher pressures. The experimental apparatus was used for verifying the safety of inertisation mixtures under higher pressures, which are used in the process of purging flammable substances from piping systems, and also for measuring methane's upper and lower explosion limits under higher pressures. The results of the measurements are clearly shown in tables and graphs.