

Prevence vzniku výbušných uhlovodíkových směsí pomocí inertizace

Preventing the Formation of Flammable Hydrocarbon Mixtures through Inerting

Ing. Tarig Hussein^{a,b}, Ing. Daniel Maxa, Ph.D.^b, Ing. Martin Stukbauer^a,
Ing. Adam Pařízek^a, Bc. Jan Karl^c

^a CEPS a. s.

^b Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

^c Technický ústav požární ochrany HZS ČR

hussein.tarig@ceps-as.cz

SOUHRN:

Přímé odplynování a odvzdušňování plynovodů vzduchem představuje operaci, při které vzniká výbušná směs a hrozí nebezpečí výbuchu. Komplikovanější situace nastává, pokud přepravovaný zemní plyn obsahuje těžší uhlovodíky tvořící v potrubí kapalnou kondenzát. Analogická nebezpečná situace nastává také v případě údržby ropovodů a produktovodů. Za účelem prevence vzniku výbušné atmosféry (u hořlavých kapalin je to přímo normativně nařízeno) je vyprazdňování a plnění hořavin prováděno nepřímou metodou, spočívající v nahrazení vzduchu inertním plynem – nejčastěji dusíkem. Za tímto účelem firma CEPS vyvinula a provozuje generátory dusíko-kyslíkové inertizační směsi, které oproti konvenční metodě využití kapalného dusíku přinášejí výhody z hlediska mobility, flexibility a ekonomiky provozu.

Provedenými výbuchovými experimenty byl na příkladu par ropy REB popsán vývoj limitního požadavku na čistotu inertizačního dusíku parametrem MAI v závislosti na absolutním tlaku v intervalu 1 bar–26 bar (25 °C). Získanými výsledky bylo potvrzeno, že generátory inertizační směsi pracují z hlediska zbytkové koncentrace kyslíku, resp. čistoty inertizačního dusíku, v produkované směsi na bezpečné straně ve zkoumaném rozmezí provozních tlaků.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Meze výbušnosti, výbušnost, zemní plyn, plynové kondenzáty, ropa, ropné produkty, inertizace, dusík, LOC, LFL, LOF, MAI, odplynění, odvzdušnění

SUMMARY:

Direct purging of gas pipelines using air carries an explosion hazard due to the formation of an explosive mixture. The situation gets even more complicated in case of purging a pipeline carrying rich gas due to hydrocarbon condensate separation. Analogically, oil and other petroleum products displacement operations are also challenging as regards safety. The indirect purging method replaces air with inert gas (typically nitrogen) in order to reduce the explosion hazard (mandatory in case of pipelines transporting flammable liquids). For this method purpose, CEPS has developed and operates nitrogen units producing a nitrogen inerting mixture with a low content of residual oxygen. These units bring more convenience as regards flexibility, off-road mobility and operating economics compared with conventional liquid nitrogen tank trucks.

For a case of nitrogen inerting of REB crude vapours, the conducted experiments examined the minimum requirement for purging nitrogen purity using a relationship between the MAI parameter and absolute initial pressure ranging between 1 bar and 26 bar (25 °C). The results have confirmed that the nitrogen units operate safely below the limiting residual oxygen content (above the limiting purging nitrogen purity) in the examined range of operating pressures.

KEY WORDS:

Flammability limits, flammability, explosion, natural gas, NGL, petroleum, petroleum products, inerting, nitrogen, LOC, LFL, LOF, MAI, purging

Manipulace s uhlovodíky představuje požární riziko

Při zpracování, přepravě a skladování uhlovodíků představuje jedno z hlavních rizik vznik požáru nebo výbuchu. Jedním z předpokladů vzniku hořlavé směsi je smísení par hořavin s oxidačním činidlem – nejčastěji vzdušným kyslíkem – v koncentraci nacházející se mezi horní (UFL) a dolní (LFL) mezí výbušnosti. K iniciaci je pak dále třeba přítomnosti iniciačního zdroje, nebo dosažení dostatečně vysoké teploty – teploty samovznícení. Hodnoty mezí výbušnosti jsou obecně závislé na počátečních stavových podmínkách směsi, tedy teplotě a tlaku, a na složení směsi před iniciací.

Konkrétní příklady nežádoucího vzniku hořlavých směsí v praxi představují odstavování a zpětné zprovoznění plynovodů, ropovodů a produktovodů. V procesu odplynování/odvzdušňování plynovodů je rozlišován způsob přímý a nepřímý (ČSN EN 12 327) [1]. Přímé odplynění/odvzdušnění spočívá v přívodu vzduchu/plynu do potrubí, čímž dochází k jeho proplachu a postupné náhradě původního média. V důsledku smíchování vzduchu a zemního plynu však téměř s jistotou dochází ve všech takových případech ke vzniku výbušné směsi v potrubí. Ve variantě s použitím oddělovacího pístu (tzv. ježka) je riziko vzniku výbušné směsi výrazně sníženo oddělením obou médií. Ovšem vzhledem k tomu, že geometrie potrubí i pístu nejsou zcela dokonalé, dochází mezi těsnicími elementy (lamelami či manžetami) a potrubím k průniku médií v důsledku

tlakového spádu, kterým je píst poháněn. Při odplynování proniká před píst vzduch do vytlačovaného plynu. Naopak při odvzdušňování proniká plyn do vzduchu před pístem. Průnik médií před píst je pak následován jejich mísením s možností vzniku hořlavé směsi, tedy směsi se složením spadajícím do koncentračního intervalu ohraničeného UFL a LFL. K iniciaci výbuchu pak stačí například jiskra vznikající při tření pístu, resp. jím zachyceného materiálu o stěnu potrubí, případně lokální zahřátí způsobené tímto třením. Metoda nepřímého odplynění nahrazuje výše popsané využití vzduchu inertním plynem – dusíkem. Toto opatření pak při správném provedení vede k naprosté eliminaci rizika vzniku výbušné směsi.

Složitější situaci pak přináší přítomnost uhlovodíkových kondenzátů, které se mohou v potrubí vyskytnout při přepravě tzv. mokrého zemního plynu (plyn s vyšším obsahem C_2+ uhlovodíků). V případě vytlačování těchto hořlavých kapalin (analogicky při údržbě ropovodů a produktovodů) je totiž vznik hořlavé směsi způsoben také odpařováním zbytků původního média ze stěn potrubí do objemu vytlačovacího plynu. Popis situace a odhad složení výsledné směsi jsou obtížné ze dvou důvodů. Zaprvé, uhlovodíkové kondenzáty, ropa a ropné produkty jsou oproti zemnímu plynu složitějšími směsmi uhlovodíků. Zadruhé, po vyprázdnění potrubí dochází k ustavení rovnováhy mezi kapalinou ulpělou na stěnách potrubí a odpařenými uhlovodíkovými podíly. Složení těchto dvou fází se od sebe významně liší. Odpařování těkavých podílů je dynamický děj, v rámci kterého se v systému mění koncentrace uhlovodíků lokálně i v čase. V případě vzduchu jako vytlačovacího média lze přitom očekávat vznik oblastí, kde vzniknou výbušné směsi, tedy kde koncentrace uhlovodíků dosáhnou hodnot mezi LFL a UFL. Z hlediska bezpečnosti je z tohoto pohledu výhodnější použití vodní inertizační zátky pro promytí potrubí. To je však spojeno s nutností následné likvidace značného množství vody kontaminované uhlovodíky [2].

Inertizace je cestou ke zvýšení bezpečnosti práce

Jak bylo zmíněno u nepřímého způsobu odplynování plynovodů, lze eliminaci vzniku výbušné směsi v potrubí při vytlačování původního média zajistit nahrazením vzduchu inertizačním plynem. Pro tento účel je v praxi zpravidla používán dusík, dodávaný na místo aplikace v tlakových lahvích nebo v kapalném stavu v kryogenních cisternách.

Firma CEPS a.s. vyvinula a úspěšně uvedla do provozu technologii umožňující výrobu dusíkové inertizační směsi ze



Obr. 1. Manipulace s generátorem inertizační dusíkové směsi na staveništi
Fig. 1 Handling a nitrogen unit on site

vzduchu pomocí mobilních membránových jednotek. Jednotka označována jako „generátor N_2 1100“ respektuje standardní požadavky CEPS na mobilitu; celá technologie je zabudována do šestimetrového (20ft.) ISO kontejneru, který je díky svým rozměrům a hmotnosti (7 t) přemístitelný i terénními nákladními vozidly. To umožňuje snadný transport zařízení na značné vzdálenosti kamiony, ale i manipulaci pomocí autojeřábu a relativně jednoduché nasazení v polních podmínkách [3]. Pohled na uvedené zařízení přistavené přímo v místě prováděných servisních prací ukazují obr. 1 a obr. 2.

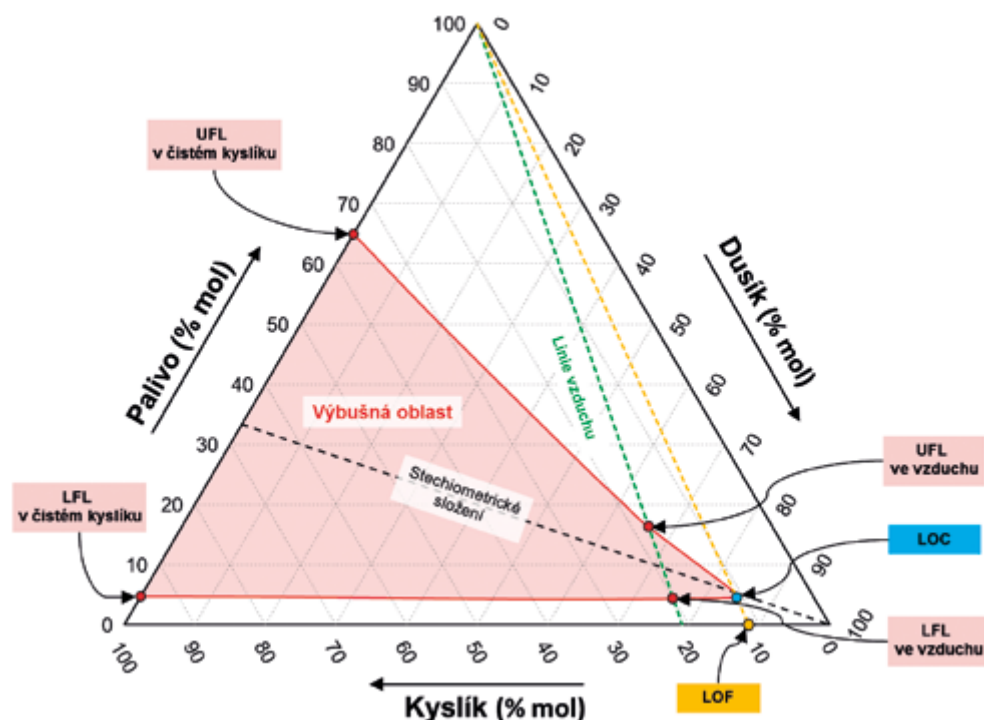


Obr. 2. Zařízení pro výrobu inertizační dusíkové směsi
Fig. 2 A nitrogen unit setup

Použití technologie výroby dusíku přímo na staveništi přináší značné úspory při zřizování stavenišť a při zajištění jeho dopravní obslužnosti. Nasazení této technologie je zároveň i velmi operativní a časově nenáročné. Tím se odlišuje od používané technologie odpařování kapalného dusíku závislé na výrobě a nebezpečné přepravě kapalného dusíku pomocí těžkých kryogenních cisteren umístěných na silničních návěsech, které při dopravě dusíku na staveniště vyžadují zpevněné komunikace, což v některých lokalitách může být velký, a někdy i neřešitelný problém. Eliminován je také energeticky a technologicky náročný proces odpařování kapalného dusíku na staveništi [3]. Membránová jednotka je schopna generovat inertizační směs ve volitelných koncentračních úrovních – 90 %, 93 % a 95 % obj. N_2 . Jako základ pro návrh složení produkované inertizační směsi sloužila podniková norma společnosti Transněft [4], která doporučuje alespoň 90 % obj. N_2 ve směsi pro vytlačování ropy při přetlaku do 10 bar.

Výstupní přetlak se však v případě potřeby překonání hydraulických odporů při vytlačování médií (především hydrostatického tlaku sloupce u potrubí s kapalnými produkty s výrazným vertikálním profilem) podle zkušeností CEPS pohybuje dle konkrétní aplikace v rozmezí 10–25 bar [2]. Za těchto okolností je potřebné odpovědět na otázku, zda je výše uvedená koncentrace dusíku v inertizační směsi z hlediska výbušnosti vznikajících plyných směsí dostatečná i pro práci při přetlaci nad 10 barů.

Zatímco v případě směsí hořlavých plynů a par se vzduchem je oblast výbušných koncentrací popsána dolní a horní mezí výbušnosti, pro tříložkový systém palivo – kyslík – dusík, u kterého je koncentrace dusíku dalším stupněm volnosti, je třeba složení bezpečné směsi popsat jinými parametry. Ty jsou názorně prezentovány v trojúhelníkovém diagramu popisujícím složení směsi paliva s kyslíkem a dusíkem, viz obr. 3.



Obr. 3. Oblast výbušnosti a její charakteristické parametry (dle [5])
Fig. 3 The flammability range and its characteristic parameters

Vzduch je v praxi nejčastěji se vyskytujícím zdrojem kyslíku. Jelikož se jedná o směs kyslíku ($\approx 21\%$ obj.) a dusíku ($\approx 79\%$ obj.), je složení směsí vznikajících smícháním par hořlaviny se vzduchem reprezentováno v trojúhelníkovém diagramu palivo – kyslík – dusík zelenou úsečkou označenou jako „Linie vzduchu“. Příslušné průsečíky linie vzduchu a hranice výbušné oblasti pak vyznačují meze výbušnosti hořlaviny ve vzduchu.

Snižování koncentrace kyslíku zužuje interval mezí výbušnosti, až se spojí do jediného bodu. Při dalším snížení obsahu kyslíku ve směsi již není žádná koncentrace paliva s oxidačním činidlem výbušná. Maximální koncentrace kyslíku, pod kterou neexistuje bez ohledu na obsah hořlaviny výbušná směs, je označena jako LOC (limiting oxidizer concentration). Pro vyloučení výbušnosti směsi tedy stačí porovnat skutečnou koncentraci kyslíku ve směsi s hodnotou LOC. Ta je tedy důležitá pro hodnocení úspěšnosti inertizace při prevenci vzniku výbušných směsí [6].

Pro popis takové inertizační směsi kyslíku a dusíku, jejímž dodatečným mísením s hořlavinou nevznikne výbušná směs, slouží parametry LOF (dle normy ISO 10156:2010) a MAI (dle [7]). Parametr MAI (minimum required inert gas concentration) vyjadřuje minimální objemový zlomek dusíku v popsaném inertizačním plynu a LOF (limiting oxidizer fraction) obsah kyslíku. Mísení takové směsi kyslíku a dusíku s palivem je na obr. 3 znázorněno žlutou úsečkou, která již neprotíná výbušnou oblast. Výpočet MAI z limitní koncentrace kyslíku popisuje rovnice (1), kde φ_{N_2} a φ_{O_2} jsou objemové zlomky dusíku a kyslíku při složení směsi v bodě LOC (viz obr. 3); vztah mezi LOF a MAI je pak zřejmý z rovnice (2).

$$MAI [\% \text{ obj.}] = \left(\frac{\varphi_{N_2}}{\varphi_{N_2} + \varphi_{O_2}} \right)_{LOC} \cdot 100 \quad (1)$$

$$LOF [\% \text{ obj.}] = 100 - MAI \quad (2)$$

Hodnoty v trojúhelníkovém diagramu jsou platné pro konstantní počáteční teplotu a tlak, které by měly být autory vždy uvedeny. Dalším krokem zobecnění je pak tedy popis výbuchových a inertizačních parametrů v závislosti na tlaku, případně na teplotě.

Experimentální data jako podklad pro optimální nastavení technologie

Oblast výbušných koncentrací hořlaviny se s rostoucím tlakem rozšiřuje, stejně jako se snižuje LOC (tedy roste hodnota MAI). Hodnoty mezí výbušnosti závisí také na složení hořlaviny, které, jak bylo zmíněno, je zejména pro odpařující se plynové kondenzáty, ropu a ropné produkty značně komplexní a časově proměnlivé. Tyto aspekty bylo potřebné vyhodnotit za účelem definování bezpečných provozních režimů membránové jednotky – výstupní koncentrace dusíku v inertizační směsi pro potřebný pracovní přetlak. Tato koncentrace by v optimálním případě měla být vyšší než MAI hořlaviny vyskytující se v inertizovaném potrubí. V takovém případě bude vzhledem k nedostatku oxidačního činidla v potrubí eliminována možnost vzniku výbušné směsi. Využití dat z literatury nebylo možné, neboť ucelený soubor dat o hořlavosti složitých uhlovodíkových směsí za přítomnosti inertizačního média v požadovaném rozsahu tlaků nebyl v dostupných zdrojích doposud publikován.

Pro získání podkladů k rozhodování o bezpečnosti provozu membránové jednotky byly proto realizovány experimenty zaměřené na hodnocení mezí výbušnosti uhlovodíkové směsi modelující složení par ropy REB (Russian export blend,

dopravována do ČR ropovodem Družba) v kyslíko-dusíkové atmosféře v závislosti na tlaku a obsahu kyslíku. Tato výzkumná činnost tematicky navazovala na předchozí poznatky v této oblasti získané firmou CEPS ve spolupráci s VŠCHT v Praze [2, 8].

Rozsah experimentální práce

Cílem zkoušek bylo stanovení výbušnosti směsí o proměnné koncentraci dusíku a uhlovodíků ve vzduchu. Složení uhlovodíkového podílu odpovídalo složení par vznikajících odparem ropy REB. V rámci experimentální práce byly provedeny výbuchové zkoušky za absolutních tlaků 1 bar, 11 bar a 26 bar při teplotě 25 °C. Na každé tlakové úrovni byl sledován vývoj mezi výbušností s proměnlivým obsahem kyslíku od koncentrace odpovídající vzduchu až do dosažení LOC. Z hodnot LOC byly vypočteny limitní koncentrace kyslíku a dusíku (LOF, MAI) v takovém poměru, ve kterém již s libovolným množstvím hořlaviny netvoří výbušnou směs.

Odpar ropy REB

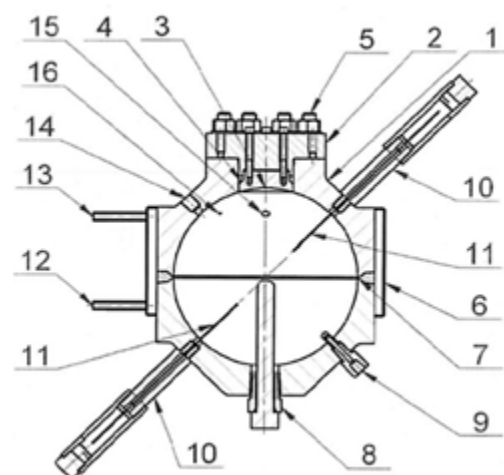
Příprava uhlovodíkových směsí pro výbuchové zkoušky byla v první fázi zahájena popisem složení odparu ropy REB. Odpar ropy byl připraven čerpáním vzduchu přes plovákový průtokoměr a keramickou fritu umístěnou v 2 dm³ baňce s cca 1 500 g ropy. Ústí uzávěru baňky bylo spojeno s předem evakuovaným plynovým vzorkovacím vakem o deklarovaném objemu 80 dm³. Vzduch byl čerpán z prostředí laboratoře a jeho průtok byl nastaven na přibližně 1 dm³·min⁻¹ s dobou čerpání 100 minut při teplotě laboratoře okolo 26 °C. Detailní složení uhlovodíkových par ve vaku bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickým (MS) detektorem v kombinaci s plameno-ionizačním (FID) detektorem. Celý postup byl opakován celkem pětkrát a výsledné složení bylo aritmetickým průměrem všech stanovení.

Modelová směs uhlovodíků pro výbuchové experimenty

Na základě průměrného složení získaných ropných odparů byly označeny složky se zastoupením větším než 0,5% obj. Dle jejich složení byla připravena modelová směs z komerčně dostupných chemických látek a směsí. Plyné komponenty zahrnovaly metan (technický) a LPG (propan-butan vzorek s minimálním obsahem alkenů). Z kapalných produktů byly zvoleny petroléter, n-pentan (p.a.), směs izomerů C₆ (Hexan čistý) a n-heptan (p.a.). Všechny látky byly použity bez dalšího přečištění. Čisté látky byly považovány za jednotlivá individua, složení směsí (LPG, petroléteru a izomerů C₆) bylo analyzováno plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC-MS).

Směšovací poměr vstupních látek byl optimalizován tak, aby se výsledné složení modelové směsi maximálně shodovalo s ropným odparem. Řešení tohoto problému bylo získáno minimalizací účelové funkce (sumy absolutních hodnot relativních odchylek koncentrací uhlovodíků v modelové směsi a ropném odparu) nástrojem Řešitel tabulkového kalkulátoru Microsoft Excel.

Pro přípravu modelové směsi uhlovodíků byly připraveny dvě předsměsi – plyná a kapalná. Plyná předsměs se skládala



Obr. 4. Schéma zkušební výbuchové nádoby
(1) – tělo nádoby, (2) – víko, (3) – vnitřní víčko, (4) – grafitové těsnění, (5) – šroub, (6) – duplikátor, (7) – svar, (8) – iniciační elektroda, (9) – tryska přívodního potrubí, (10) – termojímka, (11) – termočlánek, (12) – vstupní hrdlo termooleje, (13) – výstupní hrdlo termooleje, (14) – průtržná pojistná membrána, (15) – připojení výstupního odtahovacího potrubí, (16) – snímač výbuchového tlaku

Fig. 4 Explosion vessel diagram
(1) – Vessel body, (2) – Lid, (3) – Internal lid, (4) – Graphite seal, (5) – Bolt, (6) – Jacket, (7) – Weld, (8) – Ignition electrode, (9) – Inlet piping nozzle, (10) – Thermowell, (11) – Thermocouple, (12) – Thermo oil inlet, (13) – Thermo oil outlet, (14) – Safety rupture membrane, (15) – Orifice of outlet pressure relief piping, (16) – Explosion pressure transmitter

z metanu a LPG, kapalná z petroléteru, n-pentanu, směsí C₆ a n-heptanu. Plyná předsměs byla připravena do plynového vaku o objemu 100 dm³ a objemové poměry napouštěných složek byly kontrolovány bubnovým plynoměrem. Kapalná předsměs byla připravena vázkově. Přesné složení obou předsměsí bylo stanoveno plynovou chromatografií s FID detekcí (GC-FID).

Finální modelová směs uhlovodíků byla připravena smísením dvou připravených předsměsí ve stanoveném poměru. Pro výbuchové zkoušky za atmosférických tlaků (menší spotřeba vzorku), byly plyná i kapalná předsměs přivedeny do evakuovaného plynového vaku o objemu 100 dm³. Aby bylo možné za těchto podmínek kompletně odpařit kapalnou složku bylo potřebné celý obsah naředit vzduchem tak, aby obsah uhlovodíků nepřesáhl 18% obj., což bylo ověřeno teoretickým výpočtem fázové rovnováhy. Podíl hořlaviny byl stanoven metodou GC-MS a její složení pak metodou GC-FID.

Pro výbuchové experimenty za zvýšených tlaků (11 bar a 26 bar) však bylo třeba vzít v úvahu zvýšenou spotřebu vzorku pro každou výbuchovou zkoušku, a tedy i celou sérii experimentů při daném počátečním tlaku. Potřebné množství materiálu roste přímo úměrně tlaku v nádobě, takže jedna její náplň při tlaku 26 bar by za normálních podmínek zaujímala cca 260 dm³. Za těchto podmínek by nebyl způsob přípravy plyné směsi do vzorkovacího vaku vhodný. Nebylo možné ani připravit do vaku koncentrovanou směs samotných uhlovodíků pro další ředění, protože v takové směsi by docházelo k částečné kondenzaci uhlovodíků, jak bylo popsáno výše. Jednotlivé předsměsi byly ponechány k dávkování přímo do zkušební nádoby, jak bude popsáno dále.

Popis zkušební aparatury

Zkušební aparatura, náležící do vybavení TÚPO HZS ČR, se skládala z kulového autoklávu o objemu 10 dm³ (viz obr. 4) s duplikátorovým pláštěm zajišťujícím temperování na předepsanou teplotu. Celá sestava byla vyrobena z nerez oceli 1.4903. Horní strana nádoby byla opatřena víkem s grafitovým těsněním. Spodní strana byla uzavřena iniciační elektrodou s odporovým kantarovým drátkem žhaveným na deklarovanou teplotu vyšší než 1 000 °C pomocí elektrického zdroje (40 V, 10 A) se zpožděním 5 s. Temperování nádoby na požadovanou teplotu (25,0 ± 0,5) °C bylo zajištěno připojeným cirkulačním termostatem.

Měřicí prvky připojené ke zkušební nádobě zahrnovaly dva termočlánky typu K v horní a dolní polokouli, čidlo tlakové difference s rozsahem 0–2 000 bar a sérii tlakových čidel s rozsahy 0–5 bar, 0–10 bar, 0–20 bar a 0–60 bar. Tlaková čidla s napěťovým výstupem byla k testovací nádobě připojena přes nerezovou kapiláru a sloužila pro sledování tlaku při plnění nádoby. Veškeré elektronické výstupy měřicích prvků byly zpracovávány řídicím počítačem vybaveným softwarem s funkcemi pro záznam a zobrazování měřených hodnot.

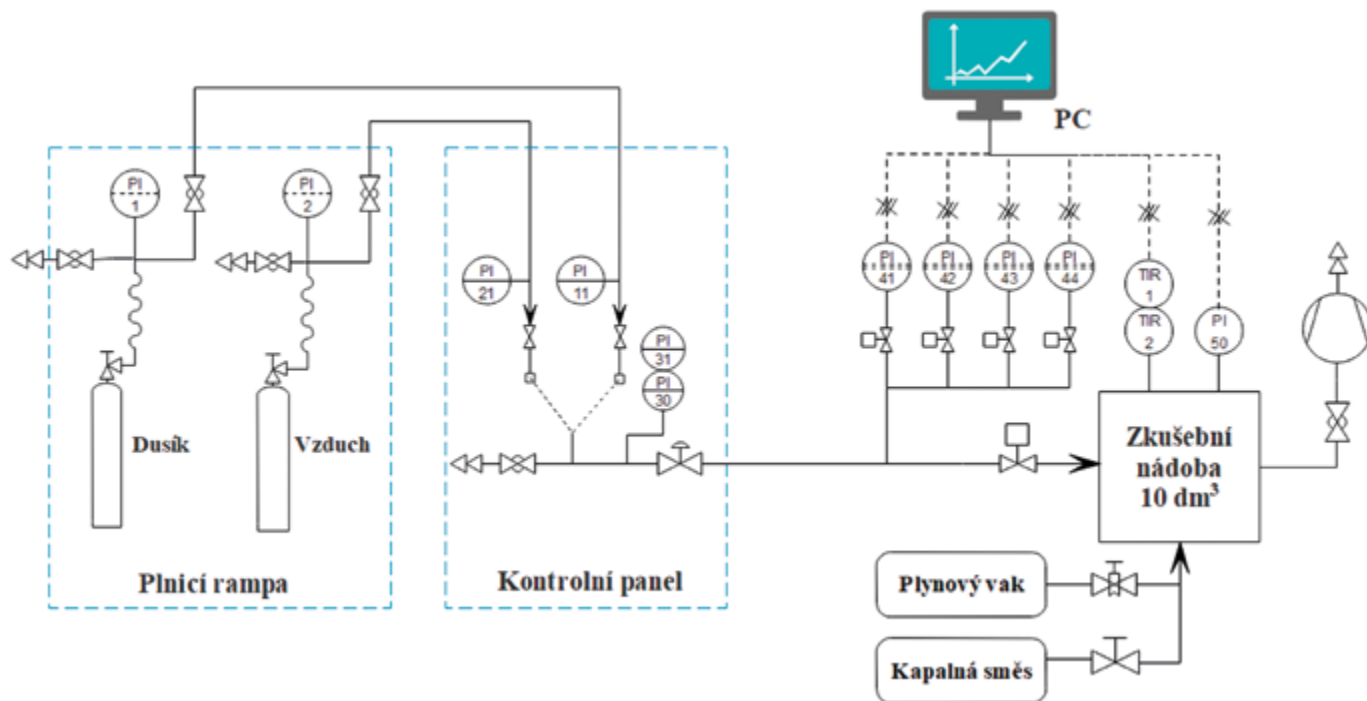
Plnění zkušební nádoby bylo zajišťováno manuálně několika cestami pro připojení tlakových nádob s jednotlivými plyny a vaku s uhlovodíkovou směsí. Pro vypouštění byla nádoba osazena potrubím odděleným od plnicí cesty. Přetlak v nádobě bylo nejprve nutné vyrovnat otevřením potrubí ústícím mimo laboratoř. Evakuace testovací nádoby byla zajištěna suchoběžnou vývěvou, připojenou k nádobě přes separátor pevných a kondenzovaných podílů uzavíratelnou odbočkou ve vypouštěcím potrubí. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 5, fotografie částí aparatury jsou uvedeny na obr. 6.

Provedení výbuchových zkoušek

Po předchozí několikanásobné evakuaci zkušební nádoby kombinované se vzduchovým proplachem byla do autoklávu nadávkována směs kapalných a plyných uhlovodíků a celý obsah byl naředěn příslušným množstvím vzduchu a dusíku. V případě experimentů za atmosférického tlaku představovala uhlovodíková směs pouze vzdušinu ve vzorkovacím plynovém vaku. Množství jednotlivých plyných komponent bylo určováno dle jejich parciálního tlaku, a proto bylo před plněním každé další složky nutno vyčkat ustálení teploty v autoklávu na (25,0 ± 0,5) °C. Byla-li přidávána kapalná předsměs uhlovodíků, bylo její množství určeno na základě diferenční navážky s přesností na 0,001 g. Po promíslení a ustálení teploty na 25 °C byla provedena iniciace žhavením odporového drátku. Kritériem výbuchu byl nárůst teploty oproti změně způsobené pouze žhavením iniciačním drátkem o minimálně 45 °C na alespoň jednom ze dvou termočlánků aparatury (vzhledem ke vztlaku horkých plynů se jednalo o termočlánek v horní polokouli autoklávu). Nárůst teploty byl u slabých explozí na mezi výbušnosti (zejména UFL) snadněji rozlišitelný oproti slabému (konvenčně sledovanému) nárůstu tlaku. Průběhy teplot při výbuchu a nevýbuchu jsou porovnány na příkladu na obr. 7.

Volba koncentrací jednotlivých složek pro výbuchové experimenty

Volba testovaných koncentrací spočívala primárně v udržování koncentrace hořlaviny a postupném zvyšování koncentrace dusíku a vyhodnocení výbušnosti výše popsaným postupem. Tento postup byl použit pro hledání LFL i UFL a byl opakován po navýšení koncentrace hořlaviny až do dosažení tak nízké koncentrace kyslíku, při níž směs s žádnou testovanou



Obr. 5. Celkové schéma aparatury (zjednodušeno)
Fig. 5 An experimental set-up diagram (simplified)



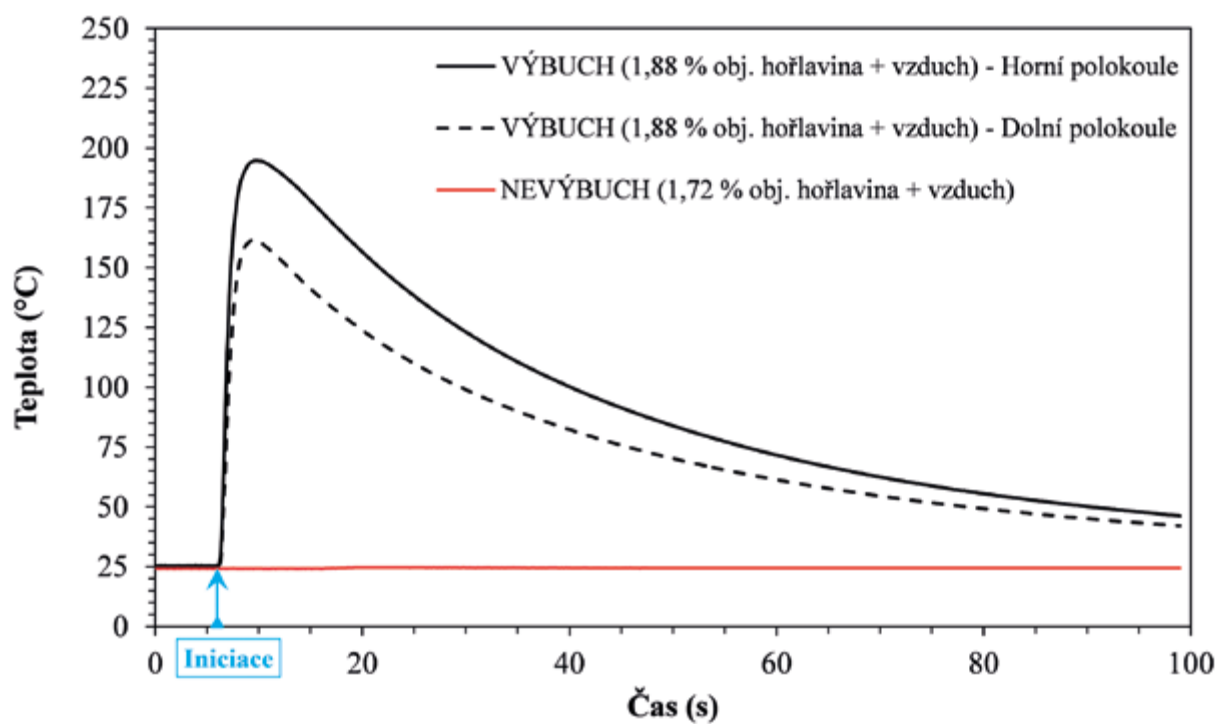
A



B

Obr. 6. A) Výbuchový autokláv (objem 10 dm³), B) ovládací panel plnění tlakových plynů (TÚPO HZS ČR)

Fig. 6A) The explosion vessel (volume 10 dm³), 6B) The control panel of a pressurised gas filling system (TIFF FRS CR [Czech Fire Service])



Obr. 7. Příklady porovnání průběhu časové závislosti teploty v autoklávu při výbuchu a nevýbuchu

Fig. 7 A sample comparison of the relation between temperature and time in the explosion vessel in explosion and non-explosion cases

koncentrací uhlovodíků nebyla výbušná (LOC). Jako mez výbušnosti byl vždy označen aritmetický průměr poslední výbušné a první nevýbušné koncentrace.

Složení modelových uhlovodíkových směsí

Složení výsledných směsí připravených pro experimenty na jednotlivých tlakových úrovních uvádí tab. 1. Cílem opakované přípravy směsí bylo zachovat, pokud možno, stejné složení ve všech případech. Směsi pro 11 bar a 26 bar byly úspěšně připraveny s téměř shodným složením. Tento fakt umožnil porovnávat výsledky výbuchových zkoušek vůči tlaku jako jedinému nezávislému parametru z množiny teplota, tlak, složení. Tyto výsledky byly pro hodnocení provozu membránového generátoru inertizační směsí stěžejní.

Směs pro tlak 1 bar vykazovala odlišné zastoupení zejména metanu, n-pentanu a n-hexanu, což do dodatečného porovnání s hodnotami za zvýšených tlaků mohlo vnášet vyšší nejistotu. Její kvantifikace je při komplexnosti testovaných směsí složitá, nicméně kvalitativně lze odhadnout, že experimentální hodnoty LFL, UFL i LOC by se s nižším obsahem metanu mírně přiblížily výsledkům při 11 bar.

Tabulka 1 Složení směsí použitých pro testování výbušnosti při různých počátečních tlacích
Table 1 Composition of hydrocarbon mixtures subjected to flammability tests at various initial pressures

Složka	Složení (% obj.)			
	Odpar ropy REB	Směs 1 bar	Směs 11 bar	Směs 26 bar
Metan	1,0	5,4	0,8	0,4
Etan	3,5	1,2	1,0	0,9
Propan	21,6	19,9	19,3	19,1
i-Butan	15,4	12,7	12,6	12,9
But-2-en	0,0	0,5	0,5	0,5
n-Butan	21,5	40,2	39,0	39,3
But-1-en	0,0	0,3	0,3	0,2
3-metylbut-1-en	0,0	0,1	0,1	0,1
i-Pentan	11,3	0,9	0,9	1,0
n-Pentan	12,0	8,7	11,3	10,7
2,3-dimetylbutan	0,4	0,2	0,3	0,3
4-methylpent-1-en	0,0	0,1	0,1	0,1
2,2-dimetylbutan	0,0	2,0	0,4	0,3
2-methylpentan	0,0	1,5	2,7	2,7
3-methylpentan	3,4	3,2	2,8	2,2
n-Hexan	3,6	1,0	4,1	4,3
Metylcyklopentan	1,4	0,0	0,6	1,5
Cyklohexan	0,0	0,1	0,1	0,2
n-Heptan	3,0	2,0	3,2	3,4
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0

Meze výbušnosti modelových uhlovodíkových směsí

Nejdůležitější parametry získané na základě zjištěné oblasti koncentrací hořlavé směsi shrnuje tab. 2. Dolní mez výbušnosti se s tlakem podle očekávání mírně snižovala. Horní mez výbušnosti ve vzduchu bez inertizace byla stanovena pouze při atmosférickém tlaku. Při zvýšení tlaku došlo k přesazení tlaku

nasycených par uhlovodíkové směsi, a část uhlovodíků proto tvořila kondenzací kapalnou fázi. Potřebnou koncentraci hořlaviny za těchto podmínek proto nebylo možné při teplotě zkoušky (25 °C) odpařit. Zbylé páry měly odlišné složení (s nižší skutečnou koncentrací hořlaviny), než bylo vypočteno za předpokladu homogenní směsi.

Limitní koncentrace kyslíku (LOC) se s počátečním tlakem při experimentu měnila poměrně málo. Zvýšením tlaku z normálního na 26 bar se snížila hodnota limitní koncentrace kyslíku jen o cca 0,3 procentního bodu (objemově). Z parametru LOC pak vyplývá maximální koncentrace kyslíku ve směsi použité pro inertizaci (LOF), resp. minimální koncentrace inertu – dusíku (MAI). Parametry LOF a MAI určují složení inertizační směsi, resp. nastavení zbytkového obsahu kyslíku při procesu její výroby.

Tabulka 2 Souhrn experimentálních parametrů výbušnosti modelových směsí

Table 2 Summary of experimental flammability parameters of the sample hydrocarbon mixtures

Počáteční tlak	(bar)	1	11	26
Počáteční přetlak	(bar)	0	10	25
Mr hořlaviny	(g mol ⁻¹)	57,2	60,9	61,2
LFL před inertizací	(% obj.)	1,80	1,72	1,69
UFL před inertizací	(% obj.)	7,77	*	*
LOC	(% obj.)	10,97	10,87	10,68
LOF	(% obj.)	11,22	11,12	10,93
MAI	(% obj.)	88,78	88,88	89,07

* Nestanoveno z důvodu tvorby kapalně uhlovodíkové fáze za podmínek zkoušky

Závěr

Pro účely hodnocení účinnosti inertizace byla zavedena metoda přípravy složitých uhlovodíkových směsí zahrnujících plynné i kapalně uhlovodíky a byly provedeny experimenty stanovení výbušnosti částečně inertizovaných směsí těchto uhlovodíků se vzduchem. Výsledky dle očekávání potvrdily pokles dolní meze výbušnosti směsí uhlovodíků s rostoucím tlakem. Změna LFL s tlakem nepřesahovala 0,1 % obj., což ukázalo na relativně stabilní charakter LFL směsí uhlovodíků ve studovaném rozmezí tlaků.

Při hodnocení UFL za vyšších tlaků je třeba zohlednit fázovou rovnováhu kapalina-pára a možnost případné částečné kondenzace zejména těžších uhlovodíků. V takovém případě totiž dochází ke změnám ve složení parní fáze. Pokud při kondenzaci dojde ke vzniku aerosolu (mlhy), lze dále očekávat rozšíření mezí výbušnosti.

Limitní koncentrace dusíku v hypotetické inertizační směsi (MAI) s tlakem mírně rostly v rozmezí 88,78 % obj. až 89,08 % obj. Na základě přímého srovnání hodnot MAI s provozními parametry mobilních generátorů inertizační směsí společnosti CEPS a. s. je evidentní, že tyto jednotky pracují i za zvýšených tlaků (do 26 bar) v bezpečné oblasti.

Literatura

- [1] ČSN EN 12327: Zařízení pro zásobování plynem – Tlakové zkoušky, postupy při uvádění do provozu a odstavování z provozu – Funkční požadavky. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2013
- [2] Brynych, A.; Crha, P.: Bezpečnější vyprazdňování potrubí přepravujících hořlavé plyny a kapaliny. Plyn. 2014, 94(3), 57–63
- [3] CEPS a. s. Inertizace potrubí [online]. [vid. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://ceps-as.cz/cs/produkty/inertizace-potrubí.html>
- [4] ТРАНШЕФТЬ. Транснефть: Правила освобождения от нефти при выводе из эксплуатации и консервации магистральных нефтепроводов. 2009
- [5] Molnarne, M.; Schröder, V.: Comparison of calculated data for the flammability and the oxidation potential according to ISO 10156 with experimentally determined values. Journal of Loss Prevention in the Process Industries [online]. 2011, 24(6), 900–907. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2011.06.024](http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2011.06.024)
- [6] Kuchta, J. M.: Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining, and fuel-related industries : a manual. Washington D.C.: U.S. Bureau of Mines. 1986
- [7] Molnarne, M.; Mizsey, P.; Schröder, V.: Flammability of gas mixtures: Part 2: Influence of inert gases. Journal of Hazardous Materials [online]. 2005, 121(1–3), 45–49. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.033](http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.033)
- [8] Pařízek, A.; Bialas, V.: Měření výbušnosti metanu za vyšších tlaků – metodická část. Plyn. 2015, 95(11), 251–257

Lektorovali: doc. Ing. Václav Koza, CSc., Ing. Ladislav Musil, CSc.



Ing. Tarig Hussein (*1992)

Vystudoval obor Chemie a technologie ropy a alternativních paliv na Fakultě technologie ochrany prostředí VŠCHT v Praze s vyznamenáním. Svoji diplomovou práci na téma výbušnosti složitých uhlovodíkových směsí a jejich inertizace vypracoval v rámci zadání firmy CEPS a. s., kde nyní působí na pozici technologa.



Ing. Daniel Maxa, Ph.D. (*1968)

Vystudoval Fakultu technologie paliv a vody VŠCHT v Praze, kde následně absolvoval i postgraduální studium. V současné době působí na Ústavu technologie ropy a alternativních paliv, kde se kromě pedagogické činnosti věnuje problematice transportních vlastností rop a výrobě a využití alternativních paliv.



Ing. Martin Stukbauer (*1975)

Vystudoval plynárenství na VŠCHT Praha. Od roku 1999 je zaměstnán ve společnosti CEPS a. s. nejprve jako technolog, posléze jako hlavní inženýr. V letech 2008–2016 působil postupně na pozicích provozního ředitele a výrobního ředitele. Nyní zastává funkci ředitele pro rozvoj technologií.



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.



Bc. Jan Karl (*1986)

Vystudoval obor chemie a technologie ochrany životního prostředí na VŠCHT v Praze. Od roku 2010 působí v Technickém ústavu požární ochrany HZS ČR v oddělení výzkumu a vývoje jako výzkumný pracovník se zaměřením na požárně-technické charakteristiky a výbuchové parametry hořlavých plynů a par hořlavých kapalin.

Abstract:

The objective of this work was to confirm that nitrogen units developed and operated by CEPS company (Fig. 1 and Fig. 2) produce nitrogen inerting mixture of sufficient purity to perform indirect purging of oil and gas pipelines safely. In a triangular composition diagram (Fig. 3), important inerting parameters were introduced including limiting oxygen concentration (LOC), limiting oxidizer fraction (LOF) and minimum required inert concentration (MAI). LOC refers to maximal oxygen concentration in a ternary mixture (fuel-oxidant-inert) in which explosion would not occur. Subsequently, LOF and MAI were defined by Eq. 1 and Eq. 2. as a composition of such an oxygen-nitrogen mixture that yields mixtures with oxygen content below LOC, when blended with flammable gases or vapours.

As an example of a complex hydrocarbon mixture, REB crude oil vapour composition was selected. Consequently, a sample mixture of hydrocarbons was prepared repeatedly (Tab. 1) to simulate that composition in order to be subjected to explosion tests. The explosion tests were carried out in a stainless steel 10 dm³ spherical vessel (Fig. 4, Fig. 6A – designed according to EN 1839B) which was connected to a control panel with a built-in data acquisition PC shown in Fig. 6B. Flammability of the sample mixtures was examined for three initial pressures – 1 bar, 11 bar and 26 bar – with the initial temperature always being held constant (25 °C).

The results of the explosion tests shown a dependence of the flammability limits on the oxygen concentration for the studied initial conditions. Ultimately, initial pressure dependencies of LOC and MAI were obtained (Tab. 2). The value of LOC slightly decreased with pressure from 10.97% vol. to 10.67% vol., and therefore MAI increased from 88.78% vol. up to 89.07% vol. The purity of inerting nitrogen gaseous mixture produced by CEPS nitrogen units always exceeds 90% vol which is greater than MAI – the minimal required purity found by the experiments. On the basis of this comparison it was therefore confirmed that the CEPS nitrogen units operate on the safe side even in an environment of complex hydrocarbon mixtures at elevated pressures.