

VYUŽITÍ TERMODYNAMICKÝCH ÚDAJŮ K HODNOCENÍ POTENCIÁLNÍ NEBEZPEČNOSTI ZÁSOBNÍKŮ ZKAPALNĚNÝCH PLYNŮ

JOSEF HORÁK

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Prahae-mail: josef.horak@vscht.cz

Došlo dne 14.IX.1998

Klíčová slova: analýza rizika, adiabatický var, tvorba oblaku par, termodynamické vlastnosti

Obsah

1. Úvod
2. Základní použité pojmy
3. Scénáře havárií zásobníku
4. Charakteristiky potenciální nebezpečnosti zásobníku odvoditelné od termodynamických vlastností skladovaného plynu
 - 4.1. Parametry společné kapalinovému a plynovému prostoru
 - 4.2. Charakteristiky plynového prostoru
 - 4.3. Charakteristiky kapalinového prostoru
5. Expanzní práce par v plynovém prostoru a par vznikajících varem
 - 5.1. Obecné vztahy pro výpočet expanzní práce páry
 - 5.2. Objemová práce páry spojená s expanzí páry v plynovém prostoru zásobníku
 - 5.3. Expanzní práce páry vznikající nevratným adiabatickým varem kapaliny
6. Závěr

1. Úvod

Zásobníky a přepravní cisterny zkapalněných plynů jsou z hlediska potenciálního ohrožení obyvatel a životního prostředí nebezpečným typem aparátu. Jsou používány v chemickém a petrochemickém průmyslu, i v jiných odvětvích, např. v dopravě a skladování paliv, v chladárnách potravin, na zimních stadionech a jinde. Většina zkapalněných plynů má nebezpečné vlastnosti, některé jsou toxické či žravé, např. chlor, chlorovodík, oxid siřičitý, amoniak, sirovodík, fosgen, jiné hořlavé, např. amoniak, propan, propen, butan, butadien a vinylchlorid.

Únik obsahu zásobníků a cisteren může způsobit nehody s vážnými důsledky z těchto důvodů:

- Z cíle použití zásobníků plyne, že mají velkou zádrž. To platí zejména o skladovacích zásobnících. Menší zádrž mohou mít operační zásobníky chemických linek. Při havárii spojené s únikem obsahu zásobníku může proto uniknout velké množství nebezpečné látky.
- Plyn po úniku vytváří oblak směsi plynu a vzduchu. Je-li unikající látka toxická, pohybuje se toxický oblak krajinou

a ohrožuje obyvatele a životní prostředí. Je-li unikající látka hořlavá, vytváří oblak, který podle poměru smíšený plynu se vzduchem, buď může vzplanout a vytvořit tzv. ohnivou kouli, která ohrožuje okolí sáláním tepla, nebo explodovat a působit na okolí destruktivně tlakovou vlnou a sáláním tepla. V technické literatuře jsou v souvislosti s haváriemi zavedeny akronymy: BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion), což je možné volně přeložit jako „exploze páry vznikající intenzivním varem kapaliny“ a VCE (Vapour Cloud Explosion), „exploze oblaku par“. Vytvoření oblaku s následnou možností exploze není ovšem omezeno na zásobníky zkapalněných plynů, ale týká se obecně kapalin přehřátých pod tlakem nad bod varu (teplotu varu při atmosférickém tlaku).

Cílem této práce je vysvětlit, které charakteristiky pro hodnocení důsledků závažnosti nehody spojené s únikem obsahu zásobníku mohou být odvozeny z termodynamických dat o daném plynu. Údaje uvedené v práci jsou omezeny na čisté plyny.

2. Základní použité pojmy

Adiabatický var kapaliny

Zkapalněné plyny jsou vlastně kapalinami přehřátými pod tlakem nad normální teplotu varu. Teplu akumulované v těchto kapalinách ve formě přehřátí nad bod varu je při uvolnění tlaku transformováno na výparné teplo, což způsobuje, že po uvolnění tlaku probíhá v zásobníku děj, který bude označován jako adiabatický var. Je to var kapaliny, při kterém je k přeměně kapaliny na páru využíváno teplo již akumulované v přehřáté kapalině. Adiabatický var může být rychlým procesem. Rychlost varu není limitována přenosem tepla, protože teplo nezbytné k vypaření kapaliny je již v přehřáté kapalině obsaženo. Při úniku přehřáté kapaliny ze zásobníku probíhá proces, který je běžně označován jako „mžikové odpařování“. Probíhá-li var v kapalině v zásobníku, je rychlost určujícím prvkem odpor únikové cesty, kterou odcházejí páry či pěna ze zásobníku. Při uvolnění tlaku se kapalina adiabatickým varem ochladí postupně až na teplotu normálního bodu varu.

Var kapaliny řízený přenosem tepla do kapaliny

Zkapalněné plyny mají normální bod varu nižší než je teplota okolí. Proto při atmosférickém tlaku vřou, přičemž rychlost odpařování varem je limitována rychlostí přenosu tepla z okolí do kapaliny.

Je-li kapalina ochlazená na teplotu normálního bodu varu uvnitř zásobníku, je rychlost vypařování varem určena rychlostí přenosu tepla stěnou zásobníku do kapaliny v zásobníku.

Je-li kapalina ochlazená na teplotu normálního bodu varu mimo zásobník, závisí rychlost jejího odpařování varem na stupni jejího rozptýlení. Lze očekávat, že je řádově vyšší než rychlost odpařování kapaliny neuniklé ze zásobníku, protože rozptýlená kapalina má mnohem větší poměr povrchu k objemu než kapalina v zásobníku.

3. Scénáře havárií zásobníku

Pod pojmem scénář havárie se v analýze potenciální nebezpečnosti chemických zařízení rozumí základní představa o možném průběhu havárie. Analýzu potenciální nebezpečnosti je zpravidla nutné provádět pro více scénářů.

Pracovní prostor zásobníku (objem zásobníku) je složen ze dvou částí:

- kapalinového prostora vyplněného zkapalněným plynem, který bude označován termínem kapalina,
- plynového prostora vyplněného plynou fází (stlačeným plynem), který bude označován termínem pára. Počátkem havárie zásobníku je vznik únikové cesty. V konečné fázi havárie je většina obsahu zásobníku uvolněna do ovzduší. Průběh havárie, tj. rychlost uvolnění plynu do okolí závisí na okolnostech havárie:
- zda je úniková cesta spojena s kapalinovým prostorem nebo parním prostorem zásobníku,
- zda je odpor únikové cesty malý nebo velký, tj. zda obsah zásobníku uniká pomalu nebo rychle.

Je tedy možné rozlišovat následující scénáře:

Scénář 1 A Únikový otvor v plynovém prostora

Typ úniku	Pomalý únik (jednofázový plyný únik)
Rychlá fáze	Expanze par akumulovaných v plynovém prostoru Adiabatický var kapaliny spojený s ochlazením na teplotu normálního bodu varu (jednofázový únik par)
Pomalá fáze	Var kapaliny v zásobníku řízený přenosem tepla stěnou zásobníku
Konečný stav	Odpaření veškeré kapaliny, zásobník je vyplněn parou při teplotě a tlaku okolí

Při pomalém úniku neuniká ze zásobníku kapalina, ale pouze pára a významně se neuplatní destruktivní účinek expanzní energie páry. Příkladem pomalého úniku obsahu z plynového prostora zásobníku je použití tlakových láhví se směsí propanu a butanu k vaření v domácnostech.

Scénář 1 B Únikový otvor v plynovém prostora

Typ úniku	Rychlý únik (dvoufázový únik)
Rychlá fáze	Expanze par v plynovém prostoru Intenzivní adiabatický var kapaliny spojený s vystříkáním části obsahu kapaliny ze zásobníku ve formě pěny (dvoufázový únik) Ochlazení kapaliny zbylé v zásobníku na teplotu normálního bodu varu
Pomalá fáze	Var kapaliny zbylé v zásobníku řízený přenosem tepla stěnou zásobníku
Konečný stav	Odpaření veškeré kapaliny, zásobník je vyplněn parou při teplotě a tlaku okolí

Při rychlém úniku se může uplatnit destruktivní účinek expanzní práce páry. Intenzita vypěnění obsahu je závislá na stupni zplynění směsi při expanzi, tj. na objemu par vytvořených adiabatickým varem v jednotce objemu kapaliny. Ex-

panzní práce páry navíc přispívá k rozptýlení unikající kapaliny do malých kapek, což urychluje odpaření kapaliny po úniku ze zásobníku.

Scénář 2 Únikový otvor v kapalinovém prostora

Rychlá fáze	Vytlačení kapaliny ze zásobníku tlakem par až po úroveň únikového otvoru (jednofázový únik kapaliny)
Pomalá fáze	Podle rychlosti úniku probíhá proces odpaření kapaliny zbylé v zásobníku podle scénáře 1A nebo 1B Kapalina uniká ze zásobníku se zčásti odpaří mechanismem mžikového odpaření a ochladí se na teplotu normálního bodu varu Nevypařená kapalina mimo zásobník se dále odpařuje varem řízeným přenosem tepla z okolí
Konečný stav	Odpaření veškeré kapaliny, zásobník je vyplněn parou při teplotě a tlaku okolí

V rozboru scénářů není zahrnut případ, kdy je zásobník roztržen působením tlaku par. K roztržení dochází v extrémních situacích, např. při požáru, kdy je obsah zásobníku ohřát na vysokou teplotu. Tento případ se označuje názvem fyzikální výbuch.

4. Charakteristiky potenciální nebezpečnosti zásobníku odvoditelné od termodynamických vlastností skladovaného plynu

Průběh havárie je vždy závislý i na kinetických parametrech havárie, např. na velikosti únikového otvoru a odporu cesty spojující únikový otvor s vlastním obsahem zásobníku. Tyto parametry jsou při analýze potenciální nebezpečnosti vždy nejisté. Termodynamické údaje mohou být využity k posouzení hnacích sil procesu a odhadu krajních mezí veličin charakterizujících havárii. Příklady hodnot charakteristik pro zásobníky vybraných zkapalněných plynů pro teplotu skladování 20 °C jsou uvedeny v tabulce I.

4.1. Parametry společné kapalinovému a plynovému prostoru

Tlak v zásobníku

Tlak v zásobníku zkapalněného plynu je určen tenzí par kapaliny při teplotě skladování

$$P_S = P_T(T_S)$$

Rozhodující veličinou je rozdíl mezi teplotou skladování a teplotou normálního bodu varu.

Poměr největší zádrže v zásobníku ku zádrži nejmenší

Jedna z možností, jak snížit závažnost důsledků nehody zásobníku, je snížit zádrž látek. Zádrž v zásobníku je dána součtem zádrže

Tabulka I

Charakteristiky průmyslově používaných zkapalněných plynů pro teplotu skladování 20 °C. Všechny extenzivní údaje jsou vztaženy na 1 m³ skladovacího prostoru

1	Vzorec		C ₂ H ₅ Cl	(CH ₃) ₂ NH	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₆	1-C ₄ H ₈	CH ₃ NH ₂	iso-C ₄ H ₈	SO ₂	
2	Tlak	KPa	133	169	208	237	253	290	257	326	
3	Bod varu	°C	12	7	-1	-4	-6	-6	-7	-10	
4	Hustota kapaliny	kg.mt ⁻³	893	656	585	622	594	661	595	1384	
5	Hustota páry	kg.m ⁻³	4	3	5	5	6	4	6	9	
6	Poměr hustot	Bezr.	0,004	0,005	0,008	0,008	0,01	0,006	0,01	0,006	
Plynový prostor											
7	Hmotnost úniku	kg.m ⁻³	0,9	1,3	2,6	3,0	3,5	2,4	3,6	5,9	
8	Objem úniku	m ³ .m ⁻³	0,3	0,7	1,1	1,3	1,5	1,9	1,5	2,2	
9	Nevázaná práce	kJ.m ⁻³	3	14	35	50	62	72	66	87	
Kapalinový prostor											
10	Podíl nevratného varu	Bezr.	0,033	0,07	0,12	0,12	0,14	0,1	0,15	0,10	
11	Hmotnost úniku adiabatickým varem	kg.mt ⁻³	29	44	72	77	85	67	87	142	
12	Hmotnost úniku celkem	kg.m ⁻³	893	656	585	622	594	661	595	1380	
13	Stupeň zplynění	m ³ .m ⁻³	9	18	20	21	22	30	22	28	
14	Objem par rychlá fáze	m ³ .m ⁻³	11	24	30	34	36	52	37	53	
15	Objem par celkem	m ³ .m ⁻³	330	350	242	276	255	511	255	356	
16	Teplu přehřátí celkem	kJ.m ⁻³	11200	26600	29300	33300	34500	57700	35600	56000	
17	Nevázaná práce	kJ.m ⁻³	8	53	149	226	300	413	300	440	
1	iso-C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₃ Cl	NH ₃	Cl ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	H ₂ S	CO ₂	HCl	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄ ^a
2	300	333	851	673	832	1013	1742	5700	41900	3750	4080
3	-12	-14	-33	-34	-42	-48	-60	-78	-85	-89	-104
4	559	925	609	1410	505	515	834	774	833	355	344
5	7	9	6	20	15	18	24	103	62	46	50
6	0,01	0,009	0,01	0,014	0,03	0,034	0,029	0,133	0,07	0,13	0,14
Plynový prostor											
7	4,7	6	5,2	16,7	13,2	15,7	22,9	101	61	45	49
8	2,0	2,3	7,4	5,6	7,2	9,0	16,2	55,3	40	36	42
9	100	105	485	333	690	890	1423	6400	3900	4700	3500
Kapalinový prostor											
10	0,19	0,13	0,17	0,18	0,32	0,33	0,32	0,54	0,45	0,60	0,57
11	105	116	106	248	161	170	270	416	374	211	197
12	550	920	600	1400	500	510	830	770	830	350	340
13	24	23	47	29	26	25	36	13	25	15	14
14	44	45	149	84	88	98	191	228	250	169	169
15	231	355	860	478	274	294	590	423	556	283	295
16	41000	39000	14700	74000	74600	80300	157000	159000	173000	110000	98800
17	480	480	3100	1400	3100	3800	6500	17500	11000	14000	10000

^aPro teplotu skladování 0 °C

$$G_C = G_T + G_P = V_C \cdot \rho_{LS} + V_P \cdot \rho_{GS}$$

v kapalinovém a plynovém prostoru zásobníku.

Nejmenší zádrž v zásobníku odpovídá případu, kdy je zásobník vyplněn prakticky jen parou. Největší zádrž odpovídá případu, kdy je zásobník vyplněn prakticky jen kapalinou. Zádrž zásobníku, aniž vymizí kapalná fáze, je však možné měnit jen v určitém rozmezí, které je dáno poměrem hustot plynné a kapalně fáze při teplotě skladování. Hustoty kapaliny a páry při teplotě skladování jsou určeny vlastnostmi skladované látky. Hustota kapaliny závisí na teplotě skladování

zpravidla jen nevýznamně, zatímco hustota páry je teplotou skladování ovlivněna výrazně, protože s teplotou skladování se mění tlak v zásobníku, který je určen tenzí par nad skladovanou kapalinou. Poměr minimální a maximální zádrže je citlivý k teplotě skladování a je určen vztahem

$$\frac{G_{\min}}{G_{\max}} = \frac{\rho_{GS}}{\rho_{LS}}$$

Příklady hustot par a kapalně fáze a jejich poměru pro vybrané

plyny pro skladování při teplotě 20 °C jsou uvedeny v tabulce I. Poměr hustoty kapalně fáze ku hustotě parní fáze závisí hlavně na rozdílu mezi teplotou skladování a teplotou kritickou, při níž rozdíl mezi fázemi mizí.

4.2. Charakteristiky plynového prostoru

Odhad hmotnosti zádrže uvolnitelné parního prostoru zásobníku při uvolnění tlaku

Pro havarijní úniky všech typů je možné předpokládat, že důsledkem první, rychlé fáze havárie je pokles tlaku v zásobníku na tlak atmosférický a ochlazení obsahu zásobníku na teplotu normálního bodu varu. Pokles tlaku je spojen s únikem jistého, zpravidla podstatného podílu par přítomných původně v plynovém prostoru zásobníku. Další podíl se pak uvolní tím, že je obsah zásobníku ohřát na teplotu okolí. Tento podíl je však nepodstatný, protože hlavní únik z plynového prostoru je spojen s poklesem tlaku v zásobníku. Pro odhad uniklého podílu páry, hmotnosti uniklého plynu a jeho objemu je možné použít stavovou rovnici ideálního plynu. Páry uniklé ze zásobníku mohou být podchlazené adiabatickou expanzí, v okolní atmosféře jsou však brzy ohřaty na teplotu okolí. Pro odhad objemu uniklých par je proto možné použít objem par při teplotě a tlaku okolí.

4.3. Charakteristiky kapalinového prostoru

Přehřátí kapaliny nad normální bod varu

Definujme přehřátí obsahu zásobníku oproti normálnímu bodu varu jako rozdíl mezi teplotou v zásobníku a teplotou normálního bodu varu

$$\Delta T = (T_S - T_V)$$

Základní energetickou veličinou pro charakterizaci chování zásobníku je teplo akumulované v zásobníku ve formě přehřátí kapaliny nad její normální bod varu

$$Q_K = c_v L \rho_{LS} \Delta T$$

Toto teplo může být podle podmínek úniku transformováno na teplo výparné (zahrnující i nutnou expanzní práci na vytvoření prostoru pro páru v okolní atmosféře), na destruktivní formy energie, např. kinetickou energii vytlačovaných proudů, energii tlakové vlny, nebo může zůstat v páře ve formě jejího zjevného tepla.

Podíl kapaliny odpařitelný adiabatickým varem

Podíl kapaliny, který se může odpařit mechanismem adiabatického varu, je důležitou charakteristikou nebezpečnosti zkapalněného plynu. Udává podíl kapaliny, který se uvolní jako pára v rychlé fázi havárie po uvolnění tlaku v zásobníku. Pro analýzu budou použity dvě hodnoty adiabaticky odpařitelného podílu kapaliny odvozené ze dvou modelových představ procesu:

- a) Maximální podíl kapaliny odpařitelný vratným adiabatickým varem (varem bez oddělování páry)

Při odvození vztahů pro výpočet tohoto podílu se předpokládá, že k odpaření kapaliny je využito i teplo obsažené ve vznikající páře, tj. že na konci děje je jak kapalina, tak vznikající pára ochlazená na teplotu normálního bodu varu. Pak platí

$$\begin{array}{l} \text{Teplo získané ochlazením} \\ \text{veškeré kapaliny} \\ \text{na normální bod varu} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Výparné teplo} \\ \text{spotřebované varem} \\ \text{při normálním bodu varu} \end{array}$$

Pro podíl kapaliny přeměněné na páru plyne z této představy vztah

$$x_{Krev} = \frac{c}{q} \Delta T$$

Při praktických odhadech se tento vztah běžně používá, protože představuje největší odpařitelný podíl, který vytváří oblak. Někdy se ještě upravuje zavedením empirického faktoru na únos kapek.

- b) Podíl kapaliny odpařitelný při nevratném adiabatickém varu (varu s oddělováním páry)

Je-li plyn od kapalně fáze oddělován tak, že s kapalinou nevyměňuje teplo, unáší se systémem teplo, které již nemůže být využito k odpaření kapaliny. Pro odhad adiabaticky odpařitelného podílu pro tento typ děje je nutné do výpočtu zavést skutečnost, že pro odpařování je využitelné jen teplo akumulované ve zbylé nevyapařené kapalině, a dále zahrnout i vliv teploty na výparné teplo kapaliny a stav oddělované páry

$$\begin{array}{l} \text{Teplo získané ochlazením} \\ \text{nevypařené části kapaliny} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Výparné teplo} \\ \text{spotřebované varem} \\ \text{při okamžité teplotě} \\ \text{a tlaku} \end{array}$$

Modelová představa vede na rovnici plynoucí z tepelné bilance vztažené na 1 kg kapaliny před uvolněním tlaku

$$(1 - x_{Kir}) c_{pL}(T) dT = q(T) dx_{Kir}$$

Pro výpočet odpařitelného podílu byla rovnice upravena na tvar

$$\frac{dx_{Kir}}{dT} = \frac{c_{pL}(T)}{q(T)}$$

a řešena numericky s dále uvedenými rovnicemi pro výpočet středních vlastností páry vznikající při nevratném adiabatickém varu před její expanzí. Cílem výpočtu je získat údaje o středním stavu páry (množství, teplotě, tlaku) vznikající při adiabatickém varu, aby bylo možné odhadnout expanzní práci, kterou může pára konat. Expanzní práce se dá využít k ocenění tlakového účinku při protržení nádoby.

Předpokládejme, že pára vznikající při adiabatickém varu dále neexpanduje, ale je spojována a promíchána. K výpočtu je nutné řešit následující bilanční rovnice:

- Bilanci energie přecházející do plynu jeho přehřátím nad normální bod varu. Energie, která přechází do páry jako vnitřní energie přehřátí, vztažená na 1 m³ kapaliny před uvolněním tlaku, je určena rovnicí

$$\frac{dT}{dt} = \rho_{LS} c_{vG} (T - T_V)$$

- Bilanci objemu plynu bez expanze. K výpočtu objemu byla použita stavová rovnice ideálního plynu

$$\frac{dV_{K\text{ir}}}{dT} = \rho_{LS} \left(\frac{dx_{K\text{ir}}}{dT} \right) \frac{1000 RT}{MP_T(T)}$$

Soustava rovnic byla řešena s těmito počátečními podmínkami:

pro

$$\begin{array}{llll} T = T_S & x_{K\text{ir}} = 0, & \text{fi}K_{G\text{ir}} = 0 & \text{a } V_{K\text{Gir}} = 0, \\ T = T_V & x_{K\text{ir}} = x_{K\text{ir}}, & Q_{K\text{Gir}} = Q_{K\text{Gir}} & \text{a } V_{K\text{Gir}} = V_{K\text{Gir}} \end{array}$$

Střední teplota páry byla určena ze vztahu

$$T_{K\text{ir}} = T_V + \frac{1000}{c_{vG} x_{K\text{ir}} \rho_{LS}}$$

Střední tlak par byl vypočítán ze stavové rovnice ideálního plynu

$$P_{K\text{Gir}} = x_{K\text{ir}} \left(\frac{1000}{M} \frac{RT_{K\text{Gir}}}{V_{K\text{Gir}}} \right)$$

c) Analytické řešení rovnice pro výpočet podílu odpařitelného při nevratném adiabatickém varu $x_{K\text{Gir}}$

Pro zjednodušený případ, kdy veličiny c_{pL} , c_{vG} a c_{pG} jsou konstanty, má rovnice analytické řešení. Pro závislost výparného tepla na teplotě pak platí vztah

$$q(T) = q - (c_{pL} - c_{vG})(T - T_V)$$

Pro podíl odpařitelný nevratným adiabatickým varem pak platí rovnice

$$\frac{dx_{K\text{ir}}}{(1-x_{K\text{ir}})} = \frac{\alpha dT}{1+\beta(T-T_V)}$$

kde

$$\alpha = \frac{c_{pL} - c_{pG}}{q} \quad \beta = \frac{c_{pL}}{c_{pL} - c_{pG}}$$

Podíl zkapalněného plynu odpařitelný adiabatickým varem při oddělování plynu od kapaliny je pak určen vztahem

$$\left(\frac{1}{1+\beta(T-T_V)} \right)^\beta$$

d) Rozdíl mezi maximálním a minimálním odpařitelným podílem

Rozdíl pro podíl adiabatického odpaření vyhodnocený podle dvou modelů adiabatického varu je určen vztahem

$$\Delta Q_{KG} = \Delta x_K q \rho_{LS}$$

e) Odhad hmotnosti zádrže uvolnitelné z kapalinového prostoru zásobníku po uvolnění tlaku

Protože hustota kapaliny je vždy mnohem větší než hustota páry při tlaku okolí, je zůstatek páry v kapalinovém prostoru zásobníku po vyrovnání tlaku v zásobníku s tlakem okolí zanedbatelný. Pro odhad hmotnosti plynu uvolněného v rychlé fázi úniku adiabatickým varem je možné použít vztah

$$m_{KR} = PLS x_{K\text{ir}}$$

V pomalé fázi přejde do okolí prakticky veškerá kapalina a platí

$$m_{KC} = \rho_{LS}$$

f) Stupeň zplynění kapaliny při adiabatickém varu

Stupeň zplynění udává objem páry, který vznikne při adiabatickém varu v jednotce objemu kapaliny. Základem odhadu stupně zplynění pro nevratný var je střední objem par $V_{K\text{Gir}}$ před jejich expanzí. Platí rovnost

$$y_K = V_{K\text{Gir}}$$

Ze stupně zplynění je možné odhadnout účinek pění směsi po uvolnění tlaku. Čím je vyšší stupeň zplynění, tím je větší nebezpečí, že po uvolnění tlaku obsah zásobníku vystříká únikovým otvorem ve formě směsi kapaliny a páry do okolí.

g) Objem oblaku páry po úniku

Pára po úniku expanduje a její tlak je roven tlaku okolí a rychle se ohřeje na teplotu okolí. Objem vytvořený únikem páry v rychlé fázi úniku je možné odhadnout ze stavové rovnice ideálního plynu

$$V_{KR} = x_{K\text{ir}} PLS \frac{1000 RT_0}{M P_0}$$

V konečné fázi přechází prakticky veškerá kapalina do plynného stavu a platí

$$V_{KC} = PLS \frac{1000 RT_0}{M P_0}$$

5. Expanzní práce par v plynovém prostoru a par vznikajících varem

5.1. Obecné vztahy pro výpočet expanzní práce páry

Údaj o práci, kterou může konat expandující pára, je základní informací o razanci, s jakou může pára unikat. Protože havarijní únik je rychlým dějem, je možné předpokládat, že není provázen intenzivní výměnou tepla mezi expandujícím plynem a okolím. Pro odhad expanzní práce je proto možné využít výpočetní vztahy odvozené pro adiabatickou expanzi. Při adiabatické expanzi koná pára práci na úkor své vnitřní energie, expanzi se tedy pára ochlazuje a platí rovnost

$$\text{Expanzní práce páry} = \text{Pokles vnitřní energie páry}$$

Pro analýzu potenciální nebezpečnosti úniku jsou využité dvě mezní hodnoty expanzní práce.

Expanzní práce páry při vratné adiabatické expanzi (maximální expanzní práce)

Při vratné expanzi se pára rozpíná proti protitlaku, který je vždy blízký okamžitému tlaku páry, pára vykoná největší možnou práci a také se nejvíce ochladí. Tomuto případu může být blízká expanze páry v případě kdy je únikový otvor v kapalinovém prostoru a kapalina je vytlačována rozpínající se parou na principu sifonu. Energie páry je převáděna z větší části na kinetickou energii vytlačované kapaliny.

Z bilance ve spojení se stavovou rovnicí ideálního plynu plyne pro vratnou adiabatickou expanzi vztah

$$\frac{dT_{\text{Grev}}}{dP_{\text{Grev}}} = \frac{1000}{M} \frac{RT_{\text{Grev}}}{c_{vG}(T_{\text{Grev}})}$$

s počáteční podmínkou

$$\text{pro } \begin{cases} P_{\text{Grev}} = P_1 \\ P_{\text{Grev}} = P_0 \end{cases} \quad \begin{cases} T_{\text{Grev}} = T_{\text{G1}} \\ T_{\text{Grev}} = T_{\text{Grev2}} \end{cases}$$

V případě, že je specifické teplo konstantní, má rovnice analytické řešení běžně uváděné v učebnicích fyzikální chemie. Pokles teploty při adiabatické vratné expanzi je určen vztahem

$$\frac{T_{\text{G1}} - T_{\text{Grev2}}}{T_{\text{G1}}} = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{P_0}{P_1} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Práce vykonaná 1 kg páry plyne z bilance vnitřní energie

$$|w_{\text{Grev}}| = c_{vG}(T_{\text{G1}} - T_{\text{Grev2}})$$

Expanzní práce páry při nevrtné adiabatické expanzi proti okolnímu (atmosférickému) tlaku (nejmenší nutná práce)

Při nevrtné expanzi se pára rozpíná proti konstantnímu atmosférickému tlaku a koná nejmenší práci nutnou na vytvo-

ření prostoru pro rozpínání v okolní atmosféře. Tato práce je tedy pohlcena okolní atmosférou.

Pokles teploty při adiabatické nevrtné expanzi je určen vztahem

$$(T_{\text{G1}} - T_{\text{Gir2}}) = T_{\text{G1}} \frac{1 - \frac{P_0}{P_1}}{1 + \frac{c_{vG}M}{R}}$$

Práce vykonaná 1 kg páry je pak

$$|w_{\text{Gir}}| = c_{vG}(T_{\text{G1}} - T_{\text{Gir}})$$

Nevázaná práce páry

Expanzní práce při nevrtném ději udává nejmenší nutnou práci, potřebnou na vytvoření prostoru pro expanzi páry v okolní atmosféře. Expanzní práce při vratném ději určuje největší práci, kterou může pára při expanzi konat. Rozdíl mezi těmito dvěma položkami

je možné označit jako „nevázanou práci“, která může být transformována na jiné, zpravidla nebezpečné formy energie, např. na destruktivní energii tlakové vlny, na dispergační energii rozptylující kapalinu do jemných kapek nebo na kinetickou energii vytékajícího kapalného a plyného proudu. Tato nevázaná práce pak ovlivňuje i rychlost míšení páry či směsi kapaliny a páry se vzduchem a významně ovlivňuje tvorbu oblaku uniklé látky. Transformace této části energie závisí na rychlosti procesu. Při pomalém úniku může zůstat netransformována ve formě zjevného tepla páry. Proto se při adiabatické expanzi páry podle množství konané práce liší konečná teplota páry po adiabatické expanzi.

5.2. Objemová práce páry spojená s expanzí páry v plynovém prostoru zásobníku

Stlačená pára v plynovém prostoru zásobníku představuje zdroj expanzní práce. Vratná a nevrtná práce uvolnitelná z jednotky objemu plynové části skladovacího prostoru je určena teplotou skladování, která určuje i tlak v zásobníku a hustotu páry ($P_1 = P_S, T_{\text{G1}} = T_S$)

$$W_{\text{Prev}} = P_S V_{\text{Prev}} \quad W_{\text{Pir}} = \rho_{GS} w_{\text{Pir}}$$

5.3. Expanzní práce páry vznikající nevrtným adiabatickým varem kapaliny

Zdrojem energie pro expanzní práci páry je přehřátí kapaliny nad teplotu normálního bodu varu. Vratná a nevrtná práce uvolnitelná z jednotky hmotnosti par vznikajících při nevrtném adiabatickém varu je určena střední teplotou

a středním tlakem par vznikajících adiabatickým nevratným varem před jejich expanzí ($P_1 = P_{\text{KGIb}} T_{\text{GI}} = T_{\text{KGIb}}$)

$$W_{\text{Kif}} = \rho_{\text{LS}} x_{\text{Kif}} W_{\text{Kif}}$$

6. Závěr

Základním konstrukčním parametrem zásobníku, který ovlivňuje závažnost důsledků možné havárie spojené s únikem obsahu, je jeho objem a zadrž látek v něm. Tyto parametry je možné ovlivnit organizací procesu. Při dokonalé organizaci je často možné velikosti zásobníků, nebo alespoň zadrž v nich snížit. Naopak, špatná organizace podniku často vynucuje výstavbu velkých zásobníků a udržování velké zadrž zásob. Pro většinu plynů je hlavním zdrojem ohrožení okolí kapalínový prostor zásobníku. Snížením zadrž kapaliny je možné potenciální nebezpečnost zmenšit.

Z výpočtů vyplývá, že nejdůležitějším technologickým parametrem, který ovlivňuje potenciální nebezpečnost zásobníku zkapalněného plynu, je rozdíl mezi teplotou skladování a teplotou normálního bodu varu, protože právě energie akumulovaná ve formě přehřátí obsahu nad normální bod varu představuje nebezpečnou formu energie, která je pak transformována na výparné teplo a expanzní práci. Potenciální nebezpečnost zásobníku je tedy možné zmenšit snížením teploty skladování. Snížení skladovací teploty je spojeno s přídavným rizikem souvisejícím s instalací chladicího zařízení. Problém se tedy musí řešit specificky pro každý typ zásobníku.

Z představy průběhu havárie dále plyne, že nebezpečnější formou úniku obsahu ze zásobníku je vytlačování kapaliny tlakem par. Po úniku se kapalina velmi rychle odpaří, zatímco kapalina zůstávající v zásobníku se v rychlé fázi havárie ochladí na teplotu varu a pak v pomalé fázi havárie vlivem tepla procházejícího stěnou do zásobníku. V této pomalé fázi je možné již udělat opatření k snížení následků havárie. V případě úniku kapaliny je proto účelné snížit tlak v zásobníku řízeným vypouštěním páry.

Ve formě přehřátí je akumulováno relativně velké množství energie, její rozhodující podíl je však transformován na výparné teplo a jen velmi malá část se může projevit jako expanzní práce působící destruktivně. Hlavním zdrojem potenciální nebezpečnosti zásobníků je tedy jejich schopnost uvolnit do okolí velké množství páry a vytvořit oblak nebezpečné látky.

Seznam symbolů

c_p	střední specifické teplo při konstantním tlaku, $\text{J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_v	střední specifické teplo při konstantním objemu, $\text{J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_p(T)$	specifické teplo za konstantního tlaku j jako funkce teploty, $\text{J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_v(T)$	specifické teplo při konstantním objemu jako funkce teploty, $\text{J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

G	hmotnost zadrž frakce v zásobníku, kg
M	molová hmotnost plynu, g.mol^{-1}
P	tlak, Pa
$P_T(T)$	tenze par jako funkce teploty, Pa
q	výparné teplo při teplotě normálního bodu varu, kJ.kg^{-1}
$q(T)$	výparné teplo jako funkce teploty, kJ.kg^{-1}
Q	teplo přehřátí nad bod varu vztažené na 1 m^3 skladovacího prostoru, kJ.m^{-3}
T	teplota, K
ΔT	přehřátí látky nad teplotu normálního bodu varu, K
V	objem skladovacího prostoru, m^3
w	expanzní práce páry vztažená na 1 kg směsi, kJ.kg^{-1}
W	expanzní práce páry vztažená na 1 m^3 skladovacího prostoru, kJ.m^{-3}
x	podíl kapaliny odpařitelný adiabatickým varem, bezr.
y	stupeň zplynění kapaliny při adiabatickém varu, $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
p	střední hodnota hustoty, kg.m^{-3}
$p(T,P)$	hustota jako funkce teploty a tlaku, kg.m^{-3}

Indexy

C	celková hodnota po vyrovnání teploty a tlaku v zásobníku s hodnotami v okolí
G	vlastnost páry
K	údaj se vztahuje ke kapalínovému prostoru zásobníku
L	vlastnost kapaliny
O	podmínky (teplota a tlak) okolí
P	údaj se vztahuje k plynovému prostoru zásobníku
R	rychlá fáze havárie
S	údaj odpovídá teplotě skladování
T	tenze par nad kapalinou
V	odpovídá teplotě normálního bodu varu
Rev	vratný proces
Ir	nevratný proces
1	stav před expanzí

J. Horák (Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): Application of Thermodynamic Data in Evaluating Potential Risks of Liquefied Gas Containers

The article describes processes occurring in a container after releasing pressure and presents various scenarios of a leak. Relations for assessing the proportion of the gas volume (from the container) which escapes into the environment after releasing pressure are given, and relations for the proportion of the liquid volume which rapidly evaporates after releasing pressure due to the heat accumulated in the liquid as overheating above the normal boiling point. The article further specifies relationships for assessing the volume work associated with the gas and vapour expansion after releasing pressure. The data for assessing the course of evasion of liquefied industrial gases when stored at 20°C are given in the paper.