

dr inż. MARCIN GRABARCZYK
NASK-PIB

mgr inż. KATARZYNA BOGDAN
Instytut Lotnictwa

Kontakt: marcin.grabarczyk@nask.waw.pl

DOI: 10.5604/01.3001.0013.1053

Temperatura zapłonu a punkty wybuchowości – studium podobieństwa wybranych parametrów wybuchowości substancji niebezpiecznych

Fot. lag_cz/bigstockphoto



W artykule zawarto rozważania na temat różnic i podobieństw dwóch parametrów wybuchowości, tj. temperatury zapłonu i punktów wybuchowości. Wykonano przegląd literatury, omówiono wyniki badań o charakterze eksperymentalnym i modelowym nad punktami wybuchowości, zwanymi także temperaturowymi granicami wybuchowości. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 15794, która odnosi się do oznaczania parametrów wybuchowości par cieczy palnych. Publikacja zawiera także spostrzeżenia autorów dotyczące prowadzenia tych badań, a także studium użyteczności metod szacowania wymienionych parametrów. Uzyskane wyniki mogą zostać wykorzystane do poprawy bezpieczeństwa procesów technologicznych, które obejmują ciecze palne.

Słowa kluczowe: temperatura zapłonu, temperaturowe granice wybuchowości, substancje niebezpieczne

Flash point vs. explosiveness points: a study in the similarity of chosen parameters of hazardous substances' explosiveness

The article discusses the similarities and differences between two explosiveness parameters, i.e. flash point and explosion point. Literature overview, experimental measurements and computational studies were performed on the explosion point parameter, which is also called temperature flammability limits. Research was conducted in accordance with the PN-EN 15794 standard, which specifically refers to determining the explosion point parameter of flammable liquids. The article also contains the authors' insight on the measurements methodology, as well as accuracy validation of various estimation methods. The obtained results can be used for explosion protection of technological processes which involve flammable liquids.

Keywords: flash point, temperature explosiveness point, hazardous substances

Wstęp

Parametry wybuchowości to wielkości fizykochemiczne, które charakteryzują substancje pod kątem ich podatności na zapłon oraz sposób zachowania w czasie zjawiska spalania, kontrolowanego lub nie. Są one stałym elementem kart charakterystyki substancji niebezpiecznych, czyli dokumentów zawierających szereg ważnych informacji dotyczących zagrożeń, stwarzanych przez dane substancje. W rozporządzeniu REACH (akronim od ang. *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*), obowiązującym w krajach Unii Europejskiej, zdefiniowana została struktura kart charakterystyki, a parametry wybuchowości są jej koniecznym elementem [1].

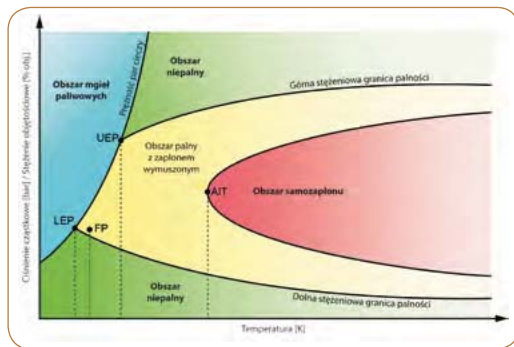
Wszystkie istniejące parametry i metody ich oznaczania zostały ściśle zunifikowane i unormowane na przestrzeni lat. Parametry wybuchowości oznaczają się w odniesieniu do substancji niebezpiecznych w każdym stanie skupienia, w warunkach

normalnych [2]. Niektóre z parametrów występują natomiast tylko w kontekście substancji w danym stanie. Na przykład: dolna granica wybuchowości oznaczana jest w stosunku do gazów, cieczy oraz pyłów palnych, natomiast górna granica wybuchowości już tylko w odniesieniu do wszystkich gazów, niektórych cieczy, ale nie pyłów palnych. Temperatura zapłonu (*flash point temperature*) to parametr oznaczany jedynie w przypadku cieczy, podczas gdy długość szczeliny gaszącej wyznacza się (co do zasady) jedynie w stosunku do substancji niebezpiecznych, występujących w stanie gazowym. W bardziej rozbudowanych kartach można znaleźć także informacje dotyczące maksymalnego ciśnienia wybuchu, maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu, indeksu deflagracji, minimalnej energii zapłonu, punktu palenia, laminarnej prędkości spalania, czasu wybuchu, normalnej prędkości płomienia, granicznego stężenia tlenu oraz długości szczeliny gaszącej.

W przypadku substancji, które w warunkach normalnych występują w gazowym lub ciekłym stanie skupienia, podstawowe parametry wybuchowości to granice wybuchowości, zwane także w polskiej nomenklaturze granicami palności. Inżynierowie odpowiedzialni za bezpieczeństwo procesów przemysłowych stosują pojęcie granic wybuchowości w kontekście pyłów palnych, a pojęcie granic palności w kontekście gazów i cieczy. Autorzy artykułu dostrzegają potrzebę dodatkowego wyjaśnienia oraz uporządkowania nomenklatury (polskiej i anglojęzycznej), a także skrótów związanych z granicami wybuchowości. Jest to, wraz z prezentacją wyników badań własnych, celem artykułu.

Problematyka nomenklatury

Przedmiotem dyskusji ostatnich trzech dekad jest sama definicja granic palności oraz parametrów wybuchowości o zbliżonym do nich charakterze.



Rys. Parametry wybuchowości na wykresie ciśnienia od temperatury: dolny punkt wybuchowości (LEP), górny punkt wybuchowości (UEP), temperatura zapłonu (FP) oraz temperatura samozapłonu (AIT)

Fig. Explosiveness parameters on a partial pressure vs. temperature graph: lower (LEP) and upper (UEP) explosion point, flash point (FP) and auto-ignition temperature (AIT)

Autorzy, na podstawie swoich doświadczeń, zgodnie stwierdzają, że takie parametry, jak (zgodnie z polską nomenklaturą) granice palności, punkty wybuchowości oraz temperatura zapłonu niejednokrotnie sprawiają pewną trudność osobom posługującym się nimi. Jest to szczególnie dobrze widoczne w rozumieniu drobnych różnic uwarunkowań zjawisk fizykochemicznych zachodzących przy konkretnych parametrach. Autorzy podjęli próbę usystematyzowania definicji, skrótów (symboli) oraz nomenklatury, polskiej i anglojęzycznej, wymienionych parametrów. W tab. 1. ujęto w sposób skondensowany omawianą tematykę, a dopełnienie prezentowanego materiału stanowi rysunek. Autorzy podkreślają, że prezentowane informacje znajdują całkowite zastosowanie do cieczy palnych i (w znacznym stopniu) także do gazów palnych.

Granice palności to pierwszy omawiany parametr. Najbardziej precyzyjna forma jego polskiego nazewnictwa to „stężeniowe granice wybuchowości”. Zgodnie z definicją zawartą w PN-EN 1839 „granice palności to zakres stężeń, poza którymi zapłon nie nastąpi w żadnych warunkach” [3]. Co do zasady, pod omawianym pojęciem należy tak naprawdę rozumieć dwa osobne parametry, tj. dolną i górną granicę palności.

Granice palności lub stężeniowe granice wybuchowości w mowie potocznej specjalistów ds. bezpieczeństwa procesowego oraz inżynierów ppoż. niejednokrotnie upraszczane są do „granicy wybuchowości”. Powoduje to problemy przede wszystkim w stosowanych skrótach. W polskiej nomenklaturze używa się najczęściej skrótów DGW oraz GGW do określenia odpowiednio dolnej oraz górnej granicy wybuchowości. Analogiczne skróty, ale bazujące na terminie granic palności, czyli DGP oraz GGP, nie przyjęły się, chociaż są bardzo precyzyjne.

Niektórzy specjaliści używają nazewnictwa „granice wybuchowości” w kontekście pyłów palnych, a „granice palności” w kontekście gazów i cieczy palnych. Problem niejednoznaczności nomenklatury oraz stosowanych skrótów widoczny jest także w literaturze anglojęzycznej i wynika z dwuznaczności słów służących do opisu wspomnianych parametrów. Granice palności, które najprecyzyjniej można nazwać stężeniowymi granicami wybuchowości, występują jako *flammability limits* oraz jako *explosion limits*. Dolna i górna granica palności to odpowiednio LFL oraz UFL, czyli *lower flammability limits* oraz *upper flammability limits*, ale także LEL oraz UEL, czyli *lower explosion limits* oraz *upper explosion limits*. Warto nadmienić, że stężeniowe

Tabela 1. Podsumowanie informacji dotyczących nomenklatury i skrótów stosowanych w literaturze polsko- oraz anglojęzycznej (pogrubiono najczęściej stosowane oznaczenia)

Table 1. The summary of the information related to the nomenclature and abbreviations used in both Polish and English literature (the most frequently used markings were made bold)

pol.	Nomenklatura	Granice palności Stężeniowe granice wybuchowości Granice wybuchowości (potocznie)	Punkty wybuchowości Temperaturowe granice wybuchowości	Temperatura zapłonu
	Skrót	DGW/GGW DGP/GGP (rzadko stosowane)	DTGW/GTGW DPW/GPW	T _z
ang.	Nomenklatura	Flammability limits Explosion limits	Explosion points Temperature flammability limits	Flash point
	Skrót	LFL/UFL LEL/UEL	LEP/UEP	FP

granice palności są funkcją temperatury, a ich zakres rozszerza się wraz z jej wzrostem. Jest to doskonale widoczne na rysunku na odpowiednich dwóch krzywych – LFL oraz UFL.

Drugi parametr to punkty wybuchowości. Najbardziej precyzyjna forma jego polskiego nazewnictwa to „temperaturowe granice wybuchowości”. Zgodnie z definicją zawartą w PN-EN 15794, „temperaturowe granice wybuchowości to zakres temperatur cieczy palnej, w których stężenia par nasyconych w powietrzu znajdują się w granicach wybuchowości” [4]. Pod omawianym pojęciem należy tak naprawdę rozumieć dwa osobne parametry, tj. dolny i górny punkt wybuchowości.

Tworzenie skrótów przebiega analogicznie jak w przypadku granic palności. Funkcjonują więc: DPW oraz GPW, czyli odpowiednio dolny oraz górny punkt wybuchowości i rzadziej spotykane: DTGW oraz GTGW, czyli odpowiednio dolna oraz górna temperaturowa granica wybuchowości. W nomenklaturze anglojęzycznej punkty wybuchowości funkcjonują wprost jako *explosion points* (EP) lub rzadziej *temperature flammability limits*. Tworzenie skrótów przebiega podobnie, tj. LEP i UEP, odpowiednio od słów *lower explosion point* oraz *upper explosion point*. Oznaczenia DTGW oraz GTGW nie znajdują swoich odpowiedników w języku angielskim. Punkty wybuchowości oznaczono na rysunku jako LEP oraz UEP.

Mylenie stężeniowych oraz temperaturowych granic wybuchowości to częsty błąd i zdaje się mieć dwa powody. Pierwszy to wspomniany już zabieg upraszczania pojęć poprzez odrzucenie przymiotnika poprzedzającego termin granic wybuchowości, co powoduje zatarcie różnic pomiędzy granicami palności oraz punktami wybuchowości. Druga przyczyna wynika z przekładu pojęć anglojęzycznych.

Ostatni parametr istotny z punktu widzenia artykułu to temperatura zapłonu. Sama jego definicja jest trochę myląca, ponieważ temperaturę zapłonu nazywamy najniższą temperaturę cieczy lub substancji półstałej, w której jej pary, w połączeniu z powietrzem, dają palną mieszaninę i ulegają spalaniu po przyłożeniu źródła zapłonu [5-7]. W angielskiej nomenklaturze temperatura zapłonu funkcjonuje jako *flash point temperature*. Oznaczenie tego parametru w formie skróconej to T_z oraz FP, odpowiednio w języku polskim oraz angielskim (na rysunku oznaczono go jako FP).

W ciągu ostatniej dekady zaobserwowano zainteresowanie tym parametrem, głównie dlatego, że na jego podstawie przyporządkowuje się ciecz do jednej z trzech klas zagrożenia pożarowego [8]. Niektóre ośrodki badawcze prowadzą badania, głównie obliczeniowe, mające na celu korelację temperatury zapłonu z parametrem granic pal-

ności oraz modelowanie wpływu ciśnienia na ten parametr, zarówno w odniesieniu do pojedynczych paliw, jak i ich mieszanin binarnych [9]. Temperaturę zapłonu oznacza się wykorzystując różne metody, które można podzielić na dwie kategorie, tj. tygła zamkniętego lub otwartego. Pierwsza kategoria oddaje warunki zdarzenia niepożądanego typu „zapłon wewnątrz zbiornika paliwa”, a druga – typu „zapłon rozlanej cieczy” (ang. *pool fire accidents*).

Autorzy artykułu w codziennej praktyce i w artykule stosują terminy przyjęte w polskich normach (tj. granice palności, punkty wybuchowości oraz temperatury zapłonu) oraz ich angielskie skróty (tj. LFL/UFL, LEP/UEP oraz FP).

Granice palności, punkty wybuchowości czy temperatura zapłonu

Wspomniane mylenie stężeniowych oraz temperaturowych granic wybuchowości to częsty błąd. Podobny problem dostrzega się w odniesieniu do dolnego punktu wybuchowości (LEP) oraz temperatury zapłonu (FP), chociaż wynika to z podobieństwa fizykochemicznego zjawisk określanymi tymi parametrami. Autorzy podjęli próbę stworzenia toku rozumowania, który pozwoliłby jednoznacznie zrozumieć różnice pomiędzy wymienionymi parametrami (jego odtworzenie ułatwia rysunek).

Podstawowym przedmiotem rozważań jest pewna, ograniczona objętość, np. zbiornik na substancję palną. Na początku jest on wypełniony jedynie powietrzem w temperaturze otoczenia, a potem na dno zbiornika podaje się substancję palną o odpowiedniej lotności. W wyniku procesu parowania utworzona zostanie nad lustrem cieczy mieszanina par i powietrza, która, ze względu na swoją gęstość, pozostanie na dnie zbiornika. Atmosfera ta może być wybuchowa, jeżeli udział objętościowy jej substancji palnej (tj. stężenie par w powietrzu) znajdzie się pomiędzy granicami palności.

Wspomniany proces parowania jest typowym zjawiskiem wymiany masy, a procesy te charakteryzuje pełna analogia do zjawisk wymiany ciepła, choć należy wskazać przynajmniej dwie różnice. Po pierwsze, w przypadku wymiany ciepła, „motorem” sprawczym jest gradient temperatury, a w przypadku wymiany masy gradient stężeń. Po drugie, wymiana ciepła zachodzi jednokierunkowo, tj. energia przechodzi z układu o wyższej temperaturze do układu o niższej. W przypadku wymiany masy, równoległe do parowania zachodzi proces skraplania. W momencie podania substancji palnej na dno zbiornika, intensywność procesu parowania znacząco przewyższa intensywność procesu skraplania, choć przewaga ta maleje wraz ze wzrostem stężenia par nad lustrem cieczy. Jest

to sytuacja analogiczna do chłodzenia gorącego naczynia w temperaturze pokojowej. Z początku temperatura będzie spadała bardzo szybko, ale końcowe wyrównanie temperatur zajmie znacznie więcej czasu.

Wyrównanie się intensywności procesów parowania i skraplania to stan równowagi pomiędzy mieszaniną parowo-powietrzną a lustrem cieczy. Można zatem stwierdzić istnienie pewnej maksymalnej ilości cieczy, która może odparować z dna zbiornika. Spostrzeżenie to jest zgodne z prawem podziału Nernsta, które ma swoje szczególne znaczenie w termodynamice procesowej [10].

Występująca nad lustrem cieczy atmosfera wybuchowa stanowi mieszaninę powietrza oraz par cieczy i znajduje się pod ciśnieniem około atmosferycznym. Na mocy prawa Daltona ciśnienie całkowite układu jest równe sumie ciśnień cząstkowych, zwanych też parcjalnymi. Spostrzeżenie istnienia pewnej maksymalnej ilości cieczy, która może odparować z dna zbiornika, można zatem przekształcić na spostrzeżenie istnienia maksymalnego cząstkowego ciśnienia par cieczy w mieszaninie. Jest to ciśnienie, w którym nastąpiło wyrównanie się intensywności procesów parowania i skraplania. Ciśnienie to w termodynamice procesowej nazywane jest ciśnieniem pary nasyconej lub po prostu prężnością par cieczy. Prężność jest parametrem o charakterze fizykochemicznym, który bardzo zależy od temperatury, a związek ten opisuje np. prawo Antoine'a. Wzajemną relację pomiędzy prężnością a temperaturą na rysunku ilustruje krzywa „prężność par cieczy”.

Granice palności wyrażone są w udziałach objętościowych, a prężność w jednostkach ciśnienia. Oba te parametry zależą jednak od temperatury. W związku z tym konieczne jest przeskalowanie krzywej Antoine'a tak, aby wyrażała ona maksymalny możliwy udział objętościowy par cieczy w atmosferze wybuchowej i przy zadanej temperaturze i ciśnieniu. Można udowodnić, posługując się wspomnianym już prawem Daltona oraz modelem gazu doskonałego, że udział objętościowy danego składnika w układzie jest równy ilorazowi jego ciśnienia cząstkowego i całkowitego ciśnienia układu [11]. Pozwala to płynnie przechodzić pomiędzy tymi parametrami granic palności a parametrem prężności, ponieważ zbiornik znajduje się pod ciśnieniem atmosferycznym.

Podsumowując, widoczne jest, że maksymalne stężenie parjalne par cieczy może odpowiadać co najwyżej ciśnieniu pary nasyconej odpowiedniemu dla stanu równowagi w temperaturze, w której znajduje się rozważany układ. Dla przykładu, według prawa Antoine'a, w 298 K niemożliwe jest odparowanie takiej ilości izooktanu, aby w zamkniętej objętości jego pary dały udział objętościowy większy niż 6,5% [12].

Wszystkie te zależności zebrano na rysunku. Krzywe granic palności przecinają krzywą prężności par cieczy. Miejsca przecięcia to, zgodnie z definicją parametru, punkty wybuchowości. Punktami wybuchowości nazywamy zakres temperatur cieczy palnej, w których udziały objętościowe par w atmosferze wybuchowej znajdują się w granicach palności [4]. Można więc powiedzieć, że LEP to temperatura, w której LFL oraz prężności danej cieczy są sobie równe. Analogicznie, można zdefiniować UEP jako temperaturę, w której UFL oraz prężność danej cieczy są sobie równe.

Na rysunku wyróżnione zostały kolorami cztery obszary. Kolor błękitny ilustruje obszar mgieł paliwowych, które przy odpowiednio silnym źródle zapłonu mogą przejawiać zdolności wybuchowe. Takie przypadki należy rozważać jako jednoczesne spalanie dużej ilości pojedynczych kropeł zawieszonych w powietrzu. Są dostępne publikacje na ten temat [13]. Oznaczony kolorem zielonym obszar jest niewybuchowy, ponieważ znajduje się poza granicami palności [14]. Obszar żółty to pary cieczy tworzące atmosfery wybuchowe w powietrzu. Należy zauważyć, że jest to obszar, w którym spalanie jest możliwe jedynie po przyłożeniu dostatecznie silnego źródła zapłonu. Wewnątrz obszaru żółtego znajduje się obszar czerwony. Krzywa oddzielająca na rysunku te dwa obszary to krzywa AIT (*autoignition temperature*), czyli krzywa temperatury samozapłonu [15]. Temperatura samozapłonu to kolejny parametr wybuchowości – nie mieści się on w tematyce tego artykułu, ponieważ jego uwarunkowania fizykochemiczne są dalekie od uwarunkowań omawianych parametrów.

Punkt LEP znajduje się w bliskim sąsiedztwie punktu FP, co ilustruje, jak niewielkie są różnice pomiędzy parametrem dolnego punktu wybuchowości oraz temperaturą zapłonu. Najogólniej mówiąc, drugi z parametrów oznaczany jest w warunkach quasi-równowagi fazowej. Metoda oznaczania tego parametru stanowi pewien kompromis pomiędzy czasochłonnością i ekonomią (rozmiar próbek) procesu a precyzją oznaczonej temperatury, dlatego w codziennej praktyce FP stanowi substytut LEP. Pełną ilustrację różnic w zjawiskach występujących w metodach oznaczania tych dwóch parametrów znajduje się w dalszej części artykułu.

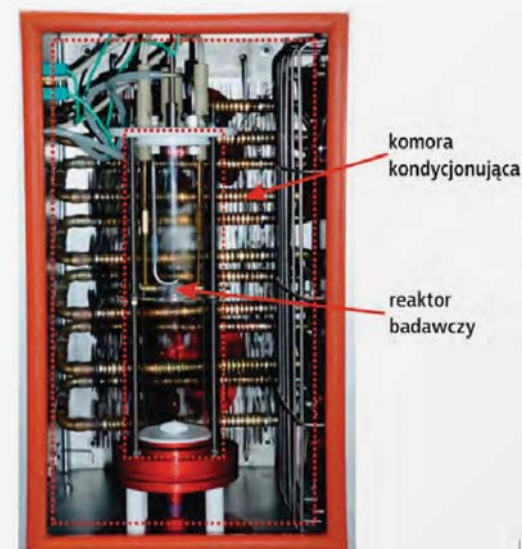
Podsumowując, parametr punktów wybuchowości jest niezwykle ważny, szczególnie w projektowaniu zbiorników paliwa np. w przemyśle lotniczym czy motoryzacyjnym. Dodatkowo, o ile LEP jest parametrem przydatnym z punktu widzenia inżynierii bezpieczeństwa pożarowego czy procesowego, to UEP nie ma już tak praktycznego zastosowania. Ustalenie równowagi fazowej jest procesem czasochłonnym, dlatego obecnie nie prowadzi się niestety wielu badań w obszarze punktów wybuchowości. Badania takie wykonali Brandes i inni [16], a z kolei Gharagheizi i inni [17] zaprezentowali pewne obliczenia omawianej tematyki. Oprócz analizy problematyki nomenklatury oraz częstych błędów w definiowaniu wybranych parametrów wybuchowości, autorzy wykonali prace o charakterze eksperymentalnym i obliczeniowym dotyczące punktów wybuchowości, których rezultaty zaprezentowano niżej.

Badanie zależności między temperaturą zapłonu i punktami wybuchowości

Prowadzenie prac o charakterze eksperymentalnym, a w szczególności eksplozymetrycznym, wymaga unifikacji stosowanej metodyki. Autorzy wykonali sprawdzenie punktów wybuchowości zgodnie z PN-EN 15794. Przedmiotem badań był izooktan, n-heptan i n-oktan, a także etanol, metanol, butan-1-ol oraz butan-2-ol. Oznaczenie LEP oraz UEP polega na znalezieniu najniższej lub najwyższej temperatury, w której atmosfera wybuchowa nasyczona parami cieczy przestanie stwarzać zagrożenie. Dokonuje się tego, próbując wymusić zapłon takiej atmosfery w kolejnych temperaturach, zazwyczaj



Fot. 1. Stanowisko badawcze – widok ogólny
Photo 1. Testing apparatus – general view



Fot. 2. Dwa główne komponenty skonstruowanego stanowiska badawczego
Photo 2. Two main components of testing apparatus

zgodnie z założonym planem prowadzenia prac o charakterze eksperymentalnym [18].

W zaprezentowanym stanowisku badawczym (fot. 1. i 2.) należy wyróżnić dwa główne komponenty, tj. reaktor badawczy oraz komorę kondycjonującą. Warunkiem koniecznym poprawnie przeprowadzonych badań było uniemożliwienie zachodzenia procesów wymiany masy pomiędzy wymienionymi komponentami, przy jednoczesnym umożliwieniu przebiegu procesów o charakterze wymiany ciepła pomiędzy nimi. Zadaniem drugiego z komponentów było z kolei zapewnienie odpowiednich warunków w otoczeniu reaktora badawczego.

Reaktor ma kształt cylindryczny i wyposażony jest w dwie termopary, mierzące temperaturę fazy ciekłej oraz fazy gazowej (mieszanki par badanej substancji z powietrzem). Druga z nich stanowiła pomocnicze kryterium zapłonu. Przed przystąpieniem do pomiaru reaktor wypełniany był badaną substancją, szczelnie zamykany, umieszczany w komorze kondycjonującej, która utrzymywała zadane warunki, tj. docelową temperaturę, w której wykonywany był pomiar. W momencie próby wymuszenia zapłonu ciecz powinna wypełniać połowę objętości reaktora, o czym należy pamiętać przygotowując pomiar (wpływ temperatury na gęstość cieczy).

Pojedynczy test polegał na poddaniu atmosfery wybuchowej nasyconej parami cieczy działaniu źródła zapłonu i określeniu, czy zainicjowana została samopodtrzymująca się reakcja spalania. Krytycznym elementem prowadzenia badań nad punktami wybuchowości jest określenie, czy osiągnięty został stan równowagi fazowej par cieczy palnych z cieczą, nad którą się znajdują. Wystąpienie tego unikalnego, ale charakterystycznego stanu można potwierdzić na gruncie zjawisk termodynamicznych. Jeżeli temperatura fazy ciekłej oraz gazowej są sobie równe w odpowiednio szerokim oknie czasu, to można zakładać wystąpienie równowagi fazowej.

W przeprowadzonych pomiarach wykorzystane zostały dwa kryteria oceny wystąpienia zapłonu – wizualne oraz temperaturowe, opisane w PN-EN 15794. Oprócz termopar, reaktor badawczy wyposażono także w układ zapłonu oraz mieszadło magnetyczne, które utrzymywało jednorodność parującej substancji w czasie kondycjonowania atmosfery wybuchowej. Z kolei źródło zapłonu realizowano poprzez wyładowanie elektryczne o charakterze łuku indukcyjnego. Energia zapłonu wynosiła około 50 J w czasie emisji 2 ms. Źródło zapłonu realizowane było od 10±2 mm nad geometrycznym środkiem reaktora badawczego, ale w pionowej osi jego symetrii. Prototyp stanowiska badawczego pozwalał na wykonywanie pomiarów w temperaturach od 258 K (-15 °C) do 423 K (150 °C).

Przed przystąpieniem do prac badawczych o charakterze eksperymentalnym przeanalizowano wpływ temperatury na gęstość badanych paliw za pomocą dostępnej literatury, czego wymagała ergonomia i optymalizacja liczby pomiarów. Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 2.

Badania modelowe

Ograniczona dostępność danych o charakterze eksperymentalnym, zawierających informacje na temat punktów wybuchowości, powoduje potrzebę ustalenia metody ich szacowania w sposób łatwy i precyzyjny. Czasochłonność i koszty ich oznaczania przemawiają za wprowadzeniem wiarygodnych metod estymowania wymienionych parametrów. Autorzy podjęli więc próbę oceny dostępnej metody, a także zaproponowali nową.

Pierwsza metoda, zalecana w PN-EN 15794, zakłada wykorzystanie następującej korelacji:

$$EP = \frac{B}{A - \log(p_{atm} \cdot FL \cdot 0.01)} - C \quad (1)$$

gdzie: A, B oraz C to współczynniki równania Antoine'a, EP to punkt wybuchowości (LEP lub UEP) wyrażony w [°C], FL to granica palności (LFL lub UFL) wyrażona jako udział objętościowy [%], a p_{atm} to ciśnienie atmosferyczne [kPa]. Stosując tę zależność trzeba zapewnić zgodność jednostek współczynników równania Antoine'a z resztą danych wejściowych. Metodę tę w dalszej części

Tabela 2. Wyniki badań eksperymentalnych oraz obliczeniowych. Indeks „exp.” symbolizuje wartości oznaczone eksperymentalnie, a „calc.” wartości pochodzące z obliczeń. Cyfry I oraz II odnoszą się do dwóch analizowanych metod obliczeniowych określanych, odpowiednio, mianem normatywnej i analitycznej

Table 2. Experimental and computational research results. “Exp” index symbolizes values marked experimentally while “calc” values come from computations. I and II digits pertain to two analyzed computational methods named, respectively, as normative and analytic

Substancja:	Nr CAS	LEP [K]			UEP [K]			FP [K]
		Exp.	Calc. I	Calc. II	Exp.	Calc. I	Calc. II	
Alkohol sec-butylowy	78-92-2	293	289	294	321	300	328	297
Alkohol n-butylowy	71-36-3	308	303	299	341	316	348	302
n-Oktan	111-65-9	287	287	281	323	301	324	283
n-Heptan	142-82-5	268	267	264	300	280	304	270
Izooktan	540-84-1	263	274	258	296	284	295	261
Alkohol etylowy	64-17-5	285	265	284	315	276	316	286
Alkohol metylowy	67-56-1	283	264	283	316	277	315	284

opracowania określono mianem normatywnej i nadano jej indeks I.

Druga, autorska metoda, w dalszej części artykułu nazywana będzie analityczną z indeksem II. Pochodzi ona od definicji punktów wybuchowości. Zgodnie z tokiem rozumowania zaprezentowanym wcześniej, parametrami tymi nazywamy temperaturę nasyconej atmosfery wybuchowej, w których stężenia substancji palnej są równe granicom palności. Tym samym, autorzy postulują możliwość szacowania punktów wybuchowości przez rozwiązania układu dwóch równań, równania Antoine'a oraz dowolnej korelacji opisującej wpływ temperatury na granice palności, np. korelacji Zabetakisa [19]. Ich postać jest następująca:

$$\ln p = A - \frac{B}{EP + C} \quad (2)$$

$$FL = FL_{25^{\circ}C} \cdot \left[1 \pm \frac{0.75}{H_C} \cdot (EP - 25^{\circ}C) \right] \quad (3)$$

gdzie: H_C to ciepło spalania wyrażone w [kJ/mol], p to prężność par cieczy wyrażone w [kPa].

Zgodnie z prawem Daltona, prawem Avogadro oraz założeniami wynikającymi z modelu gazu doskonałego [11], można udowodnić, że udział objętościowy każdego z składników mieszaniny wewnątrz układu da się opisać jako stosunek cząstkowego ciśnienia tego składnika do całkowitego ciśnienia układu [10]. Równanie Antoine'a przyjmie wtedy następującą postać:

$$FL = \frac{\exp\left(A - \frac{B}{EP + C}\right)}{p_{sys}} \quad (4)$$

gdzie: p_{sys} to całkowite ciśnienie atmosfery wybuchowej wyrażone w [kPa], które w przypadku prowadzonych pomiarów było równe ciśnieniu atmosferycznemu. Rozwiązanie układu równań 3. oraz 4. pozwala oszacować punkty wybuchowości i stanowi metodę analityczną.

Dodatkowo, zgodnie z normą otrzymane z pomiarów wyniki należy przeskalować/skorygować z ciśnienia panującego w laboratorium w momencie pomiarów do ciśnienia normalnego zgodnie z zależnością:

$$EP = EP_0 + a(p_{ref} - p_{atm}) \quad (5)$$

gdzie: EP_0 to wyznaczony eksperymentalnie punkt wybuchowości (LEP lub UEP), EP to skorygowany punkt wybuchowości, który powinien być uznany za ostateczny wynik oznaczania, p_{ref} to ciśnienie

referencyjne, tj. ciśnienie normalne wynoszące 101,325 [kPa], natomiast p_{atm} to ciśnienie panujące w laboratorium w momencie pomiarów [kPa]. Współczynnik a wynosi 0,25 [°C/kPa] i zgodnie z normą wyniki korekcji powinny zostać zaokrąglone do wartości całkowitej w dół w odniesieniu do dolnego oraz w górę w stosunku do górnego punktu wybuchowości.

W tab. 2. zawarto wyniki badań eksperymentalnych oraz modelowych. Nadano im odpowiednio indeksy exp oraz calc. Punkty wybuchowości oznaczono zgodnie z anglojęzyczną nomenklaturą EP. Skrót FP odnosi się do temperatury zapłonu. Tab. 3. zawiera natomiast wszystkie parametry wykorzystane w badaniach modelowych. Indeks 0 symbolizuje wartości ciśnienia normalnego oraz temperatury stanu standardowego równej 25 [°C] zarówno w równaniach, jak i w tabelach.

Wyniki badań i wnioski

Zdaniem autorów analizę wyników należy zacząć od oceny rozbieżności pomiędzy eksperymentalnymi wartościami temperatury zapłonu oraz dolnego punktu wybuchowości ze względu na podobieństwo zjawisk termodynamicznych, zachodzących w czasie ich oznaczania. W odniesieniu do każdej z przebadanych substancji niebezpiecznych drugi z parametrów przyjmował wartości niższe niż pierwszy. Zapewnienie znacznego nadmiaru utleniacza w atmosferze wybuchowej powstającej w wyniku parowania substancji ciekłej ma mniejszy wpływ na zainicjowanie zjawiska niż samo osiągnięcie stanu nasycenia atmosfery dla niskich stężeń. Podobnie jest w przypadku oznaczania dolnej stężeniowej granicy wybuchowości: procesy rządzące zjawiskami zachodzącymi w takich warunkach mają charakter bardziej termodynamiczny niż chemiczny. Innymi słowy, przewaga strumienia ciepła generowanego ze strefy reakcji nad strumieniem ciepła traconym ze strefy reakcji do otoczenia ma większe znaczenie dla całego zjawiska niż szybkość i stechiometryczność reakcji chemicznej.

Największa oraz najmniejsza różnica pomiędzy omawianymi parametrami wyniosły odpowiednio 6 K w odniesieniu do alkoholu n-butylowego oraz 1 K w przypadku alkoholu metylowego i etylowego. O poprawności takiego stanu rzeczy mogą świadczyć wartości lotności obu paliw, tj. im większa lotność, tym mniejsza rozbieżność pomiędzy obydwoimi parametrami wybuchowości. Znajduje to uzasadnienie na gruncie zjawisk fizykochemicznych, zachodzących w czasie oznaczania eksperymentalnego obu parametrów.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne wykorzystane w badaniach modelowych. Indeks O symbolizuje wartości parametrów wybuchowości dla ciśnienia normalnego oraz temperatury stanu standardowego równej 25 °C

Table 3. Physicochemical properties used in model research. O index symbolizes values of the explosiveness parameters in relation to the standard pressure and standard temperature of 25 degrees Celsius

Substancja:	Nr CAS	Wsp. równania Antoine'a			H _c [kJ/mol]	LFL _o [% obj.]	UFL _o [% obj.]
		A	B	C			
Alkohol sec-butylowy	78-92-2	15.1989	3026.03	186.500	2661.1	1.7	9.8
Alkohol n-butylowy	71-36-3	15.3144	3212.43	182.739	2672.2	1.7	12
n-Oktan	111-65-9	13.9346	3123.13	209.635	5530.1	0.95	6.5
n-Heptan	142-82-5	13.8622	2910.26	216.432	4825.9	1.1	6.7
Izooktan	540-84-1	16.8958	3795.17	230.918	5462.6	3.3	16
Alkohol etylowy	64-17-5	16.5785	3638.27	239.500	1370.7	6.7	36
Alkohol metylowy	67-56-1	13.6703	2896.31	220.767	718.5	0.95	6

Temperaturę zapłonu oznacza się eksperymentalnie w wyniku oddziaływania jego źródła na atmosferę wybuchową, tj. mieszaniny par cieczy palnych z powietrzem nad lustrem cieczy. Badana substancja niebezpieczna jest ogrzewana w odpowiednim tempie, paruje oraz miesza się z powietrzem, będącym nośnikiem utleniacza. Następnie, zależnie od przyjętej metody, atmosfera wybuchowa wolno formuje się nad lustrem cieczy (metoda otwartego naczynia) lub zbiera się nad lustrem cieczy w ograniczonej objętości (metoda zamkniętego naczynia). Źródło zapłonu jest cyklicznie przykładane do naczynia, sprawdzając w ten sposób wystąpienie zapłonu zgodnie z przyjętym w metodzie kryterium. Każde wymuszenie zapłonu mieszaniny palnej destabilizuje proces i nie pozwala osiągnąć atmosfery wybuchowej równowagi fazowej ciecz-para nad lustrem cieczy, tj. nie osiąga nasycenia, czyli prężności swoich par. Jeżeli badana substancja niebezpieczna jest silnie lotna, rozbieżności pomiędzy stanem nasycenia oraz kolejnymi stanami w chwili wymuszania zapłonu będą mniejsze.

W artykule przedstawiono dwie metody, normatywną i analityczną, mogące pomóc w oszacowaniu punktów wybuchowości. Korzystając z dostępności informacji o charakterze eksperymentalnym wykonano ocenę dokładności ich wskazań. Jedną z podstawowych miar liniowego dopasowania modeli fizycznych do rzeczywistości jest współczynnik determinacji Pearsona. Przyjmuje on wartości z przedziału od -1 do 1, a w stosunku do substancji niebezpiecznych przebadanych w czasie prac, o których mowa w tekście, znacząca większość z nich przyjęła wartości dodatnie. Oznacza to, że wartości oszacowane przez model są zawyżone w stosunku do danych pochodzenia eksperymentalnego.

W przypadku obu metod dostrzeżono rozbieżności we wskazaniach. Chociaż możliwe jest znalezienie przypadków, w odniesieniu do których metoda normatywna szacuje bezbłędnie wartości LEP, np. dla n-oktanu, z perspektywy całej przeprowadzonej walidacji wiarygodność opisywanej metody może być niestety kwestionowana, zwłaszcza w kontekście przebadanych substancji. Największe rozbieżności w metodzie normatywnej wyniosły 20 K oraz 39 K, odpowiednio dla LEP alkoholu etylowego oraz UEP alkoholu metylowego. Wartość współczynnika determinacji Pearsona w odniesieniu do tej metody wynosi 0,729 dla LEP oraz 0,731 UEP. W konsekwencji autorzy uważają, że nie jest to uniwersalna metoda do szacowania temperaturowych granic wybuchowości.

Wiarygodność wskazań metody analitycznej zależy od doboru funkcji opisującej wpływ temperatury na stężeniowe granice wybuchowości. Za pomocą omawianej metody możliwe było

bezbłędne oszacowanie LEP i niemal bezbłędne oszacowanie UEP (1 K rozbieżności) w odniesieniu do alkoholu metylowego. W przypadku alkoholu n-butylowego uzyskano największe rozbieżności w stosowaniu metody analitycznej, tj. 7 K oraz 9 K, odpowiednio w odniesieniu do LEP oraz UEP. Średni błąd omawianej metody w stosunku do wszystkich przypadków wyniósł jedynie 4 K oraz 3 K, a współczynnik determinacji Pearsona – 0,971 oraz 0,985, (odpowiednio w odniesieniu do LEP i UEP). Konkludując, dla przebadanych substancji metoda analityczna dała bardziej precyzyjne wyniki szacowania niż metoda normatywna.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań o charakterze eksperymentalnym oraz modelowym (obliczeniowym) można sformułować następujące wnioski:

1) Z punktu widzenia bezpieczeństwa procesów przemysłowych różnica pomiędzy FP a LEP może być znaczna i dochodzić nawet do kilku stopni, a w rezultacie może być przyczyną wystąpienia zdarzeń niepożądanych. Znajomość wartości drugiego z wymienionych parametrów zdaje się być ważniejsza niż pierwszego.

2) Oznaczanie LEP to bardzo wymagający proces, który dla czystych substancji może trwać wiele godzin. Problemem jest także dostępność aparatury. Zgodnie z wiedzą autorów, w Polsce tylko jedna jednostka badawcza nią dysponuje, a w Europie zaledwie kilka. Dla porównania oznaczenie temperatury zapłonu to kwestia kilkunastu minut, maksymalnie godziny, zależnie od przyjętej metody oraz lotności badanej substancji. Stanowiska badawcze znajdują się na wyposażeniu wielu akredytowanych laboratoriów badawczych w całym kraju, np. CNBOP-PIB. Przewaga jednego parametru nad drugim na wybranych płaszczyznach jest wyraźna.

Dokumenty zabezpieczenia przed wybuchem czy opracowania zawierające analizy ryzyka procesów przemysłowych obejmujących wykorzystanie substancji niebezpiecznych w ciekłym stanie skupienia byłyby dokładniejsze, gdyby stosowano punkty wybuchowości. To ważna kwestia w kontekście bezpieczeństwa pracy inżynierów bezpieczeństwa procesowego.

Zaprezentowana przez autorów metoda analityczna, pozwalająca je oszacować, daje dokładniejsze rezultaty niż normatywna dla wybranych substancji niebezpiecznych. Obie metody są niewystarczające do wiarygodnego oszacowania omawianych parametrów wybuchowości, a korzystając z nich należy się liczyć z ryzykiem popełnienia błędu.

Zdaniem autorów możliwe są następujące kierunki kontynuacji badań i ich rozwoju:

1. eksperymentalne oznaczenie większej liczby punktów wybuchowości, co poszerzy możliwości walidacyjne metod szacowania

2. poprawienie istniejących lub wyprowadzenie nowych funkcji lub modeli, za pomocą metod eksperymentalnych, statystycznych lub analitycznych, opisujących zależność pomiędzy stężeniowymi granicami palności a temperaturą początkową atmosfery wybuchowej

3. wyprowadzenie korelacji pozwalających przeliczyć temperaturę zapłonu na LEP w zależności od gęstości, ciepła spalania oraz prężności danej substancji niebezpiecznej.

Autorzy mają nadzieję, że zaprezentowany artykuł uporządkował choć w pewnym stopniu nazewnictwo oraz klasyfikację parametrów wybuchowości, a także będzie stanowił wkład w rozwój problematyki bezpieczeństwa procesów przemysłowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH)
- [2] Baubraskas V. *Ignition Handbook: Principles and Applications to Fire Safety Engineering, Fire Investigation, Risk Management and Forensic Science*. Fire Science Publications 2003
- [3] PN-EN 1839:2017-02 Oznaczanie granic wybuchowości i granicznego stężenia tlenu (GST) dla palnych gazów i par
- [4] PN-EN 15794:2010 Oznaczanie punktów wybuchowości cieczy palnych
- [5] PN-EN ISO 13736:2013-06 Oznaczanie temperatury zapłonu -- Metoda zamkniętego tygla Abla
- [6] PN-EN ISO 2719:2016-08, Oznaczanie temperatury zapłonu -- Metoda zamkniętego tygla Pensky'ego-Martensa
- [7] PN-EN ISO 9038:2013-08, Oznaczanie zdolności podtrzymywania palenia się cieczy
- [8] Di Benedetto A. The thermal/thermodynamic theory of flammability – The adiabatic flammability limits. "Chemical Engineering Science" 2013, 99: 265-273
- [9] Di Benedetto A., Sanchirico R., Di Sarli V. *Effect of pressure on the flash point of various fuels and their binary mixtures*. "Process Safety and Environmental Protection" 2018, 116:615-620
- [10] Cengel Y.A., Boles M.A. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw-Hill Education, New York 2015
- [11] Michałowski S., Wańkowicz K. *Termodynamika procesowa*. WNT, Warszawa 1999
- [12] Grabarczyk M., Teodorczyk A., di Sarli V., di Benedetto A. *Effect of initial temperature on the explosion pressure of various liquid fuels and their blends*. "Journal of Loss Prevention in Process Industries" 2017, 44:775-779
- [13] Cook S.J., Cullis C.F., Good A.J. The measurement of the flammability limits of mists. "Combustion and Flame" 1977, 30:309-317
- [14] Zabetakis M.G. *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*. "Bulletin of Bureau of Mines" 1965, 627
- [15] PN-EN 14522 Oznaczanie temperatury samozapłonu gazów i par
- [16] Brandes E., Mitu M., Pawel D. *The lower explosion point – A good measure for explosion prevention: Experiment and calculation for pure compounds and some mixtures*. "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" 2007, 20:536-540
- [17] Gharagheizi F., Ilani-Kashkouli P., Mohammadi A.H. *Estimation of lower flammability limit temperature of chemical compounds using a corresponding state method*. "Fuel" 2013, 103: 899-904
- [18] Mańczak K. *Technika planowania eksperymentu*. WNT, Warszawa 1976
- [19] Zabetakis M.G. *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*. "Bulletin of Bureau of Mines" 1965, 627