

# Wpływ czynników inertnych na parametry wybuchowości wybranych gazów i par cieczy organicznych

## *Influence of inert agents on the explosion parameters of selected gases and vapors of organic liquids*

Paulina Flasińska

Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL

E-mail: flasinska@ipo.waw.pl

**Streszczenie:** *Palne substancje w mieszaninie z powietrzem mogą tworzyć atmosfery wybuchowe. Aby zapobiec ich powstaniu lub zminimalizować ryzyko ich wystąpienia, niezbędne staje się poznanie właściwości mieszanin palnych substancji oraz właściwości charakteryzujących przebieg potencjalnego wybuchu. W celu zminimalizowania ryzyka powstania pożaru lub wybuchu stosuje się proces zwany inertyzacją, w którym rolę czynnika obojętnego może pełnić np. azot. W artykule omówiono metodę badań granic wybuchowości, metodę „bomby”, zgodną z normą europejską PN-EN 1839 [1] oraz granicznego stężenia tlenu (GST) według normy europejskiej PN-EN 14756 [2]. Praca pokazuje wpływ gazu inertnego na zakres wybuchowości wytypowanych substancji: wodoru, metanu oraz heksanu, co w praktyce pozwala na ocenę zagrożenia wybuchem pomieszczeń oraz przestrzeni zewnętrznych, ustalenie bezpiecznych warunków pracy oraz dobór urządzeń pracujących w odpowiednich strefach zagrożenia wybuchem. Badania zostały przeprowadzone w temperaturze 25 °C dla wodoru i metanu oraz w temperaturze 40 °C dla heksanu pod ciśnieniem atmosferycznym.*

**Abstract:** *Combustible substances in a mixture with air can form an explosive atmosphere. To prevent the emergence or minimize the risk of occurrence, it becomes necessary to know the properties of the flammable substances and properties which characterize the course of a potential explosion. In order to minimize the risk of fire or explosion there is used a process called inertization, in which the role of the inert may be nitrogen. The article discusses the explosion limits of the test method, the method of “bomb” according to European standard PN-EN 1839 [1] and the limiting oxygen concentration (LOC) according to European standard PN-EN 14756 [2]. The work shows the influence of inert gas on the explosive range of selected substances: hydrogen, methane and hexane, which in practice allows the assessment of the risk of explosion of the rooms and outdoor spaces, to establish safe working conditions and the selection of appropriate devices in hazardous areas. Tests were carried out at 25 °C for hydrogen and methane, and at 40 °C for the hexane at atmospheric pressure.*

**Słowa kluczowe:** *granice wybuchowości, graniczne stężenie tlenu, inertyzacja*

**Keywords:** *explosion limits, limiting oxygen concentration, inertization*

## 1. Wstęp

Wybuch jest gwałtowną reakcją spalania substancji palnej w całej objętości atmosfery wybuchowej. Do zaistnienia wybuchu lub pożaru niezbędna jest obecność utleniacza oraz substancji palnej o stężeniu co najmniej równym jej dolnej granicy wybuchowości (oraz źródła zapłonu). Każda substancja palna posiada swój zakres wybuchowości, czyli przedział stężenia, w którym w danej temperaturze i ciśnieniu, może ulec wybuchowemu spalaniu w mieszaninie z powietrzem. W celu zminimalizowania powstania pożaru lub wybuchu, należy ograniczyć zakres wybuchowości substancji palnej. W tym celu stosuje się proces zwany inertyzacją. Inertyzacja to inaczej wprowadzanie do mieszaniny substancji badanej z powietrzem czynnika bojętnego. Takimi czynnikami są np. azot, dwutlenek węgla, argon. Z uwagi na swoje zalety, azot jest najbardziej rozpowszechnionym gazem inertnym. Azot:

– nie wymaga chłodzenia,

– a przede wszystkim jest szeroko dostępny.

Charakterystyki palnej cieczy lub gazu dokonuje się przez wykonanie odpowiednich badań. W pracy przedstawiono wyniki badań oznaczania granic wybuchowości oraz granicznego stężenia tlenu dla wybranych substancji.

W praktyce wiedza na temat parametrów wybuchowości gazów i par cieczy pozwala na ocenę zagrożenia wybuchem pomieszczeń oraz przestrzeni zewnętrznych, i co się z tym wiąże, ustalenie bezpiecznych warunków pracy oraz dobór urządzeń pracujących w odpowiednich strefach zagrożenia wybuchem, projektowanie technik zabezpieczenia przeciwwybuchowego oraz środków ochrony przeciwwybuchowej.

**Granice wybuchowości** to inaczej dolna granica wybuchowości (DGW) oraz górna granica wybuchowości (GGW). W literaturze można spotkać także określenie „granice palności”, które jest tożsame z granicami wybuchowości. Przy stężeniach odpowiadających granicom wybuchowości nie dochodzi do przeniesienia (propagacji) płomienia. Czyli odpowiednio, DGW to najniższe stężenie substancji palnej w mieszaninie z powietrzem, przy którym nie jest jeszcze możliwy zapłon. GGW to najwyższe stężenie substancji palnej w mieszaninie z powietrzem, przy którym nie jest możliwy już zapłon. Definicje te dotyczą danych doświadczalnych zgodnie z normą EN 1839. Stężenia pomiędzy granicami wybuchowości tworzą zakres wybuchowości (zwany też zakresem palności) danej substancji.

**Graniczne stężenie tlenu (GST)** to maksymalne stężenie tlenu w mieszaninie substancji palnej z powietrzem i gazem obojętnym, przy którym nie następuje wybuch tej mieszaniny. Tlen jest tym czynnikiem w mieszaninie substancja palna – powietrze, który warunkuje propagację płomienia podczas pożaru/wybuchu. Z tej właśnie przyczyny bardzo ważne staje się obniżenie zawartości tlenu w mieszaninie. Poniżej GST mieszanina substancji palnej z powietrzem nie generuje takiej ilości ciepła, która mogłaby umożliwić rozprzestrzenianie się płomienia. W literaturze GST nazywane jest też często minimalnym stężeniem tlenu. Parametr ten ściśle zależy od rodzaju materiału palnego oraz zastosowanego gazu obojętnego. Na jego wartość mają także wpływ warunki procesu, czyli temperatura i ciśnienie.

Oznaczanie granic wybuchowości gazów i par cieczy przeprowadza się zgodnie z europejską normą PN-EN 1839 [1], natomiast oznaczanie GST według europejskiej normy PN-EN 14756 [2].

## 2. Aparatura i metoda

Badania zostały przeprowadzone zgodnie z normą europejską PN-EN 1839 metodą B („bomby”) [1]. Stanowisko badawcze, zaprojektowane przez firmę ANKO oraz Instytut Przemysłu Organicznego, składa się z kulistego zbiornika wykonanego ze stali kwasoodpornej o objętości 20 dm<sup>3</sup> (rys. 1), czujników ciśnienia i temperatury, pompy próżniowej, systemu chłodzenia, mieszadła oraz komputera wyposażonym w program Explosion Plotter. Parametry maksymalne, przy których można prowadzić pomiary to odpowiednio: dla ciśnienia 16 bar, a dla temperatury 150 °C. Źródłem zapłonu jest drut topikowy, umocowany pomiędzy dwiema metalowymi elektrodami, umieszczony w centrum zbiornika badawczego. Energia zapłonu wynosi 10 ÷ 20 J.

W trakcie każdego badania rejestrowany jest przebieg zmian ciśnienia w komorze badawczej w funkcji czasu. W przypadku ciekłych substancji palnych, temperatura badania powinna być podwyższona w celu wytworzenia odpowiedniej ilości mieszaniny par cieczy z powietrzem. Kryterium wybuchu jest zgodne z ustaleniami normy [1] i wyniosło 0,06 bar.

GST jest wartością obliczoną z oznaczonego w badaniach granicznego stężenia powietrza (GSP). Wzór opisujący tę zależność jest następujący [2]:

$$\text{GST} = 0,209 \cdot \text{GSP} \quad (1)$$

Badania rozpoczyna się od oznaczenia wierzchołka obszaru wybuchowości. Należy oznaczyć granicę wybuchowości przy ułamku molowym substancji badanej  $x_{\text{SB}} = 1,2 \cdot \text{DGW}$  i zmiennym udziale procentowym powietrza i gazu obojętnego. Ułamek molowy gazu obojętnego, przy którym nie występuje już zapłon opisany jest jako  $x_{\text{IN}}$ , odpowiednio ułamek molowy powietrza opisany jest jako  $x_{\text{P}}$ . Po przeprowadzeniu opisanych powyżej badań, otrzymuje się punkt, odpowiadający wierzchołkowi obszaru wybuchowości:  $x_{\text{SB}} - x_{\text{IN}} - x_{\text{P}}$ . Wynik

ten decyduje o dalszym postępowaniu. Norma [2] przedstawia dwie procedury oznaczania GST – skróconą i rozszerzoną. Procedura skrócona może być zastosowana w sytuacji, gdy GSP jest przy wierzchołku obszaru wybuchowości, co występuje najczęściej. Procedura rozszerzona powinna być zastosowana w przypadku, gdy GSP jest wyznaczane przez styczną na gałęzi GGW. O zastosowaniu danej procedury decyduje kryterium:

$$GGW \leq 0,8(100-x_p) \quad (2)$$

Jeżeli nierówność jest spełniona, można zastosować procedurę skróconą.

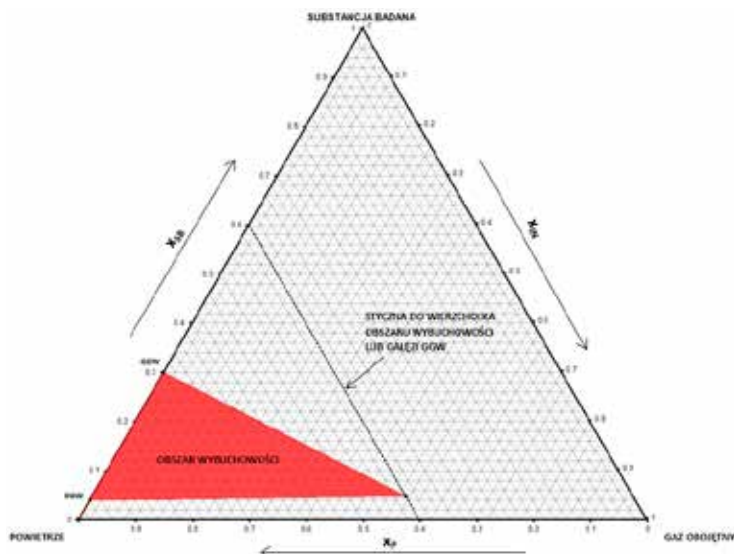


**Rys. 1.** Zbiornik badawczy do oznaczania parametrów wybuchowości gazów i par cieczy

W procedurze skróconej należy jedynie sprawdzić obszar wokół wierzchołka obszaru wybuchowości. Obszar ten sprawdza się w celu potwierdzenia, czy GSP odpowiada wyznaczonemu punktowi  $x_{SB} - x_{IN} - x_P$ . Wykonuje się wtedy cztery badania ze zmianą zawartością substancji badanej przy stałym ułamku molowym powietrza  $x_P$ . Zmiana ułamka molowego substancji badanej zależna jest od wartości  $x_{SB}$ . Dwa badania powinny być wykonane powyżej i dwa poniżej wierzchołka obszaru wybuchowości. Następnie oznacza się granice wybuchowości ze stężeniem gazu obojętnego  $0,8x_{IN}$ .

Jeżeli nierówność (2) nie została spełniona, dalsze badania należy prowadzić zgodnie z procedurą rozszerzoną. Oznacza się granice wybuchowości wzdłuż gałęzi GGW. Badania należy prowadzić przy stałej zawartości gazu obojętnego i powietrza. Oznaczone granice wybuchowości nanosi się na diagram trójkątny i rysuje krzywą przechodzącą przez te punkty o początku w GGW i końcu w punkcie  $x_{SB} - x_{IN} - x_P$ . Wartość GSP określa punkt przecięcia stycznej do gałęzi GGW z osią powietrze – gaz obojętny.

Wyniki badań nanosi się na diagram trójkątny (rys. 2). Diagram trójkątny służy do przedstawiania układu trójskładnikowego i zależności, które występują pomiędzy składnikami takiego układu. Wierzchołki trójkąta oznaczają trzy substancje: substancja badana – powietrze – gaz obojętny. Zaznaczone pole wewnątrz trójkąta jest nazywane obszarem wybuchowości badanej substancji. Czarną przerywaną linią zaznaczono styczną do krzywej, ograniczającej obszar wybuchowości w jego wierzchołku. Linia ta przecina się z podstawą trójkąta i wyznacza GSP.



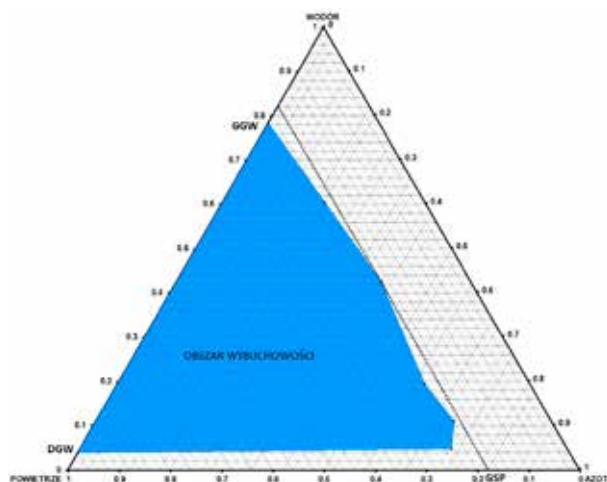
Rys. 2. Przykładowy diagram trójkątny

### 3. Wyniki

Poniżej podano wyniki badań granicznego stężenia tlenu dla gazowych mieszanin wodoru, metanu i heksanu. Ze względu na stosowanie różnych norm, różnych procedur badawczych oraz innej aparatury badawczej, otrzymane wyniki różnią się od wartości podawanych w literaturze. Przedstawione poniżej wyniki eksperymentów mają na celu pokazanie, w jaki sposób obecnie, zgodnie z polskimi normami, oznacza się graniczne stężenie tlenu.

#### 3.1. Wodór

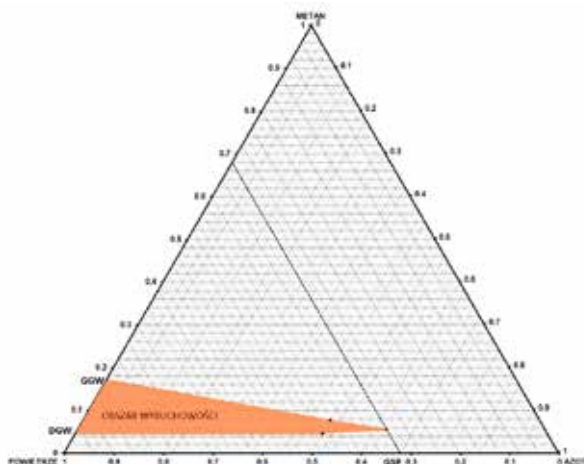
Badania prowadzono w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym. W toku badań ustalono, że DGW wynosi 4,0%<sub>mol</sub>, natomiast GGW – 78,4%<sub>mol</sub>. Wyniki z oznaczania granic wybuchowości były podstawą do rozpoczęcia badań GST. Oznaczono wierzchołek obszaru wybuchowości, dla którego  $x_{IN}$  jest równy 72,5%<sub>mol</sub> a  $x_P$  – 22,7%<sub>mol</sub>. Nierówność (2) nie została spełniona, w związku z tym, graniczne stężenie powietrza (GSP) oznaczono zgodnie z procedurą rozszerzoną. Wyniki naniesiono na diagram trójkątny (rys. 3). Odczytane z diagramu GSP wynosi 17,5%. Korzystając ze wzoru (1) obliczono wartość granicznego stężenia tlenu. GST wynosi 3,7%.



Rys. 3. Diagram trójkątny dla wodoru

### 3.2. Metan

Badania prowadzono w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Przeprowadzone badania wykazały, że DGW wynosi 4,6%<sub>mol</sub>, GGW natomiast 17,2%<sub>mol</sub>. Następnie postępowano zgodnie z procedurą i oznaczono wierzchołek obszaru wybuchowości. Dla metanu  $x_{IN}$  jest równy 62,5%<sub>mol</sub> a  $x_P$ – 32,0%<sub>mol</sub>. Nierówność (2) została spełniona, graniczne stężenie powietrza (GSP) oznaczano zgodnie z procedurą skróconą. Odczytane GSP wynosi 32%. Wynik ten postawiono do równania (1) i otrzymano GST. GST metanu jest równe 6,7%. Na rysunku 4 przedstawiono diagram trójkątny wraz z obszarem wybuchowości metanu.

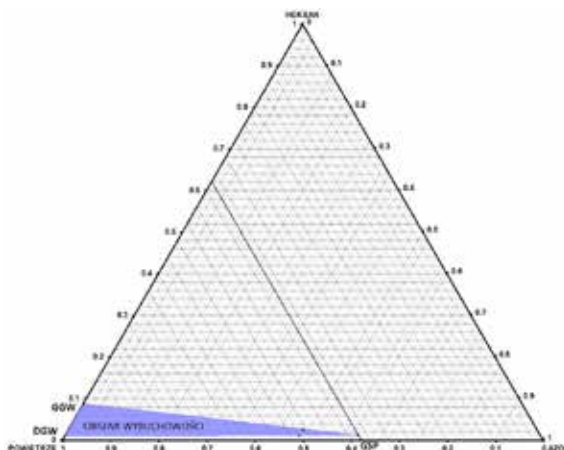


Rys. 4. Diagram trójkątny dla metanu

### 3.3. Heksan

Granice wybuchowości par heksanu zostały oznaczone w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem atmosferycznym i wynoszą odpowiednio: DGW – 1,0%<sub>mol</sub>, GGW – 8,8%<sub>mol</sub>. Następnie oznaczono  $x_{IN}$ , które równa się 61,0%<sub>mol</sub>, natomiast  $x_P$ – 37,8%<sub>mol</sub>. W związku z tym, że nierówność (2) została spełniona, graniczne stężenie powietrza (GSP) oznaczono zgodnie z procedurą skróconą. Ostateczne wyniki zostały naniesione na diagram trójkątny.

Odczytane GSP wynosi 37,8%. Wynik ten postawiono do równania (1) i otrzymano GST. GST heksanu jest równe 7,9%.



Rys. 5. Diagram trójkątny dla heksanu

#### 4. Dyskusja wyników

Należy zaznaczyć, że oznaczanie granicznego stężenia tlenu jest badaniem niezwykle trudnym w przeprowadzeniu a także czasochłonnym i pracochłonnym. Ta trudność wynika przede wszystkim z zawyłych zapisów normy [2]. Wytyczne dotyczące prowadzenia badań są niejednoznaczne, a przecież niejednokrotnie na tych normach opierają się badania substancji np. niebezpiecznych celem ich klasyfikacji. Za przykład można podać zamieszczone w normie wyniki dla heksanu: badania granic wybuchowości zostały wykonane w temperaturze pokojowej (DGW) i w 40 °C (GGW) a oznaczenie GST wykonano w 100 °C. Nie jest wiadome, skąd wynika ta różnica skoro, jak same normy podają, wszystkie badania powinny być wykonane w tej samej temperaturze. Jak już wcześniej zostało wspomniane, zarówno granice wybuchowości, jak i graniczne stężenie tlenu ściśle zależą od temperatury i ciśnienia. Warto dodać, że istnieją także różnice pomiędzy naszym stanowiskiem badawczym a aparaturą, która jest przedstawiana w publikacjach (tabela 1).

Tab. 1. Porównanie wartości GST oznaczonych różnymi metodami dla powietrznych mieszanin wybranych substancji

Substancja badana	Metoda badawcza		
	Wartości eksperymentalne	Dane z normy PN-EN 14756 [2]	Dane literaturowe
wodór	3,7%	4,4%	4,7% [3]; 5% [4];
metan	6,7%	-	10,7% [3]; 12% [4]; 9,9% [5]
heksan	7,9% (w 40 °C)	8,3% (w 100 °C)	12% [4]

Wynikają one zazwyczaj z zastosowania innej aparatury, odmiennych warunków prowadzenia badania (temperatura, ciśnienie). Autorzy publikacji pracują też z różnymi normami (EN oraz ASTM), w których interpretacja wyników jest zupełnie inna. Istnieje także różnica polegająca na innym sposobie wytwarzania mieszaniny parowo – powietrznej. W używanym przez nas aparacie, mieszanina ta sporządzana jest wewnątrz zbiornika badawczego. Po przeprowadzeniu szeregu badań i porównaniu wyników z danymi literaturowymi zauważono, że przy użyciu naszego układu pomiarowego otrzymujemy szersze zakresy wybuchowości badanych substancji.

## 5. Wnioski

W miejscach, gdzie istnieje wysoki poziom zagrożenia wystąpieniem atmosfery wybuchowej, należy przedsięwziąć takie środki, aby złagodzić możliwe skutki ewentualnego pożaru lub wybuchu. Jednym z wielu sposobów na poprawę bezpieczeństwa w tym względzie jest zastosowanie inertyzacji a kryterium, które pokazuje, w jakim zakresie stężeń substancji palnej można bezpiecznie się poruszać, jest wartość granicznego stężenia tlenu. Przedstawione w pracy wyniki badań pokazują wyznaczone eksperymentalnie obszary wybuchowości powietrznych mieszanin wodoru, metanu i heksanu. Zastosowanie azotu, jako inertu przyniosło zadowalające efekty: zakres wybuchowości został zawężony, a ciśnienie wybuchu obniżone poniżej wartości kryterialnej (0,06 bar).

## Literatura

- [1] PN-EN 1839:2013P, *Oznaczanie granic wybuchowości gazów i par*.
- [2] PN-EN 14756:2008P, *Oznaczanie granicznego stężenia tlenu (GST) dla gazów i par*.
- [3] Zlochower I.A., Green G.M., *The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixture*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 22, 499-505, 2009.
- [4] Crowl D.A., *Minimize the Risks of Flammable Materials*. CEP Magazine, April 2012.
- [5] Razus D., Molnarne M., Movileanu C., Irimia A., *Estimation of LOC (limiting oxygen concentration) of fuel – air – inert mixture at elevated temperatures by means of adiabatic flame temperatures*. Chemical Engineering of Processing, 45, 193-197, 2006.