

dr Tomasz WĘSIERSKI

CNBOP

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI PALNYCH PODSTAWOWYCH GRUP ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Analysis of the combustion characteristics of the main groups of organic compounds

Streszczenie

Analiza właściwości pożarowych związków chemicznych stanowi niezwykle ważne zagadnienie w aspekcie ochrony przeciwpożarowej. Określenie charakterystyk pożarowych daje nam możliwość przewidzenia zachowania się rozpatrywanej substancji w żądanych warunkach a zatem staje się realne właściwe określenie ryzyka pożarowego. W sytuacjach kiedy niektóre dane dotyczące substancji są niedostępne, istnieje możliwość przewidzenia teoretycznego wybranych parametrów takich jak temperatura zapłonu, temperatura samozapłonu, dolna i górna granica wybuchowości. W niniejszej publikacji zawarto również opis charakterystyk pomocniczych oraz sposobu ich interpretacji dla takich parametrów jak liczba F, liczba RF oraz współczynnik R. Parametry te mogą być również bardzo pomocne przy „projektowaniu” cząsteczek posiadających wewnętrzny mechanizm inhibicji procesu spalania co ma istotne znaczenie przy poszukiwaniu środków ogniochronnych.

Summary

Analysis of the fire characteristics of the chemical compounds is a very important issue in terms of fire protection. Determination of this characteristics gives us the ability to predict the behavior of the substances present in the desired conditions and thus a real proper determination of fire risk. In situations where some data are unavailable, it is possible to predict some of the theoretical parameters such as flash point, auto-ignition temperature, flammability limits. This publication contains also a description of secondary characteristics such as F-number, RF-number R-index and their interpretation. They can be also very helpful in designing of molecules having internal combustion inhibition mechanism what is important in retardants research.

Słowa kluczowe: Analiza właściwości pożarowych; charakterystyki pożarowe, liczba F, liczba RF, współczynnik R

Key words: Analysis of fire characteristics, fire characteristics, F number, RF number, R index;

Wstęp

Baza danych CAS Registry zawiera obecnie ok. 25 milionów dobrze zidentyfikowanych związków chemicznych oraz około 50 milionów produktów pośrednich, czyli związków, które nie zostały wyizolowane w postaci czystej ale prawdopodobnie istnieją. Liczbę tę w pewnym przybliżeniu można uznać za całkowitą liczbę wszystkich znanych obecnie związków chemicznych przy czym codziennie do bazy dopisywane jest około 4000 nowych związków.

Biorąc pod uwagę, iż zdecydowaną większość tych substancji stanowią związki organiczne od razu ujawnia nam się skala problemu analizy ich właściwości pożarowych. Aby tego dokonać należy dla analizowanego związku wziąć pod uwagę między innymi jego masę cząsteczkową, skład atomowy, obecność oraz rodzaj grup funkcyjnych i wiązań nienasyconych, rozkład podstawników, kształt cząsteczki, a nawet rozważyć rodzaj ewentualnych zanieczyszczeń, które mogą znacznie zwiększyć niebezpieczeństwo niekontrolowanego zapłonu [1]. Analizując te dane jesteśmy w stanie przewidzieć dominujący typ oddziaływań międzycząsteczkowych, stan skupienia, a także oszacować niektóre parametry pożarowe takie jak dolna (**L**) oraz górna (**U**) granica wybuchowości [2-6], czy temperatura zapłonu oraz samozapłonu [6].

Jedną z ciekawych metod scharakteryzowania palności substancji chemicznych tworzących mieszaniny palne z powietrzem jest oznaczenie liczby F, dla której postać matematyczną przedstawiono w równaniu 1:

$$F = 1 - \left(\frac{L}{U} \right)^{0.5} \quad 1)$$

Wartość liczby F przyjmuje wartości pomiędzy zero a jednością w zależności od przyjętego stopnia palności substancji. Klasyfikacja substancji względem liczby F przedstawia się następująco:

- a. $F < 0,2$; praktycznie niezapalne;
- b. $0,2 < F < 0,4$; słabo zapalne;
- c. $0,4 < F < 0,6$; o normalnej zapalności;
- d. $0,6 < F < 0,8$; o podwyższonej zapalności;
- e. $F > 0,8$; ekstremalnie łatwo zapalne.

Wartość F można wyznaczyć teoretycznie dla nieznanej substancji na podstawie elementów strukturalnych obecnych w cząsteczce. Posiadając oznaczoną teoretycznie liczbę F możemy wyznaczyć dolną oraz górną granicę wybuchowości. Analityczny tok obliczeń zostanie przedstawiony w następnej części artykułu.

Innym parametrem określającym właściwości pożarowe jest współczynnik R definiowany jako iloraz stężenia stechiometrycznego (C_{st}) dla reakcji przebiegającej w warunkach całkowitego spalania do dolnej granicy wybuchowości (L) (równanie 2):

$$R = \frac{C_{st}}{L} \quad 2)$$

Jeśli licznik oraz mianownik pomnożymy przez molowe ciepło spalania wartość licznika reprezentuje nam maksymalną wartość ciepła jaka się wydzieli podczas spalania jednostkowej objętości mieszaniny palnej natomiast wartość mianownika minimalną ilość ciepła wydzielającą się w trakcie spalania jednostkowej objętości mieszaniny palnej. Dlatego też im wyższa wartość współczynnika R , tym paliwo jest określane jako bardziej „energetyczne”. Jednakże ten parametr również nie daje nam całościowej oceny niebezpieczeństwa związanego z zapłonem par palnych substancji.

W pierwszym przybliżeniu wydaje się, iż prawdopodobieństwo zapłonu jest proporcjonalne do wielkości przedziału pomiędzy dolną a górną granicą wybuchowości. Z drugiej strony jednakże, im mniejsza jest wartość stężenia odpowiadająca dolnej granicy wybuchowości, tym łatwiejsze wydaje się być osiągnięcie tej granicy. Zakłada się, iż prawdopodobieństwo powstania zapłonu dane jest przez iloraz różnicy średniej geometrycznej dolnej oraz górnej granicy wybuchowości $(UL)^{0,5}$ pomniejszonej o wartość dolnej granicy wybuchowości (L), do wartości dolnej granicy wybuchowości (L) wg równania 3:

$$\frac{(UL)^{0,5} - L}{L} = \left[\left(\frac{U}{L} \right)^{0,5} - 1 \right] = \frac{F}{1 - F} \quad 3)$$

Mnożąc wartość prawdopodobieństwa zapłonu przez iloraz molowego ciepła spalania (**Q**) i masy molowej (**M**) otrzymuje się wartość liczby RF (wzór 4):

$$RF = \left[\frac{(UL)^{0,5} - L}{L} \right] \frac{Q}{M} = \left[\left(\frac{U}{L} \right)^{0,5} - 1 \right] \frac{Q}{M} = \left[\frac{F}{1-F} \right] \frac{Q}{M} \quad 4)$$

Wartość RF jest dodatkowym parametrem oprócz liczby F, który wyraża nam niebezpieczeństwo zaistnienia zapłonu [5]. Klasyfikacja substancji względem liczby RF przedstawia się następująco:

- a. $RF < 30$; słabo zapalne
- b. $30 < RF < 150$; o normalnej zapalności
- c. $RF > 150$; silnie zapalne

Empiryczne charakterystyki dla węglowodorów

Podstawową i najprostszą grupą związków organicznych są węglowodory. Grupa ta ze względu na najmniej skomplikowaną strukturę słabych oddziaływań międzycząsteczkowych oraz bogatą bazę danych literaturowych wydaje się najłatwiejsza do analizy. Ze względu na obecność w swej strukturze tylko atomów węgla i wodoru, wszystkie węglowodory w obecności tlenu i przy oddziaływaniu źródeł zapłonu ulegają łańcuchowej reakcji spalania po osiągnięciu odpowiedniej prężności par w temperaturze zwanej temperaturą zapłonu.

Proste zależności funkcyjne nie uwzględniające elementów struktury

Temperatura zapłonu

Wielu autorów zauważyło [7-10], iż istnieje prosta korelacja pomiędzy temperaturą wrzenia (T_b) a temperaturą zapłonu paliw węglowodorowych (T_f) wyznaczoną metodą tygła zamkniętego. Liniowa zależność $T_f = f(T_b)$ w skali temperatur Celsjusza przedstawił Bodhurtha (wzór 5);

$$T_f = 0,683T_b - 71,7 \quad 5)$$

Zależność kwadratową w skali temperatur Kelvina została podana natomiast przez Patila (wzór 6);

$$T_f = 4,656 + 0,844T_b - 0,234 \times 10^{-3} T_b^2 \quad 6)$$

Satyanarayana i Kakati [10] w swoich obliczeniach uwzględnili również ciężar właściwy (d_{wl}) co przedstawia wzór 7:

$$T_f = -83,3362 + 0,5811T_b + \frac{0,1118 \times 10^{-3}}{T_b} + 38,734d_{wl} \quad 7)$$

Współczynnik korelacji równania oraz wartość odchylenia średniego wskazuje, iż z przedstawionych prostych zależności empirycznych określających temperaturę zapłonu najlepsze rezultaty daje zastosowanie równania Bodhurtha [3].

Granice wybuchowości

Przybliżona zależność określająca dolną granicę wybuchowości (L) mówi, iż wartość ta jest odwrotnie proporcjonalna do standardowego molowego ciepła spalania ΔH_{sp} [3], co przedstawia równanie 8:

$$L = \frac{-4354}{\Delta H_{sp}} \quad 8)$$

Otrzymana zależność charakteryzuje się jednak dość niskim współczynnikiem korelacji ($R^2 = 0,83$) oraz wysoką wartością odchylenia średniego co potwierdza jedynie przybliżony charakter zależności.

Nieco lepsze wyniki daje metoda przewidywania dolnej granicy wybuchowości uwzględniająca wartość stężenia stechiometrycznego (C_{st}) substancji ulegającej spalaniu [3] wg równania 9:

$$L = 0,55C_{st} \quad 9)$$

Podobną zależność opracowano dla przewidywania wartości górnej granicy wybuchowości (U) (równanie 10), jednakże przybliżenie to wykazuje zdecydowanie mniejszą korelację z danymi eksperymentalnymi niż ma to miejsce w przypadku oznaczania dolnej granicy wybuchowości.

$$U = 3,5C_{st} \quad 10)$$

Zależności funkcyjne uwzględniające elementy strukturalne

Jak wcześniej wspomniano własności makroskopowe związków chemicznych są funkcją ich struktury. To założenie sugeruje, iż te własności mogą zostać obliczone uwzględniając udział poszczególnych elementów strukturalnych w cząsteczce, co stanowi podstawę teoretyczną metodyki SGC (structural group contribution). Charakterystyka danej właściwości związku może być dokonana poprzez określenie wkładu wagowego dla danego parametru dla poszczególnych atomów, grup atomów, typów wiązań, grup funkcyjnych oraz innych elementów ważnych dla właściwego sparametryzowania wpływu struktury związku na badaną cechę.

Nieliniowe zależności przedstawione w pracy Alabahri`ego [3] wykazały, iż z dużą dokładnością istnieje możliwość przewidzenia pożarowych właściwości węglowodorów, bazując jedynie na strukturze rozpatrywanego związku. Ogólna postać zależności dającej możliwość przewidzenia temperatury zapłonu, temperatury samozapłonu oraz granic wybuchowości przedstawia równanie 11:

$$\Phi = \left[a + b \left(\sum_i (\Phi)_i \right) + c \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^2 + d \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^3 + e \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^4 \right] \quad 11)$$

gdzie: Φ oznacza poszukiwany parametr natomiast $\Sigma(\Phi)_i$ określa sumę wkładów poszczególnych elementów struktury.

Temperatura zapłonu

Szczegółowe badania temperatury zapłonu przeprowadzone przez T. Albahri [3] dla 287 węglowodorów wykazały skomplikowaną zależność T_f od struktury rozpatrywanego związku [3]. I tak np. dla liniowych przedstawicieli alkanów wykazano, iż temperatura zapłonu jest liniową funkcją ilości atomów węgla obecnych w strukturze. Dla bardziej skomplikowanych izomerów obserwuje się natomiast zależność T_f od stopnia rozgałęzienia związku w sensie ilości oraz długości łańcuchów bocznych oraz położenia w łańcuchu głównym. T_f dla liniowych węglowodorów jest wyższa niż T_f dla związków rozgałęzionych o tej samej licznie atomów węgla. W przypadku olefin zaobserwowano zależność temperatury zapłonu od ilości wiązań wielokrotnych, ich typu, a nawet konfiguracji cis/trans. Nie

zaobserwowano natomiast większego wpływu położenia nieterminalnego wiązania nienasyconego wzdłuż łańcucha na wartość T_f .

Dla związków aromatycznych istotnym elementem wpływającym na wartość temperatury zapłonu jest ilość pierścieni aromatycznych oraz ich typ sprzężenia. Ważną rolę grają również rodzaje podstawników alkilowych pod kątem ich położenia, długości łańcucha i usieciowienia.

Funkcję określającą zależność temperatury zapłonu od elementów strukturalnych przedstawia równanie 12:

$$T_f = \left[84,65 + 64,18 \left(\sum_i (\Phi)_i \right) - 5,6345 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^2 + 0,36 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^3 - 0,01 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^4 \right] \quad 12)$$

Wagi elementów strukturalnych charakteryzujących temperaturę zapłonu przedstawiono natomiast w tabeli 1.

Tab. 1.

Wagi elementów strukturalnych wpływające na temperaturę zapłonu [3]

Typ związku	Grupa	Waga grupy	Typ związku	Grupa	Waga grupy
Alkany	-CH ₃	0,4832	węglowodory cykliczne niearomatyczne	>CH ₂	0,6080
	>CH ₂	0,5603		>CH-	0,4217
	□- >CH-	0,5275		□- >CH- cis	0,7148
	□- >CH-	0,5499		□- >CH- trans	0,6986
	□- >CH-	0,4778		□- >CH- cis	0,6518
	□- >CH-	0,4543		□- >CH- trans	0,4601
	□- >C<	0,4008		□- >CH- cis	0,7167
	□- >C<	0,5281		□- >CH- trans	0,5899
	- C ₂ H ₅ (rozg)	1,0370		>C<	0,1847
Olefiny	=CH ₂	0,4078		=CH-	0,5287
	=CH	0,6037			
	=CH (cis)	0,5913	węglowodory aromatyczne	=CH-	0,6205
	=CH (trans)	0,6216		>CH ₂	1,5159
	□- >C=	0,7135		>C= (skum)	0,8898
	□- >C=	0,6550		>C=	0,6150
	=C=	0,8659		>C= orto	0,7535
	≡CH	0,4475		>C= meta	0,7384
	≡C-	0,8387		>C= para	0,7675

Obliczenie przykładowe temperatury zapłonu

Związkiem dla którego przedstawiono przykładowe obliczenia jest p-dietylobenzen. W jego strukturze można wyróżnić następujące składniki: dwie grupy etylowe (-C₂H₅), cztery

elementy układu aromatycznego (=CH-), jeden niesprężony element (>C=) oraz jeden element niesprężony aromatyczny (>C=) w pozycji para względem poprzedniego. A zatem korzystając z tabeli 1. otrzymujemy oraz równania 12 otrzymujemy:

$$\Sigma\Phi_1 = 2 \times 1,037 + 4 \times 0,6205 + 1 \times 0,615 + 1 \times 0,7675 = 5,9385$$

$$T_f = [84,65 + 64,18(5,9385) - 5,6345(5,9385)^2 + 0,36(5,9385)^3 - 0,01(5,9385)^4] = 329,9 \text{ K}$$

Otrzymana wartość temperatury zapłonu p-dietylbenzenu różni się zaledwie o 0,1 K od wartości tabelarycznej.

Temperatura samozapłonu (T_{AIT})

Podobnie jak w przypadku temperatury zapłonu i w tym przypadku obserwuje się wyraźny efekt wpływu struktury na temperaturę samozapłonu. Analiza dokonana przez T. Albahri [3] obejmuje grupę kontrolną 131 związków. U lekkich n-parafin o liczbie atomów węgla do siedmiu T_{AIT} spada wyraźnie wraz ze zwiększaniem się liczby atomów węgla w cząsteczce. Dla liczby atomów węgla pomiędzy 7 a 16 różnice te są już niewielkie i T_{AIT} wahają się w zakresie 473 do 479 K. Podobną tendencję da się zauważyć u 1-alkenów. Obserwuje się wyraźny spadek temperatury zapłonu dla 1-alkenów o liczbie atomów węgla nie większej niż 5, a następnie T_{AIT} zmienia się nieznacznie dla przedstawicieli pomiędzy C_6 a C_{18} oscylując w granicach od 503 do 526 K. Wpływ konfiguracji cis-/trans można uznać za zaniedbywalny. Temperatura samozapłonu związków aromatycznych mieści się ogólnie w zakresie pomiędzy 700 a 840 K i jest zdecydowanie wyższa niż dla przedstawicieli parafin oraz olefin o tej samej ilości atomów węgla. Dla związków aromatycznych można zauważyć wpływ ilości pierścieni, ich rodzaj (sprężone, niesprężone), położenia podstawników alifatycznych (orto-, meta-, para-). Temperatura samozapłonu związków cyklicznych mieści się natomiast pomiędzy temperaturą samozapłonu związków niecyklicznych a aromatycznych o odpowiedniej im liczbie atomów węgla w cząsteczce. Dla większości związków tej grupy wartość ta mieści się w przedziale 510 – 750 K. Podobnie jak w przypadku związków aromatycznych nie obserwuje się natomiast wyraźnej korelacji pomiędzy T_{AIT} a temperaturą wrzenia jak i również ilością atomów węgla w cząsteczce. Funkcję określającą zależność temperatury samozapłonu od elementów strukturalnych przedstawia równanie 13:

$$T_{AIT} = \left[780,42 + 26,78 \left(\sum_i (\Phi)_i \right) - 2,5887 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^2 - 0,3195 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^3 - 0,007825 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^4 \right] \quad (13)$$

Wagi elementów strukturalnych charakteryzujących temperaturę samozapłonu przedstawiono natomiast w tabeli 2.

Tab. 2.

Wagi elementów strukturalnych wpływające na temperaturę samozapłonu [3]

Typ związku	Grupa	Waga grupy	Typ związku	Grupa	Waga grupy
Alkany	-CH ₃	-0,8516	węglowodory cykliczne niearomatyczne	>CH ₂	-1,1600
	>CH ₂	-1,4207		>CH-	0,0372
	>CH-	0,0249		>C<	8,9600
	>C<	2,3226		=CH-	0,0037
	□			>C=	-12,3300
Olefiny	=CH ₂	0,4682	węglowodory aromatyczne	=CH-	0,4547
	=CH	-1,9356		>C= (skum)	0,0246
	>C=	-2,2420		>C=	-1,8890
	≡CH	-3,1180		>C= orto	0,9125
	≡C-	-1,1360		>C= meta	2,4650
	□			>C= para	2,0970

Obliczenie przykładowe temperatury samozapłonu

Przykładowym związkiem dla którego przedstawiono obliczenia jest 1-okten. W jego strukturze można wyróżnić następujące składniki: jedną terminalną grupę CH₂=, jedną grupę (=CH-), pięć grup alifatycznych >CH₂, jedna terminalna grupa -CH₃. A zatem korzystając z tabeli 2 otrzymujemy oraz równania 13 otrzymujemy:

$$\Sigma\Phi_1 = 1 \times 0,4682 - 1 \times 1,9356 - 5 \times 1,4207 - 1 \times 0,8516 = -9,4225$$

$$T_{AIT} = \left[780,42 + 26,78(-9,4225) - 2,5887(-9,4225)^2 - 0,3195(-9,4225)^3 - 0,007825(-9,4225)^4 \right] = 503,87 \text{ K}$$

Otrzymana wartość temperatury zapłonu 1-oktenu różni się zaledwie o 0,57 K od wartości tabelarycznej.

Górna (U) oraz dolna (L) granica wybuchowości

Badania przeprowadzone pod kątem górnej oraz dolnej granicy wybuchowości przez T. Alabahri [3] obejmowały odpowiednio grupę 464 oraz 454 węglowodorów. Obydwa parametry wykazują podobną zależność od tych samych elementów strukturalnych. Stąd też

wagi grup zestawiono sumarycznie w jednej tabeli (tabela 3). Stwierdzono, iż wartości górnej oraz dolnej granicy wybuchowości dla izoparafín są nie tylko zależne od całkowitej ilości atomów węgla w cząsteczce, ale również od ilości, typu oraz stopnia rozgałęzień w cząsteczce. Położenie rozgałęzienia ma jednak marginalny wpływ na te granice. Podobnie w przypadku związków aromatycznych oraz olefin położenie bocznej grupy alkilowej nie miało większego znaczenia na wartość **U** oraz **L**. W przypadku olefin nie stwierdzono również wyraźnego wpływu konfiguracji cis-/trans-.

Funkcję określającą zależność dolnej oraz górnej granicy wybuchowości od elementów strukturalnych przedstawiają równania 14 oraz 15:

$$L = \left[4,174 + 0,8093 \left(\sum_i (\Phi)_i \right) + 0,0689 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^2 + 0,00265 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^3 + 3,76 \cdot 10^{-5} \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^4 \right] \quad 14)$$

$$U = \left[18,14 + 3,4135 \left(\sum_i (\Phi)_i \right) + 0,3587 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^2 + 0,01747 \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^3 + 3,403 \cdot 10^{-4} \left(\sum_i (\Phi)_i \right)^4 \right] \quad 15)$$

Tab. 3.

Wagi elementów strukturalnych wpływające na górną (U) oraz dolną (L) granicę wybuchowości [3]

Typ związku	Grupa	Waga grupy (U)	Waga grupy (L)
alkany	-CH ₃	-0,8394	-1,4407
	>CH ₂	-1,1219	-0,8736
	>CH-	-1,2598	-0,2925
	>C<	-2,1941	0,2747
olefiny	=CH ₂	0,2479	-1,3126
	=CH	-0,3016	-0,7679
	>C=	-0,6524	-0,2016
	=C=	0,0675	-0,4473
	≡CH	3,8518	-1,2849
	≡C-	1,3924	-0,4396
węglowodory cykliczne niearomatyczne	>CH ₂	-0,8386	-1,0035
	>CH-	-0,9648	-0,4955
	>C<	-2,2754	0,1058
	=CH-	-0,0821	-0,8700
	>C=	-0,1252	-0,5283
węglowodory aromatyczne	=CH-	-1,2966	-0,8891
	>CH ₂	-1,6166	-1,0884
	>C= (skum)	-1,4722	-0,3694
	>C=	0,6649	-0,2847

Obliczenia górnej oraz dolnej granicy wybuchowości wyglądają analogicznie jak przytoczone przykłady dla temperatury zapłonu oraz samozapłonu. W tym celu należy skorzystać z wag elementów strukturalnych zawartych w tabeli 3 oraz wzorów 14 oraz 15.

Liczba F

Tak jak wspomniano wcześniej, jedną z form scharakteryzowania właściwości palnych substancji jest określenie liczby F. Eksperymentalnie jej wartość można wyznaczyć mając do dyspozycji wartość dolnej oraz górnej granicy wybuchowości zgodnie ze wzorem 1. Natomiast jej wartość teoretyczną można określić na podstawie elementów strukturalnych stanowiących cząsteczkę badaną. Wpływ na jej wielkość ma długość łańcucha, obecność wiązań nienasyconych, obecność pierścieni aromatycznych lub alifatycznych, obecność oraz ilość grup funkcyjnych takich jak grupa -OH, -NO₂, -NH₂, -CN, -COOH zgodnie ze wzorem 16 podanym przez Kondo i współpracowników [2].

$$F = p_1(1 + p_2C_1 + p_3R_{OE} + p_4R_{CO} + p_5R_{COO} + p_6R_{NH} + p_7R_{RNG} + p_8R_{ARM} + p_9R_{US})(1 + p_{10}R_F + p_{11}R_{Cl} + p_{12}R_{Br} + p_{13}R_{OH} + p_{14}R_{NO_2} + p_{15}R_{NH_2} + p_{16}R_{CN} + p_{17}R_{COOH}) \quad 16)$$

gdzie:

p₁ – p₁₇ – parametry równania określone eksperymentalnie i zestawione w tabeli 4;

C₁ – wartość parametru wynosząca jeden dla związków monowęglowych, zero dla pozostałych przypadków. Dla pochodnych metanu zawierających grupy CO, COO, CN, COOH wartość ta również wynosi zero;

R_{OE} – wartość otrzymana przez podzielenie ilości grup eterowych zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_{CO} – wartość otrzymana przez podzielenie ilości grup karbonylowych zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_{COO} – wartość otrzymana przez podzielenie ilości grup estrowych zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_{NH} – wartość otrzymana przez podzielenie ilości grup iminowych zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_{RNG} – wartość otrzymana przez podzielenie ilości pierścieni alifatycznych zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_{ARM} – wartość otrzymana przez podzielenie ilości pierścieni aromatycznych zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_{US} – wartość otrzymana przez podzielenie stopnia nienasycenia cząsteczki (uwzględniającego również układy aromatyczne) do sumarycznej ilości atomów węgla stanowiących szkielet;

R_F – wartość otrzymana przez podzielenie ilość atomów fluoru zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{Cl} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość atomów chloru zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{Br} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość atomów bromu zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{OH} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość grup -OH zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{NO_2} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość grup -NO₂ zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{NH_2} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość grup -NH₂ zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{CN} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość grup -CN zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową;

R_{COOH} – wartość otrzymana przez podzielenie ilość grup -COOH zawartych w cząsteczce do sumarycznej ilości atomów wodoru w węglowodorze stanowiącym cząsteczkę podstawową.

Tab. 4.

Wartości parametrów równania Kondo i współczynników służące oszacowaniu liczby F [2]

Parametr	Opis parametru	Wartość parametru
p ₁	Współczynnik główny	0,581
p ₂	dla jednego węgla	-0,194
p ₃	grupa eterowa	0,134
p ₄	grupa karbonylowa	0,028
p ₅	grupa estrowa	-0,097
p ₆	grupa iminowa	-0,014
p ₇	pierścień alifatyczny	0,299
p ₈	pierścień nienasycony	-0,125
p ₉	nienasylenie	0,290
p ₁₀	Fluor	-0,344
p ₁₁	Chlor	-0,985
p ₁₂	Brom	-3,160
p ₁₃	grupa hydroksylowa	0,284
p ₁₄	grupa nitrowa	0,527
p ₁₅	grupa aminowa	-0,344
p ₁₆	grupa cyjankowa	-0,566
p ₁₇	grupa karboksylowa	-0,850

Tak więc wyraźnie widać, iż ilość szkieletowych atomów węgla w cząsteczce lub też atomów wodoru w niepodstawionym węglowodorze zawarta jest przy określaniu parametrów R_X , gdzie X oznacza rozpatrywany element struktury lub grupę.

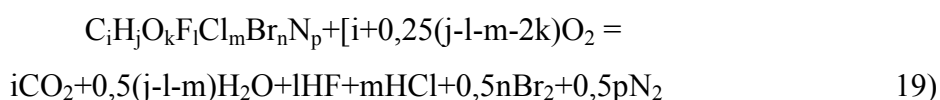
Analizując tabelę 4 można zauważyć efekt podstawnikowy poszczególnych elementów strukturalnych na palność związków [2]. Dodatnia wartość parametru wskazuje na zwiększenie palności związku, gdyż wiąże się to ze zwiększeniem wartości liczby F . Ujemna wartość parametru natomiast wskazuje na element zmniejszający palność substancji. I tak np. wprowadzenie grupy karbonylowej lub eterowej teoretycznie zwiększa palność związku podobnie jak pojawienie się pierścienia alifatycznego, grupy hydroksylowej, nitrowej czy też wiązań wielokrotnych. Założenia te w pewnych przypadkach są zgodne z danymi literaturowymi, co wyraźnie widać porównując właściwości palne alkanów do np. alkenów, a zwłaszcza alkinów, a także eterów cyklicznych, nitrozwiązków. Wprowadzenie natomiast fluorowców, w rozważanym przypadku w szczególności bromu powoduje obniżenie palności. W rzeczywistości efekt ten jest największy w przypadku jodu, który w poniższej analizie nie był rozpatrywany.

Korzystając z równania 1 można w drugą stronę obliczyć górną (U) oraz dolną (L) granicę wybuchowości przy czym wartość $(UL)^{0,5}$ w przybliżeniu można uznać za stechiometryczne stężenie substancji w procesie spalania. Niniejsze zależności podaje równanie 17 oraz 18.

$$L = (UL)^{0,5}(1-F) \quad 17)$$

$$U = (UL)^{0,5}/(1-F) \quad 18)$$

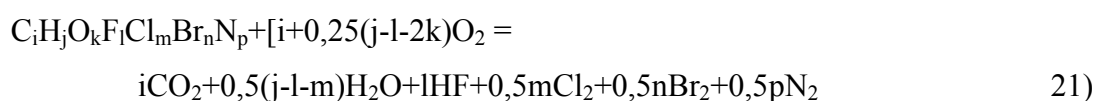
Stężenie stechiometryczne substancji zależy od typu reakcji przebiegającej w paliwie. I tak np. jeśli liczba atomów wodoru (j) w cząsteczce paliwa jest większa lub równa sumie ilości atomów fluoru lub chloru ($l+m$) istnieje duże prawdopodobieństwo, iż zawarte w paliwie atomy chloru i fluoru utworzą chlorowodór lub fluorowodór, podczas gdy bromopochodne węglowodorów, jako produkt spalania, będą tworzyły brom. W przypadku związków zawierających azot w większości przypadków produktem spalania będzie azot. Równanie reakcji dla rozpatrywanej sytuacji przedstawia się następująco:



A więc stężenie stechiometryczne w jednostkach bezwymiarowych będzie wynosić:

$$C_{st} = \frac{1}{1 + 4,773[i + 0,25(j - l - m - 2k)]} \quad 20)$$

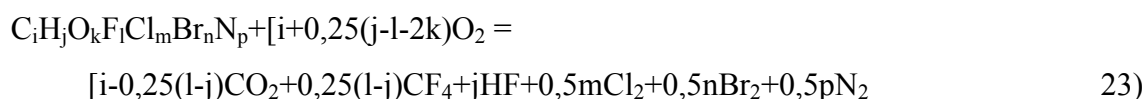
W przypadku, gdy liczba atomów wodoru (j) w cząsteczce jest mniejsza niż sumaryczna ilość atomów chloru oraz fluoru (l+m) jako produkt procesu utleniania tworzy się w przeważającej ilości chlor wg równania 21:



stężenie stechiometryczne w takiej sytuacji wynosi:

$$C_{st} = \frac{1}{1 + 4,773[i + 0,25(j - l - 2k)]} \quad 22)$$

W szczególnym przypadku, gdy liczba atomów wodoru jest mniejsza nawet od liczby samych atomów fluoru w wyniku reakcji spalania nie tworzy się woda, a oprócz fluorowodoru powstaje również tetrafluorek węgla wg reakcji:



Stężenie stechiometryczne substancji jest określone podobnie jak w przypadku poprzednim poprzez równanie 22.

Nie zawsze jednak wartość stężenia stechiometrycznego dobrze odwzorowuje $(UL)^{0,5}$, co wynika z selektywnej dyfuzji cząsteczek paliwa oraz tlenu. Błąd względny pomiędzy wartością $(UL)^{0,5}$ a stężeniem stechiometrycznym można zapisać zgodnie z równaniem 24:

$$\Delta = \frac{(UL)^{0,5} - C_{st}}{C_{st}} \quad 24)$$

Z dość dobrym przybliżeniem wartość niepewności jest liniową funkcją masy molowej wg równania 25:

$$\Delta = 0,00472(M-32) \quad 25)$$

Obliczenia przykładowe dla liczby F

Związkiem przykładowym przyjętym do obliczeń liczby F jest chlorooctan metylu $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$. Korzystając z równania 16 oraz tabeli 4 oraz biorąc pod uwagę budowę chemiczną rozpatrywanej cząsteczki obliczenia teoretyczne liczby F przedstawiają się następująco:

- Ilość szkieletowych atomów węgla w cząsteczce – 2 (nie wliczamy atomu węgla grupy funkcyjnej)
- Ilość atomów wodoru w węglowodorze podstawowym (szkieletowym) – 6 (etan)
- Ilość grup estrowych – 1
- $R_{\text{COO}} = 1/2 = 0,5$
- Ilość atomów chloru -1
- $R_{\text{Cl}} = 1/6 = 0,167$

$$F_{\text{calc}} = 0,581(1 - 0,097R_{\text{COO}})(1 - 0,985R_{\text{Cl}}) = 0,581(1 - 0,097 \times 0,5)(1 - 0,985 \times 0,167) = 0,462$$

Wartość liczby F oznaczona na podstawie danych eksperymentalnych przy wykorzystaniu wzoru 1 wynosi natomiast:

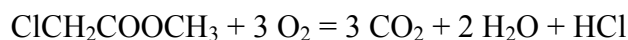
$$F_{\text{obs}} = 1 - \left(\frac{L}{U}\right)^{0,5} = 1 - \left(\frac{7,5}{18,5}\right)^{0,5} = 0,363$$

Tak więc można zauważyć, iż akurat w tym przypadku istnieje dość duża rozbieżność pomiędzy wartością wyliczoną na podstawie symulacji a wartością oznaczoną na podstawie danych eksperymentalnych. Biorąc pod uwagę analizowane przez Kondo i współpracowników dane 238 związków chemicznych odchylenie średnie wyliczenia dla liczby F_{calc} względem F_{obs} wynosi 0,047, co stanowi średnio 9,2% wartości [2]. Stosowany wzór służący do oszacowania wartości F_{calc} ma zatem charakter wysoce orientacyjny.

Przykładowe obliczanie dolnej (L) oraz górnej (U) granicy wybuchowości z wykorzystaniem oszacowania liczby F

Niniejsze obliczenia stosuje się wtedy, gdy nie mamy do dyspozycji tabelarycznych wartości górnej oraz dolnej granicy wybuchowości. Obliczamy teoretycznie liczbę F_{calc}

analogicznie jak w punkcie „**Obliczenia przykładowe dla liczby F**”, w następnej kolejności wyznaczamy stężenie stechiometryczne C_{st} dla danego związku. W tym przypadku rozpatrzmy podobnie jak w podpunkcie poprzednim chlorooctan metylu dla którego pełna reakcja spalania przedstawia się następująco:



Zważywszy na to, iż liczba atomów wodoru jest większa niż liczba atomów chloru spodziewanym produktem spalania będzie chlorowodór zgodnie z równaniem 19. Stężenie stechiometryczne wynosi natomiast:

$$C_{st} = \frac{1}{1 + 4,773[3 + 0,25(5 - 1 - 2 \times 2)]} = \frac{1}{15,319} = 0,0653 = 6,53\%$$

Uwzględniając masę molową związku ($M=108,5$ g/mol) poprawka Δ wynosi:

$$\Delta = 0,00472 (M-32) = 0,00472 (108,5-32) = 0,361$$

Po przekształceniu wzoru 24 otrzymujemy teoretyczną wartość średniej geometrycznej granic wybuchowości $(UL)^{0,5}$:

$$(UL)^{0,5} = \Delta C_{st} + C_{st} = 0,361 \times 0,0653 + 0,0653 = 0,0889$$

A zatem na podstawie wzoru 17 oraz 18 oszacowana wartość górnej oraz dolnej granicy wybuchowości wynosi:

$$L = (UL)^{0,5}(1-F) = 0,0889(1-0,462) = 0,0478 = 4,78\%$$

$$U = (UL)^{0,5}/(1-F) = 0,0889/(1-0,462) = 0,165 = 16,5\%$$

Wartości obserwowane dolnej i górnej granicy wybuchowości wynoszą odpowiednio 7,5% oraz 18,5%. Dla tej metodyki obliczeń, podobnie jak w przypadku teoretycznego szacowania liczby F, teoretyczne wartości dolnej oraz górnej granicy wybuchowości należy traktować jedynie jako przybliżone.

Równania udokładniane (szczególne)

Dla niektórych grup związków chemicznych wyznaczono równania udokładniane charakteryzujące się dużo lepszym odwzorowaniem wartości obliczonych względem obserwowanych. Jedną z takich grup są fluorowane pochodne węglowodorów oraz prostych eterów [6]. Mechanizm analizy jest bardzo podobny z tą różnicą, iż dotyczy szczególnych elementów strukturalnych, a przewidywana wartość średniej geometrycznej granic wybuchowości jest opisany bardziej złożoną zależnością. Wartość teoretyczna liczby F określona jest następującym równaniem:

$$F = a_1(1 + a_2C_1 + a_3P_{OE} + a_4P_{US} + a_5E_F + a_6P_{sf3} + a_7P_{df} + a_8P_{dfc} + a_9P_{df2} + a_{10}P_{of} + a_{11}P_{of2} + a_{12}P_{of3}) \quad 26)$$

Średnia geometryczna granic wybuchowości wynosi natomiast:

$$UL^{0,5} = C_{st}[1 + q_1(M-32) + q_2C_1 + q_3P_{OE} + q_4P_{US} + q_5R_F + q_6P_{df} + q_7P_{dfc} + q_8P_{df2}] \quad 27)$$

przy czym:

R_F i C₁ – zgodnie z opisem równania ogólnego omówionego wcześniej. Dla uproszczenia R_F można dla omówionej sytuacji zdefiniować również jako liczbę atomów fluoru podzieloną przez sumę atomów wodoru i fluoru w cząsteczce. Wartość liczbową C₁ dla równań 26 oraz 27 jest inna, co pokazują tabele 5 oraz 6;

P_{OE} – ilość eterowych atomów tlenu podzielona przez ilość szkieletowych atomów węgla pomniejszonych o jeden. I tak np. dla eteru dietylowego P_{OE} = 1;

P_{US} – oznacza stopień nienasylenia szkieletu węglowego podzielony przez liczbę szkieletowych atomów węgla pomniejszoną o jeden. I tak np. dla etylenu P_{US}=1, dla acetylenu P_{US}=2, dla butadienu P_{US}=2/3.

E_F – jest funkcją R_F wyrażoną zgodnie z równaniem 28:

$$E_F = \sqrt{1 - 2,56R_F^2} \quad \text{dla } R_F \leq 0,625 \quad 28)$$

$$E_F = 0 \quad \text{dla } R_F > 0,625$$

Badania wykazały, iż w przeważającej większości związki o R_F > 0,625 są niepalne;

P_{sf3} – oznacza liczbę atomów fluoru należącą do grup CF₃-C, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CF₃CH₃, P_{sf3}=3/6=0,5;

P_{df} - oznacza liczbę atomów fluoru należącą do grup CHF=C, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CH₂=CHF, $P_{df}=1/4$;

P_{dfc} - oznacza liczbę atomów fluoru należącą do grup C-CF=C, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CH₂=CF-CF₃, $P_{dfc}=1/6$;

P_{df2} - oznacza liczbę atomów fluoru należącą do grup CF₂=C, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CF₂=CHCF₃, $P_{df2}=2/6=0,33$;

P_{of} - oznacza liczbę pojedynczych atomów fluoru przyłączonych do atomów węgla sąsiadujących bezpośrednio z eterowym atomem tlenu, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CH₃CHFOCH₃, $P_{of}=1/8=0,125$;

P_{of2} - oznacza liczbę podwójnych atomów fluoru przyłączonych do atomów węgla sąsiadujących bezpośrednio z eterowym atomem tlenu, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CH₃CF₂OCH₃, $P_{of2}=2/8=0,25$;

P_{of3} - oznacza liczbę atomów fluoru należącą do grup CF₃-O, podzieloną przez sumę atomów wodoru oraz fluoru w cząsteczce. Np. dla CHF₂CH₂OCF₃, $P_{of3}=3/8$.

Parametry równania służące do wyliczenia liczby F oraz UL^{0,5} podano odpowiednio w tabeli 5 oraz 6.

Tab. 5.

Wartości parametrów równania liczny F dla fluorowanych węglowodorów i eterów [6]

Parametr	Opis parametru	Wartość
a ₁	współczynnik główny	0,232
a ₂	C ₁	-0,441
a ₃	ugrupowanie eterowe	0,619
a ₄	Nienasycenie	0,651
a ₅	F	1,337
a ₆	sf3	0,131
a ₇	Df	-0,682
a ₈	Dfc	-0,580
a ₉	df2	-0,360
a ₁₀	Of	0,091
a ₁₁	of2	0,175
a ₁₂	of3	-2,194

Tab. 6.

Wartości parametrów równania dla średniej geometrycznej granic wybuchowości (UL)^{0,5} fluorowanych węglowodorów i eterów [6]

Parametr	Opis parametru	Wartość
q ₁	(M-32)	0,0029
q ₂	C ₁	-0,0210
q ₃	Ugrupowanie eterowe	-0,0150
q ₄	Nienasycenie	0,4760
q ₅	F	0,0180
q ₆	Df	-1,5050
q ₇	Dfc	-2,0040
q ₈	df2	-1,0220

Porównanie wartości eksperymentalnych z obliczonymi teoretycznie na podstawie równań 26 oraz 27 wykazały bardzo dobrą dokładność dla związków o $R_F \leq 0,625$. Średnia wartość błędu nie przekraczała w tym przypadku 0,55 % objętościowego (średnia maksymalna - fluorowane etery) dla dolnej granicy wybuchowości oraz 1,25% objętościowego (średnia maksymalna - fluorowane węglowodory) dla górnej granicy wybuchowości.

Porównanie charakterystyk pożarowych wybranych grup związków organicznych

W tabeli 7 zestawiono przykładowe charakterystyki wybranych związków z grupy węglowodorów oraz ich pochodnych. Omówione zostaną efekty podstawienia tylko niektórych grup funkcyjnych, dla których istnieje dostatecznie duża baza danych literaturowych.

Tab. 7.

Wybrane charakterystyki pożarowe dla różnych związków organicznych [5]

wzór chemiczny	masa cząsteczkowa [g/mol]	liczba F	współczynnik R	liczba RF [kJ/g]
metan i jego pochodne				
CH ₄	16,04	0,46	1,94	39,5
CH ₃ F	34,03	0,42	1,8	14,4
CH ₃ Cl	50,49	0,36	1,49	7,3
CH ₃ Br	94,94	0,21	1,23	1,8
CH ₂ F ₂	52,02	0,33	1,3	4,6

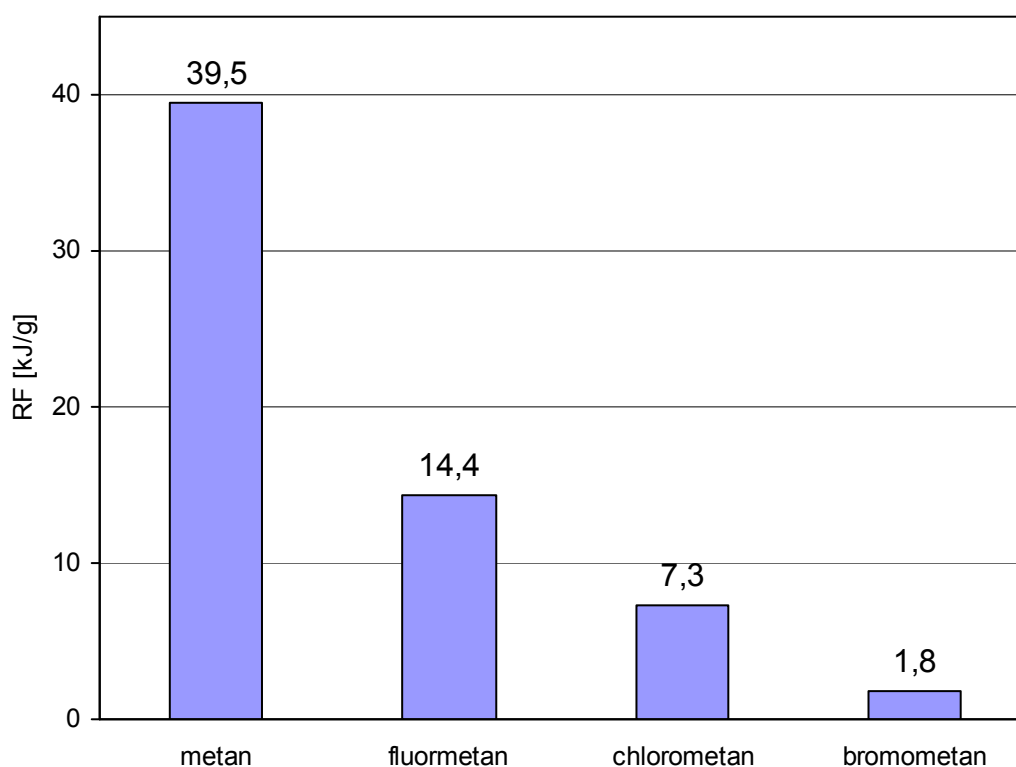
BADANIA I ROZWÓJ

CH ₂ ClF	68,48	0,26	1,2	2,6
CH ₂ Cl ₂	84,93	0,18	1,23	1,2
etan i jego pochodne				
CH ₃ CH ₃	30,07	0,51	1,88	49,4
CH ₃ CH ₂ Cl	64,51	0,5	1,72	19,6
CH ₃ CH ₂ Br	108,97	0,08	0,96	1
CH ₃ CHF ₂	66,05	0,47	1,61	14,9
CH ₃ CHCl ₂	98,96	0,35	1,38	5,9
CH ₃ CF ₃	84,04	0,39	1,35	6,7
CH ₃ CClF ₂	100,5	0,32	1,22	4,1
CH ₃ CCl ₂ F	116,95	0,24	1,05	2,4
CH ₃ CCl ₃	133,4	0,23	1,26	2
inne węglowodory				
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,1	0,53	1,92	52,2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58,12	0,56	1,95	59
CH(CH ₃) ₃	58,12	0,54	1,73	52,9
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72,15	0,56	1,7	58,1
CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	72,15	0,57	1,82	60,2
węglowodory cykliczne				
(CH ₂) ₅	70,13	0,51	1,81	50,6
związki zawierające tlen				
C ₂ H ₅ OH	46,07	0,58	1,98	38,8
(CH ₃) ₂ CHOH	60,1	0,6	2,22	47,4
CH ₃ OCH ₃	46,07	0,65	1,92	52,4
CH ₃ OCF ₃	100,04	0,3	1,17	3,3
CH ₃ OC ₂ H ₅	60,1	0,56	2,22	40,1
CH ₃ OC ₂ F ₅	150,05	0,12	0,9	0,9
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,12	0,77	1,78	114,5
CH ₂ COC ₂ H ₅	72,11	0,65	2,62	59,1
HCOOCH ₃	60,05	0,56	2,11	19,3
związki zawierające azot				
CH ₃ NH ₂	31,06	0,51	1,74	33,1
CH ₃ CH ₂ (NH ₂)	45,08	0,5	0,51	35,2
związki nienasycone				
CH ₂ =CH ₂	28,05	0,73	2,42	125
CH ₂ =CHF	46,04	0,65	2,97	47,6
CH ₂ =CHCl	62,5	0,67	2,15	37,5
CH ₂ =CF ₂	64,03	0,49	1,72	15,1
CH ₂ =CCl ₂	96,94	0,35	1,46	5,5
CHCl=CHCl	96,94	0,34	1,69	5,2
CHCl=CCl ₂	131,39	0,13	1,19	1
CF ₂ =CF ₂	100,02	0,55	1,73	8,3
CF ₂ =CFCl	116,47	0,28	1,71	2,1
CH ₃ CH=CH ₂	42,08	0,58	2,22	62,1

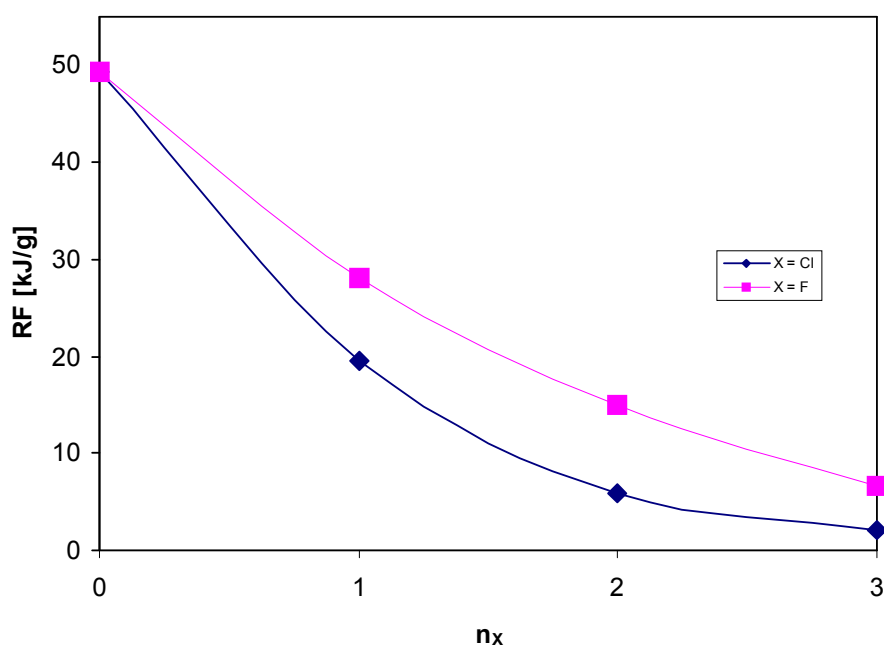
C ₂ H ₂	26,04	0,84	3,09	256,8
związki nieorganiczne				
H ₂	2,02	0,77	7,4	401,5
NH ₃	17,03	0,27	1,46	6,9
CO	28,01	0,59	2,37	14,5
SiH ₄	32,12	0,88	6,92	335,6

Efekt wprowadzenia halogenu

Wyraźnie da się zauważyć, iż wprowadzenie halogenu zmniejsza wartości liczbowe F, R oraz RF, co wskazuje na zmniejszenie stopnia palności po wprowadzeniu podstawnika halogenowego. Wartość efektu wzrasta proporcjonalnie do masy molowej halogenu, co dla pochodnych metanu przedstawiono na podstawie analizy liczby RF na rycinie 1. Jest to związane między innymi z malejącą energią dysocjacji wiązania węgiel – halogen, która wynosi odpowiednio: CH₃-F (453 kJ/mol), CH₃-Cl (352 kJ/mol), CH₃-Br (293 (kJ/mol), CH₃-J (235 kJ/mol). Zwiększenie liczby atomów halogenu również wyraźnie wpływa na obniżenie palności związku, co najlepiej widać porównując wartości liczby RF (ry 2).



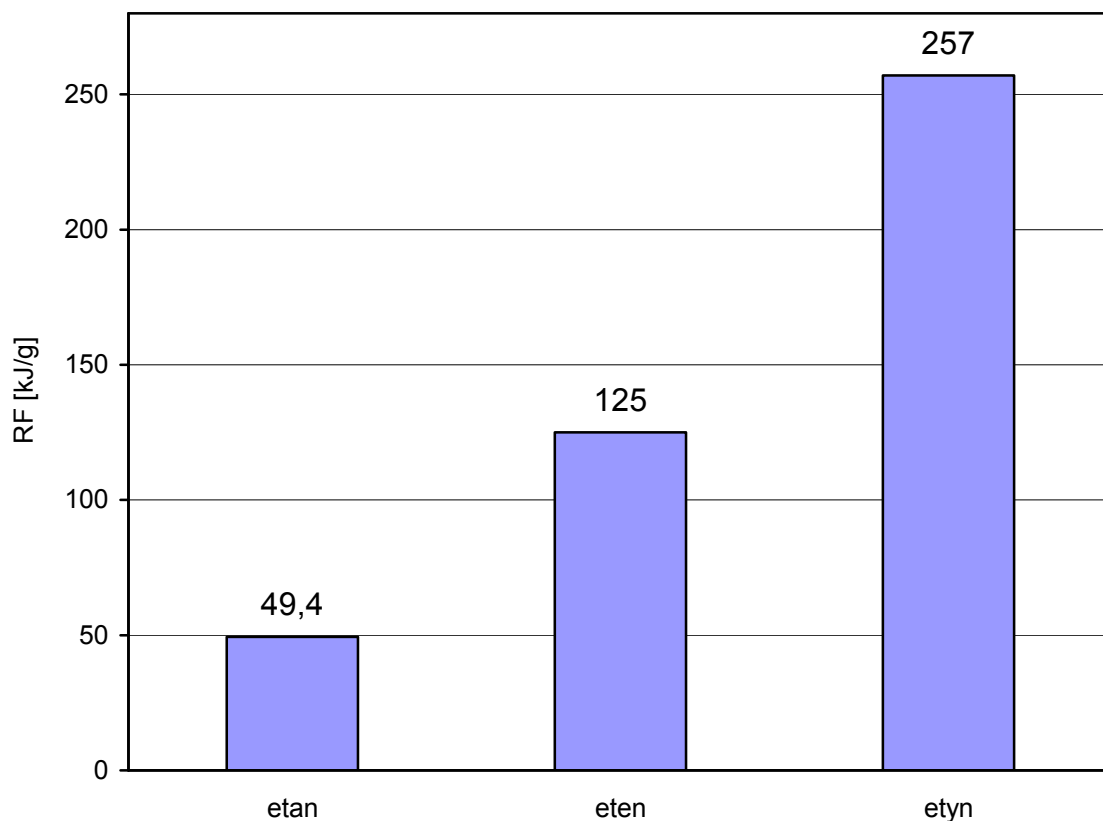
Ryc 1. Wpływ typu halogenu na wartość liczby RF dla monohalogenometanów



Ryc. 2. Wpływ ilości atomów halogenu n_x (chloru oraz fluoru) dla halogenopochodnych etanu na wartość liczby RF.

Efekt wprowadzenia wiązania olefinowego

Wprowadzenie wiązania nienasyconego wyraźnie zwiększa wartość liczby RF pod warunkiem, iż nie tworzy się układ aromatyczny. Szczególnie jest to widoczne w przypadku dwuwęglowych węglowodorów (ryc. 3). Efekt ten spada wraz ze wzrostem ilości atomów węgla co widać wyraźnie już dla trójwęglowych węglowodorów, dla których wartości RF wynoszą odpowiednio: propan RF = 52,2; propen RF=62,1; propyn RF = 77,6.



Ryc 3. Wpływ typu wiązania między atomami węgla na wartość liczby RF dla dwuwęglowych węglowodorów

Efekt wprowadzenia układu aromatycznego

Wprowadzenie układu aromatycznego zmniejsza wartość liczby RF, a zatem zwiększa odporność układu na czynniki termiczne. Wynika to ze stabilizacji układu aromatycznego poprzez delokalizację elektronów π pierścienia. Analiza wartości liczby F nie wykazuje jednak poważnych różnic. Dla sztandarowego przykładu porównawczego benzenu oraz heksanu liczby te wynoszą odpowiednio: heksan $F=0,617$ $RF=77,9$; benzen $F=0,594$ $RF=61,24$.

Efekt wprowadzenia pierścienia alifatycznego

Wartość liczby RF, F oraz współczynnika R dla cykloheksanu oraz cyklopentanu jest niższa niż ich nasyconych liniowych odpowiedników. A zatem pojawienie się pierścienia pięcio- i sześciocłonowego stabilizuje układ, jednakże nie tak, jak ma to miejsce w przypadku pierścienia aromatycznego. Wartość liczby RF dla cyklopentanu oraz cykloheksanu wynosi odpowiednio 50,6 oraz 69, natomiast wartości dla pentanu oraz heksanu

wynoszą odpowiednio 58,1 oraz 77,9. Sytuacja się diametralnie zmienia w przypadku pojawienia się układów małopierścieniowych. Dla cyklopropanu wartość liczby RF wynosi aż 167 w stosunku do 52,2 odpowiadającej propanowi. Wynika to z faktu bardzo dużych naprężeń sterycznych pierścienia trójczłonowego. Badania prowadzone przez Kondo [2] dają dodatni parametr p_7 dla układów pierścieniowych. Wartość ta jednak jest zbyt ogólna wskutek nierozróżniania przez autora wielkości pierścieni, co ma istotne znaczenie przy rozpatrywaniu problemu.

Efekt wprowadzenia grupy aminowej

Wprowadzenie grupy aminowej powoduje wyraźny spadek wartości RF. W przypadku metyloaminy wartość ta wynosi 33,1, natomiast etyloaminy 35. Podobne rezultaty można wyciągnąć analizując współczynnik R, który jest wyraźnie mniejszy dla amin. Badania dotyczące liczby F przeprowadzone przez Kondo [2] wykazują ujemną wartość parametru p_{15} , co również potwierdza inhibicyjny charakter grupy aminowej. W przypadku metylo- oraz etyloaminy wartości liczby F są jednak bardzo zbliżone do siebie.

Efekt wprowadzenia grupy hydroksylowej

Efekt wprowadzenia grupy hydroksylowej powoduje nieznaczne zwiększenie wartości liczby F oraz współczynnika R. Obserwuje się jednak zmniejszenie wartości RF dla alkoholi niskocząsteczkowych. Począwszy od butanoli RF alkoholi jest wyższe niż odpowiada to węglowodorowi podstawowemu. Zatem wprowadzenie grupy OH generalnie zwiększa palność związku chemicznego. Dane porównawcze dla wybranych alkoholi i odpowiadających im węglowodorów zestawiono w tabeli 8.

Tab. 8.

Wybrane charakterystyki pożarowe dla węglowodorów oraz ich pochodnych hydroksylowych

wzór chemiczny	masa cząsteczkowa [g/mol]	liczba F	współczynnik R	liczba RF [kJ/g]
CH ₄	16	0,46	1,94	39,5
CH ₃ OH	32	0,42	1,8	32,9
C ₂ H ₆	30	0,51	1,88	49,4
C ₂ H ₅ OH	46	0,58	1,98	38,8
C ₃ H ₈	44	0,53	1,92	52,2

BADANIA I ROZWÓJ

n-C ₃ H ₇ OH	60	0,6	2,12	46,3
n-C ₄ H ₁₀	58	0,56	1,95	59,0
n-C ₄ H ₉ OH	74	0,65	2,41	65,9
n-C ₅ H ₁₂	72	0,56	1,7	58,1
n-C ₅ H ₁₁ OH	88	0,65	2,27	71,3
izo-C ₄ H ₁₀	58	0,54	1,73	52,9
izo-C ₄ H ₉ OH	74	0,60	1,99	54,0
izo-C ₅ H ₁₂	72	0,57	1,82	60,2
izo-C ₅ H ₁₁ OH	72	0,63	1,82	65,7

Efekt wprowadzenia grupy karboksylowej

Wprowadzenie grupy karboksylowej powoduje wyraźne obniżenie liczby RF. Tendencja ta jest szczególnie widoczna dla niskocząsteczkowych kwasów karboksylowych. Jest to łatwe do przewidzenia, gdyż w etapie dekompozycji tworzy się CO₂ a im większy % udziału grupy karboksylowej w związku tym efekt będzie silniejszy.

Tab. 8.

Wybrane charakterystyki pożarowe dla kwasów karboksylowych

wzór chemiczny	masa cząsteczkowa [g/mol]	liczba F	współczynnik R	liczba RF [kJ/g]
HCOOH	46	0,44	1,64	4,3
CH ₃ COOH	60	0,55	2,38	17,9
C ₂ H ₅ COOH	74	0,51	1,95	21,5
n-C ₃ H ₇ COOH	88	0,55	1,82	30,7
n-C ₄ H ₉ COOH	102	0,53	1,95	31,7

Podsumowanie

Odpowiednie podejście i znajomość parametrów fizykochemicznych ma bardzo duże znaczenie przy określaniu ryzyka związanego z niepożądanym uwolnieniem się substancji chemicznej [11-14]. W publikacji zostało przedstawione z jakich parametrów możemy korzystać próbując określić charakterystyki pożarowe analizowanych substancji. Przewidywania nieznanymi parametrów, zwłaszcza w przypadku dolnej oraz górnej granicy wybuchowości, można dokonać z dość dużą dokładnością analizując strukturę węglowodorów. Analiza taka w przypadku zależności bazujących na wpływie danego typu podstawnika dla pochodnych węglowodorów odbywa się już z mniejszą dokładnością i otrzymanie dokładniejszego odwzorowania rzeczywistości wymaga zastosowania wzorów szczególnych [6]. Wynika to z faktu ograniczonej ilości dostępnych danych literaturowych

oraz bardzo dużej ilości kombinacji, które należałoby uwzględnić dokonując analizy. W przypadku obliczeń teoretycznych związanych z liczbą F zakłada się jedynie 17 parametrów, nie uwzględniając np. struktury pierścieni, co będzie powodować poważne błędy w przypadku obliczeń dla związków małopierścieniowych. Obliczenia teoretyczne górnej granicy wybuchowości przy założeniu stężenia stechiometrycznego przy pełnym spalaniu dają duże błędy przypadku związków o bardzo wysokiej górnej granicy wybuchowości, takich jak np. tlenek etylenu, tlenek propylenu, epichlorohydryna, eten, acetylen, eter dietylowy, dioksan. Związane jest to z błędnym założeniem autorów uwzględniających reakcję pełnego spalania przy niedoborze tlenu, z jakim mamy do czynienia w procesie spalania przy górnej granicy wybuchowości. Charakterystyki opisane w niniejszej publikacji i sposób ich prezentacji wymaga dużego wyczucia i mogą one zostać wykorzystane do określenia niebezpieczeństwa pożarowego danego związku chemicznego, zwłaszcza do określenia hipotetycznej wartości górnej oraz dolnej granicy wybuchowości. Właśnie te parametry stanowią najważniejszą charakterystykę pożarową związków chemicznych. Oznaczenie wartości liczby F, liczby RF oraz współczynnika R ma jedynie charakter pomocniczy, jednakże istotny pod kątem „projektowania” cząsteczek posiadających wewnętrzny proces inhibicji procesu spalania, co ma istotne znaczenie przy poszukiwaniu środków ogniochronnych [15,16]

Literatura

1. Shepherd J. E, Perez., F. A., *Kerosene lamps and cookstoves—The hazards of gasoline contamination*, Fire Safety Journal 43 (2008) pp.171–179;
2. Kondo S., Urano Y., Tokuhashi K., Takahashi A., Tanaka K., *Prediction of flammability of gases by using F-number analysis*, J. Hazardous Mat. A82 (2001), pp.113-128;
3. Albahri T. A., *Flammability characteristics of pure hydrocarbons*, Chemical Engineering Science 58 (2003), pp.3629 – 3641;
4. Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K., *Experimental exploration of discrepancies in F-number correlation of flammability limits*, J. Hazardous Mat. A100 (2003) pp.27–36;
5. Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K., Sekiya A., *RF number as index for assessing combustion hazard of flammable gases*, J. Hazardous Mat. A93 (2002), pp. 259-267;

6. Kondo S., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., Mizukado J., Sekiya A., *Flammability limits of olefinic and saturated fluoro-compounds*, J. Hazardous Mat. 171 (2009), pp. 613-618;
Bodhurtha F. P., *Industrial explosion prevention and protection*, Mc-Graw Hill, New York, 1980;
7. Riazi M. R., Daubert T. E., *Predicting flash and pour points*, Hydrocarbon Processing, 56 (1987), pp. 81-83;
8. Patil G. S., *Estimation of flash point*, Fire and Materials, 12 (1988), pp. 127-131;
9. Satyanarayana K., Kakati M. C., *Correlation of flash points*, Fire and Materials, 15 (1991), pp. 97 - 100;
10. Pofit-Szczepańska M., *Analiza tworzenia się zagrożeń pożarowo-wybuchowych na instalacjach przerobu ropy naftowej w wyniku zapalenia się pirościarczków (cz. 2). Zabezpieczenie instalacji przerobu ropy naftowej przed zagrożeniami wynikającymi z obecności parościarczków*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 01/2008, str.131-141;
11. Obolewicz A., *Zagrożenia związane z transportem drogowym towarów niebezpiecznych a tunele drogowe*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 02 (14) 2009, str. 97-116;
12. Węsierski T., *Chemia i toksykologia epichlorohydryny pod kątem przydatności dla działań straży pożarnych. Podstawy analizy ryzyka*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 02 (18) 2010, str. 61-72;
13. Węsierski T., *Funkcje probitowe jako narzędzie oceny skutków uwolnienia niebezpiecznych substancji chemicznych. Symulacja obliczeń dla uwolnienia się gazowego chloru*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 02 (18) 2010, str. 35-39;
14. Nagrodzka M., Małozieć D., *Znaczenie środków ogniochronnych wykorzystywanych w materiałach stosowanych w budownictwie*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 02 (18) 2010, str. 51-60;
15. Małozieć D., Koniuch A., *Reakcja na ogień. Metody badań i kryteria klasyfikacji*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 01 (17) 2010, str. 63-74.

Recenzenci:

dr inż. Waldemar Jaskółowski

dr inż. Stefan Wilczkowski