

mgr inż. **Rafał POROWSKI**

mgr inż. **Wojciech RUDY**

Zespół Laboratoriów Procesów Spalania
i Wybuchowości
CNBOP-PIB

PRZEGLĄD BADAŃ W ZAKRESIE PARAMETRÓW FLASH POINT I EXPLOSION POINT DLA CIECZY PALNYCH

Research review on flash point and explosion point for flammable liquids

Streszczenie

Podstawowym powodem, dla którego dla cieczy palnej oznacza się parametr flash point, czyli jego temperaturę zapłonu, jest jej ocena zagrożenia wybuchem podczas jej stosowania. Parametr ten definiuje się jako to minimalną temperaturę cieczy, w której tworzy się atmosfera wybuchowa par cieczy z powietrzem, w pobliżu powierzchni cieczy lub wewnątrz urządzenia, w zależności od metody badawczej. Z kolei PN-EN 15794 wprowadza kolejny parametr dla cieczy palnych, a mianowicie explosion point, czyli punkt wybuchowości, tj. temperatura cieczy palnej, w której stężenie pary nasyconej w powietrzu znajduje się w granicach wybuchowości. Celem tego artykułu jest zatem przegląd dotychczasowych badań w zakresie tych dwóch parametrów oraz przybliżenie zasadniczych różnic pomiędzy nimi, jak również ich wpływu na bezpieczeństwo magazynowania, transportu i stosowania cieczy palnych.

Summary

A fundamental aspect of determining the flash point value for flammable liquids is to assess a risk of explosion in proper way in case of handling these substances. Flash point is known as the minimum temperature of a liquid at which sufficient vapor is given off to form an ignitable mixture with the air, near the surface of the liquid or within the vessel used, as determined by the appropriate test procedure and apparatus. PN-EN 15794 introduces another safety parameter for flammable liquids, called explosion point which is determined as temperature of a flammable liquid at which the concentration of the saturated vapour in air is between the explosion limits. The aim of this paper is to make a state of the art on research works in the area of flash point and explosion point to indicate some basic differences between these parameters and the influence on safe storage, transport and handling of flammable liquids.

Słowa kluczowe: flash point, explosion point, temperatura zapłonu cieczy, ciecze palne;

Keywords: flash point, explosion point, flammable liquids;

Wprowadzenie

Odkrycie ropy naftowej i narastające w XIX wieku wykorzystywanie do oświetlenia i ogrzewania palnych destylatów w miejsce tłuszczów roślinnych i zwierzęcych doprowadziło do występowania dużej ilości eksplozji oraz pożarów związanych z niewłaściwym stosowaniem tych substancji. Obecnie, z uwagi na bezpieczeństwo transportu i magazynowania substancji palnych, parametry wybuchowości, takie jak granice wybuchowości, minimalna energia zapłonu, czy minimalna temperatura zapłonu są od wielu lat badane przez instytuty badawcze na całym świecie, a także stosowane jako kryteria bezpieczeństwa w kartach charakterystyk ciekłych paliw samochodowych oraz lotniczych. Obowiązek posiadania przez producentów i dystrybutorów kart charakterystyk substancji niebezpiecznych dla paliw samochodowych i lotniczych zapewnia odbiorcom tych paliw wiedzę o potencjalnych zagrożeniach pożarowo-wybuchowych, a także ułatwia proces projektowania i doboru technicznych systemów zabezpieczeń związanych z transportem oraz magazynowaniem tych paliw. Brak posiadanej wiedzy na ten temat zwiększa ryzyko wystąpienia zdarzeń niepożądanych, niejednokrotnie o katastroficznym skutkach, tj. pożarów, czy wybuchów, do których może dojść podczas niewłaściwego magazynowania, użytkowania, czy też transportu tych paliw. Jako przykład należy tu wskazać katastrofę lotniczą samolotu Boeing 747, lecącego z Nowego Jorku do Paryża w dniu 17 lipca 1996r. W wyniku zapłonu i wybuchu par paliwa lotniczego Jet-A w jednym ze zbiorników, samolot zamienił się w kulę ognia i spadł do oceanu, zabierając ze sobą życie 230 osób [1].



Fot. 1. Szczątki samolotu Boeing 747 po katastrofie lotniczej, która miała miejsce w dniu 17.07.1996r. [1].

Głównym zagrożeniem związanym z magazynowaniem i transportem cieczy palnych jest możliwość ich odparowania i tym samym powstanie atmosfery wybuchowej w postaci par cieczy z powietrzem, w stężeniu pomiędzy dolną, a górną granicą wybuchowości. Jednym z parametrów wybuchowości, którego wartości z uwagi na bezpieczeństwo transportu standardowo podawane są w kartach charakterystyk dla paliw ciekłych jest tzw. flash point, tj. temperatura zapłonu. Parametr ten definiuje się jako to minimalną temperaturę cieczy, w której tworzy się atmosfera wybuchowa par cieczy z powietrzem, w pobliżu powierzchni cieczy lub wewnątrz urządzenia badawczego (w zależności od stanowiska badawczego).

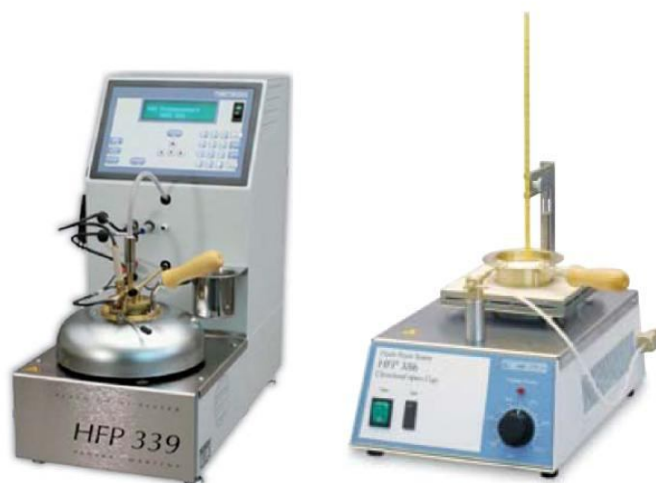
Wprowadzona niedawno do stosowania norma PN-EN 15794 wprowadza kolejny parametr dla cieczy palnych, a mianowicie tzw. explosion point (punkt wybuchowości). W przypadku tego parametru rozróżnia się dwa progi, a mianowicie LEP i UEP, czyli Lower Explosion Point i Upper Explosion Point - temperatura cieczy palnej, w której stężenie pary nasyconej w powietrzu równe jest DGW lub GGW. Wartość parametru explosion point zależy przede wszystkim od następujących czynników:

- właściwości fizykochemicznych cieczy palnej,
- ciśnienia i temperatury początkowej,
- rozmiaru i kształtu aparatury badawczej,
- rodzaju źródła zapłonu.

Parametr nazwany jako explosion point jest bardzo podobny do flash point, który jest podstawowym parametrem świadczącym o bezpiecznym magazynowaniu i transporcie cieczy palnych. Co zatem było motywacją do wprowadzenia kolejnego parametru, czyli explosion point? Otóż, okazuje się, że ciecze które mają temperaturę dużo niższą niż flash point, pomimo tego również mogą dać stężenie par w granicach wybuchowości.

Już dawno temu przepisy prawne, takie jak Akt Naftowy Wielkiej Brytanii z 1862r., czy też Niemieckie Przepisy Naftowe z 1882r., doprowadziły do znacznego rozwoju różnych przyrządów badawczych do pomiarów parametrów palności i wybuchowości substancji palnych, w tym również tych do pomiarów parametru flash point [32].

Istnieją zatem dwie zasadnicze metody badawcze umożliwiające pomiar wartości flash point. Jedna z nich dotyczy urządzenia badawczego z zamkniętym tygłem (ZT), przykładowo urządzenie Pensky-Martens, Abel czy Tag, a druga metoda dotyczy urządzenia badawczego z otwartym tygłem (OT), przykładowo Tagliabue czy też Cleveland. Na Rycinie 1. przedstawiono przykładowe urządzenia badawcze ZT i OT oferowane na rynku komercyjnym przez niemiecką firmę Walter Herzog GmbH.



Ryc. 1. Urządzenie badawcze ZT (po lewej) i OT (po prawej) do pomiaru flash point firmy Walter Herzog GmbH.

Metoda OT została początkowo opracowana w celu oceny zagrożenia związanego z rozlaniem cieczy palnej i jej parowaniem do atmosfery. W badaniu tym próbkę analityczną wprowadza się do tygla otwartego od góry. Podczas podgrzewania tygla, nad powierzchnią cieczy przesuwa się poziomo źródło zapłonu w celu sprawdzenia, czy nastąpi zapłon par cieczy [32]. Metoda ZT umożliwia zatrzymywanie par wewnątrz urządzenia badawczego, eliminując tym samym wpływ warunków otoczenia na wyniki badań. Według tej metody próbkę wprowadza się do tygla badawczego, a na jego szczycie umieszcza się szczelną pokrywę, następnie włączając proces podgrzewania. Po określonym czasie odsłania się pokrywę, aby umożliwić parowanie cieczy do otoczenia i punktowego zapłonu par cieczy [33].

Obydwie metody badawcze OT i ZT traktuje się jako metody nierównowagowe, z uwagi na fakt, iż temperatura cieczy wzrasta podczas przeprowadzania badania, co skutkuje tym, że temperatura par nie ma tej samej wartości jak temperatura cieczy w momencie procesu zapłonu. W niektórych przypadkach preferuje się stosowanie metody równowagowej, szczególnie do cieczy zawierających duże zanieczyszczenia lotne, z uwagi na mniejszą szybkość przyrostu temperatury podczas podgrzewania. W Tabeli 1 przedstawiono zestawienie metod badawczych do oznaczania parametru flash point oraz odpowiadające im międzynarodowe standardy [32].

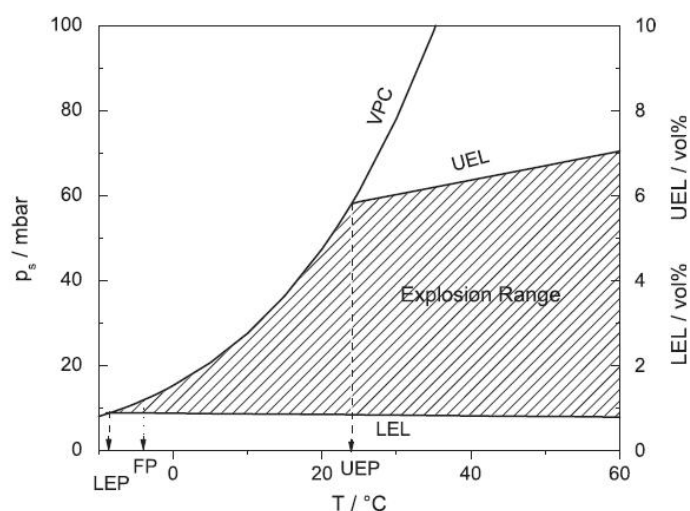
Tabela 1.

Zestawienie metod badawczych do pomiaru parametru flash point [32].

Metoda badawcza	Standard
Abel (ZT)	PN-EN ISO 13736
Abel-Pensky (ZT)	DIN 51755
Cleveland (OT)	PN-EN ISO 2592 ASTM D92
Pensky-Martens (ZT)	PN-EN ISO 2719 ASTM D93
Równowagowa (ZT)	PN-EN ISO 1516 PN-EN ISO 1523 ASTM D3934 ASTM D3941
Tag (ZT)	ASTM D56

Wartość flash point na podstawie badań przeprowadzonych w urządzeniu OT jest zazwyczaj o kilka stopni wyższa niż w przypadku pomiarów w zamkniętej aparaturze. Na Rycinie 2. przedstawiono wykres zawierający zależność pomiędzy prężnością par, granicami wybuchowości, flash point oraz explosion point [2].

Prężność par cieczy palnych zależy przede wszystkim od temperatury tych cieczy. Jeśli temperatura cieczy wzrasta, wówczas prężność par również wzrasta. Ponadto, wraz ze wzrostem prężności par, wzrasta również stężenie par cieczy palnej w powietrzu. Dlatego też temperatura cieczy ma zasadniczy wpływ na granice wybuchowości. Ciecze palne, dla których wartości flash point są niższe niż temperatura otoczenia są bardziej niebezpieczne (z punktu widzenia zagrożenia wybuchem), niż ciecze o wyższych wartościach flash point [34]. Flash point jest zatem podstawowym parametrem niezbędnym do klasyfikacji cieczy palnych z uwagi na ich właściwości pożarowo-wybuchowe. Przykładowo, amerykański standard NFPA 30 [3] podaje trzy grupy cieczy palnych, zależne od wartości flash point. Ciecze klasy A o wartości flash point w zakresie 37,8 - 60⁰C, ciecze klasy B o wartości flash point równej lub powyżej 60⁰C, ale mniejszej niż 93⁰C oraz ciecze klasy C o wartości flash point równej lub powyżej 93⁰C. W związku z tym, jakiś czas temu w lotnictwie zamieniono paliwo JP-4 na JP-1, które z uwagi na wartość flash point okazało się znacznie bezpieczniejsze podczas ich magazynowania, transportu czy użytkowaniu [4]. Ponadto, ciecze palne posiadające wyższe wartości flash point stwarzają większe zagrożenie pożarowo-wybuchowe, jeśli zostaną podgrzane do temperatury wyższej niż ich flash point [5].



Ryc. 2. Zależność pomiędzy prężnością par, granicami wybuchowości, flash point oraz explosion point dla n-heptanu [2].

Wydaje się, że flash point i explosion point to jeden i ten sam parametr. Jednakże, z uwagi na różnice w metodach badawczych tych dwóch parametrów, wartości flash point będą najprawdopodobniej wyższe niż explosion point. Na podstawie zależności przedstawionych na Rycinie 2 oraz danych literaturowych [6, 7, 8]

należy stwierdzić, że w temperaturach poniżej wartości flash point nadal istnieje możliwość powstania atmosfery wybuchowej będącej mieszaniną par cieczy z powietrzem. Z uwagi na bezpieczeństwo magazynowania i transportu tych cieczy, gdzie podstawowym parametrem bezpieczeństwa jest flash point, niezbędny jest pewien margines bezpieczeństwa. Oczywistym jest, że wspomniany margines bezpieczeństwa będzie przede wszystkim od rodzaju cieczy. Dla substancji nie będących fluoropochodnymi, margines ten wynosi zaledwie kilka stopni K. W przypadku pozostałych substancji margines bezpieczeństwa będzie stosunkowo większy.

Przegląd badań doświadczalnych

Podstawowym pytaniem w zakresie możliwości zapłonu par cieczy podczas jej parowania do atmosfery jest: w jakich warunkach pary cieczy mogą ulec zapłonowi od małego płomienia? Aby odpowiedzieć na to pytanie, należy założyć, że atmosfera, do której odbywa się parowanie cieczy z tacy jest dobrze wymieszana, tak, że nie ma żadnych gradientów stężeń przed rozpoczęciem parowania cieczy. Ponadto, założymy, że parującą do atmosfery cieczą jest metanol, a atmosfera zawiera 21% tlenu i 79% azotu oraz nie zawiera par metanolu. Aby przeprowadzić eksperyment, tuż nad powierzchnią metanolu należy umieścić mały płomień. W tym przypadku, w każdej temperaturze atmosfery, zaobserwujemy brak zapłonu, z uwagi na nie wystarczającą ilość zgromadzonych par metanolu. Dlatego też, zanim możliwy będzie zapłon, musi dojść do parowania cieczy oraz procesów dyfuzji. Gdy zgromadzi się odpowiednia ilość par metanolu, tworząc tym samym mieszaninę wybuchową o stężeniu pomiędzy DGW a GGW, wówczas możliwy będzie ich zapłon. Jeśli powierzchnia parowania będzie stosunkowo mała, a przestrzeń do której ulatują pary duża, wówczas mieszanina par z powietrzem tylko w wąskim obszarze chmury osiągnie stężenie pomiędzy DGW i GGW. Jeśli natomiast odwrócimy te proporcje, wówczas bardziej prawdopodobne będzie, że znaczna część mieszaniny par z powietrzem osiągnie pożądane stężenie. W tym przypadku procent objętościowy par paliwa y_f będzie wynosił:

$$y_f = \frac{100 \cdot p}{P} \quad (1)$$

gdzie p to prężność par cieczy w temperaturze T , a P to ciśnienie atmosferyczne.

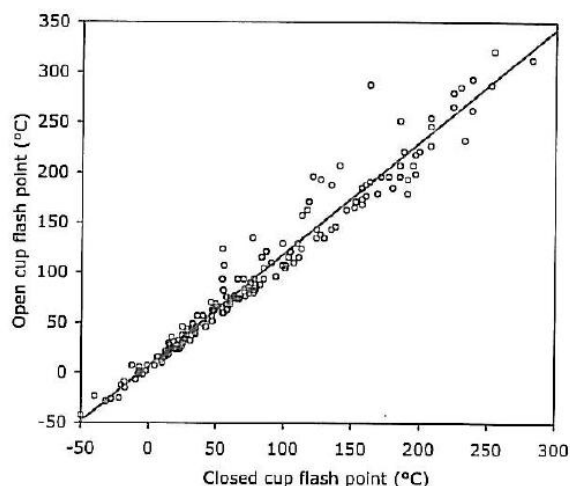
Przy zapewnieniu, że temperatura T nie jest zbyt bliska temperaturze przemiany fizycznej, prężność par cieczy można wyrazić w postaci prostej funkcji temperatury

T za pomocą równania Antoine. Jeśli temperatura jest wystarczająco niska, wówczas osiągnięty zostanie ustalony stan stężenia par paliwa, ale przy dostarczeniu małego płomienia nie dojdzie do zapłonu. Będzie on natomiast możliwy, jeśli w temperaturze T wartość y_f będzie poniżej DGW. Jeśli ciecz osiągnie określoną temperaturę, wtedy będzie możliwy zapłon. Temperaturę tą określa się jako flash point badany wg. metody zamkniętego tygla (ZT). Teoretycznie, istnieje możliwość obliczenia wartości flash point według tej metody badawczej, przy znanej wartości DGW, przekształcając ją na prężność par paliwa, a następnie rozwiązując równanie Antoine dla temperatury T. Przeprowadzone w ten sposób obliczenia dają przeważnie wyniki bliskie rezultatom eksperymentów, aczkolwiek czasami zdarza się również, że znacznie od nich odbiegają. Dzieje się tak z powodu powtarzalności badań doświadczalnych.

W metodzie badawczej OT, tygiel trzymający ciecz umieszczany jest w otwartej atmosferze. W tym przypadku stężenie par cieczy jest wyższe w pobliżu powierzchni cieczy, ale stopniowo zbliża się do wartości 0, jeśli wysokość pomiędzy tygłem, a powierzchnią cieczy wzrasta. Ponieważ źródło zapłonu w tym przypadku nie może zostać umieszczone bezpośrednio przy powierzchni cieczy, dlatego też stężenie par cieczy jest tam znacznie mniejsze. W konsekwencji wartość flash point dla metody OT jest zazwyczaj wyższa niż w przypadku metody ZT. Kong i inni [9] stwierdzili, że wartości flash point uzyskane za pomocą metody ZT są zazwyczaj wyższe o kilka $^{\circ}\text{C}$ niż wartości obliczeniowe na podstawie zależności pomiędzy DGW a prężnością par. Natomiast wartości flash point uzyskane za pomocą metody OT są o kilka stopni wyższe niż w przypadku metody ZT. Korelacje pomiędzy tymi metodami badawczymi można zatem zapisać następująco [6]:

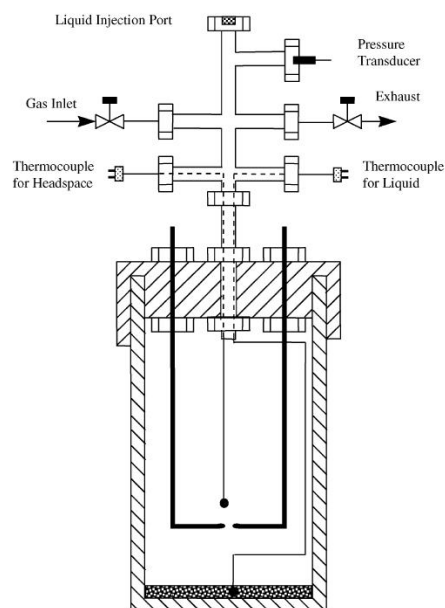
$$T_{FP(OT)} = 1,12 \cdot T_{FP(ZT)} + 7,1 \quad (2)$$

Należy pamiętać o tym, że istnieją ponadto pewne określone różnice konstrukcyjne pomiędzy tymi urządzeniami badawczymi. Na Rycinie 3 przedstawiono w formie graficznej zależność pomiędzy wartościami flash point, uzyskanymi podczas badań według obydwu metod.



Ryc. 3. Zależność pomiędzy wartościami flash point uzyskanymi wg. metod OT i ZT [6].

Kong i inni [9] przeprowadzili serię badań doświadczalnych w zakresie określania parametru flash point dla sześciu wybranych paliw ciekłych w atmosferze tlenu i powietrza. W tym celu zbudowali oni specjalną zamkniętą cylindryczną komorę badawczą ze stali nierdzewnej o wewnętrznej średnicy 67 mm i głębokości 122 mm. Objętość tej komory badawczej wynosiła 430 ml, a na Rycinie 4 przedstawiono jej schemat. Na podstawie swoich badań odkryli oni, że zwiększone stężenie tlenu w atmosferze ma również wpływ na wartości parametru flash point. Ponadto, udowodnili, że pomimo faktu, iż dichlorometan jest powszechnie uważany jako ciecz niepalna, co potwierdzają standardowe testy flash point w urządzeniu ZT, w zamkniętej komorze badawczej, którą zbudowali substancja ta okazała się tworzyć jednak atmosferę wybuchową.



Ryc. 4. Schemat cylindrycznej komory badawczej do pomiaru flash point w atmosferze tlenu i powietrza [9].

Przykładowo, w tlenie flash point dla dichlorometanu wyniósł 7.1°C , a w powietrzu jego wartość jest silnie uzależniona od energii zapłonu. Na podstawie wyników badań, stwierdzili oni również, że ciśnienie atmosfery ma także wpływ na wartość parametru flash point. Im wyższe ciśnienie, tym większa wartość flash point. Podczas swoich badań dokonali oni obliczeniowej korekty efektu ciśnienia na zmierzone parametry flash point, przyrównując to do ciśnienia atmosferycznego (760 mmHg), przy użyciu następującej formuły:

$$FP_{Obliczony} = FP_{Zmierzony} - 0,33 \cdot (P - 760) \quad (3)$$

Ogólnie zakłada się, że dla danej substancji nie określa się wartości flash point powyżej jej temperatury krzepnięcia. Podczas, gdy stwierdzenie to odnosi się do większości substancji organicznych, istnieje jeden wyjątek, którym jest cykloheksan. Jego flash point, określony za pomocą metody OT, wynosi -17°C , podczas gdy jego temperatura krzepnięcia równa jest $6,5^{\circ}\text{C}$.

Flash point mierzony jest w urządzeniach badawczych zawierających bardzo małe ilości cieczy testowej. Ponieważ możliwość powstania zjawiska wybuchu zazwyczaj odnosi się do kilogramów, a nie gramów substancji palnej, pojawia się zatem pytanie: czy badania przeprowadzone w małej skali odpowiednio reprezentować będą wyniki uzyskane za pomocą badań w dużej skali? Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych dla paliwa lotniczego Jet-A, Shepherd [10] stwierdził, że

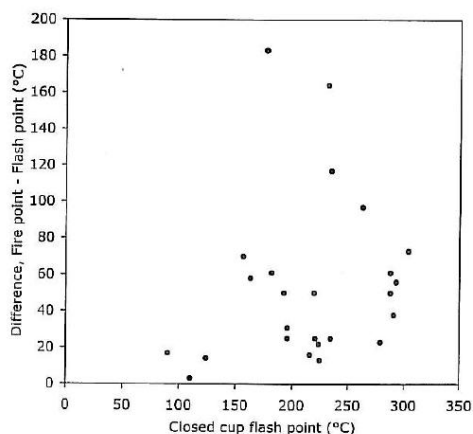
wyniki w małej skali nie odzwierciedlają wyników z dużej skali. Zbadane przez niego wartości flash point w dużej skali były o ok. 10 - 15⁰C niższe niż w przypadku urządzeń badawczych w małej skali. Jednakże, z uwagi na to, że paliwa lotnicze to złożone chemicznie substancje, nie można jednoznacznie stwierdzić, czy zależność ta odnosi się również do innych substancji.

W przypadku określonych zastosowań, istnieje również możliwość określenia górnej granicy flash point. Wartość ta odnosi się do tak wysokiej temperatury, w której pary cieczy osiągną stężenie bliskie GGW. Pomiar górną granicy flash point nie są powszechnie stosowane, ale Hasegawa i Kashiki [11] przeprowadzili serię badań w tym zakresie przy użyciu urządzenia badawczego ZT. Na podstawie tych badań zaproponowali oni pewną zależność empiryczną, która przedstawia się następująco:

$$T_{UZT} = UTL + 6,4 \quad (4)$$

gdzie T_{UZT} oznacza górną granicę flash point uzyskaną wg. metody ZT, a UTL jest to górna temperaturowa granica palności. Wyniki uzyskane za pomocą tej zależności różniły się o ok. 5,3⁰C od rezultatów z badań przeprowadzonych przez Hasegawa i Kashiki.

Oprócz flash point, istnieje jeszcze jeden parametr, który jest bardzo istotny przy bezpiecznym magazynowaniu i transporcie paliw ciekłych. Jest to tzw. fire point, który określa się jako minimalną temperaturę, w której możliwe jest powstanie propagacji samopodtrzymującego się płomienia, po usunięciu źródła zapłonu [35]. Parametr ten można zmierzyć wykorzystując do tego standardowe urządzenia badawcze OT. Przytoczona powyżej definicja fire point nie będzie jednak kompletna bez określenia odpowiedniego czasu, niezbędnego do rozróżnienia pomiędzy flash point, a powstaniem płomienia. Standardy ASTM zalecają w tym zakresie czas 5 s. Dla większości paliw ciekłych wartości fire point są znacznie większe niż wartości flash point. Rycina 5 obrazuje zależność pomiędzy fire point a flash point dla wybranych lotniczych cieczy hydraulicznych oraz olejów smarowych [12].



Ryc. 5. Zależność pomiędzy wartościami fire point i flash dla wybranych lotniczych cieczy hydraulicznych oraz olejów smarowych [12].

Dla chemicznych związków homologicznych z prostymi łańcuchami organicznymi (np. n-parafiny, heksan, heptan, oktan, itp.) wartości flash point układają się w proste i przewidywalne zależności. Przykładowo, jeśli znane są wartości flash point, można je wówczas przedstawić graficznie na wykresie w różnych funkcjach, przykładowo funkcji liczby atomów węgla w związku chemicznym. Dla grupy związków organicznych, udowodniono, że wartość flash point:

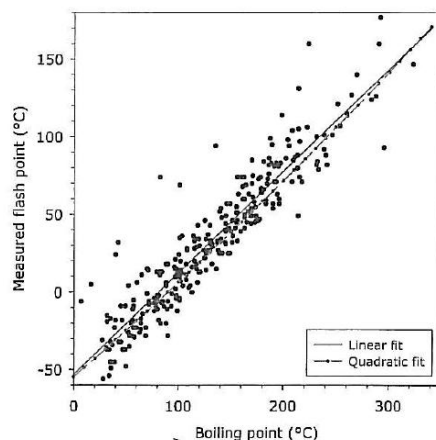
- wzrasta wraz ze zwiększaniem się liczby atomów węgla,
- wzrasta wraz ze zwiększaniem się temperatury wrzenia,
- wzrasta wraz ze zwiększaniem się wartości ciepła spalania.

Zależności te ograniczają się jednak tylko do związków o prostych łańcuchach chemicznych i nie można ich odnosić do związków o rozgałęzionych łańcuchach chemicznych. Przykładowo, wartość flash point różnić się będzie w zależności od temperatury wrzenia danej cieczy. Na Rycinie 6. przedstawiono graficznie wpływ temperatury wrzenia na wartość flash point.

W 1927 roku Leslie i Geniesse [18] zasugerowali, że do przewidywania wartości flash point niezbędna jest wartość prężności par, która zawiera informacje o stechiometrii, co można zapisać następującym równaniem:

$$p_v = \frac{P_C}{k \cdot \gamma_0} \quad (5)$$

gdzie p_v oznacza prężność par (atm), P_C to ciśnienie otoczenia (np. ciśnienie atmosferyczne), k to stała doświadczalna równa 8, a γ_0 oznacza liczbę moli tlenu podzieloną przez liczbę moli paliwa, niezbędną do spalania stechiometrycznego.



Ryc. 6. Wpływ temperatury wrzenia na wartość flash point [6].

Podobnie jak Leslie i Geniesse, wielu naukowców zajmujących się badaniami w zakresie spalania [13, 14, 15] uważa, że wartość flash point powinna odpowiadać wartości prężności par, co najmniej w kilku grupach związków chemicznych. Jednakże, przeprowadzając badania dla szerokiego zakresu substancji chemicznych Kueffer i Donaldson [16] wskazali, że prężność par przy flash point wynosi zazwyczaj od 1 do 4 kPa, co świadczy o tym, że zakres ten jest zbyt szeroki, aby odnosić go do wartości flash point. Jeśli natomiast skoncentrujemy się na pojedynczej grupie związków chemicznych, wówczas można dokonać bardziej precyzyjnych założeń. Przykładowo, Fuji i Hermann [17] stwierdzili, że średnia wartość prężności par odnosząca się do temperatury flash point wynosi ok. 1,2 kPa, przy czym istnieją pewne odchylenia od tej wartości, uzależnione od grupy związków chemicznych. Na przykład dla alkenów wartość tego odchylenia wynosi 0,55 a dla alkoholi 2,3. O ile w przypadku określonej grupy substancji chemicznych możliwe jest takie podejście, to dla mieszanin staje się to praktycznie nierealne.

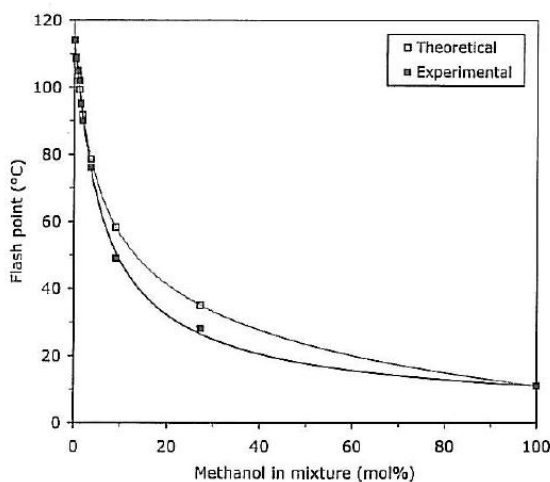
Biorąc pod uwagę wyznaczanie parametru flash point dla mieszanin, należy przyjąć do dalszych rozważań dwie różne ciecze, a następnie zastanowić nad tym, czy są one wzajemnie rozpuszczalne czy też nie. Jeśli nie są wzajemnie rozpuszczalne, wówczas w ustalonych warunkach jedna z nich będzie unosila się nad powierzchnią drugiej. Wartość flash point dla dwóch nierozpuszczających się wzajemnie cieczy określa się wyłącznie na podstawie flash point dla cieczy o niższej gęstości. Dla mieszanin cieczy wzajemnie mieszających się ze sobą w dowolnej proporcji

i jednocześnie takich, których udziały stężeń par poszczególnych składników są identyczne w fazie gazowej jak w ciekłej, nazywanymi dalej mieszaninami idealnymi, zastosowanie ma Prawo Le Chatelier'a, zgodnie z którym stwierdza się, że dla mieszanin dolna granica wybuchowości będzie wynosić [6]:

$$\sum \frac{X_x}{DGW_x} = 1 \quad (6)$$

gdzie X_x to stężenie objętościowe składnika x , DGW_x to dolna granica wybuchowości składnika x , wyrażona jako procent objętościowy.

Dalsze modyfikacje powyższej zależności zależą od tego, czy mieszanina będzie traktowana jako idealna czy też nie. Generalnie przyjmuje się zatem zasadę, iż mieszaninę cieczy uważa się za idealną, jeśli poszczególne składniki tej mieszaniny pochodzą z tej samej grupy organicznych związków chemicznych. Dotyczy to w szczególności wszystkich alkoholi i ketonów. Przykładem mieszaniny idealnej jest mieszanina glikolu etylenowego i metanolu czy etanolu i metanolu. Mieszanina cieczy będzie zatem idealna, jeśli obydwa jej składniki to alkohole. Badania doświadczalne w zakresie pomiarów flash point dla tych mieszanin przeprowadził Finnegan [19], co przedstawiono na Rycinie 7. Stwierdził on, że wartości flash point dla tych mieszanin, ułożone w funkcji zawartości metanolu w mieszaninie, nie stanowią zależności liniowej.



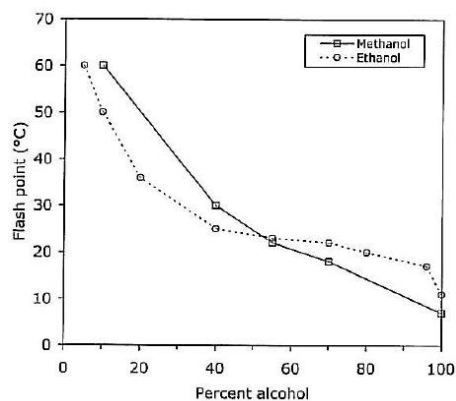
Ryc. 7. Obliczeniowe i eksperymentalne wartości flash point dla mieszaniny glikolu etylenowego i metanolu [19].

Wśród wielu awarii w przemyśle, gdzie stosowane, magazynowane i transportowane są ciecze palne, częstym przypadkiem jest zasilanie podgrzewaczy

naftą, do której dodaje się również benzynę. Główną przyczyną takich awarii jest wypychanie jednego z paliw na zewnątrz urządzenia z powodu nadciśnienia powstałego wewnątrz. Dzieje się tak ponieważ prężność par benzyny jest znacznie większa niż w przypadku nafty. Zapłon w tym przypadku możliwy jest poprzez obniżanie wartości flash point dla tej mieszaniny. W tym zakresie Lentini [20] wykazał, że dodatek 4% benzyny do nafty spowoduje obniżenie wartości flash point z 49°C do około 6°C , co potwierdziły przeprowadzone przez niego badania doświadczalne.

Mieszaniny nieidealne wykazują dość nieoczekiwane właściwości w przedmiotowym zakresie. Wartości flash point przedstawione w funkcji stężenia jednego składnika od 0% do 100% mogą wykazywać ekstremum. O ile tym ekstremum jest maksimum to mieszanina taka jest bardziej bezpieczna niż jej poszczególne składniki bo wartości flash point są podwyższane i osiągają maksimum dla określonego składu. Jeśli jednak tym ekstremum jest minimum to mieszanina taka jest mniej bezpieczna niż jej poszczególne składniki rozpatrywane osobno. Przykładem takiej mieszaniny jest mieszanina oktanu (flash point 18°C) i etanolu (flash point 13°C). Dla stężenia etanolu w mieszaninie od ok. 15% do ok. 90% flash point mieszaniny wynosi ok. 5°C .

Jeśli do cieczy palnej zostanie dodana ciecz niepalna, wówczas powstanie zawsze pewna frakcja, której pary będą znajdować się poza granicami wybuchowości, a tym samym wystąpi brak flash point. Taka sytuacja wymaga jednak dodania dużej ilości cieczy niepalnej. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Demidova [21], dla czystego metanolu, którego flash point wynosi 7°C , jego mieszanina z wodą w składzie 40/60 powoduje gwałtowne zwiększenie tego parametru do wartości 30°C . Aby mieszanina ta stała się niepalna, należy dodać aż 95% wody. Na Rycinie 8. przedstawiono otrzymane przez Demidova wartości parametru flash point dla mieszanin wybranych paliw alkoholowych z wodą, w zależności od zawartości procentowej alkoholu w mieszaninie.

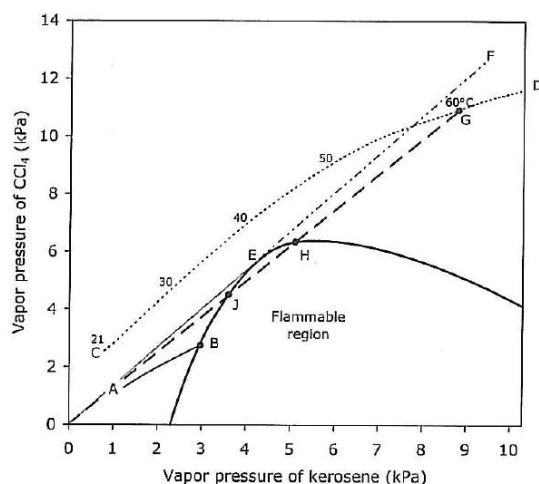


Ryc. 8. Wartości flash point dla mieszanin alkoholu i wody [21].

Bardzo dużą uwagę należy zwrócić przy eksperymentalnym wyznaczaniu wartości flash point oraz interpretowaniu tych wyników dla mieszanin zawierających składniki fluorowcopochodne. Ogólnie wiadomo, że atomy fluorowców opóźniają proces spalania poprzez zrywanie łańcuchów reakcji chemicznej. Dlatego też mieszaniny cieczy zawierające składniki fluorowców mogą wykazywać wysokie wartości parametru flash point. Jednakże, jeśli składnik danej mieszaniny, zawierający fluorowce, jest cieczą łatwiej parującą niż pozostałe, wówczas podczas wycieku do atmosfery, zacznie on parować jako pierwszy. Po jego całkowitym odparowaniu, pozostała część mieszaniny będzie wtedy zdolna do zapłonu w określonych temperaturach. Taka sytuacja dotyczyła w przeszłości wielu awarii w przemyśle, gdzie podczas nakładania cienkich powłok farb zawierających chlorek metylenu na powierzchnie różnych urządzeń procesowych. Po serii takich wypadków, Departament Transportu w Stanach Zjednoczonych wydał specjalne wytyczne (49 CFR 173.120), w których zaleca się, że jeśli mieszanina farb posiada flash point określony eksperymentalnie na poziomie -7°C , należy wówczas przeprowadzić ponowne badania w tym zakresie, z tym, że dla częściowo odparowanej cieczy, co ściśle określono w tych regulacjach.

Poza kontrolą poprawności wykonania testów pomiarowych w zakresie określenia wartości flash point dla rozpuszczalników zawierających chlorek metylenu, możliwe jest również otrzymanie niepoprawnych wyników, co potwierdził w swoich badaniach Probst [22]. Z kolei Gerstein i Stine [23] odkryli, że gdy dodaje się składnik fluorowców do węglowodorów, możliwe jest również uzyskanie nieprawidłowych wyników flash point. Pomimo tego, że mieszanina taka wykazywać będzie brak parametru flash point, co może świadczyć o jej niepalności, to mimo wszystko będzie

ona zdolna do zapłonu wewnątrz urządzenia badawczego w miejscach, gdzie pary cieczy są odpowietrzane na zewnątrz. Oczywiście jest fakt, że zjawisko to nie kwalifikuje się do określania parametru flash point, jednakże należy zwrócić szczególną uwagę na te właściwości. Aby wyjaśnić to zjawisko, należałoby odnieść się do danych eksperymentalnych przedstawionych na Rycinie 19., na której dla mieszaniny nafty i czterochlorku węgla (CCl_4) względna prężność par w temperaturze pokojowej znajduje się w punkcie A.



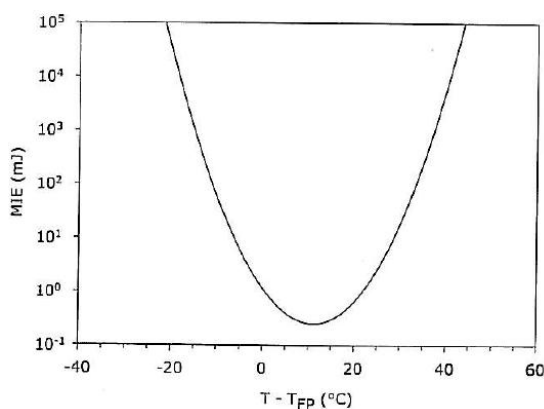
Ryc. 9. Zależności w zakresie prężności par, granic wybuchowości i flash point dla mieszaniny nafty i CCl_4 [23].

Oznacza to mniej więcej tyle, że mieszanina ta w temperaturze pokojowej jest niepalna. Jeśli zostanie podwyższona temperatura, wówczas wartość prężności par będzie się zmieniać, według linii A-B. W punkcie B, temperatura osiągnie wartość równą flash point i możliwy będzie zapłon. Dalsze zwiększanie temperatury spowoduje, że stężenie par tej mieszaniny będzie znajdowało się w granicach wybuchowości, aż do osiągnięcia górnej granicy flash point. Zakładając natomiast, że w mieszaninie o tych samych składnikach znajduje się mniej nafty, a więcej CCl_4 , prężność par tej mieszaniny na Rysunku 10 znajduje się punkcie C. Jeśli nastąpi wzrost temperatury, to wartość prężności par zacznie się zmieniać, zgodnie z linią C-D. W temperaturze ok. 60°C prężność par będzie w punkcie G. Mieszanina par nafty i CCl_4 w tej temperaturze będzie zatem niepalna. Zmieszanie tej mieszaniny z powietrzem nie spowoduje zmiany proporcji nafty i CCl_4 , ale prężność par powstałej w ten sposób mieszaniny zmieni się zgodnie z linią G-0, gdzie 0 jest punktem wyjściowym. Jeśli mieszanina ta zostanie wystarczająco rozrzedzona przez powietrze, wówczas prężność par osiągnie punkt H, co

spowoduje, że stężenie par znajdzie się w granicach wybuchowości. Zjawisko to zostało nazwane anomalią Gerstein'a.

Zjawisko zwane anomalią Gerstein'a spowodowane jest tym, że prężność par przy zwiększaniu temperatury, zmienia się zgodnie z linią C-G, przedstawioną na Rysunku 10. Zjawisko to będzie za każdym razem powtarzalne, gdy prężność par takiej mieszaniny będzie znajdowała się po prawej stronie linii E-F na tym wykresie. Linia E-F jest linią prostą, zaczynającą się w punkcie 0 i jest styczna do krzywej określającej granice wybuchowości.

Dla mieszanin gazowo-powietrznych o stałym współczynniku stechiometrii, istnieje pewna zależność pomiędzy temperaturą zapłonu a minimalną energią zapłonu. Im większa jest temperatura danej mieszaniny, tym mniejsza będzie minimalna energia zapłonu (MEZ). W przypadku mieszanin par cieczy z powietrzem zależność ta nie jest już taka oczywista i zależeć będzie od wielu czynników. Jeśli zmieni się temperatura, wówczas współczynnik stechiometrii również ulegnie zmianie. To samo będzie się działo w urządzeniu badawczym ZT podczas pomiarów flash point, z tym, że urządzenia te nie są standardowo wyposażone w układ zapłonu o zmiennej energii zapłonu. W urządzeniach badawczych, gdzie źródło zapłonu ma zmienną energię odkryto, że istnieje pewna optymalna temperatura próbki, która w konsekwencji daje najniższą wartość minimalnej energii zapłonu. Oznacza to, że nie tylko obniżanie temperatury paliwa zwiększa wartość MEZ, ale również jej zwiększanie. Na podstawie swoich badań doświadczalnych wykonanych dla paliwa Jet-A, Hill [24] opracował pewną zależność pomiędzy flash point, a minimalną energią zapłonu, co przedstawiono na Rysunku 10.



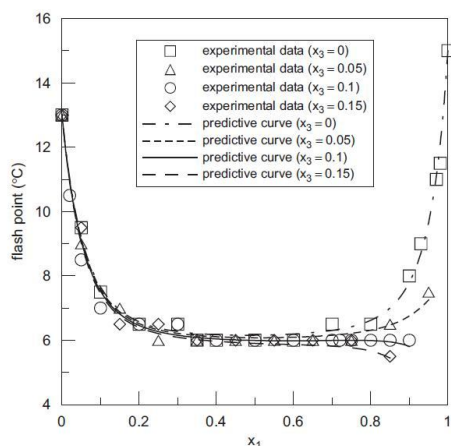
Ryc. 10. Minimalna energia zapłonu dla paliwa lotniczego Jet-A w zamkniętym zbiorniku, jako funkcja różnicy pomiędzy temperaturą paliwa i flash point [24].

Przedstawiony na Rycinie 10 wysoki zakres temperatur związany jest z tym, że mieszanina par paliwa Jet-A z powietrzem jest mieszaniną zawierającą dużą ilość paliwa. Dla tej właśnie mieszaniny optymalna temperatura, która w konsekwencji dała najniższą wartość minimalnej energii zapłonu, wyniosła ok. 11⁰C powyżej wartości flash point, ale należy pamiętać o tym, że będzie ona inna w przypadku zastosowania różnych paliw.

Jak już wcześniej wspomniano, w przypadku mieszanin różnych cieczy palnych podstawowym zagrożeniem jest obniżanie się wartości flash point podczas ich wymieszania, a w razie awarii wyciek mieszaniny oraz jej parowanie. Aby temu zapobiec, trzeba wprowadzić określone środki zaradcze, które umożliwią proces obniżania się flash point dla mieszanin. Badania eksperymentalne i numeryczne w tym zakresie przeprowadził Liaw i jego koledzy z China Medical University [25, 26]. Podjęli oni próbę dodawania do wybranych mieszanin cieczy palnych określonego, trzeciego składnika. Do pomiarów flash point wykorzystali oni standardowe, komercyjne urządzenie badawcze niemieckiej firmy Walter Herzog GmbH, w którym zbadali kilka mieszanin o różnym składzie procentowym, w tym między innymi:

- metanol + octan metylu + akrylan metylu,
- etanol + kwas izoftalowy + oktan,
- kwas izoftalowy + butanol + oktan.

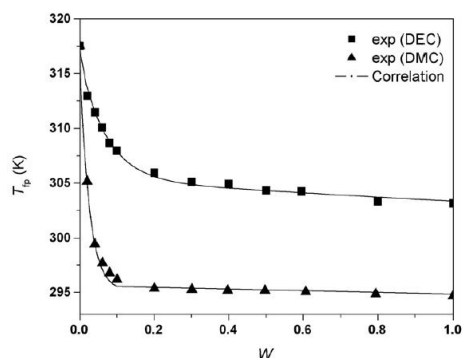
Próbka testowa była podgrzewana w urządzeniu badawczym do temperatury bliskiej przewidywanej wartości flash point. Oprócz badań doświadczalnych Liaw i jego koledzy zaproponowali odpowiedni model matematyczny do predykcji wartości flash point dla mieszanin cieczy oraz przeprowadzili szereg obliczeń w tym zakresie, porównując dane eksperymentalne z uzyskanymi wynikami obliczeń. Rezultaty ich pracy, dla mieszaniny kwasu izoftalowego i oktanu z dodatkiem etanolu, przedstawiono na Rycinie 11.



Ryc. 11. Zmierzone i obliczone wartości flash point dla mieszaniny kwasu izoftalowego i oktanu z dodatkiem etanolu [25].

Model matematyczny, który zaproponowali Liaw i inni dedykowany jest przede wszystkim do określania niezbędnego ułamka molowego dodawanego do mieszaniny trzeciego składnika, w celu wyeliminowania możliwości powstania minimum flash point w funkcji stężenia. Wyniki eksperymentów potwierdziły słuszność zastosowanego modelu matematycznego.

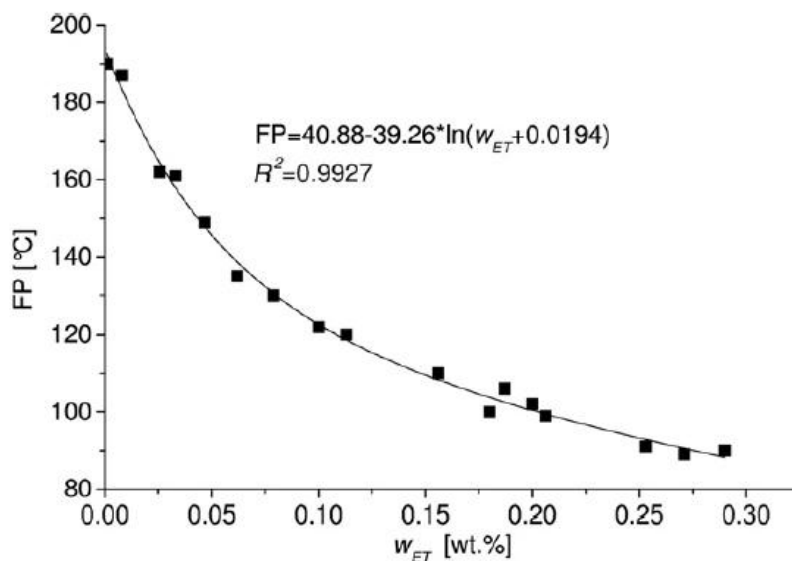
Powszechnie wiadomo, że w celu ulepszenia właściwości energetycznych różnych paliw ciekłych, w tym również paliw samochodowych i lotniczych, dodaje się do nich inne substancje. Li i inni [27] przeprowadzili serię badań doświadczalnych w zakresie wpływu różnych dodatków do paliw lotniczych na wartości flash point dla tych mieszanin. Jednym z podstawowych paliw lotniczych, jakie badali była nafta, dodając do niej dimetylowęglan lub dietylowęglan, które są związkami nietoksycznymi, biodegradowalnymi oraz zawierają duże ilości tlenu. Odkryli oni, że dodatek tych substancji do paliw lotniczych powoduje redukcję flash point, a także poprawia znacznie spalanie tych mieszanin w silnikowych komorach spalania. Wyznaczone eksperymentalnie wartości flash point dla tych mieszanin przedstawiono graficznie na Rycinie 12.



Ryc. 12. Wartości flash point dla nafty lotniczej z dodatkiem dimetylowęglanu (DMC) oraz dietylowęglanu (DEC) [27].

Z drugiej jednak strony, Li i inni stwierdzili, że dodatek dimetylowęglanu lub dietylowęglanu do nafty lotniczej może również spowodować zwiększenie zagrożenia wybuchem podczas magazynowania i transportu tych mieszanin, z uwagi na fakt, że proces propagacji płomienia w tych mieszaninach silnie uzależniony jest od ich temperatury. Dlatego też należy zwrócić szczególną uwagę na temperaturę, w której te mieszaniny są magazynowane.

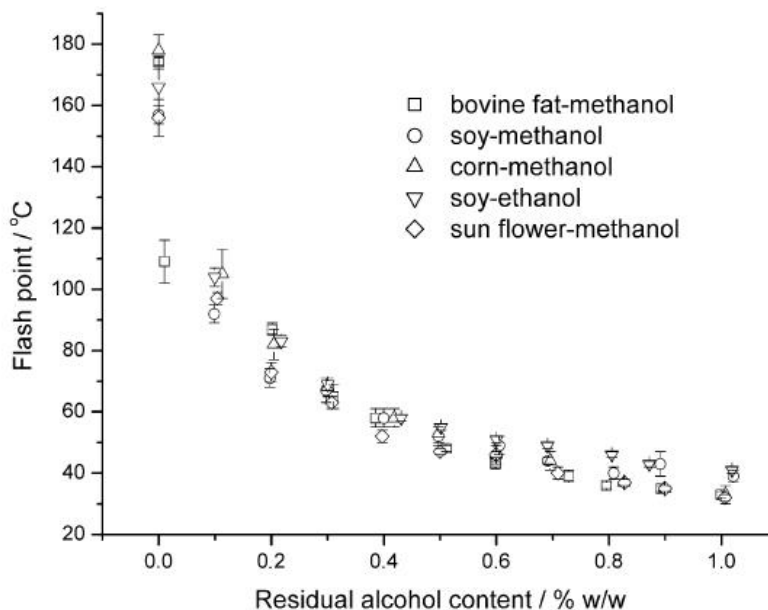
Cernoch i jego współpracownicy [28] zbadali eksperymentalnie wartości flash point dla różnych biopaliw na bazie oleju rzepakowego, w zależności od dodatku etanolu. Jako motywację do swoich badań, założyli oni, że dodatek alkoholu etylowego powinien zasadniczo wpływać na wartość flash point dla biopaliw na bazie oleju rzepakowego. W przypadku czystego biopaliwa (bez dodatku etanolu) flash point miał wartość ok. 195⁰C, podczas, gdy dodatek zaledwie 0,2 procent etanolu spowodował jego obniżenie do wartości poniżej 100⁰C. Wyznaczone eksperymentalnie wartości flash point dla tych mieszanin przedstawiono graficznie na Rycinie 13.



Ryc. 13. Wartości flash point dla biopaliwa na bazie oleju rzepakowego, w zależności od zawartości etanolu w mieszaninie [28].

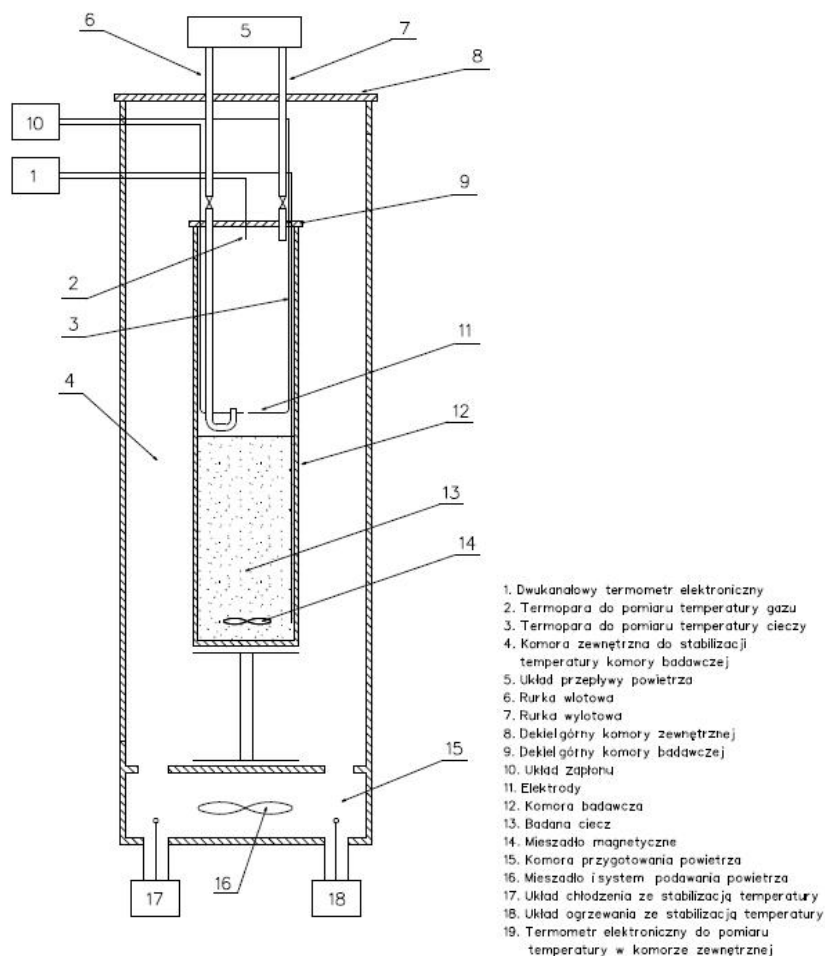
Największy spadek wartości flash point dla mieszanin biopaliwa i etanolu, Cernoch i inni zaobserwowali przy zawartości ponad 10 procent etanolu w mieszaninie. Dla czystego alkoholu etylowego flash point wyniósł $12,8^{\circ}\text{C}$.

Biopaliwa w zakresie flash point zbadali również doświadczalnie Tubino i inni [29] z University of Campinas w Brazylii. Badane przez nich biopaliwa zawierały dodatki różnych alkoholi, w tym metanol i etanol. Na podstawie swoich doświadczeń odnotowali oni podobny efekt, jak Cernoch i jego koledzy. Dodatek alkoholu metylowego i etylenowego do biopaliw spowodował znaczne obniżenie wartości flash point, co graficznie przedstawiono na Rycinie 14.



Ryc. 14. Wartości flash point dla wybranych biopaliw, w zależności od zawartości alkoholu w mieszaninach [29].

Explosion point oraz jego zależności z innymi parametrami w zakresie spalania i wybuchowości paliw ciekłych nie zostały jeszcze tak dobrze przebadane, jak tego dokonano w przypadku flash point. Wynika to między innymi z faktu, iż jego wprowadzenie w międzynarodowych standardach miało miejsce stosunkowo niedawno. Zgodnie ze standardem PN-EN 15794 do badania parametru explosion point wykorzystuje się urządzenie badawcze pokazane na Rycinie 15. W urządzeniu tym, wewnętrzna rura stanowi ciśnieniowy zbiornik ze szkła i pełni rolę komory badawczej. Rura zewnętrzna wykonana jest zazwyczaj ze szkła. Przestrzeń pomiędzy rurami stanowi komorę termiczną o regulowanej temperaturze. Do stabilizacji temperatury komory badawczej wykorzystuje się zarówno układ ogrzewania jak i chłodzenia. Standardowo, urządzenie to wyposażone jest w dodatkowy zbiornik powietrza, w którym zachodzi proces ogrzewania lub chłodzenia.

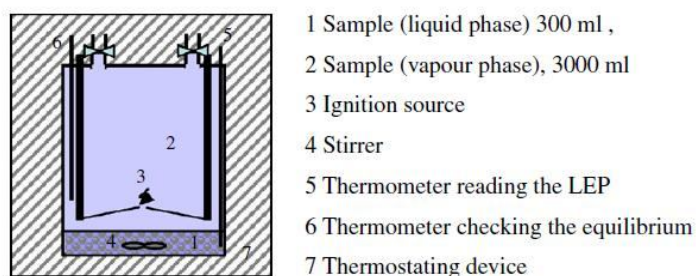


Rysunek 15. Schemat urządzenia badawczego do pomiaru explosion point wg. PN-EN 15794.

Pomiędzy zbiornikiem powietrza, a komorą otaczającą komorę badawczą, powietrze porusza się w zamkniętym izolowanym obiegu. Jego temperatura ustawiana jest zazwyczaj na panelu obsługi i regulowana automatycznie przez zbudowany w tym celu układ elektroniczny. W komorze badawczej umieszczone są 2 kalibrowane termopary, rurki (wlotowa i wylotowa połączone z obwodem przepłukiwania powietrzem), elektrody zapłonowe oraz mieszadło magnetyczne. Przygotowanie mieszaniny par cieczy następuje wewnątrz komory badawczej nad jej lustrem przez parowanie w zadanej temperaturze w obecności zamkniętej objętości powietrza. Po osiągnięciu nasycenia, mieszanina inicjowana jest za pomocą iskry elektrycznej wytwarzanej przez układ zapłonowy. Ocena procesu zapłonu dokonywana jest głównie wzrokowo przez obsługę.

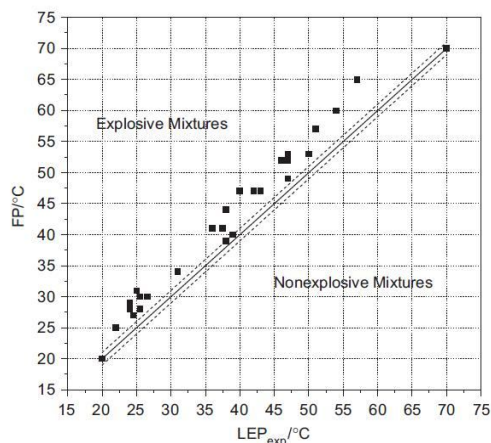
Brandes i inni [2, 30] przeprowadzili serię badań doświadczalnych w zakresie wyznaczenia wartości explosion point dla wybranych czystych paliw ciekłych (m.in.

butanolu, acetonu, dichlorometanu, n-oktanolu), a także wybranych mieszanin paliw ciekłych (octanu butylu + butanolu + p-ksylenu, etanolu + 2-butanolu + wody, n-oktanolu + n-propionianu butylu, itp.). Pomiarów explosion point dokonywali oni w szklanym urządzeniu badawczym o pojemności 3.3 l (średnica wewnętrzna: 150 mm, wysokość: 200 mm), wyposażonym w układ zapłonowy. W celu przyspieszenia procesu mieszania się par cieczy zapewniono mieszadło elektryczne. Zanim nastąpił zapłon, mieszadło za każdym razem było wyłączane. Na Rycinie 16. przedstawiono schemat wykorzystywanego przez nich stanowiska badawczego do pomiarów explosion point.



Ryc. 16. Schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego do pomiarów explosion point [2].

Ogólnie wiadomo, że paliwa ciekłe fluorowcopochodne, stanowiące roztwory wodne, nie wykazują parametrów flash point. Dotyczy to zarówno mieszanin zawierających duże ilości wody, gdzie ciecz palna jest składnikiem o wyższej prężności par, jak również mieszanin o małych ilościach wody. Mieszaniny takie są zdolne do wytwarzania atmosfer wybuchowych podczas ich parowania w powietrzu, dlatego jedynym parametrem określającym ich wybuchowość jest explosion point. W przypadku mieszanin cieczy palnych (bez związków fluorowcopochodnych) Brandes i inni [31] znaleźli różnice pomiędzy flash point, a explosion point, wynoszące od 1 do 15 K. Na Rycinie 17. przedstawiono graficznie wyniki ich badań doświadczalnych w zakresie zależności pomiędzy flash point oraz explosion point dla wybranych mieszanin paliw ciekłych.



Ryc. 17. Wartość flash point i explosion point dla wybranych mieszanin paliw ciekłych [2].

Rezultaty te wskazują jednoznacznie, że wartości flash point dla badanych mieszanin paliw ciekłych są wyższe niż wartości explosion point. Potwierdza to tym samym fakt, że podczas magazynowania i transportu mieszanin cieczy palnych flash point nie może być jedynym wyznacznikiem warunków bezpieczeństwa.

Posumowanie

Dla wielu mieszanin, dla których flash point nie istnieje, nie oznacza to faktu, że są one bezpieczne. W zakresie temperatur poniżej wartości flash point nadal istnieje możliwość powstania atmosfery wybuchowej w postaci par cieczy z powietrzem. W takich przypadkach należy zachować pewien margines bezpieczeństwa, poprzez przeprowadzenie odpowiednich badań doświadczalnych w zakresie wyznaczenia explosion point, a tym samym wdrożenie odpowiednich środków bezpieczeństwa. Oczywistym jest, że wspomniany margines bezpieczeństwa zależeć będzie przede wszystkim od rodzaju cieczy palnej, jak i zastosowania odpowiedniej metody badawczej. Jak wcześniej wspomniano różnice pomiędzy flash point i explosion point mogą wynosić nawet do 15 K, w związku z czym nie należy tego lekceważyć. Ponadto, przy wyznaczaniu zarówno flash point, jak i explosion point istotna jest znajomość prężności par, minimalnej energii zapłonu oraz granic wybuchowości badanej mieszaniny par cieczy. Dzięki znajomości tych pozostałych parametrów możliwe będzie dokonanie kompleksowej oceny zagrożenia wybuchem dla obiektów, w których mieszaniny te są stosowane.

Literatura

1. NTSB Aircraft Accident Report: *In-flight breakup over the Atlantic Ocean TWA Flight 800, Boeing 747-131, N93119*, National Transportation Safety Board, Washington D.C., 2000;
2. Brandes E., Mitu M., Pawel D., *The lower explosion point - A good measure for explosion prevention: Experiment and calculations for pure compounds and some mixtures*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 20/2007;
3. NFPA 30, Flammable and combustible liquids code, NFPA 2008;
4. Beyler C.L., *Flame spread on aviation fuels*, Fire Safety Journal 28/1997;
5. Glassman I., *Combustion*, AP Inc., 1987;
6. Babrauskas V., *Ignition Handbook*, SFPE, 2001;
7. Colwell J.D., *Hot surface ignition of automotive and aviation fuels*, Fire Technology 41/2005;
8. CRC Handbook of aviation fuel properties, Report No. 635/2004;
9. Kong D. [et al], *Determination of flash point in air and pure oxygen using an equilibrium closed bomb apparatus*, Journal of Hazardous Materials A102, 2003;
10. Shepherd J.E., Krok J.C., Lee J.L., *Jet-A explosion experiments: Laboratory testing*, Report FM97-5, Caltech, 1997;
11. Hasegawa K., Kashiki K., *A method for measuring upper flash point: Practical method using set-a-flash closed-cup apparatus*, Report of Fire Research Institute No. 71, 1991;
12. Kuchta J.M., Clodfelter R.G., *Aircraft mishap fire pattern investigations*, AFWAL-TR-85-2057, Aero Propulsion Laboratory, Air Force Systems Command, Wright-Patterson, 1985;
13. Patil G.S., *Estimation of flash point*, Fire and Materials, 12, 1988;
14. Satyanarayana K., Kakati M.C., *Correlation of flash points*, Fire and Materials, 15, 1991;
15. Hsieh F.Y., *Correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds*, Fire and Materials, 21, 1997;
16. Kueffer J., Donaldson A.B., *Correlation of flash point data with lower flammability limit*, Proceeding of the Combustion Institute, 1997;
17. Fuji A., Hermann E.R., *Correlation between flash point and vapour pressures of organic compounds*, Journal of Safety Research, 13, 1982;

18. Leslie E.H., Geniesse J.C., *Flash points of saturated vapours of combustible liquids*, International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1927;
19. Finnegan D.M., *Study of flash points of multicomponent flammable liquid solutions* (M.Sc. thesis), Worcester Polytechnic Institute, Worcester MA, 1994;
20. Lentini J.J., *Vapor pressures, flash points and the case against kerosene heaters*, Fire and Arson Investigator, 40:3, 1990;
21. Demidov P.G., *Goreniye i svoystva goryuchikh veshchestv*, Izdatel'stvo Ministerstva Kommunal'nogo Khozyaystva RSFSR, Moskva, 1962;
22. Probst K.G., *Flash point of mixed solvents*, Journal of Paint Technology, 41, 1969.
23. Gerstein M., Stine W.G., *Anomalies in flash points of liquid mixtures*, Ind. Eng. Chem. Prod. RD 12, 1973;
24. Hill R., *A review of the flammability hazard of Jet-A fuel vapor in civil transport aircraft fuel tanks*, Report no. DOT/FAA/AR-98/26, Federal Aviation Administration, Atlantic City, 1998;
25. Liaw H-J., Chen C-T., Cheng C-C., Yang Y-T., *Elimination of minimum flash point behavior by addition of a specified third component*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 21, 2008;
26. Liaw H-J., Chiu Y-Y., *A general model for predicting the flash point of miscible mixtures*, Journal of Hazardous Materials, 137, 2006;
27. Li D., Fang W., Xing Y., Guo Y., Lin R., *Effects of dimethyl carbonate as an additive on volatility and flash point of an aviation fuel*, Journal of Hazardous Materials, 161, 2009;
28. Cernoch M., Hajek M., Skopal F., *Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil*, Bioresource Technology, 101, 2010;
29. Tubino M., Boog J.H.F., Silveira E.L.C., de Caland L.B., *Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point*, Fuel, 90, 2010;
30. Brandes E., Mitu M., Pawel D., *Flash point or lower explosion point - which one to choose for explosion prevention*, Proceedings of European Combustion Meeting, Belgia, 2005;
31. Brandes E., Mitu M., Pawel D., *Temperature dependence of the lower explosion limits of pure components and binary mixtures*, Proceedings of 20th International

- Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, McGill University, Canada, 2005;
32. PKN-CEN/TR 15138, *Produkty naftowe i inne ciecze. Przewodnik oznaczania temperatury zapłonu*, PKN, 2009;
 33. PN-EN ISO 2719, *Oznaczanie temperatury zapłonu. Metoda zamkniętego tygla Pensky'ego-Martensa*, PKN, 2007;
 34. NFPA 30 Handbook, 2008;
 35. PN-EN ISO 9038, *Badanie zdolności podtrzymywania palenia się cieczy*, PKN, 2005.

Recenzenci

prof. dr hab. Kazimierz Lebecki

dr Tomasz Węsierski