

st. kpt. mgr inż. **Rafał POROWSKI**¹
mgr inż. **Wojciech RUDY**
Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej
Państwowy Instytut Badawczy
prof. dr hab. inż. **Andrzej TEODORCZYK**
Wydział Mechaniczny, Energetyki i Lotnictwa
Politechnika Warszawska

ANALIZA METOD BADAWCZYCH GRANIC WYBUCHOWOŚCI CIECZY PALNYCH

Analysis of experimental methods for explosion limits of flammable liquids

Streszczenie

W artykule tym dokonano przeglądu metod oraz stanowisk badawczych służących do określania granic wybuchowości cieczy palnych. Zaprezentowano tu stanowiska i metody zalecane przez międzynarodowe standardy, takie jak PN-EN, czy ASTM. Opisano również prowadzone dotychczas wybrane prace naukowe w zakresie badań eksperymentalnych granic wybuchowości cieczy palnych. Artykuł ten stanowi przegląd dostępnych metod badawczych oraz aparatury do prowadzenia pomiarów granic wybuchowości cieczy palnych na potrzeby bezpieczeństwa w przemyśle.

Abstract

This paper presents a state of the art on testing methods and experimental facilities for determination explosion limits of vapors from combustible liquids. The paper presents facilities and testing methods recommended by international standardization authorities, e.g. PN-EN and ASTM standards. Also a survey of experimental research works on explosion limits of flammable liquids is given. The paper summarizes the available testing methodologies and facilities which can be necessary for proper determination of vapors flammability in the process industries.

Słowa kluczowe: granice wybuchowości, ciecze palne, spalanie cieczy, wybuchowość;

Keywords: explosion limits, flammable liquids, combustion of liquids, explosibility;

Wprowadzenie

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, jak również stosowane jako kryteria bezpieczeństwa w kartach charakterystyk paliw samochodowych i lotniczych, w tym również paliw ciekłych [1-2]. 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 katastroficznych skutkach, tj. pożarów, czy wybuchów, do których może dojść podczas niewłaściwego magazynowania, użytkowania, czy też transportu paliw [3].

Metody badawcze

Jedną z metod eliminowania zagrożeń związanych z wybuchem substancji palnych jest zapobieganie tworzeniu się atmosfery wybuchowej gazów i/lub par z powietrzem [3]. Aby uzyskać w wyniku badań wiarygodne i porównywalne wyniki należy ujednotlić metodę badawczą tj. wykorzystywaną aparaturę i procedury. W tym celu wprowadzono normy badawcze dokładnie opisujące sposób, w jaki określane powinny być granice wybuchowości gazów i par zarówno stężeniowe [4], jak i temperaturowe [5]. W celu unikania zagrożenia wybuchem należy stosować odpowiednie środki zapobiegające tworzeniu się atmosfery wybuchowej. W tym celu konieczne jest określenie granic wybuchowości substancji palnych. Granice wybuchowości zależą od wielu czynników, takich jak:

¹ Autorzy w równych częściach (1/3) przyczynili się do powstania artykułu.

- właściwości substancji palnych,
- temperatura i ciśnienie początkowe,
- rozmiar i kształt urządzenia badawczego,
- źródła zapłonu (rodzaj i energia),
- kryterium dla oznaczania granicy (kryterium dla samopodtrzymującego się spalania).

Z uwagi na fakt, iż nie jest możliwe określanie granic wybuchowości dla wszystkich substancji palnych przy pomocy jednej metody badawczej, standardy dopuszczają wykorzystanie różnych metod w zależności od rodzaju substancji. Norma PN-EN 1839 [4] dopuszcza i opisuje dwie metody określania stężeniowych granic wybuchowości gazów i par cieczy:

- metodę T, tzw. metodę „rury”,
- metodę B, tzw. metodę „bomby”.

Jak stwierdza powyższa norma, na ogół metoda T daje szerszy zakres wybuchowości, niż metoda B. Różnice w wartościach sięgają nawet do 10 %. W metodzie T naczynie badawcze jest cylindryczne, badana mieszanina wprowadzana jest od dołu do góry, do momentu, gdy mieszanina w naczyniu zostanie całkowicie zastąpiona nową. W mieszaninie inicjuje się zapłon przy pomocy serii iskier indukcyjnych i obserwuje, czy zachodzi zjawisko oderwania płomienia, na co najmniej 100 mm od przerwy iskrowej lub zaobserwowano tzw. zjawisko poświaty osiagające szczyt rury lub na wysokość co najmniej 240 mm. Zawartość badanej substancji w powietrzu zmienia się krokowo, aż do ustalenia dolnej lub górnej granicy wybuchowości, w skrócie odpowiednio DGW i GGW. Aparatura badawcza do tej metody składa się z następujących elementów [4]:

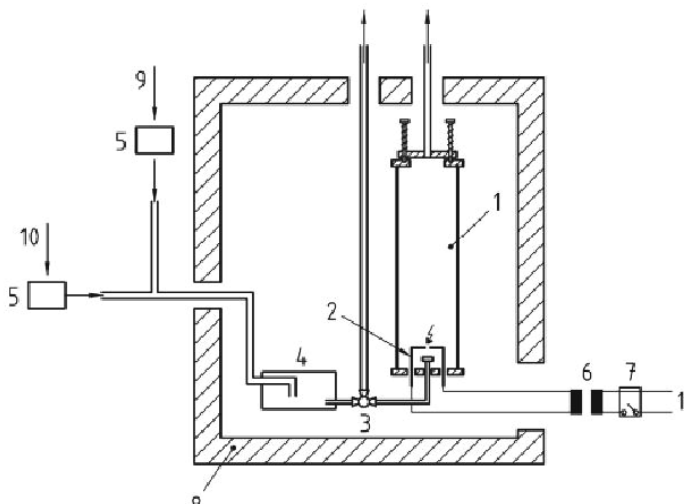
- zbiornika badawczego – pionowy, cylindryczny wykonany ze szkła lub innego przezroczystego materiału o średnicy wewnętrznej 80 mm i min. długości 300 mm;
- źródła zapłonu – seria iskier indukcyjnych pomiędzy dwiema elektrodami umieszczonymi w odległości 60 mm nad dnem zbiornika. Czas wyładowania iskrowego to 0,2 z energią wyładowania ok. 10 W;
- urządzenia do sporządzania mieszanin;
- urządzenia do regulacji temperatury;
- wyposażenia zabezpieczającego.

Schemat stanowiska badawczego do pomiarów granic wybuchowości par cieczy palnych wg metody T przedstawiono na Rysunku 1.

Ze względu na poprawność badania wymagane jest, aby użyte substancje miały odpowiednią czystość, nie mniejszą niż 99,8 % wyrażone jako ułamek molowy. Nie dopuszczalna jest obecność wody lub oleju.

W metodzie B urządzenie badawcze jest sferyczne lub cylindryczne (stosunek długości do średnicy musi zawierać się w przedziale 1 a 1,5) o pojemności co najmniej 0,005 m³. W mieszaninie inicjuje się zapłon i mierzy nadciśnienie spowodowane zapłonem, które charakteryzuje wybuchowość danej mieszaniny. Aparatura badawcza składa się z następujących elementów:

- zbiornika badawczego,
- urządzenia zapłonowego emitującego serię iskier indukcyjnych lub przepalający się drut topikowy,
- urządzenia do przygotowywania mieszaniny metodą ciśnień cząstkowych;
- układu pomiaru ciśnienia – przetwornik ciśnienia, wzmacniacz, urządzenie rejestrujące;



Opis (Specification)

- | | |
|---|---|
| 1 Zbiornik badawczy (Research tank) | 7 Przekaznik czasowy (Time transmitter) |
| 2 Elektrody (Electrodes) | 8 Urządzenie do utrzymywania temperatury (Thermostat) |
| 3 Zawór trójdrożny (Three-way valve) | 9 Substancja palna (Combustible substance) |
| 4 Zbiornik do mieszania (Mixing tank) | 10 Powietrze (Air) |
| 5 Urządzenie dozujące (Dosing device) | 11 Zasilanie (Power) |
| 6 Transformator wysokonapięciowy (High voltage transformer) | |

Ryc. 1. Schemat stanowiska badawczego do oznaczania stężeniowych granic wybuchowości metodą T.

Fig. 1. Scheme of apparatus for determination of explosion limits by T method.

- układu pomiaru temperatury;
- wyposażenia zabezpieczającego.

Schemat stanowiska badawczego do pomiarów granic wybuchowości par cieczy palnych wg metody B przedstawiono na Rysunku 2.



Ryc. 2. Stanowisko do oznaczania stężeniowych granic wybuchowości metodą B o poj. 20 litrów, stosowane w Politechnice Warszawskiej [4].

Fig. 2. 20-litre sphere for determination of explosion limits by B method, used by Warsaw University of Technology [4].

Ciecze palne mogą stwarzać zagrożenie wybuchem w wyniku ich parowania oraz utworzenia atmosfery wybuchowej z powietrzem. W celu oceny prawdopodobieństwa powstania atmosfery wybuchowej konieczne jest zatem poznanie temperaturowych granic wybuchowości cieczy palnych. Granice te zależą w szczególności od:

- właściwości cieczy palnej (prężności pary, składu chemicznego cieczy),
- ciśnienia początkowego,
- wielkości i kształtu naczynia oraz procentowego jego wypełnienia cieczą,
- źródła zapłonu (rodzaju i energii),
- kryterium samo-rozprzestrzeniającego się spalania.

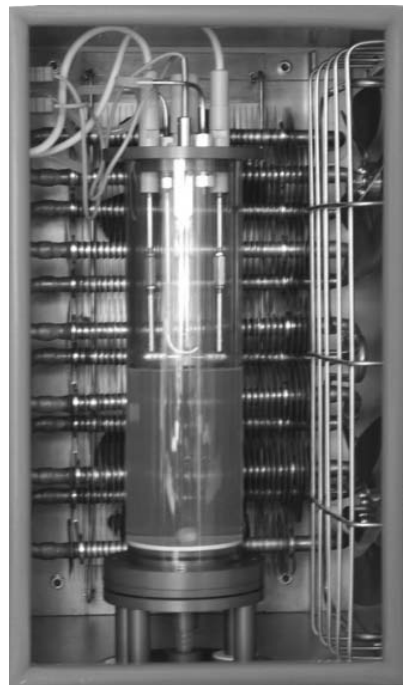
Temperaturowa granica wybuchowości cieczy jest zazwyczaj niższa niż jej temperatura zapłonu. Dla czystych substancji różnica może dochodzić do 10 K natomiast dla mieszanin nawet do 25 K. Niektóre ciecze mogą mieć granice wybuchowości, ale nie posiadają temperatury zapłonu dlatego charakteryzują się temperaturową granicą wybuchowości. Aparatura badawcza do pomiaru temperaturowych granic wybuchowości składa się z [5]:

- naczynia badawczego będącego pionowym cylindrycznym zbiornikiem o średnicy wewnętrznej po-

między 80 a 100 mm i wysokości pomiędzy 300 a 500 mm, wykonanym ze szkła odpornego na ciśnienie 10 bar;

- komory grzewczej/chłodzącej z cyrkulacją powietrza i izolowanej od podłoża o objętości co najmniej 10-krotności objętości naczynia badawczego i współczynnikiem wymiany powietrza co najmniej 10 wymian powietrza na godzinę;
- urządzenia zapłonowego, tj. seria iskiek indukcyjnych pomiędzy dwiema elektrodami;
- mieszadła magnetycznego zanurzonego w badanej cieczy;
- barometru o dokładności pomiaru do 0,1 kPa.

Schemat stanowiska badawczego do pomiarów temperaturowych granic wybuchowości par cieczy palnych przedstawiono na Rysunku 3.



Ryc. 3. Stanowisko do pomiaru temperaturowych granic wybuchowości cieczy palnych stosowane w Politechnice Warszawskiej [5].

Fig. 3. Apparatus for determination of explosion limits used by Warsaw University of Technology [5].

Według metody badawczej opisanej w standardzie PN-EN 15794 [5], kryterium zapłonu (samo rozprzestrzeniającego się spalania) jest:

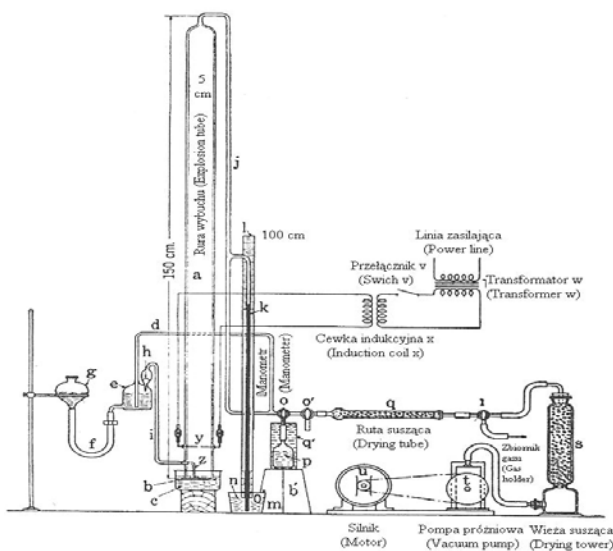
- wizualna obserwacja oderwania się płomienia na co najmniej 100 mm od iskiernika lub;
- osiągnięcie szczytu naczynia lub;
- alternatywnie jako zapłon można uznać wzrost temperatury o 1 K zmierzony przez termoparę umieszczoną w fazie gazowej.

Przy określaniu dolnej lub górnej temperaturowej granicy wybuchowości należy stosować krok temperaturowy równy 5 K, aż do osiągnięcia wyniku negatywnego, następnie stosować kroki temperaturowe 1 lub 2 K, aż do

osiągnięcia wyniku negatywnego. Ostatnia wartość temperatury, przy której nie zaobserwowano zapłonu podczas, gdy dla następnej lub poprzedzającej zapłon był możliwy, jest temperaturą zapłonu. Potwierdzenie wyniku powinno być przeprowadzone co najmniej w jednym dodatkowym badaniu.

Przegląd prac badawczych

Stężeniowe granice wybuchowości badane są już od wielu lat [6-8]. Zgodnie z ogólnie przyjętym kryterium, mieszanina paliwa z utleniaczem jest mieszaniną palną, gdy zapalona za pomocą zewnętrznego źródła zapłonu umożliwia utworzenie płomienia, który będzie mógł się przez nią przemieszczać [2]. Jednakże, doświadczalnie stwierdzono, że nie każda mieszanina paliwa i utleniacza jest palna. Istnieją zatem granicznie ubogie i granicznie bogate mieszaniny, które określają granice obszaru palności tych mieszanin. Wielokrotnie stwierdzono podczas badań, że granice te zależą od fizycznych warunków przeprowadzania eksperymentów [9]. Pierwszą definicją oraz propozycją standaryzacji metody określania granic wybuchowości wystąpili Coward i Jones w roku 1952 [6]. Zaproponowali oni, aby określanie granic wybuchowości odbywało się w pionowej rurze testowej o średnicy wewnętrznej ok. 50 mm i długości ok. 1,5 m, zamkniętej na górze i otwartej na dole i połączonej z atmosferą. Zgodnie z zaproponowanym kryterium, jeśli po zapłonie w dolnej części rury płomień przemieści się wzdłuż całej jej długości, wówczas uznaje się, że mieszanina jest palna. Jeśli płomień zgaśnie wcześniej, to mieszaninę uznaje się za niepalną. Ponieważ zaproponowana aparatura nie była stabilizowana termicznie, nadawała się jedynie do badania granic wybuchowości cieczy, które stosunkowo łatwo parowały w temperaturze pokojowej. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na Rysunku 4

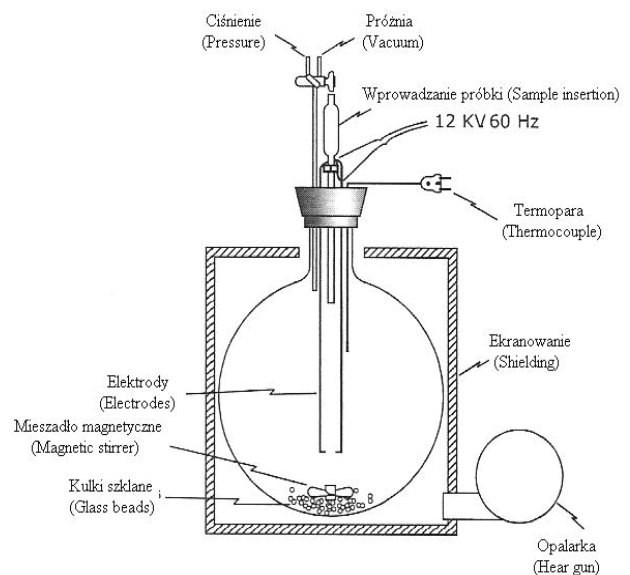


Ryc. 4. Schemat stanowiska badawczego do pomiaru granic palności gazów i par [6].

Fig. 4. Testing apparatus for determination of explosion limits of gases and vapors [6].

Zmodyfikowane stanowisko badawcze wykorzystywał Zabetakis [7], przez co możliwe było badanie granic wybuchowości w temperaturach do 2030C. Stabilizacja termiczna polegała na umieszczeniu standardowej rury badawczej w zbiorniku wypełnionym powietrzem o regulowanej temperaturze. Podczas swoich badań Zabetakis [8] zaobserwował wpływ średnicy rury na górną granicę wybuchowości. W momencie, gdy średnicę zwiększono dwukrotnie, GGW obniżała się, podczas gdy DGW pozostawała stała.

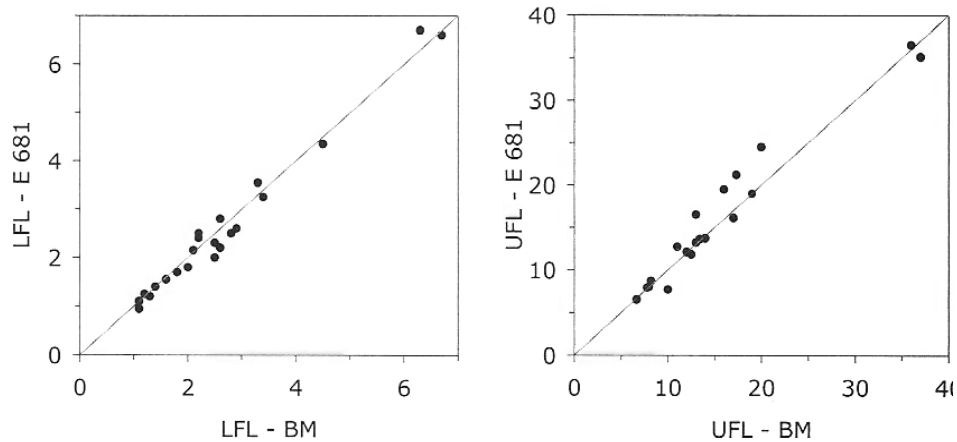
Badania autorów pracy [6] wykazały również, że dla niektórych substancji (halogeny) standardowa rura badawcza nie pozwala na określenie granic wybuchowości, natomiast zwiększając średnicę rury dwukrotnie okazywało się, że dana substancja jest palna. Stanowisko badawcze o zwiększonej średnicy nie zostało jednak wprowadzone jako standardowe. W roku 1972 zbudowano na zlecenie firmy Kodak 5 l stanowisko badawcze do określania stężeniowych granic palności gazów i par cieczy w powietrzu [14]. Stanowisko badawcze zostało potem ustandaryzowane jako ASTM E-681 [9]. Stanowisko to składało się ze stabilizowanego termicznie (do 1500C) zbiornika badawczego o kształcie kulistym oraz pojemności 5 litrów. Zbiornik badawczy wyposażono w mieszadło magnetyczne oraz układ zapłonowy położony poniżej środka zbiornika. Norma ASTM E-681 opisuje również podobny zbiornik o pojemności 12 litrów, który mógłby być użyty do badań nad substancjami, które nie zapaliły się w zbiorniku 5 l. Schemat stanowiska przedstawiono na Rysunku 5.



Ryc. 5. Stanowisko badawcze wg ASTM E-681, zbiornik o pojemności 5 litrów [9].

Fig. 5. Testing apparatus according to ASTM E-681, with 5-liter vessel [9].

Na Rysunku 6 przedstawiono porównanie uzyskanych wyników przy wykorzystaniu dwóch powyżej opisanych stanowisk badawczych [14]. Z kilkoma wyjątkami różnice pomiędzy otrzymanymi wynikami są niewielkie.

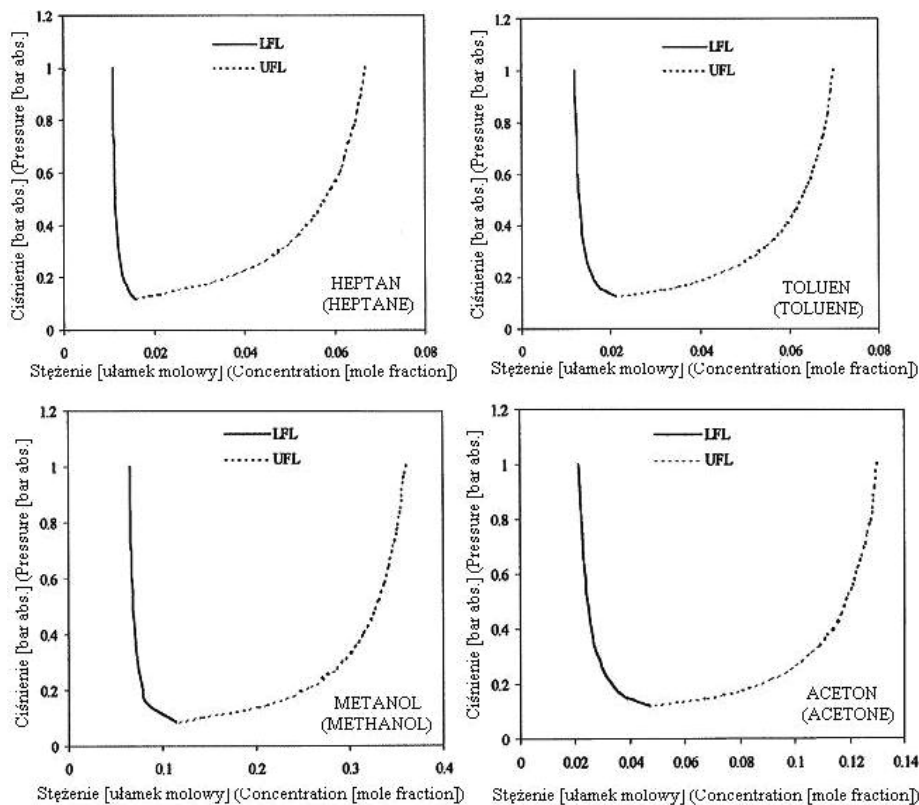


Ryc. 6. Porównanie wyników z dwóch różnych stanowisk badawczych: BM i ASTM E-681 [14].
 Fig. 6. Comparison of results from two different testing apparatus: BM and ASTM E-681 [14].

Podobna aparatura badawcza, opisana w ASTM E-681 została przedstawiona w standardzie ASTM E-1232, dotyczącym określania temperaturowych granic wybuchowości cieczy [10]. Badania przeprowadzone przez Cowarda i Jonesa w pionowej rurze [6] posłużyły do stworzenia niemieckiej normy DIN 52649 [14]. Standard ten opisuje użycie cylindrycznego, szklanego, pionowego zbiornika o długości 300 mm i średnicy wewnętrznej 60 mm. Wykorzystuje się tam zapłon iskrowy z elektrodami umieszczonymi 60 mm nad dolną powierzchnią urządzenia. W zakresie podwyższonych temperatur używa się stabilizacji temperaturowej gorącym powietrzem opływającym zbiornik badawczy. Mieszaninę gazową tworzy się

metodą przepłukiwania strumieniem natomiast mieszaninę par z powietrzem przy użyciu dodatkowego parownika. Metoda ta posłużyła za podstawę normy PN-EN 1839 [4]. Dalsze modyfikacje tej normy doprowadziły do zwiększenia średnicy naczynia badawczego do 80 mm (metoda T) oraz wprowadziły sferyczne urządzenie badawcze (metoda B) o pojemności co najmniej 5 litrów. Zapłon w tym urządzeniu sferycznym realizowany jest poprzez drut topikowy lub serię iskiek [4].

Standard opisujący określanie granic wybuchowości par cieczy i gazów w podwyższonych ciśnieniach i temperaturach to ASTM E-918 [11]. Standard ten dopuszcza badanie granic wybuchowości dla ciśnienia do 13,8 bar



Ryc. 7. Wpływ ciśnienia na zakres granic wybuchowości dla heptanu, toluenu, metanolu i acetonu [13].
 Fig. 7. Pressure influence on explosion limits for heptane, toluene, methanol and acetone [13].

i temperatury do 2000C. Zbiornik badawczy jest cylindryczny o średnicy 76 mm i pojemności 1 litr. Zapłon następuje na skutek eksplozji drutu topikowego nad dnem zbiornika. Kryterium zapłonu jest wzrost ciśnienia powyżej 7% ciśnienia początkowego.

Z kolei standard ASTM E-2079 [12] opisuje aparaturę i procedurę badawczą używaną do określania minimalnego stężenia tlenu lub innego utleniacza. Zbiornik powinien mieć pojemność co najmniej 4 l, a zapłon możliwy jest do realizacji poprzez 1 z 5 dopuszczalnych metod. Kryterium zapłonu jest identyczne jak w normie ASTM E-918.

Badaniem wpływu ciśnienia na granice wybuchowości różnych ciekłych substancji zajmował się Arnaldos [13]. Większość przebadanych przez niego substancji wykazało silny wpływ ciśnienia na zakres granic wybuchowości, większy na GGW niż na DGW. Wpływ ciśnienia na granice przedstawiono na Rysunku 7. Z przedstawionych danych wynika również, że istnieje pewne ciśnienie, poniżej którego płomień nie propaguje w mieszaninie. Dla heptanu, toluenu, metanolu i acetonu graniczne ciśnienie wynosi odpowiednio: 0,101; 0,129; 0,106; 0,126 bar.

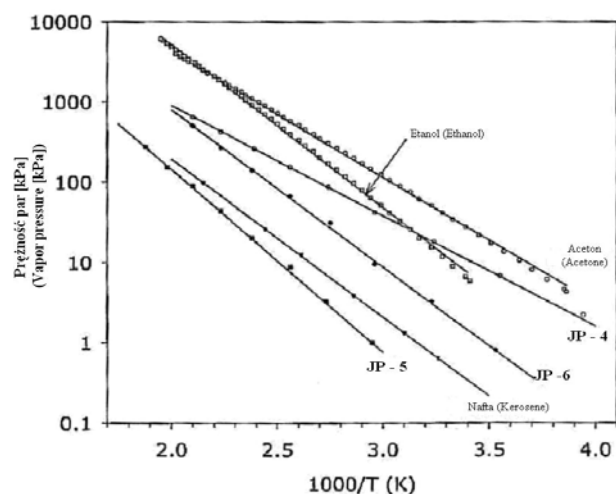
Niezwykle ważną właściwością cieczy palnych jest to, iż ciśnienie cząstkowe ich par zależy ściśle od temperatury. Najprostszą zależnością łączącą ciśnienie cząstkowe par z temperaturą zaproponował Clapeyron:

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

gdzie:

A, B to stałe empiryczne dla różnych substancji,
T to temperatura [K].

Zależność ciśnienia nasycenia par w funkcji temperatury dla wybranych cieczy palnych przedstawiono na Rysunku 8.



Ryc. 8. Zależność ciśnienia nasycenia par w funkcji temperatury dla wybranych cieczy palnych (punkty – dane eksperymentalne, linie – równania Clapeyrona) [14].

Fig. 8. Vapor pressure vs. temperature for selected flammable liquids (dots – experimental data, lines – Clapeyron's equations) [14].

Ponieważ równanie (1) opiera się na założeniu, że pary cieczy są gazami idealnymi, to nie pokrywa całego zakresu temperatur z odpowiednią dokładnością. Aby uzyskać dokładniejsze wyniki należy użyć innych modeli numerycznych. Modyfikacji równania Clapeyrona dokonał Antoine [23], poprzez wprowadzenie dodatkowej stałej empirycznej C. W niektórych pracach badawczych podawane są wartości współczynników empirycznych dla postaci równania Antoine, w oparciu o logarytm dziesiętny, a nie naturalny lub dla jednostek innych niż SI np. w mm Hg, na co należy zwrócić szczególną uwagę przy korzystaniu z danych literaturowych. Standard PN-EN 15794 [5] podaje przekształcone równanie Antoine do szacowania granic wybuchowości EP czystych substancji w formie przedstawionej poniżej:

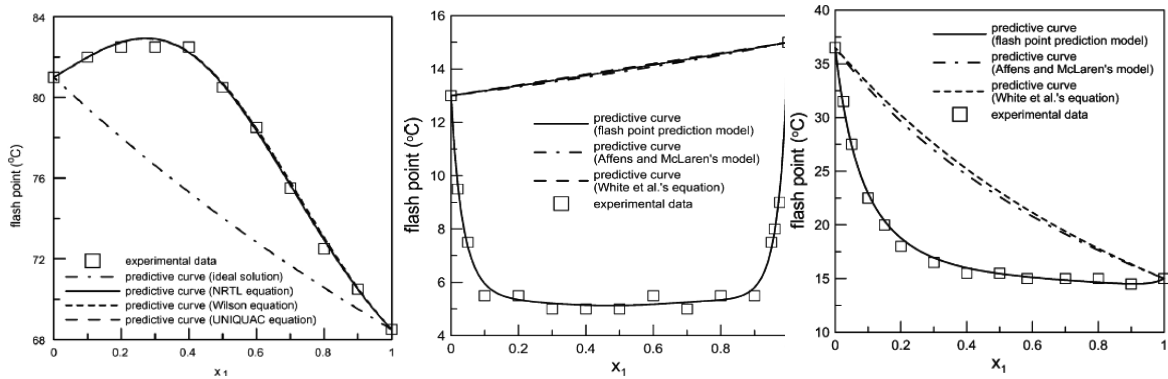
$$EP = \frac{B}{A - \log_{10}(\varphi_{lim} \cdot P_o \cdot 0,01)} - C \quad (2)$$

Gdzie: φ_{lim} to stężeniowa granica wybuchowości (w % obj.), P_0 to ciśnienie atmosferyczne w kPa.

W standardzie PN-EN 15794 podkreśla się, że równanie (2) może być użyte jedynie w celach wstępnego określenia przybliżonych wartości EP, jako początkowej temperatury badawczej. W publikacji opracowanej przez Reida [15] znajduje się zbiór stałych równania Antoine dla wielu substancji. Przydatna jest również publikacja stworzona przez Babrauskasa [14] oraz inne prace [16-19].

Temperaturą, przy której ciśnienie nasycenia par paliwa odpowiada dolnej stężeniowej granicy wybuchowości jest określane jako tzw. „lower explosion point” (LEP), a temperaturą, przy której ciśnienie nasycenia par paliwa odpowiada górnej stężeniowej granicy wybuchowości jest określane jako „upper explosion point” (UEP) [5]. Znając zatem postać równania Antoine dla danej substancji oraz wartość DGW i GGW można obliczyć LEP oraz UEP. Takie podejście ma jednak praktyczne zastosowanie jedynie dla czystych substancji. W przypadku mieszanin substancji wykazujących różne wartości DGW i GGW, LEP i UEP mieszaniny będą zmienne w funkcji stężenia poszczególnych składników. Mieszaniny nieidealne, których składniki nie mieszają się ze sobą w dowolnej proporcji mogą ponadto wykazywać ekstremum w funkcji stężenia składników, co oznacza że istnieje takie stężenie składników, dla których mieszanina ma mniejszą lub większą wartość LEP i UEP niż poszczególne składniki rozpatrywane osobno. Mieszaniną wykazującą minimum explosion point jest np. mieszanina oktanu i etanolu. Na Rysunku 9 przedstawiono wykres zależności temperatury zapłonu (flash point) dla wybranych mieszanin dwuskładnikowych w funkcji stężenia poszczególnych składników od 0% do 100% [20-22].

Różnice w rezultatach badań doświadczalnych wynikają z różnic w metodach badawczych, stosowanych urządzeniach oraz kryteriach zapłonu. Przy określaniu flash



Ryc. 9. Zależność flash point od stężenia dla mieszanin: cykloheksanol(x_1) + fenol, oktan(x_1) + etanol, oktan(x_1) + 1-butanol [20-22].

Fig. 9. Flash point dependence on concentration for mixtures: cyclohexanol (x_1) + phenol, octane (x_1) + ethanol, octane (x_1) + 1-butanol [20-22].

point, kryterium zapłonu jest rozprzestrzenienie się płomienia na całej powierzchni swobodnej cieczy, natomiast dla badania explosion point kryterium tym jest oderwanie się płomienia na co najmniej 100 mm. Nie bez znaczenia pozostaje również to, że badanie explosion point odbywa się w stabilizowanym termicznie urządzeniu badawczym natomiast dla flash point w urządzeniu, które grzane jest z określoną prędkością, przez co występuje quasi-równowaga pomiędzy cieczą i jej parami.

Istnieje kilka sposobów pozwalających na szacowanie granic wybuchowości za pomocą zależności empirycznych. Większość z nich bazuje na stężeniu stechiometrycznym X_0 , które pomnożone przez odpowiedni współczynnik dla określonych grup związków powoduje otrzymanie wartości górnej lub dolnej granicy wybuchowości. Ze względu na warunki bezpieczeństwa w przemyśle, większe znaczenie ma parametr DGW i ten parametr jest przedmiotem większego zainteresowania naukowców.

Różnice w rezultatach badań doświadczalnych wynikają z różnic w metodach badawczych, stosowanych urządzeniach oraz kryteriach zapłonu. Przy określaniu flash point, kryterium zapłonu jest rozprzestrzenienie się płomienia na całej powierzchni swobodnej cieczy, natomiast dla badania explosion point kryterium tym jest oderwanie się płomienia na co najmniej 100 mm. Nie bez znaczenia pozostaje również to, że badanie explosion point odbywa się w stabilizowanym termicznie urządzeniu badawczym natomiast dla flash point w urządzeniu, które grzane jest z określoną prędkością, przez co występuje quasi-równowaga pomiędzy cieczą i jej parami.

Istnieje kilka sposobów pozwalających na szacowanie granic wybuchowości za pomocą zależności empirycznych. Większość z nich bazuje na stężeniu stechiometrycznym X_0 , które pomnożone przez odpowiedni współczynnik dla określonych grup związków powoduje otrzymanie wartości górnej lub dolnej granicy wybuchowości. Ze względu na warunki bezpieczeństwa w przemyśle, większe znaczenie ma parametr DGW i ten parametr jest przedmiotem większego zainteresowania naukowców.

Podsumowanie

W artykule tym dokonano przeglądu metod oraz stanowisk badawczych służących do określania granicy wybuchowości cieczy palnych. Zaprezentowano tu stanowiska i metody zalecane przez międzynarodowe standardy, takie jak PN-EN, czy ASTM. Opisano również prowadzone dotychczas prace naukowe w zakresie badań eksperymentalnych granic wybuchowości cieczy palnych. Wiedza w zakresie dostępnych metodyk oraz aparatury badawczej do pomiarów palności cieczy palnych stanowi podstawę do prawidłowego doboru tej aparatury w laboratoriach badawczych, a dzięki temu przyczynić się może do podniesienia świadomości przemysłu w zakresie zagrożenia, jakie może stwarzać nieprawidłowe stosowanie, magazynowanie, czy transport cieczy palnych.

Praca została sfinansowana w ramach projektu rozwojowego NCBiR nr NR10-0002-10/2010 pt. „Określenie parametrów flash point i explosion point dla wybranych paliw ciekłych oraz ich wpływu na bezpieczeństwo magazynowania i transportu tych paliw”.

Literatura

1. Mannan S., *Lee's Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 2, 2007;
2. Law C.K., *Combustion physics*, Cambridge University Press, 2006;
3. Eckhoff R.K., *Explosion hazards in the process industries*, GPC, 2005;
4. PN-EN 1839, Oznaczanie granic wybuchowości gazów i par, PKN, 2005.
5. PN-EN 15794, Oznaczanie punktów wybuchowości cieczy palnych, PKN, 2010.
6. Coward H.F., Jones G.W., *Limits of flammability of gases and vapors*, Bulletin 503 Bureau of Mines, Pittsburg, 1952;
7. Zabetakis M.G., Scott G.S., Jones G.W., *Limits of flammability of paraffin hydrocarbons in air*, Ind. And Eng. Chem. 43, 1951;
8. Zabetakis M.G., *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*, Bulletin 627, Bureau of Mines, 1965;

9. ASTM E-681, *Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals*, ASTM;
10. ASTM E-1232, *Standard test method for temperature limit of flammability of chemicals*, ASTM;
11. ASTM E-918, *Standard practice for determining limits of flammability of chemicals at elevated temperature and pressure*, ASTM;
12. ASTM E-2079, *Standard test methods for limiting oxygen concentration in gases and vapors*, ASTM;
13. Arnaldos J., Casal J., Planas-Cuchi E., *Prediction of flammability limits at reduced pressures*, Chemical Engineering Science 56, 2001;
14. Babrauskas V. *Ignition Handbook*, SFPE, 2001;
15. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., *The properties of gases and liquids, 4th edition*, McGraw-Hill, New York, 1987;
16. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 2nd ed., Society of Fire Protection Engineers, Boston, 1995;
17. Merck, *The Merck Index, 12th ed.*, Merck & Co., NJ, 1996;
18. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
19. <http://www.lib.utexas.edu/thermodex/>
20. Pintar A.J., *Predicting lower and upper flammability limits*, Proc. Intl. Conf. on Fire Safety, vol. 28, Product Safety Corp., Sissonville WV, 1999;
21. Hilado C.J., *A method for estimating limits of flammability*, Journal of Fire and Flammability 6, 1975;
22. Shimy A.A., *Calculation flammability characteristics of hydrocarbon and alcohols*, Fire Technology 6, 1970;
23. Antoine C., *Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures*, Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences 107, 1888;

mgr inż. Rafał Porowski

w 2002r. ukończył studia w Szkole Głównej Służby Pożarniczej w Warszawie. W roku 2010 ukończył studia doktorskie na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. Temat rozprawy doktorskiej dotyczy badań doświadczalnych i symulacji numerycznych przejścia do detonacji w mieszaninach gazowych. Pełni funkcję kierownika Zespołu Laboratoriów Procesów Spalania i Wybuchowości w Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwożarowej PIB w Józefowie.

mgr inż. Wojciech Rudy

doktorant w Instytucie Techniki Ciepłej Wydziału MEiL Politechniki Warszawskiej. Zainteresowania naukowe: badania w spalaniu paliw oraz obliczenia numeryczne CFD w tym zakresie.

prof. dr hab. inż. Andrzej Teodorczyk

pracownik Instytutu Techniki Ciepłej Wydziału MEiL Politechniki Warszawskiej, uznany ekspert międzynarodowy w dziedzinie spalania paliw oraz detonacji mieszanin gazowych, prezes Polskiego Instytutu Spalania.