

ISSN 0509-6669

**PRACE
INSTYTUTU LOTNICTWA**

Kwartalnik naukowy
2/2010 (204)

**FENOMEN GÓRNEJ GRANICY WYBUCHOWOŚCI
(GGW) PALIW W POWIETRZU I TLENIE
W WARUNKACH PODWYŻSZONEGO CIŚNIENIA
I TEMPERATURY**

Grzegorz RARATA
Instytut Lotnictwa

**WYDANIE PUBLIKACJI DOFINANSOWANE PRZEZ
MINISTERSTWO NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO**

Kolegium Redakcyjne Instytutu Lotnictwa

Maciej Bossak, Zdobychaw Goraj, Marian Jeż, Tadeusz Korsak (sekretarz kolegium),
Antoni Niepokólczycki, Wojciech Potkański,
Kazimierz Szumański (przewodniczący), Piotr Wolański, Zbigniew Wotejsza

G. Rarata

FENOMEN GÓRNEJ GRANICY WYBUCHOWOŚCI (GGW) PALIW W POWIETRZU I TLENIE W WARUNKACH PODWYŻSZONEGO CIŚNIENIA I TEMPERATURY

Streszczenie

Przedstawiona praca doświadczalna została wykonana w laboratoriach Instytutu Techniki Ciepłej PW. Artykuł zawiera wyniki serii pomiarów, których celem było ustalenie wpływu wybranych parametrów fizycznych na wartość ciśnienia wybuchu dla mieszanin gazowych alkanów z tlenem. Dane takie, łącznie z wyznaczoną wartością górnej granicy wybuchowości (GGW) dla poszczególnych mieszanin, mają podstawowe znaczenie dla ustalania odpowiednich norm bezpieczeństwa w przemyśle chemicznym. Badaniom poddano gazowe alkany, a więc metan, etan, propan oraz n-butan. Wyniki, prezentowane w postaci sumarycznych danych (tabel), zostały uzyskane w wyniku przeprowadzenia pomiarów w stalowym naczyniu kulistym o objętości 2,3 dm³. Jako źródło zapłonu użyto tzw. eksplodujący drucik (exploding wire), który uwalniał około 0,1 J energii za każdym razem. Przebieg zmian ciśnienia w czasie rejestrowano przy użyciu szybkiego czujnika piezoelektrycznego. Zbadano wpływ temperatury początkowej mieszanin testowych, w zakresie od 20°C do 200°C. Przeprowadzono również pomiary w zakresie wzrastającego ciśnienia początkowego mieszanin. Na ich podstawie autor wyznaczył wyraźne zależności GGW od początkowej wartości T oraz p badanych mieszanin.

G. Rarata

THE PHENOMENON OF UPPER EXPLOSION LIMIT OF FUELS IN AIR AND OXYGEN AT ELEVATED TEMPERATURE AND PRESSURE

Abstract

The presented research work has been done in the Institute of Heat Engineering laboratories at Warsaw University of Technology. The explosive range of chosen gases is determined by specific conditions of temperature and pressure. These values also depend on different factors, such as the shape of the explosion vessel, ignition energy or the presence of other substances which may, for instance, have catalytic properties. The obtained results relate the influence of chosen physical parameters on the value of the Upper Explosive Limit (UEL). Other research data is also presented in the paper. This was obtained from specially designed spherical explosion chamber of a volume of 2.3 dm³. Exploding wire was used as the ignition source. It released about 0.1 J energy each time. The influence of the increased initial temperatures of those mixtures on their value of UEL was also investigated in the range of 20°C up to 200°C. Further experiments on the influence of elevated conditions, as well as the position of ignition source and residence time, were carried out as well. A number of higher alkanes were examined (up to n-butane), both in air and oxygen mixtures. These experiments allowed the author to find distinct dependencies in the values of UEL under the investigation conditions. The results have been compared and validated with literature data and numerical code, according to the experimental conditions, methodology and adopted criteria of UEL determination. Some of the effects found were possible to explain only by acceptance of such phenomenon as cool flames appearing in the regions close to UEL. This seems to be particularly important when safety parameters or numerical modelling standards for UEL are sought.

Wydawca: Instytut Lotnictwa

Sekcja Wydawnictw Naukowych

Al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa, Polska

tel.: +48 22 846 00 11 wew. 442, faks: +48 22 846 44 32

Edycja, redakcja, skład komputerowy: Iwonna Olesińska

Druk: ALKOR ul. Krucza 4, 05-070 Sulejów

ISSN 0509-6669

SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
Ważniejsze skróty i oznaczenia	6
1. Wstęp	8
1.1. Wprowadzenie do zagadnienia górnej granicy wybuchowości (GGW)	9
1.2. Metody określania GGW	12
1.3. Zapłon i utlenianie się paliw w pobliżu ich GGW	15
1.3.1. Zapłon	15
1.3.2. Utlenianie	17
1.3.3. Omówienie mechanizmu procesu utleniania badanych gazów	17
2. Wybrane prace badawcze	26
3. Prace badawcze	30
3.1. Schemat stanowiska badawczego	30
3.2. Wybuchowa komora badawcza	30
3.3. Metodyka badań	31
3.4. Stanowisko przygotowywania mieszanin gazowych	32
4. Wyniki badań	33
4.1. Mieszaniny tlenowe	33
4.2. Mieszaniny powietrzne	38
4.3. Analiza otrzymanych danych dla komory 2,3 dm ³	40
4.4. Wpływ pozycji zapłonu	48
5. Obliczenia termodynamiczne	50
5.1. Wprowadzenie	50
5.2. Program użyty do obliczeń	52
5.3. Wyniki obliczeń	53
6. Podsumowanie oraz dyskusja wyników	56
7. Wnioski końcowe	64
BIBLIOGRAFIA	67

TRANSACTION OF THE INSTITUTE OF AVIATION

SCIENTIFIC QUARTERLY
2/2010 (204)

Grzegorz RARATA

THE PHENOMENON OF UPPER EXPLOSION LIMIT OF FUELS IN AIR AND OXYGEN AT ELEVATED TEMPERATURE AND PRESSURE

CONTENTS

Foreword	5
Abbreviations and subscripts	6
1. Introduction	8
1.1. Introduction to the phenomenon of upper explosion limit (UEL)	9
1.2. Methods of UEL determination	12
1.3. Fuel ignition and oxidation near UEL	15
1.3.1. Ignition	15
1.3.2. Oxidation	17
1.3.3. Discussion of oxidation process mechanisms of examined gases	17
2. Selected research papers	26
3. Research	30
3.1. The Outline of the research stand	30
3.2. The explosion chamber	30
3.3. Methodology	31
3.4. The stand for gaseous mixtures preparation	32
4. The results	33
4.1. Oxygen mixtures	33
4.2. Air mixtures	38
4.3. Data analysis	40
4.4. The influence of ignition position	48
5. Thermodynamic calculations	50
5.1. Introduction	50
5.2. The computer code	52
5.3. Calculations results	53
6. Summary and discussion	56
7. Conclusions	64
BIBLIOGRAPHY	67

PRZEDMOWA

Wszystkie węglowodory gazowe, pary paliw ciekłych oraz wodór są zdolne do tworzenia mieszanin wybuchowych z powietrzem (także i z innymi utleniaczami gazowymi, np. tlenem). Mieszanki takie odznaczają się wyraźnymi, stężeniowymi granicami wybuchowości, w zakresie których możliwy jest zapłon, i w konsekwencji ich wybuch. Granice wybuchowości gazowego paliwa czy też par paliwa ciekłego zdeterminowane są dodatkowo poprzez wartości temperatury oraz ciśnienia. Zależą one również i od innych czynników, takich jak: kształt komory wybuchowej, energia oraz rodzaj zastosowanego zapłonu, charakter przepływu, obecność innych substancji, np. o własnościach katalitycznych, itp.

Wiele wyników prezentowanych w opracowaniu odnosi się do wpływu wybranych parametrów fizycznych na wartość Górnej Granicy Wybuchowości (GGW). Przedstawiono więc zebrane oraz odpowiednio zinterpretowane dane literaturowe wraz z częścią wyników własnych badań eksperymentalnych autora, które w istocie były inspiracją do napisania niniejszej pracy.

W pierwszej, teoretycznej części pracy zawarty został opis teorii oraz wstępny przegląd literaturowy. Zamieszczono także informacje, które mogą okazać się przydatne w lekturze całości.

Własne badania eksperymentalne zostały przeprowadzone w specjalnie do tego celu zaprojektowanej kulistej komorze wybuchowej o objętości $2,3 \text{ dm}^3$. Przy jej pomocy określono wpływ: ciśnienia, temperatury, pozycji zapłonu oraz czasu retencji na wartość GGW, zarówno powietrznych, jak i tlenowych mieszanin wodoru oraz metanu, etanu, propanu i n-butanu. Dla mieszaniny n-butanu z tlenem przedstawiono wyniki pomiarów przeprowadzonych w warunkach, które pozwoliły określić jednoczesny wpływ podwyższonej temperatury początkowej oraz ciśnienia. Badania eksperymentalne zostały przyrównane do odpowiednich obliczeń termodynamicznych. Rozbieżność rezultatów obliczeń oraz rzeczywistych pomiarów pozwala w pewien sposób podkreślić złożoność charakteru badań nad GGW. Przedstawiono również badania dotyczące wybuchowości par paliw płynnych wraz z zaznaczeniem istoty zjawisk towarzyszących (takich np. jak zimne płomienie).

Stwierdzono odmienny charakter wpływu parametrów początkowych na wartość GGW dla mieszanin wodoru oraz węglowodorów – spowodowany wystąpieniem różnych mechanizmów procesu utleniania. Dla mieszanin wodorowych dominuje wysokotemperaturowy, rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania. W przypadku węglowodorów takich jak n-butan możliwe jest wystąpienie LTOM (Low Temperature Oxidation Mechanism). Określenie wpływu powyższych czynników na proces spalania mieszanin granicznych może dostarczyć kolejnych wskazówek odnośnie bardziej krytycznego podejścia w kwestii wyznaczania wartości GGW mieszanin znajdujących się w podwyższonych warunkach, zwłaszcza w odniesieniu do szeroko pojętych norm bezpieczeństwa.

Przedstawione opisy zjawisk oraz rezultaty badań, zarówno własnych (część wyników pochodzi z pracy doktorskiej autora) jak i cytowanych autorów, pozwalają zdobyć wiedzę dotyczącą badań nad GGW oraz pewien pogląd na mechanizmy procesów zachodzących w mieszaninach o stężeniach bliskich GGW. Prezentowane zaś wyniki mogą być przydatne i praktycznie wykorzystane przy opracowywaniu odpowiednich norm bezpieczeństwa dla stanowisk badawczych oraz w przemyśle chemicznym, a także przy opracowywaniu kodów numerycznych, służących do oszacowywania zagrożenia wybuchowego przy posługiwaniu się mieszaninami gazowymi.

WAŻNIEJSZE SKRÓTY I OZNACZENIA

- **Granice wybuchowości/palności (górną granicą wybuchowości – GGW, oraz dolną granicą wybuchowości - DGW)** oznaczają odpowiednio najwyższe, i najniższe stężenie paliwa w mieszaninie palnej (wybuchowej), powyżej którego nie jest możliwy jej zapłon pod wpływem czynnika inicjującego i dalsze samoczynne i gwałtowne rozprzestrzenianie się płomienia w określonych warunkach badania.
- **LTOM** (Low Temperature Oxidation Mechanism) oznacza mechanizm niskotemperaturowego utleniania, charakterystyczny dla bardzo bogatych mieszanin. W pewnych warunkach może przekształcić się w **HTOM** (High Temperature Oxidation Mechanism), czyli wysokotemperaturowy mechanizm utleniania.
- **IDT** (Ignition Delay Time) to czas opóźnienia zapłonu, czyli okres czasu od momentu zadziaływania zapłonu (np. iskry) do chwili pojawienia się płomienia.
- **Prędkość płomienia laminarnego (S_L)** oznacza prędkość propagacji płomienia w stosunku do mieszaniny znajdującej się przed frontem płomienia.
- **Zimny płomień** (cool flame) oznacza bladoniebieską poświatę towarzyszącą procesowi częściowego, niskotemperaturowego procesu utleniania paliwa węglowodorowego. W zamkniętym naczyniu zjawisku temu towarzyszy nieznaczny, najwyżej dwukrotny w stosunku do wartości początkowej, wzrost ciśnienia. Charakterystycznym produktem tego procesu jest formaldehyd, którego wzbudzone cząsteczki odpowiadają za emisję słabego promieniowania elektromagnetycznego o zakresie bliskim 400 nm.
- **Samozapłon** jest wystąpieniem procesu wybuchowego spalania w mieszaninie, która została poddana działaniu temperatury (baz obecności źródła zapłonu) o wartości przekraczającej pewną wartość progową zapłonu.
- **BLEVE** (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion), rodzaj wybuchu spowodowany nagłym wyciekiem łatwo zapalnej cieczy w temperaturze wyższej od jej temperatury wrzenia przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym, powstały w wyniku dużego, wielomiejscowego uszkodzenia zbiornika.
- **VCE** (Vapour Cloud Explosion), wybuch powstały wskutek zapalenia się chmury palnych par lub gazów zmieszanych z powietrzem (wybuch heterogeniczny).
- **Minimalna energia zapłonu** (Minimum Ignitron Energy, MIE) jest to najmniejsza energia kondensatora w obwodzie elektrycznym, którego wyładowanie powoduje zapłon mieszaniny palnej i rozprzestrzenianie się płomienia w określonych warunkach badania. Dla mieszanin gazów i par minimalną energię zapłonu oznacza się dla składów stechiometrycznych.
- **Minimalna odległość krytyczna propagacji płomienia** (Minimum Quenching Distance) jest to najmniejsza szerokość szczeliny, przy której nie zachodzi dalsza propagacja otwartego płomienia w danej mieszaninie palnej.
- **Zapłon wieloetapowy (dwuetapowy)** (multi-stage or two-stage ignition) to widoczny (m.in. w zapisie przebiegu narastania ciśnienia w czasie) rozwój procesu spalania (utleniania), w którym etapem pośrednim jest wystąpienie niskotemperaturowego mechanizmu utleniania, LTOM.
- **Wolny rodnik** to atom lub cząsteczka posiadająca jeden lub więcej wolnych (niesparowanych) elektronów w zewnętrznej orbicie elektronowej, czyli o spinie elektronowym różnym od zera.

- **Temperatura płomienia adiabatycznego, CAFT, T_{ad}** (Calculated Adiabatic Flame Temperature) oznacza obliczoną, teoretycznie najwyższą, wartość temperatury propagującego płomienia, który odznacza się brakiem jakichkolwiek strat ciepła do otoczenia. Wartość obliczana dla warunków stałej objętości lub ciśnienia.
- **WWA** (Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) to węglowodory zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne bez podstawników.
- **p_{exp}** maksymalne zarejestrowane ciśnienie wybuchu podczas testu w zamkniętym naczyniu.
- **p_{max}** największa wartość p_{exp} zarejestrowana dla mieszaniny danego paliwa w zakresie jego wybuchowości.
- **p_0** ciśnienie początkowe mieszaniny (przed jej zapłonem).
- **dp/dt** najczęściej oznacza maksymalną szybkość narastania ciśnienia wybuchu dla danej mieszaniny znajdującej się w zamkniętym naczyniu. Dodatkowy indeks **max** oznacza najwyższą wartość tego parametru dla całego zakresu wybuchowości.
- **[% v/v]** oznaczenie osi x wykresu, reprezentuje procentowy udział objętościowy paliwa w danej mieszaninie gazowej.
- **T** temperatura bezwzględna, [K].
- **V** jednostka potencjału elektrycznego, napięcia elektrycznego i siły elektromotorycznej, używana w układach jednostek miar SI.
- **ϕ** współczynnik ekwiwalencji, czyli iloraz stosunku paliwo-utleniacz w danej mieszaninie do stosunku stechiometrycznego dla tej mieszaniny.
- **M** stabilna cząsteczka będąca nośnikiem energii.

1. WSTĘP

Paliwa kopalne są nadal głównym źródłem energii w skali globalnej, zarówno we wszystkich ważnych gałęziach przemysłu jak i transportu. Stanowią one także podstawowe surowce dla wielu kluczowych dziedzin przemysłu petrochemicznego. Należą do nich obecnie przede wszystkim paliwa ciekłe, ale także i gazowe. Zastosowanie paliw gazowych, a zwłaszcza gazu ziemnego, którego głównym składnikiem jest metan, rozpowszechnia się coraz bardziej. Dla wielu krajów jest to główne paliwo energetyczne, a w skali globalnej około $\frac{1}{4}$ pierwotnej energii produkuje się poprzez spalanie paliw gazowych, czyli głównie metanu.

Obecnie procesy spalania oraz przemysłowego utleniania (celem syntezy pożądaných półproduktów) węglowodorów realizowane są w jak najbardziej kontrolowanych warunkach, gwarantujących coraz większe bezpieczeństwo oraz efektywność. Jest to wynik zaawansowanych badań, zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych, prowadzonych w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie. Prowadzone są bowiem w tym względzie coraz bardziej kompleksowe prace zespołowe, z uwagi na fakt, że spalanie jest wybitnie interdyscyplinarną dziedziną wiedzy.

Badania w obszarze granic wybuchowości stanowią istotną oraz jednocześnie bardzo użyteczną dziedzinę badań nad spalaniem. Znajomość bowiem granic wybuchowości stanowi istotny parametr przy opracowywaniu norm bezpieczeństwa, projektowaniu urządzeń i stanowisk lub też w ocenie i analizie ryzyka dla wielu ważnych dziedzin gospodarki, takich jak np. transport czy też produkcja petrochemiczna.

Wiele ważnych procesów przemysłowych polega na półspalaniu (konwersji) bogatych mieszanin gazowych. Jeśli proces taki będzie prowadzony poza zakresem dobrze określonych granic wybuchowości, wówczas – o ile warunki nie ulegną zmianie, płomień – nawet jeśli się pojawi, nie będzie propagował (mieszanina bezpieczna). Jednak w realiach ostrej konkurencji rynkowej, wiele przemysłowych zakładów produkcyjnych dąży do minimalizacji kosztów, m.in. poprzez coraz większą intensyfikację wydajności produkcji. Realizowane jest to najczęściej na drodze zmiany warunków przebiegu procesu technologicznego poprzez stosowanie coraz wyższych ciśnień lub/ oraz temperatur.

Właściwe i dokładne określenie granic wybuchowości jest trudnym zagadnieniem badawczym, któremu poświęcono już wiele prac. Poszerzają one wiedzę dotyczącą całości zjawiska. Jednak pewne kwestie nadal pozostają nie do końca wyjaśnione. Szczególnie w przypadku mieszanin lekkich węglowodorów z tlenem, znajdujących się dodatkowo w podwyższonych warunkach, zauważalny ciągle jest brak dostatecznej ilości wiarygodnych informacji na temat ich GGW. Sytuację dodatkowo utrudnia fakt, że do tej pory nie opracowano jednolitego standardu międzynarodowego, który pozwalałby na ustalanie wartości GGW w szerokim zakresie temperatur oraz ciśnień początkowych badanej mieszaniny.

Podjęcie tej pracy jest zatem próbą poszerzenia wiedzy, zapoznania się z mechanizmami odpowiedzialnymi za przebieg procesu wybuchu mieszanin gazowych oraz par paliw o stężeniach granicznych. Jej równie istotnym celem była także chęć uściślenia charakteru wpływu wybranych parametrów początkowych mieszaniny, zwłaszcza temperatury i ciśnienia, na GGW jednorodnych mieszanin gazowych paliw z utleniaczem (powietrzem lub tlenem) oraz chęć, chociaż częściowego przybliżenia mechanizmów, które determinują proces wybuchu tych mieszanin przy ich granicznych stężeniach w podwyższonych warunkach.

Przyświecającą autorowi tezą było założenie, że GGW jednorodnych mieszanin gazowych alkanów oraz wodoru zależy nie tylko od czysto fizycznych parametrów danej mieszaniny oraz geometrii samego zbiornika, lecz także od specyficznych procesów chemicznych, które mogą (gdyż niektóre z opisywanych zjawisk mają stochastyczną naturę) zajść w mieszaninach o granicznych stężeniach, znajdujących się dodatkowo w warunkach podwyższonego ciśnienia lub/ i temperatury.

1.1. Wprowadzenie do zagadnienia górnej granicy wybuchowości (GGW)

W dobie wykorzystywania coraz to nowszych technologii w przemyśle oraz transporcie, kwestie bezpieczeństwa wręcz wymuszają intensyfikację prowadzonych prac badawczych w dziedzinie coraz skuteczniejszego zapobiegania wybuchom gazów oraz par. Kraje Unii Europejskiej zostały zobligowane do prac nad nowymi standardami, które dostatecznie dokładnie oraz spójnie determinowałyby najważniejsze wskaźniki palności oraz wybuchowości paliw (gazowych oraz łatwo parujących), także w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. Do takiej niezbędnej wiedzy należy m.in. znajomość wartości granic wybuchowości danego gazu w danych warunkach (paliwa), gdyż parametr ten oznacza zakres stężenia gazu (par) w mieszaninie, w którym to zakresie płomień propaguje w sposób nieograniczony (także w sposób gwałtowny – wybuchowy).

Coward i Jones jako pierwsi, tuż przed II wojną światową, opracowali obszerny raport na temat palności gazów i par na potrzeby U.S. Bureau of Mines [2]. Podają oni, że „kiedy do granicznej mieszaniny palnej wprowadzimy źródło zapłonu o wystarczająco wielkich rozmiarach i energii, to pewien rodzaj spalania da się zaobserwować, pomimo faktu, że w samej mieszaninie nie może wystąpić samopodtrzymująca się propagacja płomienia (...) Pojawiający się w ten sposób płomień nie posiada zdolności samodzielnej propagacji, gdyż gaśnie w chwili, gdy źródło zapłonu zostanie usunięte”.

Chociaż w dziedzinie badania granic wybuchowości mieszanin gazowych oraz par paliw wykonano dotychczas względnie wiele prac, to jednak pewne kwestie nadal pozostają niejasne. Należą do nich zagadnienia związane z wpływem temperatury, ciśnienia (zwłaszcza jednoczesnego) oraz miejsca i sposobu inicjowania zapłonu. Granice wybuchowości mieszanin pozostających w zamkniętej objętości i poddanych działaniu wymienionych czynników są często trudne do określenia w praktyce. Znane są natomiast dokładne granice wybuchowości większości lotnych i gazowych substancji w warunkach normalnych, lub też zbliżonych do normalnych. Są to bardzo użyteczne dane, których znajomość okazuje się wręcz niezbędna podczas takich czynności jak transport, przechowywanie lub ich użytkowanie. Na początku lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku Egerton zauważył, że „wziąwszy pod uwagę względy praktyczne, ważnym jest, aby granice wybuchowości były ustalane w warunkach, które reprezentują dobre przybliżenie granic odpowiadających dużym objętościom mieszaniny gazowej [3]”.

W transporcie oraz przemyśle, zarówno do produkcji energii jak i innych użytecznych produktów chemicznych, wykorzystuje się mieszaniny par cieczy lub gazów palnych, które nierzadko poddawane są działaniu podwyższonego ciśnienia i temperatury. Często procesy takie mogą być prowadzone w atmosferze czystego tlenu (np. produkcja acetylenu metodą częściowego spalania gazu ziemnego, produkcja sadzy). Przykładowo, gazowa mieszanina metanu oraz tlenu może być poddana konwersji do tzw. syngazu (H_2 oraz CO) z bardzo dużą selektywnością, dzięki zastosowaniu odpowiednich warunków procesu oraz katalizatorów rodowych. Użycie zaś katalizatorów platynowych powoduje powstawanie w podobnych warunkach innej, równie cennej pary produktów: etylenu oraz acetylenu.

Zatem znajomość dokładnych wartości granic wybuchowości nabiera bardzo istotnego znaczenia, mającego niebagatelny wpływ na określenie odpowiednich standardów bezpieczeństwa i optymalizacji przebiegu procesów produkcji w wielu ważnych gospodarczo sektorach przemysłu chemicznego.

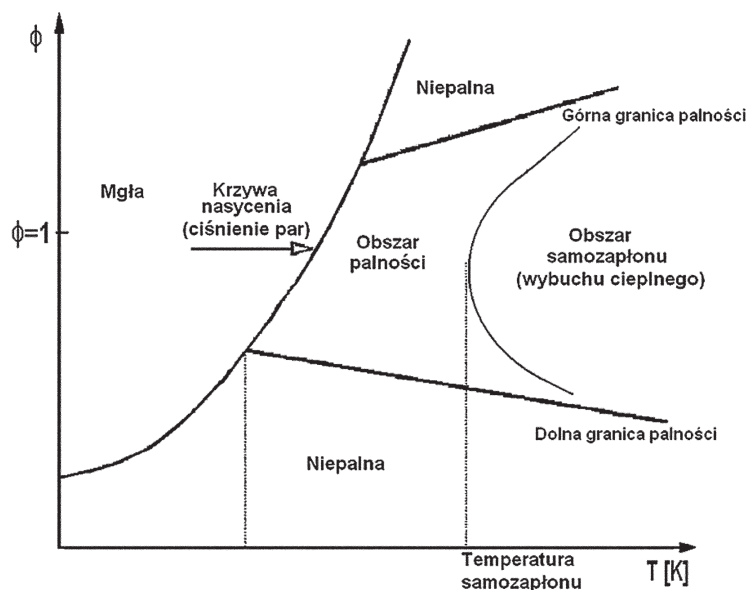
Należy zwrócić uwagę, że wielu autorów prac w dziedzinie spalania gazów oraz par, zwłaszcza anglojęzycznych, stosuje całkowicie zamiennie terminy „granice palności” i „granice wybuchowości” (*flammability limits* lub też *explosibility limits*).

Termin „granice palności” oznacza zakres stężenia paliwa w gazowej mieszaninie z utleniaczem. Oznacza się je zazwyczaj w procentach objętościowych w warunkach normalnych. W zakresie granic palności mieszanina gazowa ulega zapłonowi a płomień swobodnie propaguje.

Poniżej dolnej granicy palności nie ma wystarczającej ilości paliwa do tego, aby pojawił się zapłon. Przy stężeniu paliwa powyżej jego górnej granicy palności nie ma wystarczającej ilości tlenu do tego, żeby mógł się utrzymać propagujący płomień (rys. 1). Pojęcie „granice wybuchowości” oznacza natomiast, najkrócej ujmując, ciśnieniowo-temperaturowe granice, które rozdzielają obszar powolnej od regionu szybkiej reakcji, dla danego stosunku paliwa do utleniacza. Mieszanina palna znajdująca się w obrębie granic wybuchowości ulega zazwyczaj szybkiej reakcji (wybuchowi), czasami nawet bez obecności źródła zapłonu. Dzieje się tak na skutek zaistnienia w takich warunkach szeregu reakcji autokatalitycznych (tzw. self-heating reactions), gdy mieszanina jest wystarczająco silnie sprężona i ogrzana.

Zgodnie jednak z przyjętą dotychczas w literaturze fachowej praktyką, autor w dalszej części pracy, stosował będzie jedynie termin „granice wybuchowości”, mając na uwadze, że dotyczą one propagacji płomienia wywołanej działaniem źródła zapłonu o odpowiedniej energii.

Parametry mające bezpośredni wpływ na końcową wartość granic wybuchowości można umieścić w trzech kategoriach. Do pierwszej z nich należałoby zaliczyć wpływ samego urządzenia pomiarowego, tj. jego kształt, objętość, rodzaj zapłonu, jego energia, itp. [15, 39]. Drugą grupę czynników stanowią warunki fizyczne pomiaru, czas przygotowania pomiaru, jak również parametry mieszaniny, takie jak jej temperatura, ciśnienie, wilgotność, stopień turbulencji (rodzaj przepływu), kierunek propagacji płomienia, itp. [16, 18, 25]. Ostatnią kategorią jest czynnik ludzki, który przestrzega, lub nie, odpowiedniej metodologii (tj. eliminuje błędy przypadkowe oraz systematyczne, a także postępuje według ustalonego poziomu dokładności wykonywanych pomiarów), przyjętego kryterium wyznaczania wartości granic wybuchowości, zdolności do interpretacji otrzymanych wyników (np. możliwość pojawiania się zimnych płomieni) [5, 30, 41].



Rys. 1. Granice palności mieszanki paliwa z powietrzem na tle jej innych parametrów

Fakt, że intensywność wybuchu gazowego (wartość dp/dt) zazwyczaj znacznie wzrasta w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, sprawia, że wpływ wyżej wymienionych czynników na daną grupę mieszanin palnych powinien zostać jednoznacznie określony. Jest to ważne zwłaszcza w takich instalacjach jak ciśnieniowe systemy usuwania oparów, piece gazowe oraz różnego rodzaju rurociągi ciśnieniowe wraz ze zbiornikami. Niektóre alkan y gazowe, a zwłaszcza n-butan oraz lotne składniki benzyn, wykazują znaczne zdolności reakcji z powietrzem lub tlenem w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. Tendencja ta nasila się dla mieszanin o stężeniu bliskim GGW oraz, dodatkowo, przy dłuższym czasie przebywania danej mieszaniny w naczyniu [5].

Wiele procesów krakingu termicznego, przeprowadzanych zarówno podczas produkcji tradycyjnych paliw z ropy naftowej, jak też niektórych ważnych półproduktów dla współczesnej syntezy chemicznej, wykorzystuje działanie wysokich temperatur oraz ciśnień (przy udziale odpowiednich katalizatorów) na różnorodne mieszaniny węglowodorowe w celu rozerwania najsłabszych wiązań molekularnych (tab. 1). Jednakże w szeregu wtórnych procesów zerwane w ten sposób wiązania mogą ponownie powstać lub też mogą utworzyć się nowe połączenia, zależnie od zastosowanej metody (warunków procesu).

Reforming wielu paliw płynnych oraz gazowych, polegający na ich częściowym utlenianiu, staje się coraz bardziej atrakcyjną alternatywą dla uzyskiwania m.in. takich produktów, jak gazowy wodór. W odróżnieniu od powszechnie stosowanej obecnie w przemyśle metody produkcji tego gazu, polegającej na konwersji paliwa z parą wodną, proces częściowego utleniania przebiega w znacznie niższych temperaturach [1]. Umożliwia to redukcję zarówno kosztów energetycznych jak i technologicznych (materiałowych). Podczas prowadzenia takiego procesu, należy utrzymywać bezpieczny poziom stężenia paliwa gazowego (par paliwa) w danych warunkach oraz zwracać uwagę na możliwość powstawania niepożądanych i wysoce niestabilnych związków chemicznych, takich jak np. nadtlenki. Większość obecnie produkowanego wodoru na świecie jest wykorzystywana jako półprodukt do wytwarzania amoniaku, metanolu oraz hydrogenacji tłuszczów roślinnych. Jego rola jako nośnika energii, w porównaniu do innych paliw kopalnych, nadal jest marginalna.

Produkcja zaś acetylenu, równie ważnego gazu palnego, będącego jednocześnie jednym z najważniejszych półproduktów dla współczesnej syntezy chemicznej, polega na termicznej konwersji metanu zawartego w gazie ziemnym. W procesie tym gaz ziemny poddawany jest szybkiemu ogrzewaniu a następnie półspalaniu. Jest to jeden z najważniejszych w Europie – obok metody bazującej na wykorzystaniu węgla wapnia – sposobów uzyskiwania acetylenu, zaś całkowicie dominujący w USA. Acetylen uzyskuje się także jako produkt uboczny w procesie syntezy etylenu, który to proces zresztą jest kolejnym przykładem wykorzystania termicznego krakingu.

Do produkcji sadzy dla celów przemysłowych masowo wykorzystuje się metan. Sadza jest ważnym surowcem do produkcji m.in. pigmentów, wypełniaczy stosowanych w wyrobach gumowych, tworzyw sztucznych oraz smarów. Chociaż inne węglowodory wykazują większą tendencję do formowania sadzy niż sam metan, to jednak względy praktyczne (dostępność metanu) sprawiają, że jest on najpowszechniej wykorzystywanym gazem w produkcji przemysłowej.

Podobnie, jak w przypadku sadzy, otrzymywanie bezwodnika kwasu maleinowego, innego, równie cennego półproduktu dla syntezy chemicznej, wiąże się z utlenianiem odpowiedniego węglowodoru. Dawniej był to przede wszystkim benzen, obecnie zaś n-butan, przede wszystkim ze względu na niższe koszty pozyskania surowca. Sam zaś proces prowadzony jest w warunkach znacznie odbiegających od standardowych.

Produkcja tlenu propylenu, tlenu etylenu, bezwodnika maleinowego oraz alkoholu metylowego mogą być kolejnymi przykładami wszechstronnego wykorzystania w przemyśle petrochemicznym procesów częściowego utleniania w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury.

Tab. 1. Wykorzystanie procesów półspalania (częściowego utleniania) i ich podstawowe parametry [5]

Końcowy produkt	Produkcja światowa [mln ton/rok]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]
Kwas octowy (surowiec: aldehyd octowy, alkany, alkeny, benzyna lekka, metanol)	6,0 (1994)	50–200	15–80
Aldehyd octowy (surowiec: etylen, etanol)	2,4 (1993)	100–460	3–20
Tlenek etylenu (surowiec: etylen)	11,2 (1995)	200–300	10–30
Tlenek propylenu (surowiec: propylen)	4,0 (1993)	90–140	15–65
Bezw. maleinowy (surowiec: naftalen, o-ksylen, butan)	0,87 (1995)	350–500	2–5
Bezw. ftalowy (surowiec: naftalen, o-ksylen, butan)	2,9 (1995)	150–550	1–3
Acetylen (gaz ziemny, metan, wyższe alkany)	0,4 (2008)	200–650	1–6

1.2. Metody określania GGW

Metody badawcze służące do wyznaczania wartości GGW polegają na przygotowaniu mieszanin testowych o ściśle określonych wartościach stężeń. Następnie dla mieszanin takich przeprowadza się serię pomiarów mających na celu stwierdzenie, czy dana mieszanina jest wybuchowa. Zwiększając równomiernie stężenie paliwa gazowego w mieszaninie można określić, dla przyjętego wcześniej kryterium progowego, wartość GGW. Obecnie stosowane w tym celu metody ciśnieniowego wyznaczania GGW wywodzą się ze starszych, otwartych metod, dotyczących badania granic wybuchowości dla warunków otoczenia.

W metodzie, ASTM E681-01 komorę badawczą stanowi zamknięta bańka szklana w kształcie kuli o objętości 5 litrów [31, 79] (rys. 2). Również tutaj źródło zapłonu stanowi iskra elektryczna, dopuszcza się też stosowanie pirotechnicznej główki zapłonowej. Zapłon realizowany jest w geometrycznym środku naczynia, jakkolwiek sama norma nie określa wyraźnie jego energii. Wynik wizualnej obserwacji stanowi o tym, czy daną mieszaninę gazową można uznać za palną.



Rys. 2. Zestaw pomiarowy stosowany w metodzie ASTM E681-01 [76]

Praktyczne względy w metodach ciśnieniowych polegają na możliwości całkowicie zdalnej obsługi naczynia pomiarowego. Oznacza to również możliwość badania mieszaniny palnej w warunkach podwyższonego ciśnienia oraz/lub temperatury. Nie posiadają takiej możliwości wcześniej wspomniane standardy Bureau of Mines (otwarta szklana tuba o długości 1,5 m i średnicy 0,05 m), ASTM E681-94 (szklane naczynie o objętości 5 dm³) podobnie jak ISO 10156:1996, DIN 51649-1, EN 1839 (T), wykorzystujące otwarty cylinder szklany jako naczynie badawcze [80].

Metoda ASTM E 681-01 pozwala na stosowanie podwyższonej temperatury początkowej badanej mieszaniny (do 150°C), zaś w metodach DIN 51 649 oraz prEN 1839 (T-tube) i (B-bomb) można badać mieszaninę o temperaturze początkowej do 200°C [32].

Metoda ASTM E918-83 (1999), w której jako kryterium stosuje się 7% przyrost ciśnienia początkowego, pozwala na badanie mieszanin gazowych o wysokiej temperaturze (do 200°C) oraz względnie wysokim ciśnieniu początkowym (do 138 barów) [32]. Podobnie w standardzie EN 1839 (B), wykorzystującym kryterium 5% przyrostu ciśnienia początkowego w stalowym naczyniu o objętości 14 dm³, istnieje możliwość zastosowania podwyższonych warunków początkowych badanej mieszaniny [33].

Porównanie wartości GGW gazowych alkanów w powietrzu dla warunków standardowych, uzyskanych przy zastosowaniu metod ciśnieniowych, z wynikami uzyskanymi przy wykorzystaniu metod opartych na kryterium wizualnej obserwacji płomienia, przedstawiono w tabeli 2. Należy zwrócić uwagę na różnice w rodzaju i energii zastosowanego zapłonu. Metoda DIN 51649 wykorzystuje jako źródło zapłonu wysokonapięciową iskrę elektryczną, podczas gdy, np. De Smedt, użył w swoich pomiarach trwający 4 sekundy łuk elektryczny [28]. Mniejsze wartości GGW uzyskane metodą Bureau of Mines (w stosunku do DIN 51649) mogą wynikać m.in. z różnic w energii zapłonu oraz mniejszej średnicy cylindra, w której obserwowano propagację płomienia.

Tab. 2. Wyniki dla GGW, uzyskane metodą wizualną oraz ciśnieniową [14, 28]

Paliwo	GGW (% w powietrzu), V=20 dm ³ , sfera, 7% kryterium ciśnieniowe	GGW (% w powietrzu), otwarte naczynie, wizualna, DIN 51649	GGW (% w powietrzu), Bureau of Mines, wizualna, pionowa tuba
metan	15,1 ± 0,3	16,2 ± 0,2	14
etan	13,8 ± 0,2	14,8 ± 0,2	12,5
propan	9,4 ± 0,2	10,5 ± 0,2	9,5
butan	8,1 ± 0,2	8,9 ± 0,2	8,5

Wykazane powyżej różnice w uzyskiwanych wartościach GGW dowodzą, że wyniki badań nad GGW prowadzonych różnymi metodami, nie powinny być porównywane ze sobą. Daje się też zauważyć brak zadowalającej ilości danych pochodzących z metod ciśnieniowych, zwłaszcza tych, które dają przybliżony obraz granic wybuchowości mieszanin znajdujących się w naczyniach o dużej objętości.

Europejski Standard prEN 1839 z 2000 roku zaleca stosowanie dwóch metod do określania granic wybuchowości [34]. Pierwsza z nich polega na wizualnej obserwacji oderwania się płomienia od elektrod, tak jak w metodzie T-tube. W drugiej wykorzystuje się naczynie ciśnieniowe i kryterium 5% przyrostu ciśnienia początkowego.

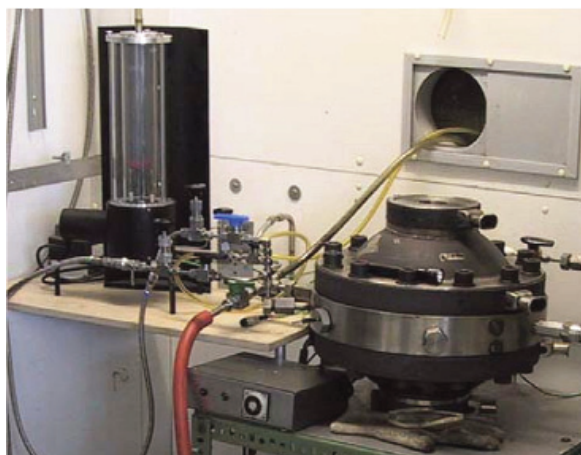
Obecnie do uznanych metod określania GGW, które oferują możliwość testowania mieszanin w podwyższonej temperaturze, lecz pod ciśnieniem atmosferycznym, zalicza się:

- **Metoda ASTM E681-01**

Jest to amerykański standard, pozwalający badać mieszaniny o temperaturze początkowej do 150°C. Stosuje się w nim wizualne kryterium zapłonu, w którym zanik propagacji płomienia oznacza mieszaninę graniczną. Zapłon realizowany jest na drodze wyładowania elektrycznego o energii około 4 J.

- **Metoda DIN 51649**

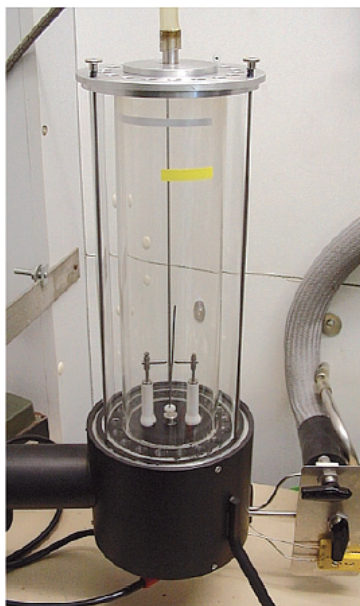
Została ona pierwotnie opracowana w Niemczech. Obecnie stanowi standard w wielu krajach europejskich. Pozwala ona na testowanie mieszanin o temperaturze początkowej do 200°C. Metoda ta również opiera się o wizualne kryterium zapłonu, czyli zanik widocznej propagacji płomienia. Zapłon mieszaniny, podobnie jak w przypadku powyższego standardu, wywoływany jest iskrą elektryczną o energii około 5 J (rys. 3).



Rys. 3. Widok stanowiska badawczego standardu DIN 51649 [76]

- **Metoda prEN 1839**

Standard ten w rzeczywistości dotyczy dwóch metod wyznaczania granic palności, a mianowicie; (T-tube) oraz (B-bomb). Pozwalają one określać granice wybuchowości mieszanin gazowych o temperaturach początkowych do 200°C. Wizualne kryterium zapłonu, czyli zanik propagacji płomienia, stosowane jest w metodzie (T). Metoda (B) opiera się o kryterium 5% przyrostu ciśnienia. W przypadku metody (T) stosuje się zapłon iskrowy o energii około 2 J, zaś w metodzie opartej o wykorzystanie bomby ciśnieniowej (B) zapłon stanowi eksplodujący drucik (fusing wire) dający energię rzędu 10–20 J (rys. 4).



Rys. 4. Metoda otwarta (T-tube, z lewej) oraz ciśnieniowa (B-bomb) w standardzie prEN 1839 [76]



- **Metoda ISO 10156:1996**

Jest to standardowa metoda, która opracowana została jedynie dla potrzeb określania granic wybuchowości gazów w powietrzu. Wykorzystuje się w niej wizualne kryterium zapłonu, czyli zanik widocznej propagacji płomienia w szklanej rurze. Zapłon zaś stanowi wyładowanie elektryczne pomiędzy dwiema (oddalonymi od siebie na odległość 5 mm) elektrodami wolframowymi, podłączonymi do iskrownika o napięciu 15 kV.

Do alternatywnych metod badawczych, które także stosowane były do określania GGW, można zaliczyć takie procedury pomiarowe jak:

- *Limits of flammability of gases and vapours (Coward and Jones, 1952);*
- *Flammability characteristics of combustible gases and vapours (Zabetakis, 1965);*
- *Flammability of Mixed Gases (Burgess, 1982) [82];*
- *Code of Practice for Selection, Installation and Maintenance of Electrical Apparatus for Use in Potentially Explosive Atmospheres, BS 5345 Part 1: 1989 (British Standards, 1989).*

Dla mieszanin o podwyższonej temperaturze początkowej oraz ciśnieniu wyższym niż otoczenia opracowano zaledwie jeden międzynarodowy standard, a mianowicie amerykański ASTM E918-83. Jednakże stosowane w tym standardzie procedury nie pozwalają na jednoznaczne wykluczenie możliwość np. występowania niskotemperaturowego mechanizmu utleniania (LTOM) czy też reakcji przed-zapłonowych, które to zjawiska potrafią w zasadniczy sposób zmieniać ostateczny obraz GGW.

1.3. Zapłon i utlenianie się paliw w pobliżu ich GGW

1.3.1. Zapłon

Jedną z cech charakterystycznych procesu spalania (samoistnego utleniania) paliw jest konieczność jego zapoczątkowania przez zadziałanie źródła zapłonu, czyli dostarczenie pewnej progowej porcji energii, takiej, aby następnie płomień mógł propagować. Szybkość zaś procesu utleniania zależy od bardzo wielu czynników związanych bezpośrednio z rodzajem paliwa oraz utleniacza, formą ich występowania, ale także i od warunków zewnętrznych – przede wszystkim temperatury i ciśnienia.

Zapłon może zostać zainicjowany na bardzo wiele sposobów. Najczęściej jednak wykorzystuje się takie sposoby, jak: zewnętrzny impuls energetyczny (np. iskra elektryczna), płomień, drut żarowy lub też samoczynny zapłon mieszaniny ogrzanej do odpowiednio wysokiej temperatury. Podczas procesu zapłonu przez np. iskłę elektryczną, niewielka objętość mieszaniny palnej zostaje poddana działaniu silnego, zlokalizowanego źródła wysokiej temperatury (rzędu wielu tysięcy stopni Celsjusza). Jeśli temperatura jest wystarczająco wysoka, czyli jej źródło posiada odpowiednio dużą energię, wówczas wywołana zostaje reakcja w najbliższej objętości. Pojawia się strefa płomienia, która zaczyna rozprzestrzeniać się na pozostałą część nieprzereagowanej mieszaniny. Najmniejsza ilość energii niezbędna do wywołania powyższego procesu określana jest jako minimalna energia zapłonu (MIE, *minimum ignition energy*). Wartość parametru MIE została wyznaczona dla bardzo wielu mieszanin przez Lewisa i von Elbego [6]. Na podstawie ich prac można stwierdzić, że w normalnych warunkach, powietrzne mieszaniny węglowodorowe posiadają MIE rzędu dziesiątych części mJ, podczas gdy dla mieszanin wodór-powietrze energia ta jest ponad dziesięciokrotnie niższa (tab. 3).

Tab. 3. Minimalne energie zapłonu (MIE) wybranych gazów i par [4]

	MIE (mJ)		MIE (mJ)
Acetylen	0.020	Etan	0.240
Benzen	0.225	Eten	0.124
Butadien	0.125	Wodór	0.018
n-Butan	0.260	Metan	0.280
Heksan	0.248	Propan	0.250

Najniższa wartość MIE z reguły nie występuje dla mieszanin stechiometrycznych, lecz nieco bogatszych. Wyjątkami są tutaj gazy lżejsze od powietrza (np. wodór oraz metan), których nieco ubogie mieszaniny z powietrzem odznaczają się najniższą wartością parametru MIE (skutek dużej dyfuzyjności tychże gazów). Generalnie jednak można stwierdzić, że im większa jest masa cząsteczkowa paliwa, tym silniej najniższa wartość MIE jest przesunięta w kierunku mieszanin bogatszych [7]. W przypadku mieszanin ubogich wartość MIE wzrasta dość znacznie wraz ze spadkiem zawartości paliwa [8]. Dlatego też w większości badań nad granicami palności oraz wybuchowości stosuje się znacznie większe energie zapłonu niż wymagane MIE. Jako zaś źródło zapłonu najczęściej wykorzystuje się iskrę elektryczną o znanej energii wyładowania, drut metalowy eksplodujący pod wpływem przepływu ładunku elektrycznego, rzadziej zaś zapłon pirotechniczny (tzw. główki zapalające o określonej energii) lub też płomień pilotowy.

Zapłon samoczynny jest zjawiskiem będącym interesującym przedmiotem badań, których historia sięga końca lat dwudziestych ubiegłego wieku (opublikowanie prac Semenowa, 1928 r.) [9]. Semenov jako pierwszy zauważył, że procesy wymiany ciepła w układzie w chwili zapłonu przebiegają bardzo szybko w porównaniu do strat ciepła oddanych przez cały układ otoczeniu. Na tej podstawie opracował teorię pozwalającą wytłumaczyć zjawisko samozapłonu, w której zawarł możliwość występowania tzw. reakcji łańcuchowych. Dla procesu zapłonu, w którym występują reakcje łańcuchowe, aktywne cząsteczki, zwane wolnymi rodnikami, pojawiają się względnie bardzo szybko. Ich liczba rośnie błyskawicznie wskutek rozgałęziania się łańcuchów cząsteczkowych. Jest wysoce prawdopodobne, że pojawienie się nawet jednego wolnego rodnika (będącego np. wynikiem termolizy) jest już warunkiem wystarczającym do tego, aby zapoczątkować powstawanie następnych, a w konsekwencji doprowadzić do szeregu reakcji łańcuchowych, czyli indukcji zapłonu.

Powyższa teoria została potwierdzona badaniami doświadczalnymi przeprowadzonymi, m.in. przez: V. N. Kondratiewa, E. I. Kondratiewa oraz L. I. Awramenko [10]. Zespół ten analizował mechanizm zapłonu układu mieszaniny wodorowo-tlenowej w wysokich temperaturach, powodowany występowaniem w nim szeregu reakcji łańcuchowych. Podobnie badania przeprowadził N. M. Emanuel – dla reakcji utleniania siarkowodoru [11]. W obydwu przypadkach zaobserwowano pojawianie się wolnych rodników takich, jak: H^{\bullet} , OH^{\bullet} , SO^{\bullet} . Pod koniec każdego z badanych procesów wolne rodniki zanikały. Obecnie uważa się, że dzieje się tak dlatego, że rodniki są wychwytywane m.in. przez ściany komory spalania, na których ulegają natychmiastowej reakcji rekombinacji.

Główne szlaki przebiegu reakcji prowadzących do zapłonu wielu węglowodorów zostały w dość dokładny sposób wyznaczone [10]. Wynika z nich, że dla niektórych węglowodorów mechanizm reakcji spalania nisko- i wysokotemperaturowego różni się zasadniczo. Reakcje zachodzące we względnie niskich temperaturach, tak jak ma to miejsce w przypadku tzw. zimnych płomieni, polegają przede wszystkim na formowaniu się wielu utlenionych związków, takich jak: alkohole, aldehydy lub kwasy [11]. W warunkach wysokich temperatur (powyżej 1000 K) rodniki H^{\bullet} , O^{\bullet} oraz OH^{\bullet} stają się odpowiedzialne za rozgałęzianie się łańcuchów reakcji, przez co mechanizm reakcji staje się znacząco odmienny od tego, jaki występuje w przypadku zimnych płomieni. Zapłon oraz okres indukcji są kontrolowane interakcją pomiędzy tempem rozgałęziania się reakcji rodnikowych a ich zanikaniem. Jakkolwiek, jeśli zapłon został już zainicjowany, to propagacja płomienia następuje zawsze w wyniku ataku rodnikowego na cząsteczki paliwa.

Odmiennym zagadnieniem, jakkolwiek nadal nie do końca wyjaśnionym, pozostaje problem samozapłonu niektórych mieszanin gazowych węglowodorów, znajdujących się pod podwyższonym ciśnieniem oraz w podwyższonej temperaturze, jednakże poniżej temperatury uznawanej za granicę samozapłonu. Już Zabetakis zwrócił uwagę na fakt, że temperatura samozapłonu (AIT, *autoignition temperature*) łańcuchowych, nasyconych węglowodorów w powietrzu spada wraz z wzrastającą liczbą atomów węgla w ich cząsteczce [15]. Dla powietrznej mieszaniny n-butanu, znajdującej się pod ciśnieniem atmosferycznym, temperatura ta jest już znacznie

niższa niż dla metanu, etanu lub wodoru i wynosi jedynie 287°C [48]. Wysoce prawdopodobnym jest, że pewne reakcje powodujące zapłon zachodzą w temperaturach niższych (nawet o 150°C od AIT), a promowane mogą być dodatkowo m.in. poprzez wydłużający się czas nagrzewania się mieszaniny oraz katalityczne oddziaływanie ścian naczynia.

Wziąwszy pod uwagę występowanie szeregu reakcji łańcuchowych w zjawisku zapłonu oraz samozapłonu, możemy wyróżnić wystąpienie dwóch przypadków. W pierwszym tempo rozgałęziania się łańcuchów reakcji rodnikowych przewyższa szybkość ich zanikania, co w rezultacie prowadzi do lawinowego rozwoju dalszych reakcji. W drugim przypadku tempo zanikania rodników jest szybsze niż ich powstawanie i rozgałęzianie się reakcji następczych, co sprawia, że nie może powstać kaskada reakcji łańcuchowych. W mieszaninie nie ma więc praktycznie żadnych śladów reakcji – zapłon nie następuje. Istnieje jednakże możliwość przejścia od pozornie obojętnej mieszaniny do wykazującej gwałtowną reakcję spalania. Można to uczynić poprzez zwiększenie w komorze spalania ciśnienia, temperatury lub objętości samej komory. Równie ważna jest obecność, albo też jej brak, substancji będących absorbentami wolnych rodników. Wszystkie te czynniki sprawiają, że granica przejścia mieszaniny określanej mianem palnej, do niepalnej, jest dość trudna do ustalenia w praktyce, a w pewnych warunkach wydaje się wręcz nie do zdeterminowania.

1.3.2. Utlenianie

Podstawą procesu utleniania są reakcje chemiczne, zachodzące pomiędzy cząsteczkami utleniacza i paliwa. Wiąże się to z zachodzeniem szeregu szybkich przemian składających się na poszczególne, elementarne reakcje łańcuchowe, w których biorą udział wolne atomy, wzbudzone cząsteczki (np. tlen w stanie singletowym) oraz krótkotrwałe indywidua chemiczne zwane wolnymi rodnikami. Do rodników takich, które mają największe znaczenie w procesach utleniania paliwa, należą przede wszystkim atomy tlen oraz wodór (H^{\bullet} , O^{\bullet}), posiadające po jednym niesparowanym elektronie na zewnętrznych orbitalach atomowych. Poza tym należałoby tutaj wymienić także takie rodniki jak: hydroksylowy OH^{\bullet} , nadtlenowodorowy (wodoronadtlenkowy) HO^{\bullet}_2 , metylowy CH^{\bullet}_3 , metylenowy CH^{\bullet}_2 , metylidynowy CH^{\bullet} oraz wiele innych (zależnie od rodzaju paliwa i utleniacza). Tak więc powstające w reakcjach łańcuchowych (oraz podtrzymujące je) wymienione rodniki należą do nietrwałych, bardzo reaktywnych struktur chemicznych. Wynika to z faktu istnienia co najmniej jednego niesparowanego elektronu na zewnętrznej orbicie atomowej lub też molekularnej.

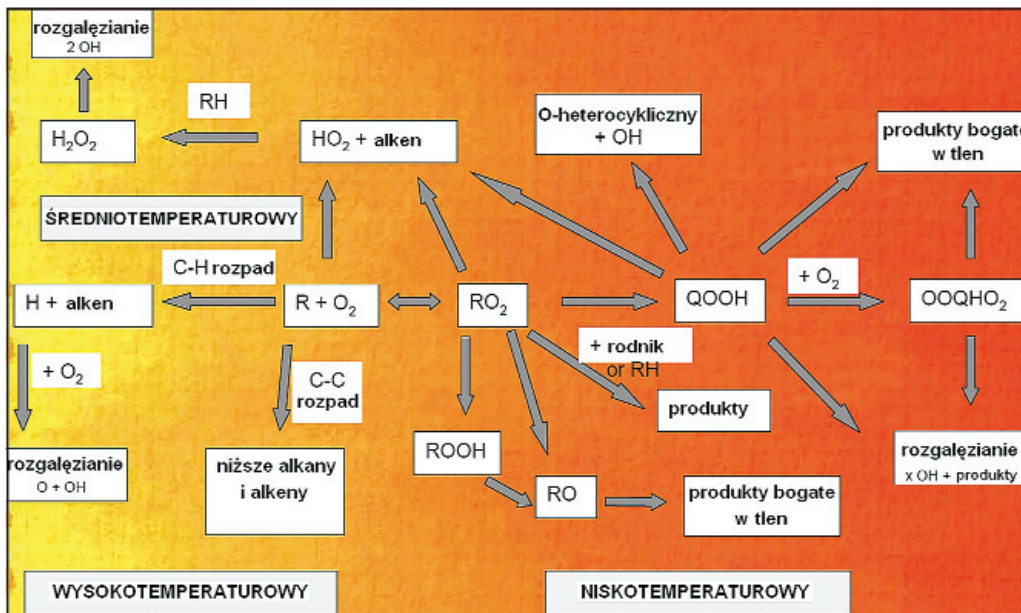
Reakcjami, w których najczęściej biorą udział rodniki, są szybkie procesy o niemal zerowej energii aktywacji, takie jak rekombinacja (łączenie się dwóch rodników) lub też łączenie się z cząsteczkami tlenu z wytworzeniem odpowiednich rodników nadtlenkowych. Inne zaś reakcje zachodzące z udziałem rodników; takie jak przeniesienie atomu wodoru z jednego rodnika na drugi, przyjęcie lub też odłączenie swobodnego elektronu, przyłączenie trwałej cząsteczki do wiązania podwójnego lub oderwanie atomu wodoru od trwałej cząsteczki, odznaczają się także względnie niskimi energiami aktywacji. Reakcje chemiczne odpowiedzialne za proces spalania należą do typu reakcji redukcja-utlenianie, gdyż polegają na przeniesieniu elektronów pomiędzy cząsteczkami paliwa a utleniacza. Cząsteczki paliwa dostarczają elektronów, a więc ulegają utlenieniu kosztem utleniacza, który z kolei ulega redukcji. W wyniku przebiegu szeregu takich reakcji wydzielana jest energia (emitowane są światło i ciepło), oraz powstają gorące produkty w postaci dymów i gazów.

1.3.3. Omówienie mechanizmu procesu utleniania badanych gazów

Utlenianie paliw gazowych może być również rozpatrywane jako proces technologiczny o wielkim znaczeniu praktycznym. W rzeczywistych rozwiązaniach technologicznych realizowany jest on w bardzo wielu układach, pośród których wymienić należy silniki spalinowe, turbiny, kotły energetyczne oraz reaktory syntezy chemicznej. Jednakże, o ile sam proces jest

możliwy do scharakteryzowania za pomocą określonych technologicznych parametrów całościowych oraz odpowiednich wielkości fizycznych, o tyle próba jego opisu w sposób analityczny jest wciąż bardzo trudnym zadaniem. Właściwie, to dla wielu systemów spalania paliw, zwłaszcza tych, w których kinetyka zachodzących procesów odgrywa kluczową rolę, liczba znaczących reakcji elementarnych, które należałoby uwzględnić jest tak wielka, że proste rozwiązanie analityczne układu wydaje się obecnie wręcz niemożliwe do znalezienia.

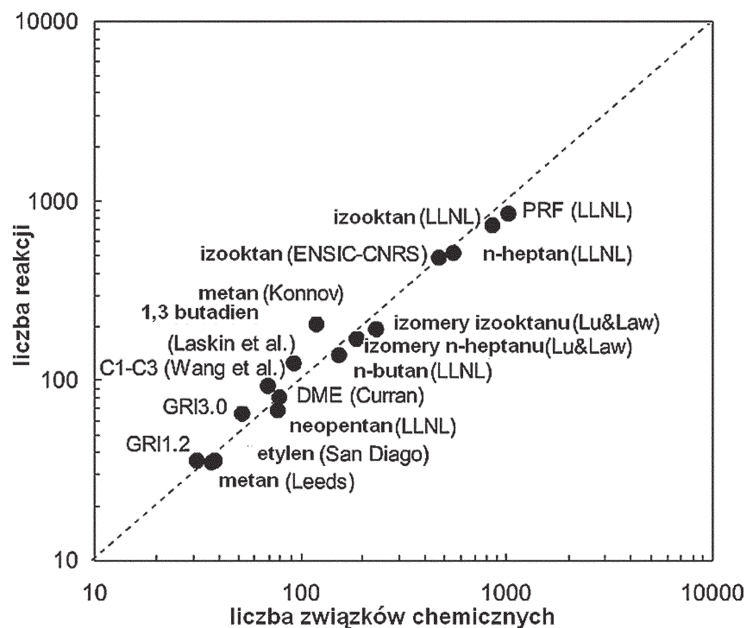
Jednak w ciągu ostatnich dwóch dekad podjęto intensywne prace nad zastosowaniem metod numerycznych w dziedzinie spalania oraz konwersji mieszanin gazowych. Wiele uproszczonych modeli utleniania paliw oraz ich samozapłonu, które zawierają elementarne reakcje chemiczne, można znaleźć w literaturze [56, 58, 62, 63, 84]. Najczęściej są to zero- lub jednowymiarowe modele, które bazują na uproszczonej kinetyce chemicznej oraz na jednej reakcji globalnej. Bardziej zaawansowane prace biorą pod uwagę także przepływy gazu (konwekcyjne, laminarne lub turbulenty, przy pomocy narzędzi określanymi mianem CFD – Computational Fluid Dynamics) zaś odpowiedni model dodatkowy służy do uwzględnienia bilansu przepływu i wymiany ciepła.



Rys. 5. Schemat mechanizmu utleniania węglowodorów – uwzględniono temperaturę procesów [76]

Istnieje wiele modeli, które m.in. także i dla badanych w ramach niniejszej pracy układów gazowych, pozwalają na osiągnięcie zadowalających rezultatów w zakresie przewidywania (komputerowych obliczeń) produktów oraz warunków końcowych spalania wysokotemperaturowego, jednakże dla ściśle określonych, limitowanych warunków [51]. Programy takie wykorzystują podstawowe równania termodynamiczne, pozwalające, ze względnie dużym przybliżeniem, przewidzieć parametry końcowe danej mieszaniny ulegającej spalaniu. Różne mechanizmy poszczególnych reakcji globalnych przypisywane są odpowiednim, rozważanym przypadkom, jedynie stałe poszczególnych reakcji elementarnych nie zmieniają się. Takie podejście nie znajduje jednakże dużego zastosowania w przypadkach, dla których rozważamy mieszaninę palną o stężeniu bliskim jej granicy wybuchowości i gdzie często mamy do czynienia z niskotemperaturowym mechanizmem spalania (rys. 5). Są to bowiem przedziały stężeń substratów, dla których całkowita reakcja zachodząca pomiędzy obydwoma reagentami jest silnie limitowana poprzez szereg następczych, i konkurencyjnych w stosunku do siebie, łańcuchowych reakcji rodnikowych. Pomijając trudności praktyczne, związane ze stosowaniem bardzo rozbudowanych modeli teoretycznych, pozostaje kwestia sumowania się błędów niepewności w oszacowaniu wartości poszczególnych parametrów reakcji elementarnych, które biorą udział w rozważanym mechanizmie. W sumie prowadzić to może do znacznych zafałszowań rzeczywistego obrazu całości rozważanego procesu.

Rys. 6. Stopień skomplikowania używanych obecnie modeli mechanizmów reakcji utleniania węglowodorów [67]



Chemia utleniania alkanów – nawet tych najprostszych, a więc gazowych – różni się w zasadniczy sposób od mechanizmów, które opisują układ wodor – tlen. Ogólnie można stwierdzić, że mechanizm utleniania węglowodorów przedstawia hierarchiczny charakter – zawiera w sobie mechanizmy, które opisują utlenianie wodoru, tlenku węgla oraz kolejnych, prostszych węglowodorów. Dlatego też próba stworzenia nawet najbardziej uproszczonego modelu spalania metanu w tlenie, w warunkach standardowych, dla stechiometrycznej mieszaniny, jest zadaniem o znacznym stopniu skomplikowania. Uproszczone zaś modele utleniania wyższych węglowodorów składają się z setek reakcji elementarnych (gdyż niejako zawierają w sobie mechanizmy utleniania prostszych węglowodorów), produktów pośrednich oraz końcowych (rys. 6).

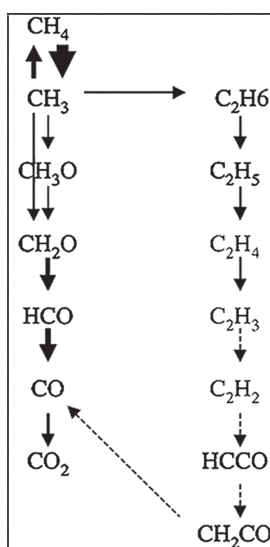
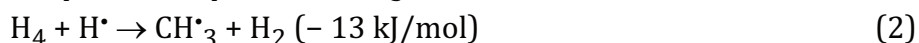
Spośród wielu dostępnych prac opisujących mechanizm spalania prostych węglowodorów alifatycznych, na szczególną uwagę zasługują publikacje Barbé *et al.* [62], Konnova [63] oraz zespołu, który opracował optyimizowany mechanizm spalania gazu ziemnego, czyli GRI-Mech 3.0 [65]. Przeanalizowano w nich wiele wyników eksperymentalnych i zaproponowano odpowiednie modele kinetyczne, które pozwalają wyjaśnić m.in. mechanizm propagacji płomienia, dopalania oraz tworzenia się tlenków azotu.

Mechanizm reakcji GRI-Mech 3.0 jest obecnie szeroko stosowany do badań symulacyjnych procesu spalania mieszanin gazu ziemnego oraz metanu, w tym także do badania wpływu parametrów fizykochemicznych tych mieszanin na wartość ich GGW [66]. Wziąwszy pod uwagę fakt, że chemia powstawania tlenków azotu może zostać pominięta w przypadku rozpatrywania najważniejszych reakcji odpowiedzialnych za utlenianie paliwa w pobliżu GGW, uzyskujemy znaczne uproszczenie całego modelu. Dlatego też podstawowy mechanizm GRI-Mech 3.0, który może zostać użyty w tym celu, składa się z 219 reakcji elementarnych oraz 36 związków chemicznych różnego typu.

Mechanizm opracowany przez Konnova składa się z jeszcze większej liczby reakcji elementarnych, bo aż z 776 i uwzględnia powstawanie 93 związków chemicznych (końcowych lub pośrednich, bez chemii związków azotu). Oprócz mieszanin metanu, może on także być używany w przypadku mieszanin innych czystych związków chemicznych, takich jak wodor, tlenek węgla, metanol, węglowodory C_2 oraz C_3 wraz z ich pochodnymi, takimi jak np. krótkołańcuchowe kwasy monokarboksylowe. Celem skrócenia czasu obliczeniowego, dla mieszanin metanu wygodniejszy jest w zastosowaniu zredukowany mechanizm Konnova, porównywalny z mechanizmem GRI-Mech 3.0. Wersja zredukowana polega głównie na tym, że związki typu C_3 do C_6 inne niż C_3H_8 oraz $n-C_3H_7$, zostały usunięte z mechanizmu w wyniku czego uzyskano model oparty na 456 reakcjach elementarnych oraz 54 związkach chemicznych.

Utlenianie węglowodorów może zachodzić według dwojakiego schematu, tzn. mechanizmu nisko- oraz wysokotemperaturowego (czasami dodatkowo można również wyróżnić mechanizm średniotemperaturowy). Wysokotemperaturowy mechanizm utleniania gazowych alkanów charakteryzuje się niemal stałą szybkością przebiegu procesu w czasie, niezależnie niemal od np. długości łańcuchów cząsteczek utlenianego paliwa. W przypadku zaś niskotemperaturowego mechanizmu zauważa się znaczący wzrost szybkości procesu utleniania wraz ze wzrostem długości łańcucha poszczególnych alkanów. Odznacza się on również znacznie bardziej złożonym charakterem, w którym istotną rolę odgrywają reakcje z udziałem wolnych rodników (przede wszystkim tlenowych oraz nadtlenkowych), a także powstawaniem charakterystycznych produktów pośrednich zawierających tlen (takich jak alkohole, aldehydy, ketony, keteny).

Najprostszym do zapisu, a zarazem najbardziej pierwotnym etapem w całkowitym procesie utleniania metanu, jest mechanizm jego dodatkowej jonizacji termochemicznej. Jak wynika z diagramu (rys. 7), dominującym kierunkiem w spalaniu metanu jest powstawanie związków typu C_1 , przy jednoczesnym tworzeniu się grupy związków typu C_2 . Powstałe w ten sposób rodniki H^\bullet wchodzi w dalsze reakcje, a mianowicie (1,2):



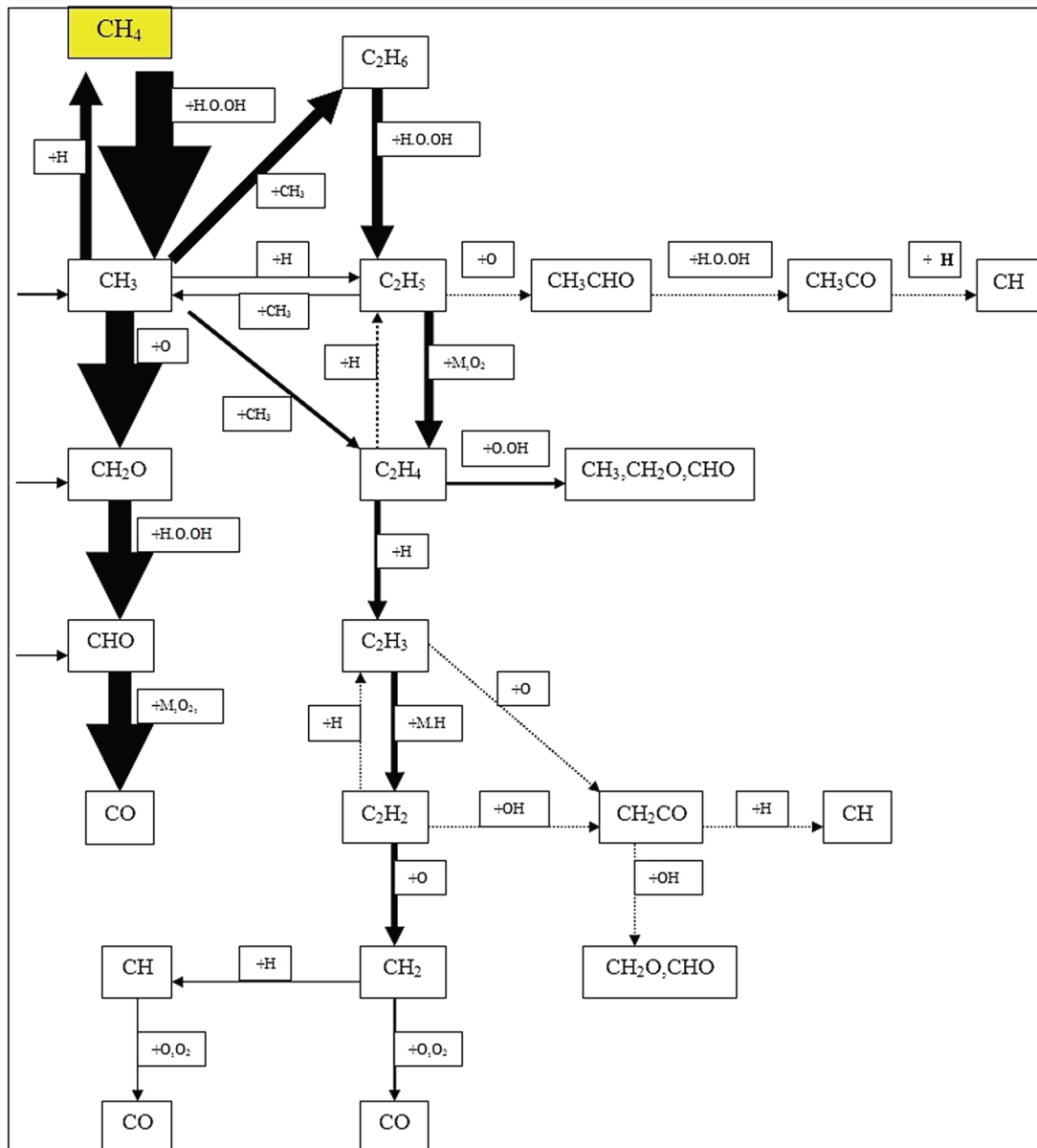
Rys. 7. Reakcje zachodzące podczas utleniania bogatej mieszaniny metan-powietrze (25,7% obj.), $p_0 = 10 \text{ bar}$, $t_0 = 25^\circ\text{C}$ [63]

Rozpoczynający się proces spalania metanu pociąga za sobą coraz to większy udział, względnie mało reaktywnych, rodników metylowych CH_3^\bullet , co z kolei często powoduje znaczne zwolnienie tempa reakcji. W konsekwencji mechanizm taki może być także odpowiedzialny za trudny (w porównaniu do innych węglowodorów gazowych) zapłon mieszanin metanu oraz relatywnie niską prędkość propagującego w nich płomienia.

Podczas reakcji zachodzących w bardzo bogatych mieszaninach temperatura frontu płomienia jest znacznie niższa niż w przypadku mieszanin stechiometrycznych. Zmienia się przez to wzorzec najbardziej prawdopodobnych reakcji, które odpowiadają za spalanie w takich warunkach. W granicznych przypadkach dochodzi do wystąpienia typowego, niskotemperaturowego mechanizmu utleniania, wraz z ewentualnym pojawianiem się zimnych płomieni, czemu towarzyszy wówczas względnie niewielki wzrost temperatury oraz emisja charakterystycznego, niebieskiego światła.

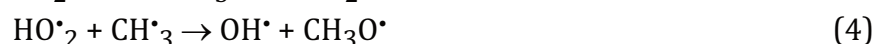
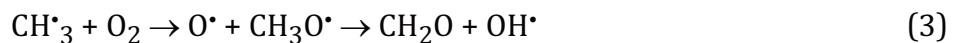
Dla bardzo bogatych mieszanin powietrznych oraz tlenowych, znajdujących się dodatkowo w warunkach podwyższonego ciśnienia, powyższy mechanizm jest nieco bardziej skomplikowany (rys. 8). Niewątpliwie cząsteczki tlenu nie biorą bezpośredniego udziału w reakcji. Najważniejszą rolę odgrywają tutaj reakcje z wolnymi atomami tlenu i wodoru oraz rodnikami hydroksylowymi.

Niemal identyczny kierunek głównych reakcji zaproponowany jest w mechanizmie GRI 3.0 [65]. Natomiast mechanizm reakcji zaproponowany przez Konnova przypisuje reakcji powstania reaktywnego rodnika hydroksylowego oraz ketenu (reakcja 3) rolę nadrzędną. Dodatkowo w mechanizmie tym zakłada się, że keten, będący tutaj istotnym produktem pośrednim, może powstawać zarówno bezpośrednio z rodników metylowych, jak i metoksyowych (reakcja 4). Kolejną, ważną różnicą pomiędzy powyższymi mechanizmami jest ich różna czułość w stosunku do reakcji terminacji rodników metylowych.



Rys. 8. Kierunki reakcji podczas spalania metanu z powietrzem pod ciśnieniem 1 bar. Grubość strzałek jest proporcjonalna do obliczonych szybkości reakcji występujących w całej objętości płomienia [12]

Generalnie można stwierdzić, że indywidualna chemiczna typy HO_2^* , CH_3O_2^* , oraz H_2O_2 wydają się odgrywać najważniejszą rolę w reakcjach chemicznych odpowiedzialnych za utlenianie metanu w podwyższonych warunkach [64]. Najbardziej zaś prawdopodobnymi pierwotnymi promotorami zapłonu w takich warunkach mogą być następujące reakcje:



Rekombinacja rodników metylowych (do etanu) jest tutaj podstawową reakcją terminacji tych rodników (5):



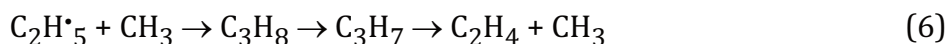
Obecnie uważa się, że w powyższy sposób ponad trzy czwarte metanu może przejść proces tworzenia C_2 w bogatszych w paliwo płomieniach.

Warnatz także zaznacza, że dla metanu (podobnie jak dla reszty węglowodorów) znacząco wzrasta stopień skomplikowania modelu analitycznego dla coraz bogatszych mieszanin, i zaczyna być coraz silniej zależny od chemicznego charakteru samego paliwa [84].

Warnatz sugeruje też, że w interesującym nas zakresie stężeniowym reagentów, tzn. w rejonie bardzo bliskim GGW, reakcja (1) (jonizacja termiczna) jest równie istotna w przypadku spalania wodoru, jak też i węglowodorów. Jednakże zaznacza on, że kiedy temperatura reagującego gazu spada poniżej 1000 K, to cząsteczkowe uwarunkowania paliwa, takie jak rozmiar molekuł, ich konformacja czy też obecność podstawników zaczyna odgrywać kluczową rolę dla wzorca zachodzących reakcji następczych. W konsekwencji szlak głównych reakcji utleniania, nawet dla kolejnych homologów, może istotnie różnić się.

Podobne przypuszczenia są owocem prac innych autorów. Przykładowo, według Griffithsa i Barnarda [52], ale także Glassmana, spalanie metanu oraz jego kolejnych homologów gazowych, w tak niskich temperaturach jakie obserwuje się w rejonie bliskim GGW, wiąże się z istotnym udziałem w reakcjach takich produktów pośrednich jak rodniki CH_3 oraz H (reakcje 1 i 2). W zakresie bogatej mieszaniny, większość dostępnego tlenu zostaje zużyta już w początkowej fazie spalania, o ile zachodzi ono w całej objętości. Reakcje następcze wygasają dość szybko z powodu braku tlenu. Część produktów pośrednich zapewne ulega jakby chwilowemu „zamrożeniu” gdyż straty cieplne są znaczne, m.in. na skutek wydłużonego czasu spalania - przyczyniając się w konsekwencji do powstawania sadzy.

Wyższe węglowodory spalając się w mieszaninach bliskich stechiometrycznym, zgodnie z analogią do reakcji (5), najczęściej na etapie pośrednim formują C_3H_8 oraz C_4H_{10} . Jednak związki te szybko wracają na szlak C_2 poprzez eliminację wodoru i formowanie rodnika alkilowego, który następnie rozkłada się termicznie, poprzez utworzenie się alkeny, np.



Można więc założyć, że mechanizm spalania wszystkich węglowodorów alifatycznych jest w większości podobny. W rzeczywistości to reakcja pomiędzy rodnikami CH_3^\bullet oraz $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ (reakcja 6) jest odpowiedzialna za podobieństwo mechanizmu spalania wszystkich alkanów i alkenów, a więc także i za niektóre charakterystyczne cechy związane z propagacją płomienia.

Podczas utleniania cięższych homologów metanu zachodzi przerywanie kolejnych wiązań σ pomiędzy atomami węgla. Rodniki typu $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^\bullet$ eliminują rodniki metylowe, tworząc niższe alkeny. Jednakże część z nich, zwłaszcza niższych rodników, ulega dalszym przemianom, wchodząc w reakcje z tlenem. W przypadku utleniania bardzo bogatych mieszanin mogą zachodzić również reakcje pirolizy, skutkiem których pojawia się cząsteczkowy wodór. W dalszych reakcjach następuje jego częściowy ubytek w reakcjach rodnikowych, które odpowiadają także za utlenianie powstałego wcześniej tlenku węgla.

Schemat mechanizmu spalania propanu i n-butanu zdeterminowany jest przez ich istotne różnice w budowie chemicznej w stosunku do metanu i etanu. Nadrzędny jest tutaj fakt, że propan oraz n-butan posiadają mniejszą od metanu wartość H/C oraz nierównocenne atomy węgla związane z atomami wodoru. Poza tym, jako gazy o względnie dużych masach cząsteczkowych, wykazują zdecydowany wzrost sił międzycząsteczkowych, niedający się wyjaśnić jedynie prostym oddziaływaniem sił dyspersyjnych Londona. W rezultacie ich temperatury wrzenia są relatywnie wysokie. Dodatkowo butan może występować w dwóch odmianach izomerycznych.

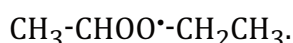
Etapem najbardziej pierwotnym całości procesu utlenienia gazu jest inicjacja zapłonu, czyli wytworzenie odpowiedniej liczby rodników oraz produktów jego jonizacji. Utrata atomu wodoru, związanego wiązaniem typu sigma z drugim atomem węgla, czyli w przypadku propanu atomu wodoru związanego ze środkowym atomem węgla, wydaje się najbardziej prawdopodobnym

scenariuszem. Związane jest to przede wszystkim z mniejszą energią tego wiązania w tej części, dlatego zapewne najszybciej ulega ono rozerwaniu. Oderwanie następnego atomu wodoru natychmiast skutkuje pojawieniem się związków typu C_3H_6 , które posiadają już wiązania typu π pomiędzy atomami węgla (tworzenie się cząsteczek propenu). Taki oksydacyjny mechanizm dehydrogenacji z pewnością stanowiłby punkt wyjściowy do całkowitego rozerwania poszczególnych wiązań w cząsteczce propanu. Chociaż w warunkach zlokalizowanego i propagującego frontu płomienia powinno właśnie tak się dziać, to jednak nie należy zapominać, że w pobliżu samej granicy główne szlaki utleniania ulegają terminacji. Zbyt mała liczba następczych reakcji łańcuchowych (za niska koncentracja tlenu) wraz z szybkim odpływem ciepła, sprawiają, że część z wytworzonych już produktów pośrednich ulega dalszym przemianom. Wielka ich liczba ulega częściowej adsorpcji na ściankach naczyń, na których także zachodzą kolejne reakcje, co w konsekwencji prowadzi do formowania się sadzy.

Tworzenie się sadzy, jak już zostało to zaznaczone w poprzednim rozdziale, jest dość złożonym i dynamicznym procesem [53]. Obecnie wiadomo, że kluczowym jego etapem jest pojawienie się aromatycznych struktur w wyniku łączenia się dehydrogenowanych indywidualów o krótkim łańcuchu i co najmniej jednym podwójnym wiązaniu. Propan ze swoją strukturą molekularną jest wręcz idealnym kandydatem do takiego procesu, zwłaszcza w przypadku bardzo bogatych mieszanin o wyższych ciśnieniach początkowych. Powstające w ten sposób wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) z pewnością są początkowym stadium w dalszym formowaniu się cząstek sadzy [54]. Struktura oraz chemiczna budowa samej sadzy, była, i nadal jest, przedmiotem intensywnych badań wielu autorów prac na ten temat [49, 53, 54, 55].

Podstawowy schemat mechanizmu utleniania n-butanu w bogatych powietrznych oraz tlenowych mieszaninach jest obecnie poznany jedynie w ograniczonym zakresie [56]. Złożoność oraz liczba reakcji następczych, jakie pojawiają się w całkowitym mechanizmie utleniania wzrasta bowiem gwałtownie wraz z rosnącą liczbą atomów węgla w łańcuchu węglowodoru. Dlatego też wydaje się, że propan reprezentuje w tym względzie najbardziej złożony homolog metanu, którego mechanizm utleniania, zwłaszcza wysokotemperaturowego, został już szczegółowo opracowany. Niewątpliwie również i w przypadku n-butanu etapem początkowym jest rozerwanie wiązania C-H przy drugim atomie węgla, jako że podobnie jak dla propanu, tak i dla n-butanu, wykazuje ono o kilka kJ mniejszą energię niż podobne wiązania na końcach cząsteczki [4]. Kiedy wytworzone zostaną pierwotne rodniki, zaczynają one reagować z kolejnymi cząsteczkami n-butanu obecnymi w reszcie mieszaniny (etap propagacji). Dalsze utlenianie n-butanu także przechodzi przez szereg etapów pośrednich, w których powstają przejściowe indywiduala chemiczne, z których większa część bierze następnie udział w ostatecznym formowaniu się produktów końcowych, m.in. takich, jak: CO_2 , CO , H_2 oraz para wodna, sadza (WWA). W rzeczywistości dla utleniania gazowych alkanów wyższych od metanu, dla niskich stężeń tlenu w warunkach niskotemperaturowego szlaku reakcji, dominującymi związkami pośrednimi wydają się być m.in. alkeny, nadtlenki, alkohole, aldehydy, keteny, ketony oraz heterocykliczne węglowodory (głównie te z atomem tlenu).

Wziąwszy pod uwagę opisany powyżej szlak niskotemperaturowej reakcji utleniania n-butanu, oczywistym wydaje się, że po rozerwaniu wiązania C-H przy drugim atomie węgla, następuje przyłączenie się cząsteczki tlenu do rodnika alkilowego. Powstaje w ten sposób rodnik alkilowy z aktywną grupą nadtlenkową, który można zapisać w następujący sposób:



Powszechnie uważa się, że powstały w ten sposób związek podlega kolejnym rozgałęzionym reakcjom łańcuchowym, i jednocześnie, dalszemu utlenianiu [57, 58]. W niższych temperaturach (około 1000–1200°C) następuje przyłączenie następnej cząsteczki tlenu, zaś równowaga tej reakcji zostaje przesunięta w prawo. Powstają wówczas znaczne ilości $CH_3-CHOOH-CH_2-CH_2OO^{\bullet}$, który to związek podlegając dalszym łańcuchowym reakcjom rozgałęzionym, przechodzi

w formę ketonową i aldehydową. Wytworzone w trakcie tego aktu rodniki hydroksylowe biorą udział w kolejnych reakcjach równoległych.

Szczegółowy mechanizm utleniania oraz samozapłonu n-butanu został opracowany, oraz poddany walidacji (z dość zresztą zadowalającymi rezultatami) przez Frolova oraz Pasmiana [59]. Zawiera on 288 odwracalnych reakcji elementarnych oraz 54 związki chemiczne. Jednakże mechanizm ten nie posiada zdolności modelowania formowania się sadzy.

Niezależnie od ustalonych już, czy też aktualnie proponowanych szlaków utleniania powyższych związków, zarówno w powietrzu jak i czystym tlenie, szczegóły procesu, szybkość przebiegu jego wielu poszczególnych reakcji, zarówno tych podstawowych jak i pobocznych, będą zależały przede wszystkim od warunków, w jakich znajdzie się dana mieszanina, tj. ciśnienia, temperatury, objętości naczynia, jego kształtu, rodzaju materiału ścianek, czasu zatrzymania mieszaniny, energii zapłonu, itp. Ostatecznie bowiem wymienione parametry będą decydować o wartości GGW i wystąpieniu takich zjawisk jak: wybuch, zimne płomienie, dwu- lub też wielostopniowy zapłon oraz formowanie się sadzy.

Nawet prosta z pozoru do zapisu reakcja utleniania stechiometrycznej mieszaniny wodoru w tlenie w rzeczywistości stanowi wieloskładnikowy układ kinetyczny, w którym można wyróżnić co najmniej kilka produktów pośrednich oraz kilkanaście istotnych, elementarnych reakcji rodnikowych [50]. Jest to więc tylko pozornie prosta reakcja, jako że rozpatrując ją z poziomu atomów i cząsteczek można stwierdzić, że na globalną reakcję łańcuchową składa się wiele reakcji elementarnych. Spośród nich poniższe (7,8) mają szczególnie istotne znaczenie:



Do zapoczątkowania niemal każdej reakcji spalania w mieszaninie gazowej, w tym także i w przypadku mieszaniny wodoru z tlenem (aby zaczęła ona reagować ze sobą w widoczny sposób), niezbędne jest źródło energii wystarczającej do tego, aby została wygenerowana odpowiednia liczba rodników tlenu i wodoru. Rodniki te z powstaną w wyniku dysocjacji cząsteczek tychże gazów. W przedstawionych powyżej równaniach reakcji (7) i (8), cząsteczki gazu (wodoru i tlenu) wchodzi w reakcję z bardzo niestabilnymi produktami, jakimi są powstałe w wyniku zadziałania zapłonu, postaci atomowe tychże gazów. Reakcje następcze przebiegają już w sposób niemal hierarchiczny. Niewątpliwie reakcja nr 1 kontroluje szybkość wzrostu stężenia rodników w całym układzie, gdyż jest względnie powolną reakcją o znacznej energii aktywacji. Przedłużeniem łańcucha reakcji, prowadzącego do powstawania produktu, jest tutaj reakcja (9). Stężenie wszystkich wolnych rodników, jakie pojawiają się w wyżej wymienionych reakcjach, tj. $\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$ oraz $\text{OH}\cdot$, może maleć na skutek ich dyfuzji do ścian komory lub też w rekombinacji, jaka zachodzi w płomieniu w fazie gazowej w reakcjach trójcząsteczkowych (10, 11, 12):



Reakcje z udziałem tlenu atomowego, w przypadku bardzo bogatych mieszanin, mogą zostać tutaj pominięte, jako że jego stężenie będzie niższe o co najmniej dwa rzędy w stosunku do stężenia rodników hydroksylowego oraz wodoru atomowego. Wydaje się także, że zwłaszcza reakcje (8) oraz (9) prowadzą do powstawania dużej liczby rodników $\text{H}\cdot$. Jednakże w rzeczywistości, w przypadku bardzo bogatych mieszanin, reakcje rekombinacji nie doprowadzają do takiego stanu. Takie same kluczowe reakcje elementarne rozgałęzienia i rozrywania łańcucha występują przy spalaniu nie tylko węglowodorów, ale wszystkich gazów palnych zawierających w swojej strukturze molekularnej wodór. Mimo to, reakcje odpowiedzialne za rozgałęzianie się łańcucha (powielanie rodników) są reakcjami dwucząsteczkowymi, o czasie trwania krótszym o co

najmniej dwa rzędy od czasu trwania trójcząsteczkowych reakcji rekombinacji (reakcje 10 do 12). Prowadzi to w konsekwencji do obecności odpowiednich rodników w strefie za płomieniem, czego dowodzą m.in. bardzo szybkie metody detekcji tych rodników, oparte na laserowo wywołanej fluorescencji (np. PLIF, *planar laser-induced fluorescence*).

Dane eksperymentalne, wskazujące na znaczne poszerzenie się wartości GGW wraz z temperaturą w przypadku mieszaniny wodorowej, mają związek z zupełnie odmiennym (pierwotnym w stosunku do węglowodorów) mechanizmem spalania się bogatych mieszanin tego gazu w powietrzu. W reakcji z tlenem bardzo ważną rolę odgrywa autokatalityczna rola rodników OH[•]. Mechanizm ten sprawia, że podobnie jak w przypadku mieszaniny metanu, wartość GGW wzrasta niemal liniowo, jednak znacznie szybciej (jakkolwiek, powyżej 200°C wzrost ten zostaje nagle zahamowany) [25].

Dla każdej reakcji chemicznej, także rodnikowej, cechą charakterystyczną jest zależność jej szybkości od temperatury oraz, w przypadku reagentów gazowych, ciśnienia. Zgodnie ze zmodyfikowanym prawem, które po raz pierwszy podał Arrhenius, współczynnik szybkości danej reakcji zależy silnie od temperatury, i jest to zależność nieliniowa. Podobnie wartość ciśnienia ma bardzo istotne znaczenie. Jego wpływ na zmianę kierunku niektórych z reakcji cząstkowych, silnie zależnych od tej właśnie wielkości fizycznej, przyczynia się w konsekwencji do radykalnej zmiany całego mechanizmu spalania [12, 82].

Dlatego też, podsumowując część teoretyczną, należy jednoznacznie stwierdzić, że w przypadku syntez przemysłowych, takich jak choćby wspomniana wcześniej produkcja acetylenu, trudno jest stosować (a wręcz nie powinno się) normy bezpieczeństwa dotyczące palności gazów znajdujących się w warunkach zbliżonych do normalnych. Niezbędna jest zatem znajomość dokładnych wartości wskaźników podatności oraz „gwałtowności wybuchowej” takich mieszanin dla warunków odbiegających od standardowych. Tymczasem, nawet obecnie, w literaturze nadal trudno jest znaleźć dane dla GGW dla podwyższonych warunków, zaś wartości takich wskaźników jak np. MIE są wręcz niedostępne. Kwestia dalszych badań w tym zakresie, oraz prace nad stworzeniem przejrzystej międzynarodowej normalizacji, są więc ciągle aktualną koniecznością.

2. WYBRANE PRACE BADAWCZE

W literaturze można znaleźć znaczną liczbę publikacji dotyczących granic wybuchowości mieszanin gazowych. Jednak wiele z nich, często nadal spełniając rolę źródła danych referencyjnych, pochodzi nawet sprzed kilkudziesięciu lat [14, 15]. Niemniej jednak, pominiawszy kwestie aktualnego podejścia do zagadnienia badań granic wybuchowości, okazuje się, że względnie niewielka liczba dostępnych publikacji zawiera szczegółowe dane na temat palności oraz granic wybuchowości podstawowych gazów palnych w tlenie, zwłaszcza w ściśle określonych warunkach podwyższonego ciśnienia oraz temperatury [16–20]. Dane takie posiadają znaczenie przy określaniu podstawowych norm bezpieczeństwa, zwłaszcza w niektórych dziedzinach przemysłu, transportu oraz energetyki. Chociaż od dawna zwraca się uwagę na potrzebę jednoznacznego określenia wartości GGW w warunkach innych niż standardowe, to nadal większość specjalistycznych kompilacji i instrukcji bezpieczeństwa zawiera dane dotyczące jedynie warunków otoczenia, bez zaznaczonej wartości np. minimalnej energii zapłonu. A przecież znanym jest fakt, że w wysokich temperaturach bogatsze mieszaniny wykazują skłonność do łatwiejszego zapłonu niż uboższe, zwłaszcza gdy temperatura początkowa mieszaniny bliska jest temperaturze samozapłonu [16].

Oprócz ciśnienia i temperatury także inne czynniki fizyczne mają wpływ na granice wybuchowości. Najważniejsze z nich to: rodzaj, energia i miejsce zapłonu oraz geometria objętości ograniczającej daną mieszaninę palną. W rozdziale tym podjęta została próba przedstawienia najbardziej aktualnych prac, które analizują wpływ wymienionych wielkości na wartość GGW.

Istnieje względnie niewielka liczba prac eksperymentalnych odnoszących się do kwestii wpływu zwiększonego ciśnienia na wartość GGW. Christner jako jeden z pierwszych przeprowadził gruntowne badania granic wybuchowości powietrznych mieszanin gazowych dla wybranego szeregu homologicznego, tj. alkoholi łańcuchowych, od C_1 do C_6 , w zakresie ciśnień od 1 do 5 barów oraz w zakresie temperatur od 20°C do 400°C [17].

W Polsce prowadzono gruntowne badania GGW mieszanin wodoru na Politechnice Wrocławskiej [81]. Zespół Głowińskiego przebadał mieszaniny wodoru używane w ważnej produkcji przemysłowej. Jako naczynie badawcze wykorzystano zamkniętą, poziomą, cylindryczną komorę stalową. Zapłon wywoływano iskrą elektryczną. Wyznaczono górną granicę wybuchowości układów wodoru - mieszanina tlenków azotu o stosunku molowym $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ w zakresie $0 \div 6,9$, w temperaturze 323 K i pod ciśnieniem początkowym zawartym w przedziale $1 \div 20$ bar. Górną granicę wybuchowości w układzie $\text{H}_2\text{-NO}$ określono dla ciśnienia początkowego wynoszącego 1, 2 i 3 bar. Oceniono również wpływ temperatury (323 K), zawartości azotu (do 30% obj.) i pary wodnej (do 5% obj.) na górną i dolną granicę wybuchowości. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ciśnienia następuje podwyższenie wartości GGW dla każdego z przebadanych układów. Maksymalny, odnotowany w tych badaniach, wzrost wartości GGW osiągnął 7% w stosunku do wartości początkowej.

Pomiary górnej granicy wybuchowości mieszanin metanowo-powietrznych w warunkach podwyższonego ciśnienia do poziomu aż 55 barów i temperatury do 200°C przeprowadził zespół Vanderstraetena [18]. W tym celu zastosowano kuliste naczynie stalowe o objętości 8 dm^3 , piezoelektryczny czujnik ciśnienia jako detektor pojawienia się procesu spalania oraz przepalający się drucik wolframowy jako źródło zapłonu (tzw. fusing wire).

W pracy tej przyjęty został podwójny sposób określania GGW, tj. metodą stycznej oraz poprzez kryterium min-max. Pierwszy z nich polega na wyznaczeniu najbardziej pionowej linii pomiędzy dwoma kolejnymi punktami pomiarowymi w pobliżu GGW, tak, aby przecięta została oś x (oś z wartością stężenia mieszaniny). W drugim zaś sposobie GGW jest średnią arytmetyczną z wartości dwóch punktów pomiarowych, z których jeden stanowi najwyższe palne stężenie,

a następny oznacza jeszcze wyższe, kolejne stężenie, ale już niepalne. Stwierdzono, że użycie jedynie tego pierwszego kryterium może prowadzić do znacznych różnic w uzyskiwanej wartości GGW, zwłaszcza w zakresie wyższych ciśnień i w odniesieniu do drugiego kryterium, tj. średniej. Zależność wartości GGW od ciśnienia nie została przez autorów omawianej pracy określona jako logarytmiczna, lecz mająca postać funkcji drugiego rzędu.

Część autorów wcześniejszych prac sugerowała zaś, że zależność taka ma postać funkcji logarytmicznej [15]. Zależność wartości GGW od temperatury okazała się u Vanderstraetena liniowa, co jest zgodne z wynikami wielu wcześniejszych prac [17, 18, 19]. Jakkolwiek zakres zmian GGW od temperatury, przedstawionych w jego pracy, został uzależniony także od wartości ciśnienia początkowego. Dla mieszaniny metanowo-powietrznej o ciśnieniu początkowym 10 bar Vanderstraeten stwierdził występowanie tzw. twilight zone – strefy względnie słabego przyrostu ciśnienia. Zjawisko to polega na znacznym rozszerzaniu się palnego przedziału w pobliżu GGW. Mieszanina gazowa – na wykresie ciśnienia od stężenia, w zakresie stężeń aż kilku procent – tworzy rodzaj plateau, zanim stanie się niepalna. Jest to związane z wystąpieniem szeregu reakcji chemicznych, odpowiedzialnych za niskotemperaturowy przebieg procesu utleniania oraz pojawiania się w produktach tak charakterystycznych związków chemicznych, jak: aldehydy, keteny oraz ketony.

Pewną logiczną kontynuacją, ale również i uzupełnieniem prac zespołu Vanderstraetena są rezultaty badań przeprowadzonych pod kierunkiem Van den Schoora [19]. Przeprowadził on identyczne mieszaniny powietrzne w podobnych warunkach, również stosując jako źródło zapłonu centralnie umieszczony drucik wolframowy. W swoich zaś kolejnych badaniach szczegółowo zanalizował wpływ położenia źródła zapłonu na proces spalania bogatych mieszanin metanowo-powietrznych w naczyniu sferycznym o objętości 4,2 dm³, w zakresie ciśnień od 1 do 30 bar [20]. Wykazał, że istotną rolę odgrywa kinetyka chemiczna poszczególnych reakcji w zachowaniu się płomienia w pobliżu GGW.

W obu wyżej wymienionych przykładach prac badawczych zastosowano wolframowe druciki zapłonowe. Nowy zaś europejski standard EN 1839, opracowany na podstawie wcześniejszego standardu międzynarodowego (ISO 6184-2), zaleca używanie stopów chromo-niklowych [21, 22].

Takahashi w swoich badaniach nad różnymi stopami metalicznymi stosowanymi jako źródło zapłonu typu fusing wire stwierdził, że drut chromo-niklowy jako materiał na źródło zapłonu, przyczynia się do znacznego rozrzutu w uzyskiwanych wartościach ciśnienia maksymalnego wybuchu [23]. Fakt ten jest dość istotny w przypadku badań granic wybuchowości, które są bardzo często określane na podstawie względnego przyrostu ciśnienia, które z kolei, z założenia, ma być generowane jedynie poprzez spalającą się mieszaninę palną. Dlatego też, według Takahashi, metale takie jak wolfram oraz platyna lub też stopy tych metali, posiadające wysoką temperaturę topnienia, są najbardziej odpowiednie do tego typu badań.

Drucik metalowy o wysokiej temperaturze topnienia (platyna) jako źródło zapłonu został użyty przez zespół Hashiguchi, który wyznaczył granice wybuchowości powietrznych mieszanin etylenu pod podwyższonym ciśnieniem (do 50 barów) [24].

Wierzba oraz Ale w swojej pracy zwrócili uwagę na inny, równie istotny parametr, jaki powinien być brany pod uwagę podczas eksperymentalnego określania granic wybuchowości, zwłaszcza w warunkach podwyższonej temperatury [25]. Chodzi tutaj o tzw. czas rezydencji, czyli czas przebywania danej mieszaniny w komorze wybuchowej (ang. residence time). W swoich badaniach wykorzystali oni rurę stalową, która dodatkowo umożliwiała wizualizację propagującego w niej płomienia. Zapłon, w postaci iskry elektrycznej, umiejscowiony był w dolnej części rury. Stwierdzono, że czas zatrzymania mieszaniny w naczyniu staje się czynnikiem wpływającym w istotny sposób na wartość GGW w przypadku mieszanin wodorowo-powietrznych w temperaturach 200°C i powyżej. Zauważono również, że następuje wówczas znaczne zawężenie się GGW, proporcjonalnie do wydłużającego się upływu czasu przed wystąpieniem zapłonu

oraz wzrastającej wartości temperatury. Jako wytłumaczenie tego zjawiska podano wpływ względnie niskotemperaturowych reakcji katalitycznych, przebiegających na wewnętrznych powierzchniach stalowych ścian komory (tzw. pre-ignition reactions). W temperaturach zaś do 200°C eksperymentalnie wyznaczone granice palności ulegały rozszerzeniu jedynie pod wpływem wzrastającej temperatury, bez zauważalnego wpływu czasu rezydencji oraz rodzaju powierzchni naczynia badawczego.

Podobne badania, dotyczące wpływu podwyższonej temperatury, jak i ciśnienia, na GGW wybranych węglowodorów w powietrzu oraz tlenie, przeprowadził Pasman *et al* [5]. Bardzo ciekawe rezultaty otrzymał on zwłaszcza w przypadku tlenowych mieszanin n-butanu. Z niektórych bowiem zapisów narastania ciśnienia spalania w czasie, dla mieszanin pozostających w naczyniu odpowiednio długo (IDT rzędu 600 s, $p_0 = 4,1$ bar, $T_0 = 500$ K) wynikało, że uzyskiwane ciśnienie maksymalne spalania jest większe niż dla mieszanin zapalanych bezpośrednio po napełnieniu naczynia badawczego. Autorzy tych badań doszli do wniosku, że takie wyniki są skutkiem powstawania nowych indywiduów chemicznych, podczas niektórych reakcji przedzapłonowych. Powstałe w ten sposób związki chemiczne przyczyniają się do wzrostu wartości GGW w badanych warunkach.

Zespół Pasmiana udowodnił więc, że skład badanej mieszaniny gazowej może ulec znaczącej zmianie jeszcze przed zainicjowaniem zapłonu, na skutek zachodzących w niej reakcji, w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury. Wykazał dodatkowo, że taka modyfikacja składu mieszaniny w zasadniczy sposób wpływa na wartość GGW, co zresztą zostało potwierdzone doświadczalnie dla mieszanin wodorowych przez cytowanych wcześniej Wierzbę oraz Ale. Jednakże, dopiero zespół Pasmiana potwierdził doświadczalnie, że przedzapłonowe reakcje zachodzące zarówno w fazie gazowej, jak i na powierzchni ścian naczynia, i znacząco zmieniają skład badanej mieszaniny.

Kolejnym, nie mniej jednak istotnym zagadnieniem, pojawiającym się podczas badań nad granicami wybuchowości jest przyjęcie odpowiedniego kryterium do ich określania. Wspomniany już wcześniej standard europejski EN 1839 przyjmuje za kryterium względny przyrost ciśnienia, o co najmniej 5% [21]. Tymczasem cytowany już Van den Schoor parametr ten ustala na 1% [19]. Dodatkowo, w literaturze można również znaleźć odniesienia do standardu ASTM E 918-83, który zaleca 7% kryterium względnego przyrostu ciśnienia, aprobowanego po raz kolejny w 1993 [26].

Britton, w swoim obszernym przeglądzie na temat dotychczasowych prac nad granicami palności i wybuchowości, analizował także metody określania granic wybuchowości [27]. Stwierdził on, że najbardziej wiarygodną, jest metoda ASTM E 2079, z 7% kryterium przyrostu ciśnienia początkowego (co odpowiada wzrostowi ciśnienia względem ciśnienia otoczenia o około 1 psi), w naczyniu o objętości od 5 do 20 dm³. Natomiast nie zaleca on stosowania europejskiego standardu EN 1839, jak również opisanego wcześniej niemieckiego standardu, opartego o propagację płomienia w rurze. Uważa też, że metoda ta znacznie zwiększa wartość GGW. Fakt ten przypisuje on m.in. wstępnemu ogrzewaniu się mieszaniny w obszarze wyładowania elektrostatycznego. De Smedt wraz z współpracownikami, porównał ciśnieniową metodę ASTM E918-830 z metodą DIN 51649, opartą na wizualizacji procesu spalania [28, 29]. W wyniku tego stwierdzono, że dla wszystkich testowanych mieszanin gazowych (powietrzne mieszaniny metanu, etanu, propanu oraz butanu pod normalnym ciśnieniem) wyniki uzyskane metodą wizualizacyjną dawały znacznie wyższą wartość GGW niż wartości uzyskane w standardowej komorze 20 litrowej. Znalezione liniową korelację pomiędzy danymi uzyskanymi z obydwu tych metod, które posłużyły do wyznaczenia GGW. Przedstawiono przekonanie, że kryterium aż 7% przyrostu ciśnienia jest wartością zbyt dużą, i że powinno zostać obniżone do poziomu 2%, co gwarantowałoby lepszą zgodność rezultatów uzyskiwanych w obu metodach.

Również Schröder i Daubitz porównali obydwie te metody określania granic palności w ramach walidacji standardu EN 1839 [30]. Wyniki uzyskane za pomocą metody wizualizacyjnej skutkowały wyższymi wartościami GGW.

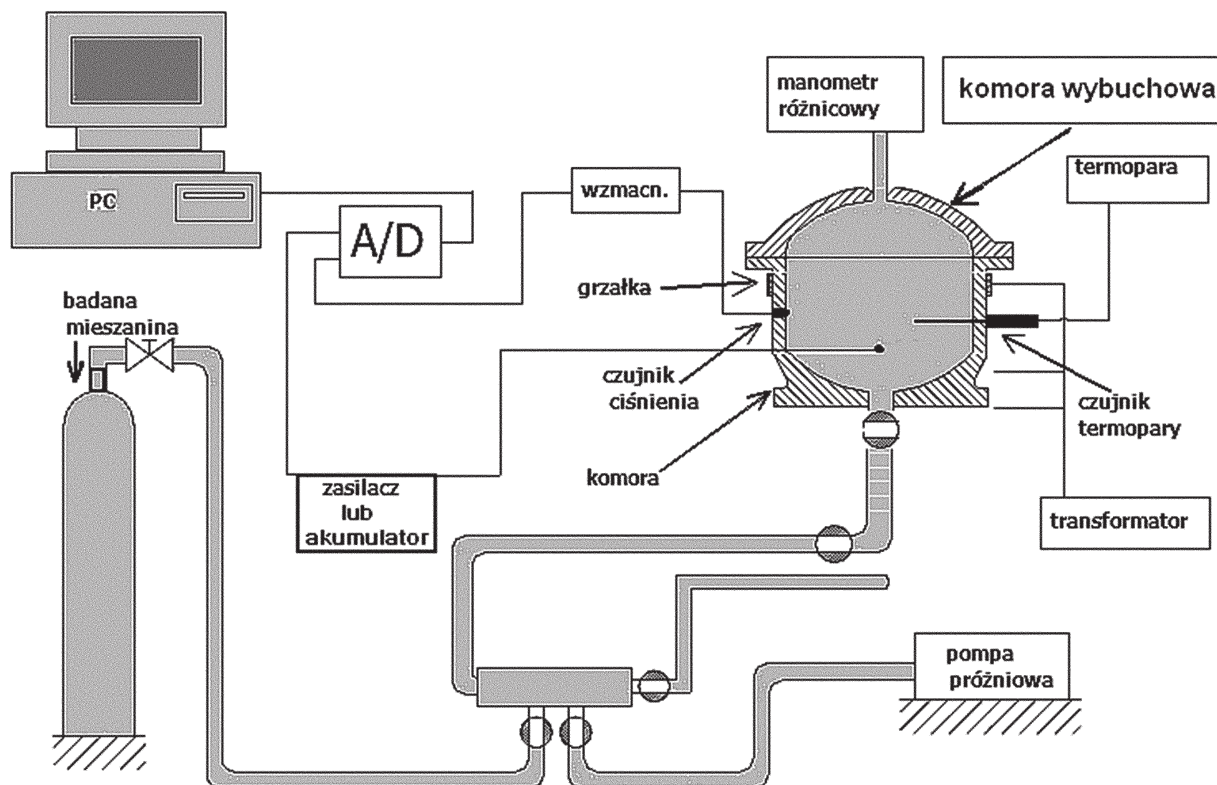
Obecnie w literaturze można znaleźć odniesienia aż do czterech, uznawanych międzynarodowo, procedur badawczych służących (poza standardem ASTM E918-83) do wyznaczaniu granic wybuchowości w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Jak już wspomniano wcześniej, najwięcej dostępnych danych pochodzi z najwcześniejszych badań, przeprowadzonych głównie przez Cowarda i Jonesa dla amerykańskiego Bureau of Mines [14]. Dane te zostały później znacznie rozszerzone m.in. przez Zabetakisa [15].

3. PRACE BADAWCZE

3.1. Schemat stanowiska badawczego

Ogólny schemat ideowy laboratoryjnego stanowiska badawczego, wykorzystanego do badań nad GGW, został przedstawiony na rysunku 9. W skład stanowiska wchodzi następujące układy:

- komora wybuchowa,
- układ zasilania,
- układ akwizycji danych.



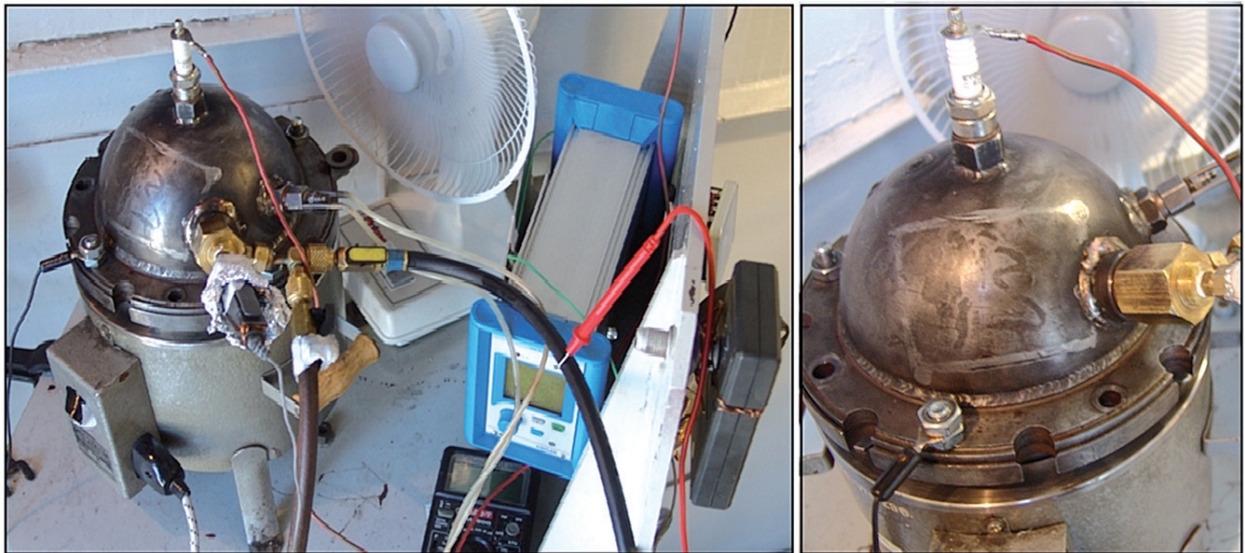
Rys. 9. Schemat ideowy stanowiska badawczego dla komory wybuchowej

3.2. Wybuchowa komora badawcza

Zasadniczym elementem stanowiska badawczego była komora wybuchowa. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano kulistą, stalową komorę wybuchową o objętości 2,3 dm³.

Komora wybuchowa, zależnie od rodzaju prowadzonych badań, mogła być dodatkowo wyposażona w odpowiedni system grzałek elektrycznych. Elektrody zapłonowe przechodziły przez ścianę komory i połączone były przewodem ze źródłem prądu stałego oraz komputerem.

Komora wybuchowa została zaprojektowana tak, aby możliwe było przeprowadzenie eksperymentów, w których maksymalne ciśnienie wybuchu może osiągać wartości rzędu 100 bar, przy temperaturze początkowej mieszaniny sięgającej 200°C (rys. 10).



Rys. 10. Widok stanowiska oraz komory wybuchowej o objętości 2,3 dm³

Zapłon badanej mieszanki w komorze 2,3 dm³ inicjowany był poprzez tzw. fused wire (aluminium drut oporowy o średnicy 0,2 mm i długości 4 mm), umieszczony pomiędzy dwiema elektrodami podłączonymi do źródła prądu stałego o napięciu 12 V. Zapłon taki pozwalał wygenerować około 0,1 J energii w czasie 120 ms, niezależnie od ciśnienia i temperatury. Chłodzony wodą piezoelektryczny czujnik ciśnienia firmy Kistler, typu 6041A, zamontowany został w ścianie komory i połączony z wzmacniaczem oraz komputerem. Termopara typu K, służąca do pomiaru temperatury mieszanki gazowej, została wprowadzona do wnętrza komory poprzez specjalne gniazdo. To samo wejście służyło do napełniania komory wybuchowej badaną mieszaniną oraz do opróżniania komory przez pompę próżniową.

Układ zasilania wybuchowej komory badawczej w mieszaninę testową składał się z butli gazowej, podłączonej przewodami wysokociśnieniowymi do rampy sterowniczej. Rampa pozwalała na precyzyjne napełnianie (do przyjętej wartości ciśnienia) komory wybuchowej oraz odprowadzanie gazów po każdym wykonanym pomiarze. Dodatkowe wyposażenie układu zasilania stanowiła pompa próżniowa, przystosowana do pracy z gazami palnymi.

W skład układu akwizycji danych wchodziła specjalna karta pomiarowa oraz stanowisko akwizycji danych wyposażone w komputer. Rejestracja przebiegu zmian ciśnienia podczas pomiarów prowadzona była przy użyciu karty komputerowej typu ESSAM-3000 o szybkości próbkowania 300 kHz dla każdego kanału pomiarowego.

3.3. Metodyka badań

Każdy pomiar wartości GGW w gradiencie temperaturowym przeprowadzano dopiero wówczas, gdy temperatura badanej mieszanki osiągnęła założoną wartość, tj. 5 do 8 min. od chwili napełnienia komory. Założoną wartość temperatury początkowej mieszanki kontrolowano poprzez odczyt z termopary umieszczonej wewnątrz naczynia. Przebadano dwie pozycje zapłonu względem wnętrza komory, tj. przy dolnej ścianie komory oraz w jej środku. Podczas pomiarów w wyższych temperaturach zastosowano dodatkową izolację termiczną górnej części komory wybuchowej.

Przed każdym pomiarem komorę opróżniano z powietrza za pomocą pompy próżniowej (do poziomu poniżej 0,01 mbar), a następnie napełniano badaną mieszaniną. Zapłon, wraz z systemem zapisu danych, uruchamiano kilka minut później (5–8 min.), tak, aby mieszanina była jak najmniej sturbulizowana, a jej temperatura osiągnęła założoną wartość.

Badaną mieszaniną napełniano opróżnioną komorę (podciśnienie poniżej 1 mbar) na około 5 do 8 minut przed włączeniem zapłonu, w celu uzyskania jak najmniejszego wpływu turbulencji

oraz ustabilizowania się temperatury badanej mieszaniny. Mieszaniny testowe przygotowywane były dobę (w celu ich jak najlepszej homogenizacji) przed planowanymi pomiarami, metodą ciśnień parcyjnych. Dokładność pomiaru tego urządzenia wynosiła 0,1%, zaś całkowity błąd pomiaru popełniany w trakcie przygotowywania mieszanin badawczych nie przekraczał wartości 0,2%. Wielkość taką można również uznać za maksymalny błąd wyznaczania wartości GGW, gdyż doświadczalnie uzyskiwana wartość parametru p_{exp} zawsze była wielokrotnie większa aniżeli najwyższy, przyjęty poziom kryterium dla GGW, błąd odczytu temperatury ($\sim 0,5^{\circ}C$) oraz ciśnienia ($\sim 0,2\%$) dla warunków początkowych mieszaniny ma praktycznie niezauważalny wpływ na uzyskiwaną wartość p_{exp} .

W przypadku stwierdzenia podczas pomiaru braku przyrostu ciśnienia powyżej założonego i ustalonego poziomu ciśnienia początkowego, test taki powtarzano trzy razy, i jeśli wynik nie zmieniał się, wówczas przyjmowano, że dana mieszanina nie jest już palna (posiada stężenie powyżej swojej GGW). Przy wyznaczaniu wartości GGW przyjęto 7% próg. Kryterium takie jednoznacznie określa pojawienie się ewentualnych oznak procesu utleniania, zwłaszcza w warunkach podwyższonego ciśnienia początkowego mieszaniny.

Po każdym pomiarze z komory usuwano spaliny oraz poddawano ją kondycjonowaniu, tj. powracano do temperatury przyjętych warunków początkowych. W przypadku badań niektórych mieszanin węglowodorowo-tlenowych (w pewnym zakresie ciśnień i temperatury) koniecznym krokiem dodatkowym było dokładne usuwanie z komory względnie dużych ilości sadzy.

3.4. Stanowisko przygotowywania mieszanin gazowych

Kolejnym układem pomocniczym, który wykorzystywany był w procesie przygotowywania mieszanin testowych było stanowisko służące do precyzyjnego przygotowywania mieszanin gazowych metodą ciśnień parcyjnych, którego widok ogólny przedstawia rysunek 11. Do specjalnej rampy stalowej, wyposażonej w precyzyjne zawory iglicowe oraz manometr elektroniczny wysokiej klasy (szwajcarskiej firmy Keller, model LEO 2), poprzez przewody ciśnieniowe podłączone były butle stalowe ze sprężonymi gazami. Butla z przygotowywaną mieszaniną testową podłączana była za pomocą specjalnego, antystatycznego przyłącza.



Rys. 11. Ogólny widok stanowiska do precyzyjnego przygotowywania mieszanin gazowych

4. WYNIKI BADAŃ

Dla ściśle ustalonych składów poszczególnych mieszanin gazowych przeprowadzono badania procesu ich wybuchu oraz wyznaczono odpowiednie wartości GGW, przy założonym, 7%, ciśnieniowym kryterium. Badania te przeprowadzono dla dziesięciu mieszanin gazowych: powietrznych oraz tlenowych. Miały one na celu ustalenie wpływu: podwyższonej temperatury, podwyższonego ciśnienia oraz różnej pozycji zapłonu na wartość GGW. Pomiary przeprowadzono w stalowej komorze wybuchowej o kulistym kształcie i objętości $2,3 \text{ dm}^3$.

Testom badawczym zostały poddane następujące paliwa gazowe: metan (główny składnik gazu ziemnego, ważne paliwo), etan (paliwo, podstawowy reagent w przemyśle petrochemicznym), propan (składnik paliwa LPG), n-butan (składnik LPG oraz ważny surowiec, tab. 2) oraz wodór (ważny reagent oraz nośnik energii). Gazy te są również powszechnie wykorzystywanymi substratami w wielkotonażowej produkcji przemysłowej.

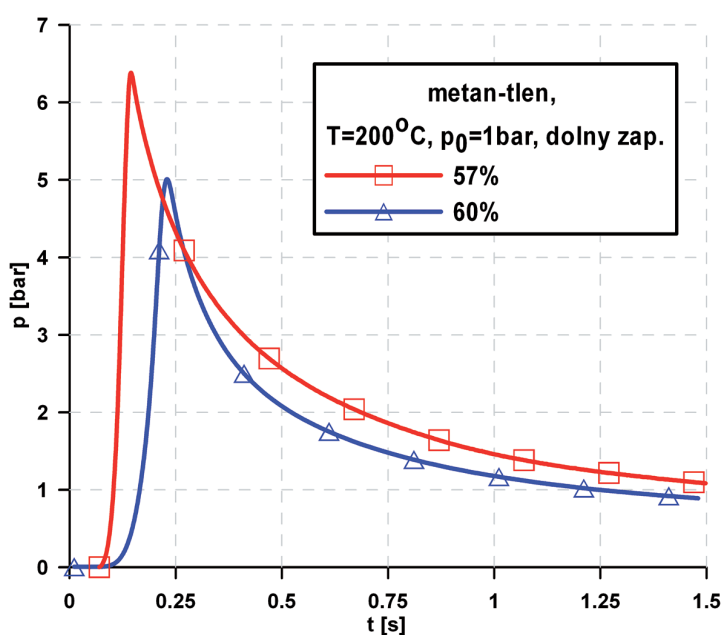
- W naczyniu badawczym $2,3 \text{ dm}^3$ wyznaczono GGW dla mieszanin wodoru, metanu, etanu, propanu oraz n-butanu z powietrzem oraz z tlenem.
- Oprócz wizualizacji części z pomiarów, określono także wpływ podwyższonego ciśnienia oraz temperatury.
- Dla mieszaniny n-butanu z tlenem zbadano jednoczesny wpływ podwyższonego ciśnienia i temperatury.

4.1. Mieszaniny tlenowe

W tabeli poniżej zostały przedstawione wartości GGW, wyznaczone na podstawie pomiarów p_{exp} otrzymanych dla mieszaniny metanowo-tlenowej (tab. 4). Pozwalają one na jakościową ocenę wpływu temperatury początkowej oraz ciśnienia początkowego mieszaniny na zmianę wartości GGW. W przypadku mieszanin o ciśnieniu rzędu 3–5 bar uwagę zwraca szeroki obszar przejściowy, w którym mieszanina wykazuje słabą podatność na zastosowane źródło zapłonu (tzn., że mieszanina w stosunkowo szerokim zakresie stężeniowym zapala się tylko raz na kilka prób).

Na rysunku nr 12 przedstawiono zapis narastania ciśnienia w czasie dla mieszaniny metanowo-tlenowej: bogatej (57% obj.) oraz o stężeniu bliskim GGW.

Rys. 12. Porównanie przebiegu narastania ciśnienia w czasie dla mieszaniny metanowo-tlenowej o temperaturze początkowej 200°C , komora $2,3 \text{ dm}^3$, dla różnych stężeń



Tab. 4. Jakościowe rezultaty palności mieszanin metanowo-tlenowych w kulistej komorze o objętości 2,3 dm³ i centralnie umieszczonym zapłonie

GGW % [v/v]		55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
1 bar	20°C	↔	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1 bar	50°C	↑	↑	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1 bar	100°C	↑	↑	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1 bar	150°C	↑	↑	↔	↔	↔	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1 bar	200°C	↑	↑	↑	↔	↔	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
20°C	2 bar	↑	↔	↔	↑	↔	↔	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
20°C	3 bar	↑	↑	↑	↑	↑	↔	↔	↔	↔	↓	↓	↓	↓	↓
20°C	4 bar	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↔	↔	↔	↔	↓	↓	↓	↓
20°C	5 bar	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↔	↔	↔	↓	↓	↓
20°C	6 bar	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↔	↔	↔	↓

↑ mieszanina palna, ↓ mieszanina niepalna, ↔ zapaliła się tylko raz na co najmniej 3 próby

Tab. 5. Wartości GGW tlenowych mieszanin wybranych gazów w komorze 2,3 dm³ i centralnie umieszczonym zapłonie, w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1 bar

	metan	etan	propan	n-butan	wodór
GGW [% obj.]	57	55	50	49	93

Tabele 5, 6, 7, 8 oraz 9 prezentują zbiorcze rezultaty uzyskanych wartości GGW dla wszystkich przebadanych w komorze 2,3 dm³ mieszanin tlenowych. Dla otrzymanych wyników zamieszczono również odpowiednie wykresy (rys. 14), obrazujące wpływ temperatury początkowej oraz ciśnienia początkowego mieszaniny.

Tab. 6. GGW [% obj.] tlenowych mieszanin wybranych gazów w komorze 2,3 dm³ i centralnie umieszczonym zapłonie w temperaturze 20°C w funkcji ciśnienia początkowego

Ciśnienie [bar]	metan	etan	propan	n-butan	wodór
1	57	55	50	49	93
2	59	61,5	51	52	93
3	62	64	53	-	92,7
4	63	65,5	54	-	92,5
5	65	66	-	-	92,5
6	66	66,5	-	-	-

Znaczny wkład pracy eksperymentalnej został włożony w dokładne ustalenie GGW dla powyższych gazów właśnie w ich mieszaninach z tlenem. Starano się ocenić wpływ takich czynników jak: pozycja zapłonu, temperatury oraz ciśnienia początkowe mieszaniny. W przypadku wyższych gazowych alkanów zauważa się bowiem wyraźny brak precyzyjnych danych literaturowych odnośnie ich granic palności w tlenie, zwłaszcza w naczyniach o względnie niewielkiej objętości oraz zapłonie o małej energii.

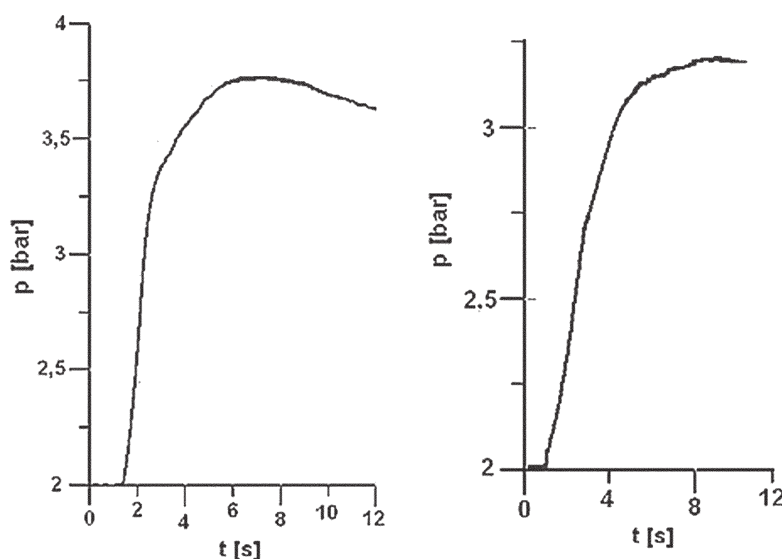
Tab. 7. GGW [% obj.] tlenowych mieszanin wybranych gazów w komorze 2,3 dm³ i centralnie umieszczonym zapłonie pod ciśnieniem 1 bar w funkcji temperatury początkowej

Temperatura [°C]	metan	etan	propan	n-butan	wodór
20	57	55	50	49	93
50	57,5	55	50,5	49	93
100	58,5	55,5	51,5	49,5	93,5
150	59	55,5	51,5	49,5	94
200	60,5	56	52,5	50	94,5

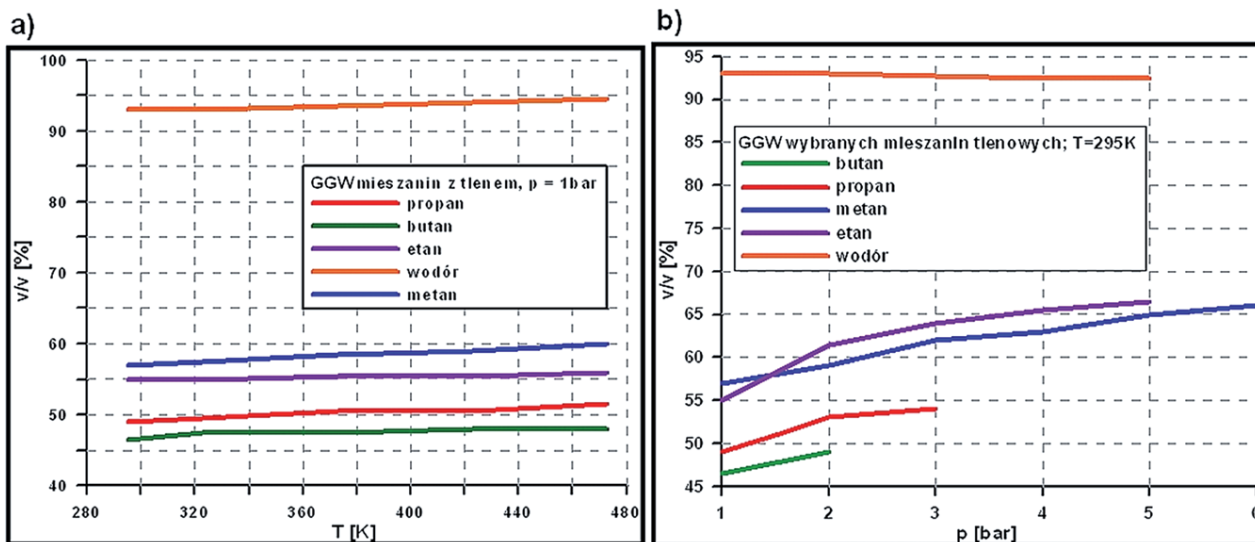
Dla mieszaniny n-butanu z tlenem wykonano pomiary jednoczesnego wpływu podwyższonej temperatury (200°C) oraz ciśnienia (2 bar). Stwierdzono znaczne poszerzenie się wartości zakresu stężenia badanej mieszaniny, w którym rejestrowano występowanie procesu utleniania (do wartości 58% obj.). Przyjęto, że zjawisko to związane jest bezpośrednio z wystąpieniem, wyraźnie widocznego w tych warunkach, LTOM. Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli (tab. 8). Zaprezentowano dwa przykładowe przebiegi narastania ciśnienia w czasie (rys. 13).

Tab. 8. Wartości p_{exp} dla poszczególnych stężeń mieszaniny n-butanu z tlenem pod ciśnieniem początkowym 2 bar oraz temperaturze 200°C w komorze 2,3 dm³

53%	54%	55%	56%	57%	58%
4,89	3,68	3,38	3,43	3,76	-
5,07	3,89	3,57	3,57	3,64	-
-	3,56	-	-	-	-



Rys. 13. Przykładowy przebieg zmian ciśnienia w czasie dla mieszaniny n-butanu z tlenem dla ciśnienia początkowego 2 bar oraz temperatury 200°C w komorze 2,3 dm³



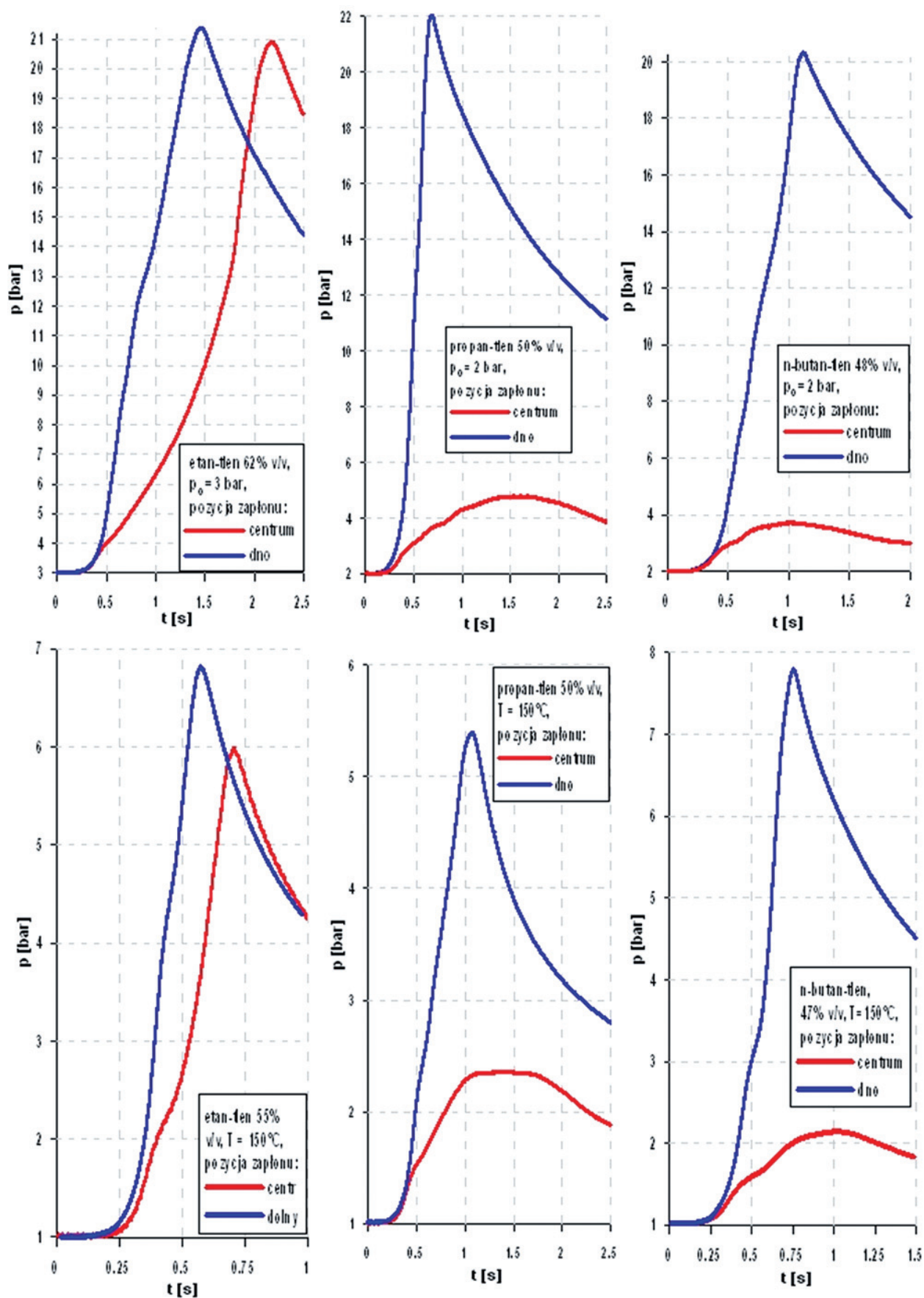
Rys. 14. Zmiana wartości GGW tlenowych mieszanin wybranych gazów dla różnych temperatur początkowych (a) oraz ciśnień (b) w komorze 2,3 dm³ w temperaturze 20°C

Mieszanki etanu oraz propanu z tlenem odznaczają się charakterystycznym kształtem krzywej na wykresie zmiany wartości GGW wraz z ciśnieniem początkowym. Uwagę zwraca także odmienna, tj. w tym przypadku spadkowa, tendencja dla mieszaniny wodoru z tlenem (rys. 14). Tak anormalny kształt przebiegu wartości GGW wraz z wzrastającym ciśnieniem początkowym mieszaniny obserwuje się także, a może zwłaszcza, w przypadku mieszanin wodorowo-powietrznych, również w pewnym zakresie obniżonego ciśnienia [44, 45, 46, 47]. Dla zdecydowanie wyższych ciśnień początkowych mieszaniny (powyżej 20 bar), obserwowane jest ponowne podnoszenie się wartości GGW, które ponownie przyjmuje tendencję malejącą dla jeszcze wyższych ciśnień (powyżej 50 bar).

W kolejnych testach dodatkowo przebadano wpływ dolnej pozycji zapłonu, tj. przypadek, kiedy zapłon był indukowany przy dolnej ścianie naczynia. Jego wpływ na GGW zauważalny był zwłaszcza w przypadku mieszanin etanu, propanu oraz n-butanu znajdujących się w warunkach podwyższonego ciśnienia lub też temperatury. Generalnie można stwierdzić, że dolna pozycja zapłonu wpłynęła na znaczne poszerzenie wartości GGW. Skutkowała także szybszym przebiegiem całego procesu spalania oraz jego większą gwałtownością (wyższe wartości dp/dt). Porównywalne wartości uzyskiwanych ciśnień maksymalnych p_{exp} , do tych, które uzyskano dla centralnej pozycji zapłonu, otrzymywano jedynie dla przypadku tlenowych mieszanin etanu. Dla przykładu, poniżej podano uzyskane wartości GGW [% obj.] dla dolnej pozycji zapłonu (tab. 9) oraz zapis przebiegu przyrostu ciśnienia w czasie spalania tlenowych mieszanin etanu, propanu i n-butanu pod ciśnieniem początkowym 3 bar (62% etan-tlen) i 2 bar (mieszanki propanu i n-butanu), dla obydwu pozycji zapłonu (rys. 15).

Tab. 9. Wpływ dolnej pozycji zapłonu na wartości GGW [% obj.] tlenowych mieszanin etanu, propanu oraz n-butanu w naczyniu 2,3 dm³

	etan	propan	n-butan
1 bar, 200°C	56,5	53	50,5
2 bar	62	52	52,5
3 bar	64,5	53,5	–
4 bar	66	55	–
5 bar	67	–	–



Rys. 15. Porównanie zapisu przebiegu ciśnienia w czasie spalania tlenowych mieszanin etanu, propanu oraz n-butanu o podwyższonym ciśnieniu początkowym oraz podwyższonej temperaturze początkowej w pobliżu ich GGW, w naczyniu 2,3 dm³

4.2. Mieszanki powietrzne

W tabeli 10 przedstawiono zbiorcze wartości GGW dla powietrznych mieszanin wodoru, zależnie od wartości ich ciśnienia początkowego oraz temperatury.

Tab. 10. Wartość GGW dla mieszaniny powietrze-wodór w kulistej komorze o objętości 2,3 dm³ i centralnie umieszczonym zapłonie

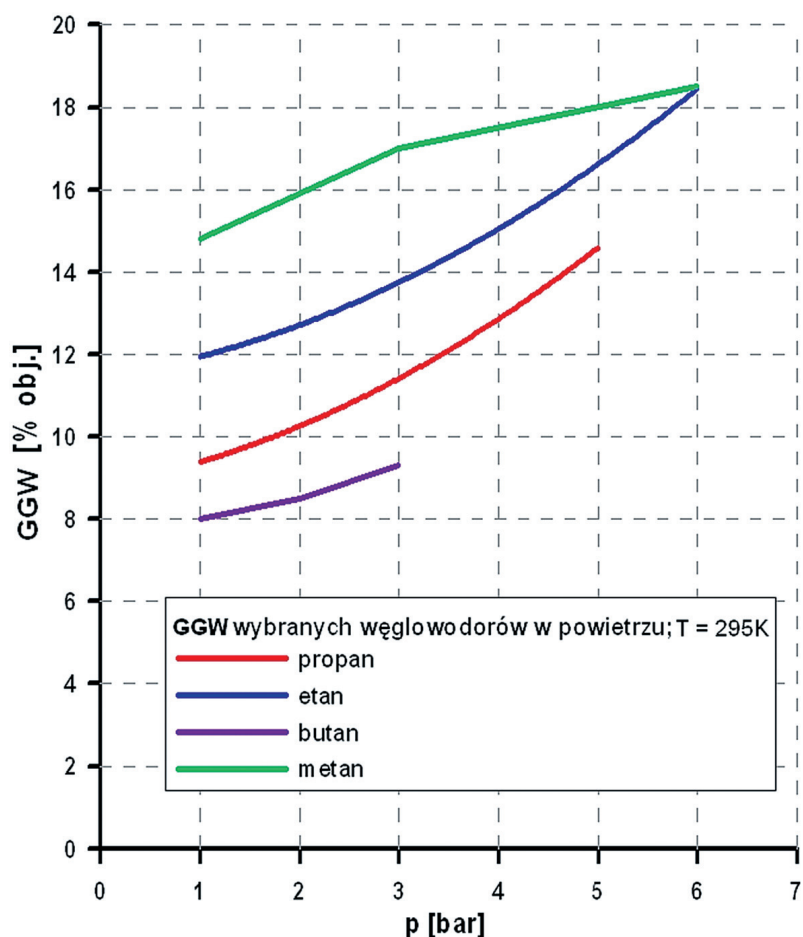
Warunki	GGW % [v/v]
20°C, 1 bar	73,5
100°C, 1 bar	76,8
200°C, 1 bar	79
20°C, 6 bar	71,4

Dla mieszaniny metanowo-powietrznej, wartość GGW została ustalona na 14,5 % obj. (tab. 11). W tabeli 11 podane są także wartości GGW dla pozostałych węglowodorów oraz wodoru dla mieszanin z powietrzem.

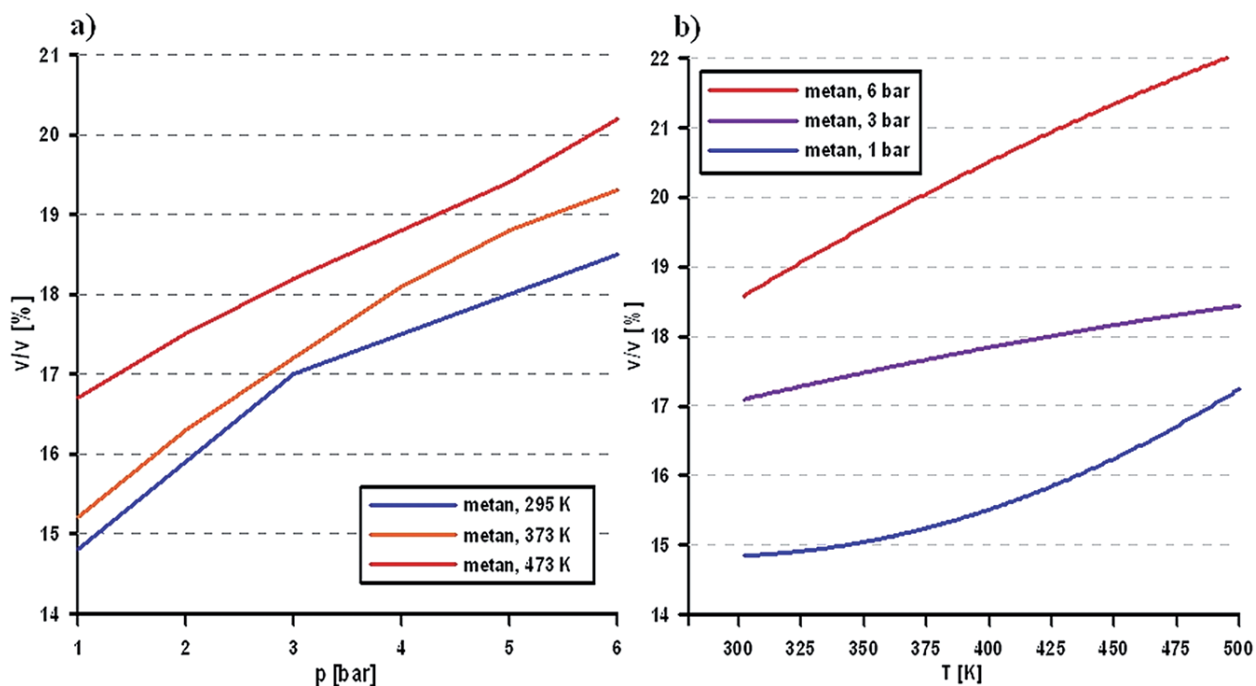
Tab. 11. Wartości GGW powietrznych mieszanin wybranych gazów w kulistej komorze o objętości 2,3 dm³ i centralnie umieszczonym zapłonie w temperaturze 20°C

	metan	etan	propan	n-butan	wodór
GGW [% obj.]	14,5	12	9,2	8,5	73,5

Wyznaczono również wartości GGW dla powietrznych mieszanin etanu, propanu i n-butanu w funkcji ciśnienia, chcąc porównać kształt otrzymanych krzywych z tymi, które otrzymano dla ich mieszanin tlenowych. Także i w przypadku mieszanin powietrznych etanu i propanu zaobserwowano kilkuprocentowy wzrost wartości GGW, dający się opisać prostą funkcją liniową (nie wykazującą charakteru bilinearnego, co zostało zaobserwowane w przypadku mieszanin z tlenem). Zmianę wartości GGW dla powietrznych mieszanin metanu, etanu, propanu i n-butanu w zależności od ich różnych ciśnień początkowych przedstawia rysunek 16, zaś zależność temperaturową oraz ciśnieniową dla powietrznych mieszanin metanu o różnych ciśnieniach oraz temperaturach początkowych, rysunek 17.



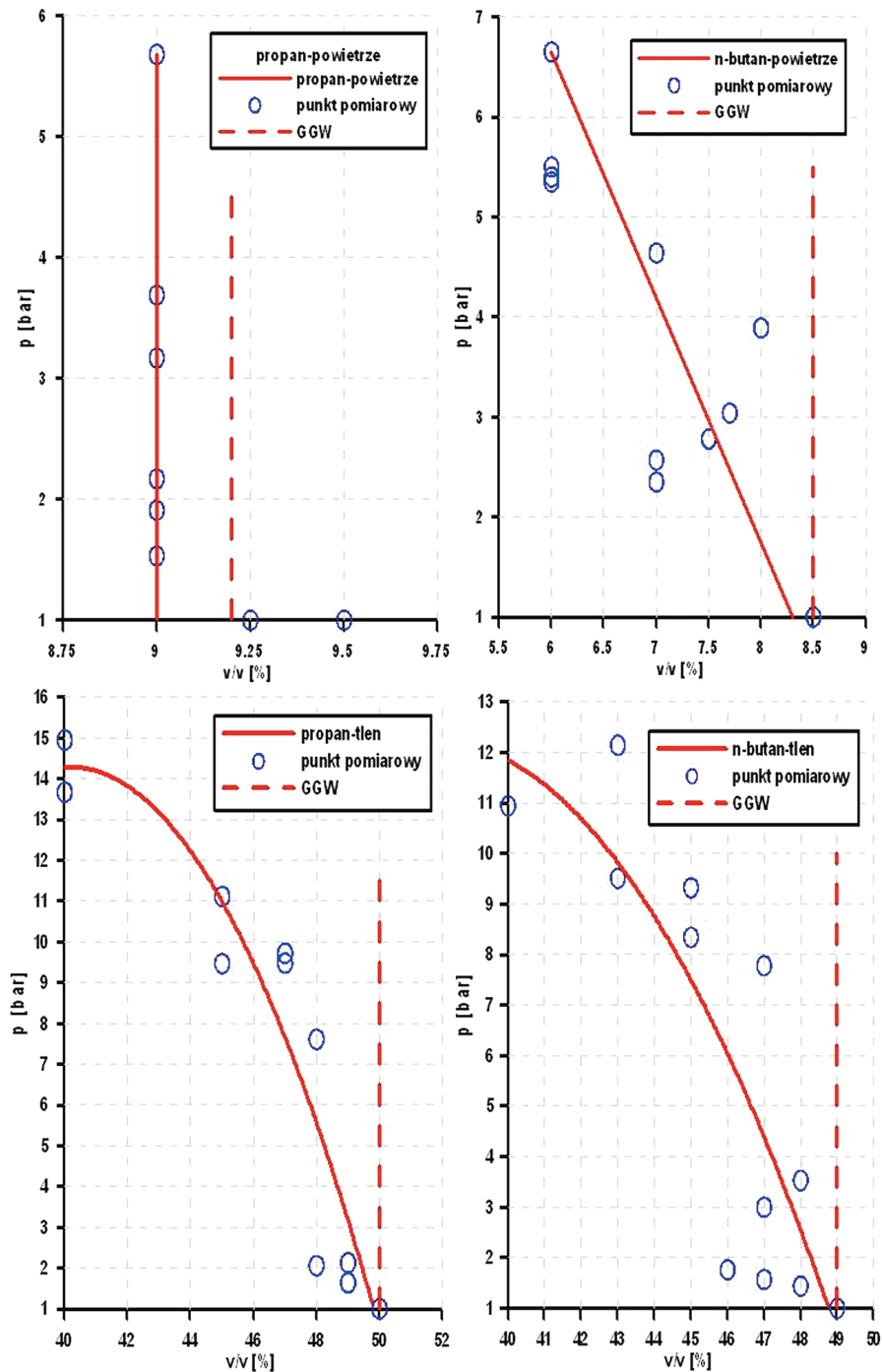
Rys. 16. Zmiana wartości GGW mieszanin etanu, propanu i n-butanu z powietrzem wraz ze wzrostem ciśnienia początkowego w komorze 2,3 dm³ w temperaturze 20°C



Rys. 17. Zależność temperaturowa oraz ciśnieniowa zmian wartości GGW dla mieszaniny metanu z powietrzem dla różnych temperatur początkowych (a) oraz ciśnień (b)

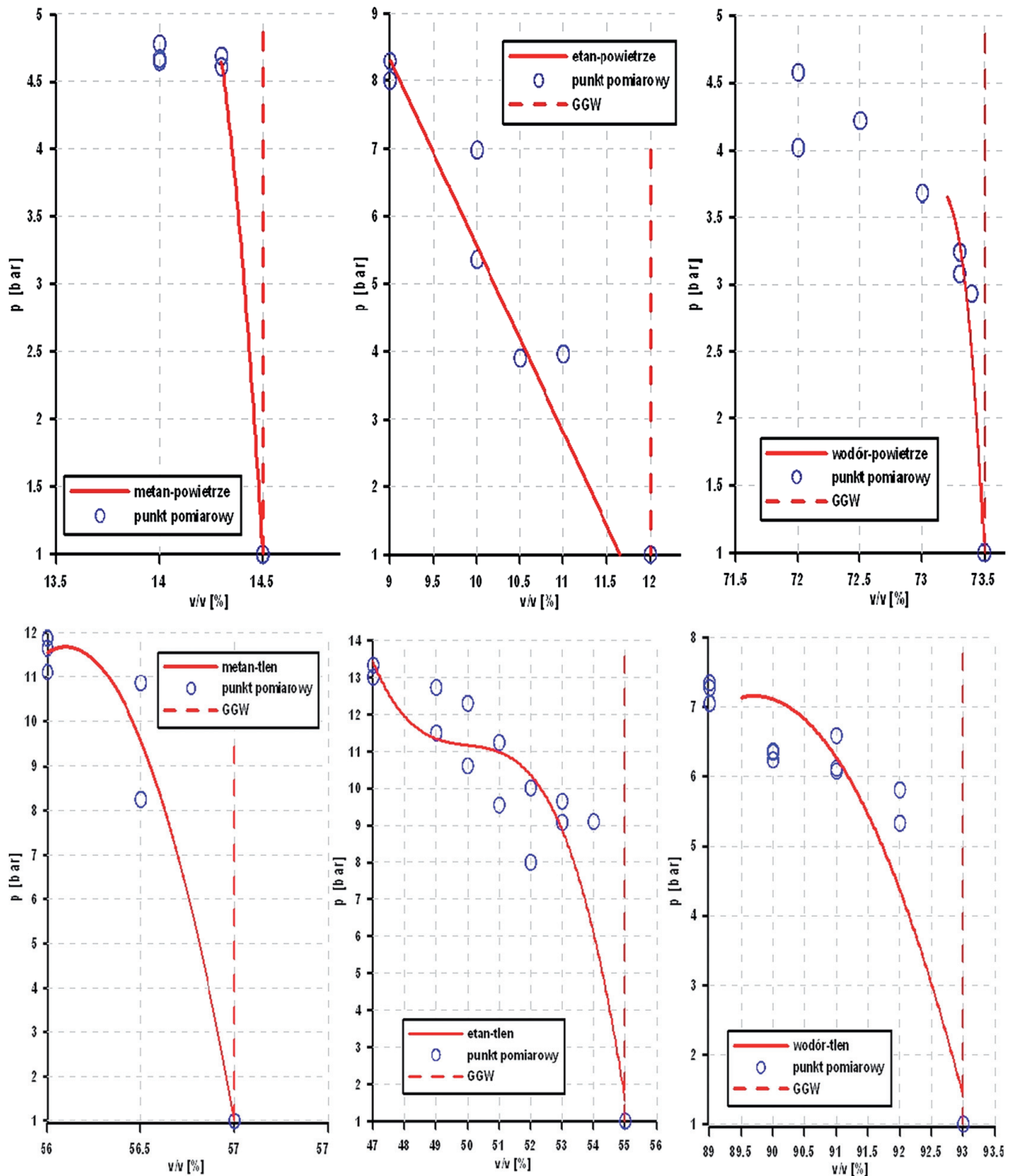
4.3. Analiza otrzymanych danych dla komory 2,3 dm³

Z danych otrzymanych dla dolnej pozycji zapłonu, wynika, że w warunkach podwyższonego ciśnienia lub/i temperatury proces spalania w pobliżu GGW zachodzi intensywniej. Podwyższenie temperatury początkowej wszystkich testowanych mieszanin skutkowało obniżeniem maksymalnego ciśnienia spalania, przy jednoczesnym zwiększaniu się uzyskiwanych wartości GGW. Dla mieszanin metanu, etanu i wodoru, powietrznych i tlenowych, znajdujących się w warunkach zbliżonych do standardowych, tj. pod ciśnieniem 1 bar i w temperaturze 20°C, obserwowano ostry spadek ciśnienia p_{exp} , przy stężeniach bliskich GGW. Odmienny charakter wykazywały mieszaniny wyższych gazowych alkanów, tj.: propanu oraz n-butanu z powietrzem, dla których zarejestrowano szereg wartości pośrednich ciśnienia maksymalnego, p_{exp} (rys. 18).



Rys. 18. GGW dla mieszanin propanu i n-butanu z powietrzem oraz tlenem w komorze 2,3 dm³; 20°C, 1 bar, centralny zapłon

Dla porównania przedstawiono poniżej wykresy, na których wyznaczone zostały wartości GGW dla mieszanin wodoru, metanu oraz etanu z powietrzem i tlenem dla warunków normalnych (rys. 19).

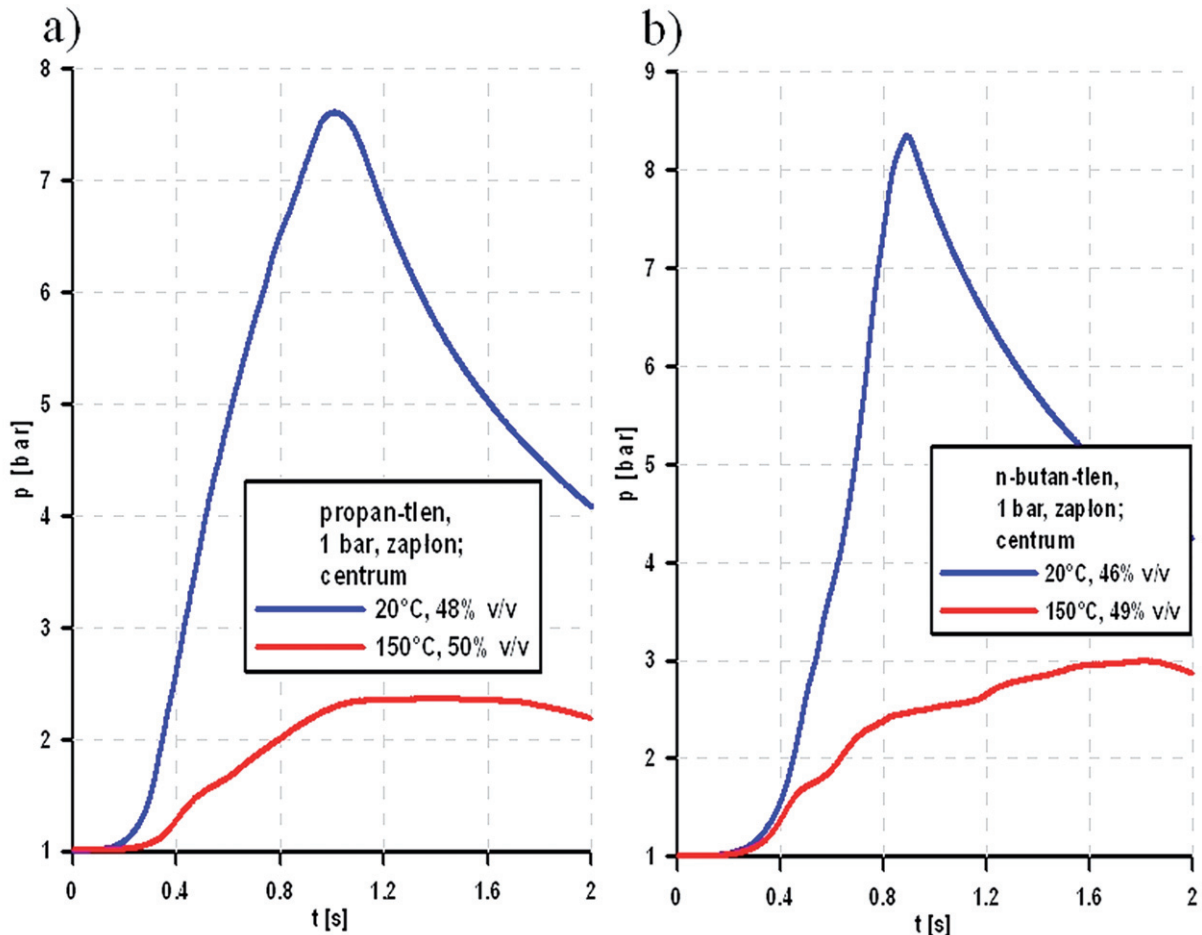


Rys. 19. GGW dla wodoru, metanu oraz etanu w mieszaninach z powietrzem i tlenem, w komorze 2,3 dm³; 20°C, 1 bar, centralny zapłon

Uwagę zwraca wyraźne podobieństwo w zakresie uzyskiwanych ciśnień maksymalnych spalania dla mieszanin tlenowych metanu oraz etanu w pobliżu ich GGW. W obydwu przypadkach zaobserwowano bardzo ostry spadek p_{exp} z wartości rzędu 8 bar do zera w pobliżu samej granicy palności. W przypadku zaś mieszaniny wodoru z tlenem, spadek ten wystąpił od poziomu rzędu 5 bar do poziomu odniesienia. Podobnie gazy te w swoich mieszaninach z powietrzem,

co już zostało zasygnalizowane wcześniej, wykazują ostry spadek uzyskiwanych wartości ciśnienia maksymalnego spalania, od poziomu około powyżej 3 bar, od razu do wartości odniesienia. Generalnie więc, jako że spalanie w czystym tlenie jest z natury procesem gwałtowniejszym, w przypadku tych gazów skutkuje to także wyższymi wartościami p_{exp} .

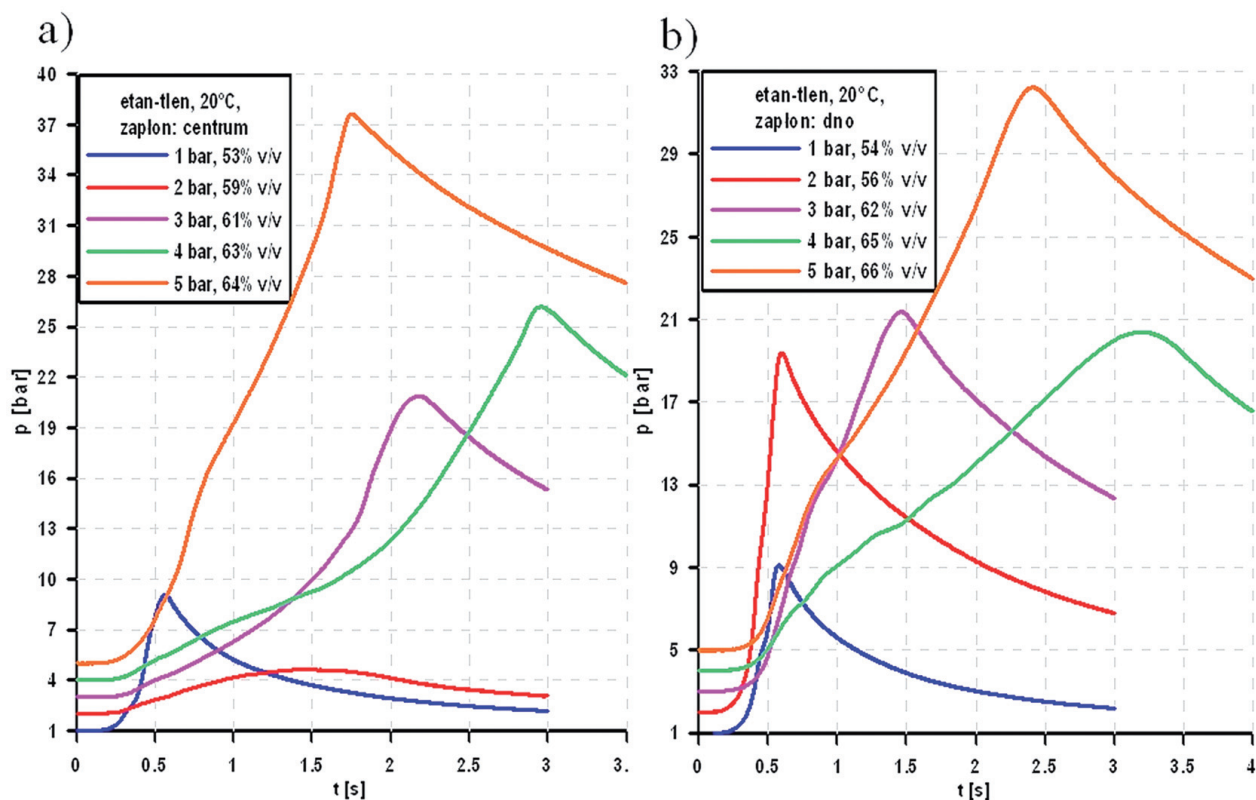
Dla tlenowych mieszanin propanu oraz n-butanu, oprócz spadku osiąganych wartości p_{exp} , wraz ze wzrostem temperatury początkowej mieszaniny, wyraźnemu wydłużeniu ulega czas spalania. Przebieg zależności ciśnienie-czas przybiera odmienny kształt, od tych, które obserwuje się dla p_{exp} w plateau w pobliżu GGW dla warunków normalnych (rys. 20).



Rys. 20. Porównanie zapisu przebiegu ciśnienia w czasie spalania tlenowych mieszanin propanu (a) oraz n-butanu (b) dla różnych temperatur początkowych w pobliżu ich GGW (stąd różne stężenia badanych mieszanin), w naczyniu 2,3 dm³

Graniczne mieszaniny tlenowe etanu charakteryzowały się największą szybkością narastania ciśnienia w czasie. Wartość GGW w ich przypadku uległa rozszerzeniu o ponad 10 punktów procentowych, przy wzroście ciśnienia początkowego mieszaniny od poziomu 1 do 5 bar (rys. 14). Dodatkowo, zaobserwowano znaczne spowolnienie procesu spalania wraz ze wzrostem wartości ciśnienia początkowego mieszaniny - dla obu pozycji zapłonu. Pewną ilustracją tego zjawiska jest graficzne przedstawienie porównania zapisów narastania ciśnienia w czasie, widoczne na rysunku 21.

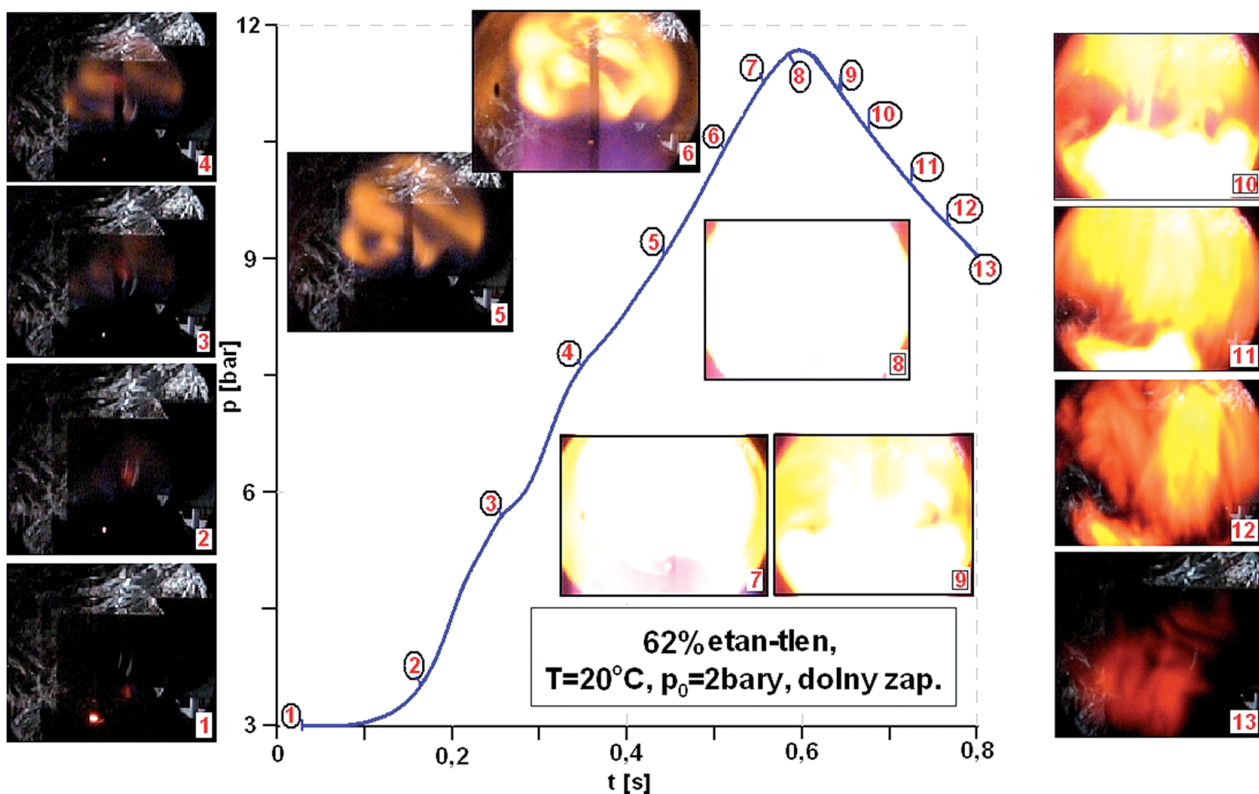
Z przeprowadzonych pomiarów wyraźnie wynika, że dla wartości ciśnienia początkowego 4 bar, czas spalania jest najdłuższy. Dalszy wzrost ciśnienia do wartości 5 bar skutkuje skróceniem czasu spalania.



Rys. 21. Porównanie zapisu przebiegu ciśnienia w czasie spalania tlenowych mieszanin etanu dla różnych ciśnień początkowych w pobliżu GGW (stąd różne stężenia badanych mieszanin), w naczyniu 2,3 dm³ w temperaturze 20°C dla centralnego zapłonu (a) oraz dolnego (b)

Z przeprowadzonego porównania czasów narastania ciśnienia spalania, p_{exp} , w zależności od ciśnienia początkowego mieszaniny, p_0 , wynika, że dla dolnej pozycji zapłonu czas ten znacznie wydłuża się, zwłaszcza przy ciśnieniu powyżej 4 bar. Prawdopodobnie związane jest to ze spowolnioną propagacją płomienia w górę. Często obserwowano przypadki pojawiania się płomienia dopiero w końcowej fazie spalania, i to od razu w całej dostępnej objętości komory.

W przypadku zaś zapłonu zlokalizowanego w środkowej części komory, płomień, jeżeli już się pojawił, propagował względnie szybko do góry komory. Skutkowało to szybkim pojawianiem się płomienia w całej objętości naczynia. Niezależnie jednak od pozycji zapłonu, w bogatych mieszaninach, znajdujących się dodatkowo w warunkach podwyższonego ciśnienia, wpływ konwekcji swobodnej na propagującą strefę reakcji, jest wyraźnie widoczny. Powierzchnia reagującej objętości (front płomienia) rozszerza się raczej równomiernie, dlatego też i ciśnienie, do momentu osiągnięcia przez front płomienia ścianek komory, wzrasta względnie łagodnie. Pewnym zobrazowaniem tej sytuacji może być seria fotografii propagującego płomienia w 62% obj. mieszaninie etan-tlen, wykonana dla dolnej pozycji zapłonu i przedstawiona na rysunku 22.



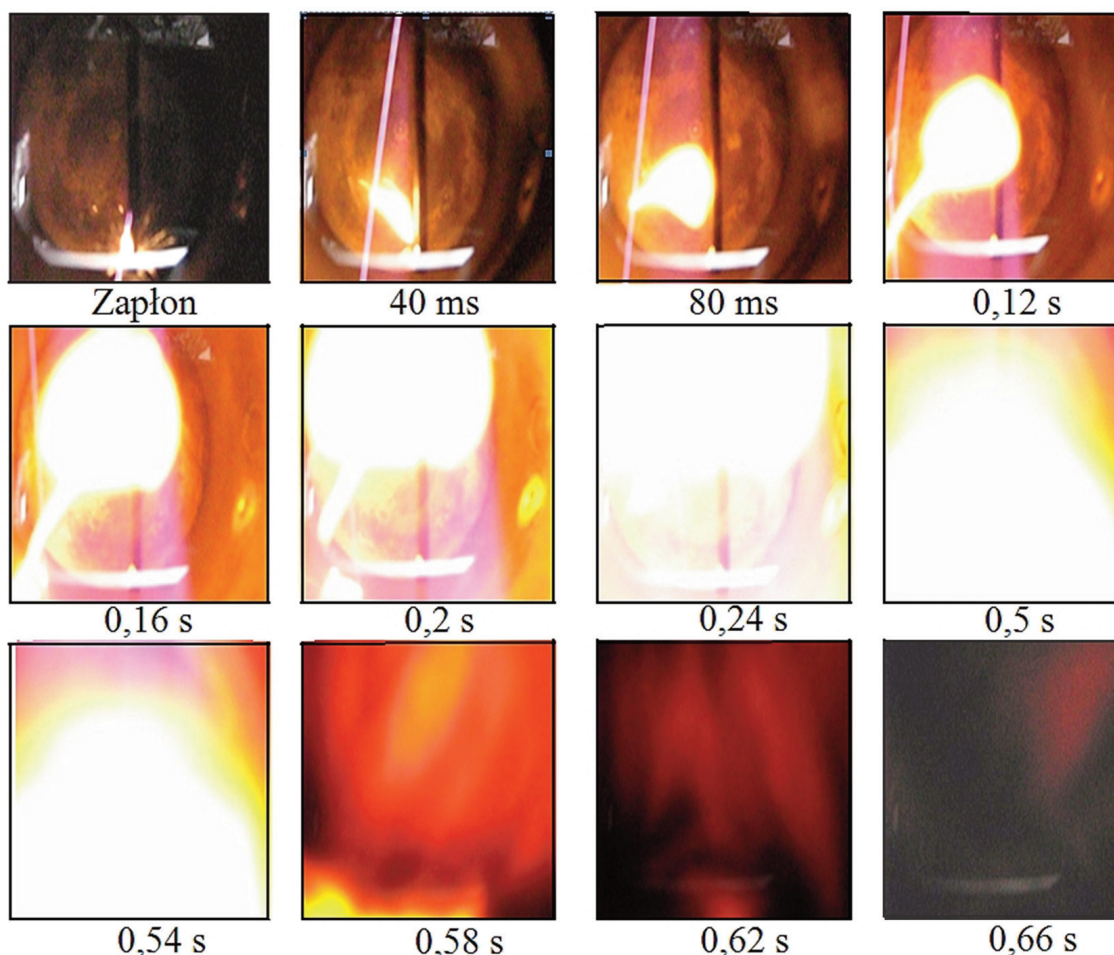
Rys. 22. Propagacja płomienia w komorze 2,3 dm³ w mieszaninie 62% obj. etanu z tlenem, zapłon dolny (~ 0,1 J), 20°C, 3 bar

Z przebiegu procesu wyraźnie wynika, że „właściwy” zapłon mieszaniny poprzedzony jest wyraźną iluminacją oraz wędrówką ku górze niewielkiego płomyka, trwającą ponad 0,4 s. Po tym okresie zauważalna jest propagacja niewielkiego płomienia do górnej hemisfery, a następnie płomień ten stopniowo rozszerza się, także i do dolnej połowy naczynia, by ostatecznie ogarnąć całą dostępną objętość. Niewątpliwie prędkość, z jaką następuje wznoszenie się tego początkowego płomienia ku górze, jest wynikiem siły wypierania gorącego gazu przez resztę mieszaniny (konwekcja swobodna) oraz szybkości rozprzestrzeniania się frontu płomienia.

Powyższy efekt zaobserwowano również i dla mieszanin węglowodorowych znajdujących się w warunkach standardowych. W tym jednak przypadku cały proces był o wiele intensywniejszy, płomień o większej intensywności świecenia pojawiał się względnie szybko w całej objętości naczynia. Wyraźnie widoczny był front płomienia w postaci szybko narastającej, często nieregularnej kuli, unoszącej się ku górze. Natomiast faza końcowego dopalania się resztek paliwa zachodziła w dolnej części komory.

Tak istotna różnica w strukturze i barwie pojawiającego się płomienia niewątpliwie oddaje różny charakter pierwotnych reakcji, które odpowiadają za jego pojawienie się. W przypadku mieszaniny etanowej (rys. 22) etap początkowy formującego się płomienia może stanowić przykład wizualizacji pośredniego etapu, pomiędzy średnio-, a wysokotemperaturowym procesem utleniania się paliwa tuż w pobliżu jego GGW (rodzaj przejścia od przebiegu typowych reakcji LTOM do płomienia gorącego).

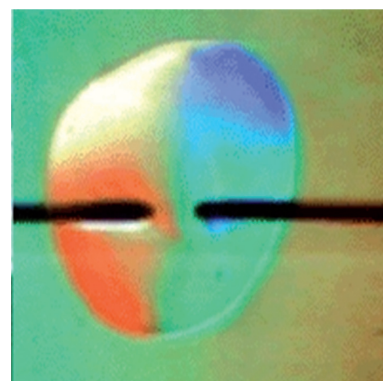
Poniżej przedstawiono sekwencję zapłonu 48% obj. mieszaniny propanu w tlenie, znajdującej się pod ciśnieniem 1 bar, w przypadku której nie zaobserwowano wystąpienia żadnego etapu niskotemperaturowego utleniania, poprzedzającego HTOM (rys. 23).



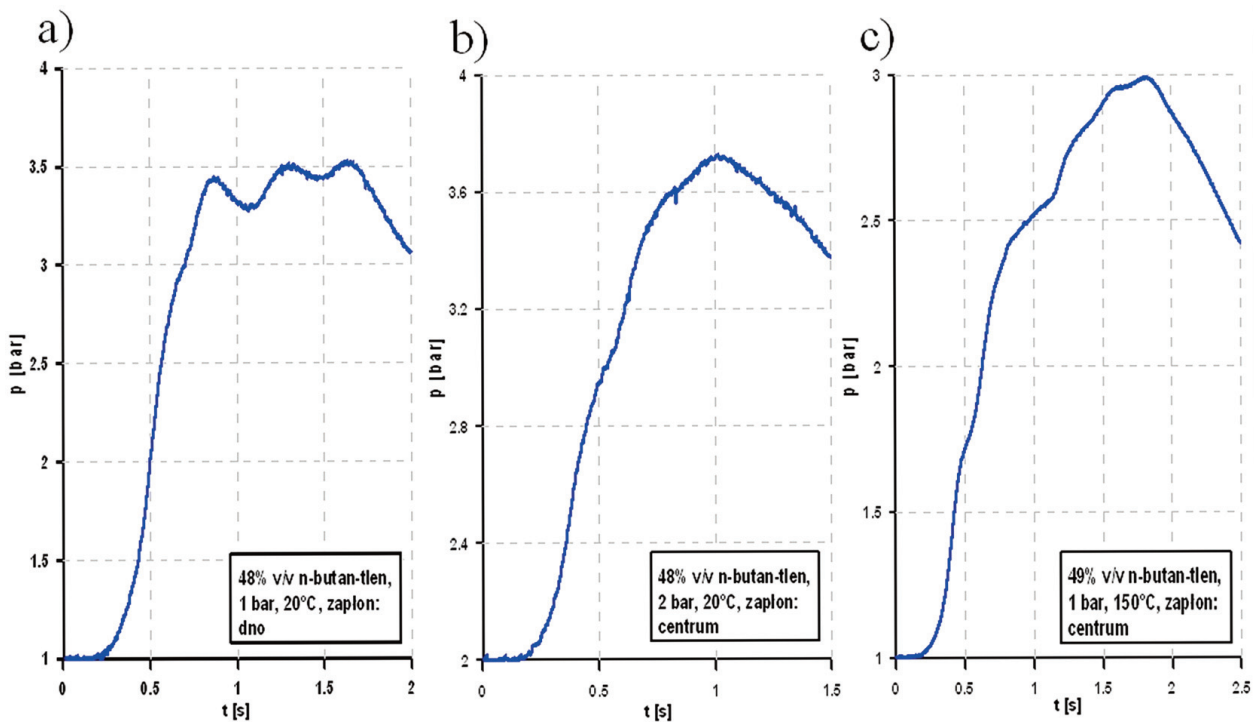
Rys. 23. Propagacja płomienia w komorze 2,3 dm³ w mieszaninie 48% obj. propanu w tlenie, zapłon dolny (~ 0,1 J), 20°C, 1 bar

Z powyższych obserwacji wynika, że proces utleniania paliwa w pobliżu jego GGW da się zobrazować za pomocą następującego schematu. Bezpośrednio po wystąpieniu zapłonu, płomień propaguje do góry. Jednakże, zależnie od warunków początkowych mieszaniny, propagacja ta zachodzi w postaci słabego (początkowo też niekiedy w postaci LTOM), lub też silnego, wysokotemperaturowego frontu płomienia. Reszta mieszaniny, zwłaszcza tej, która pozostaje w dolnej hemisferze, wydaje się nie ulegać żadnym widocznym zmianom.

Rys. 24. Iskrowy zapłon tlenowej, 40% obj. mieszaniny propanu; $p_0 = 2$ bar, 20°C (po czasie ok. 30 ms) [30]



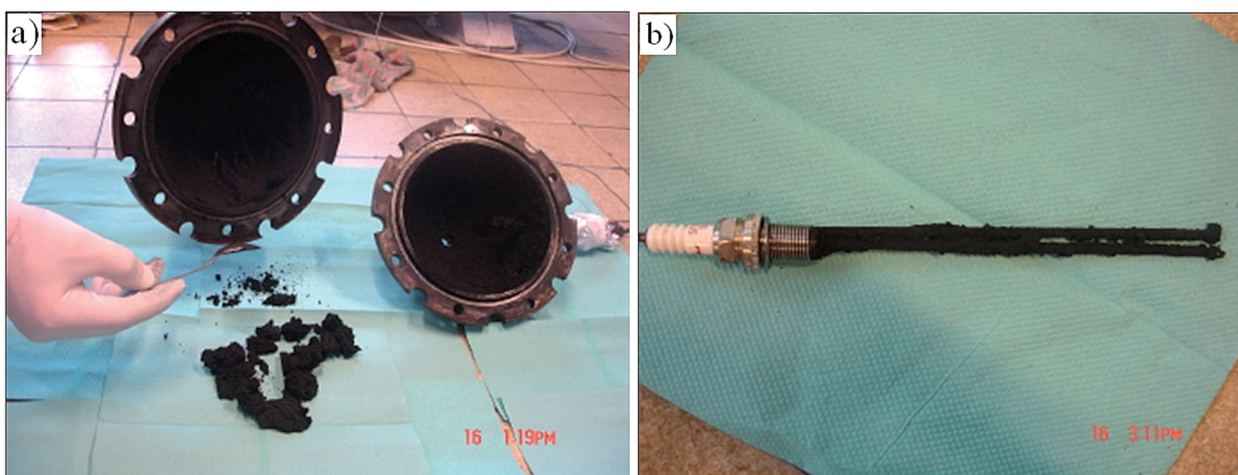
Zaobserwowano wpływ siły wyporu na kształt płomienia (frontu reakcji). Płomień nie rozwijał się symetrycznie i równomiernie (rys. 24). Ma to wpływ, między innymi, na większe lub mniejsze fluktuacje ciśnienia, przedstawione na rysunku 25. Propagacja frontu płomienia pod zwiększonym ciśnieniem przybiera zasadniczo odmienny charakter od tej, jaką można zaobserwować dla mieszanin znajdujących się pod ciśnieniem atmosferycznym.



Rys. 25. Kształt krzywych przebiegu ciśnienia w czasie (zarówno dla warunków normalnych jak i podwyższonych) dla mieszaniny n-butan – tlen w pobliżu GGW

W czasie spalania się mieszaniny o stężeniu bardzo bliskim GGW, efekt wyporu dodatkowo wydłuża czas kontaktu płomienia ze ścianą komory. Może wówczas pojawiać się efekt katalityczny niektórych reakcji, umożliwiając tym samym wystąpienie kolejnego etapu zapłonu powstałych w międzyczasie produktów. W konsekwencji pojawia się powolna propagacja płomienia w dół i powstaje szereg prekursorów formowania się sadzy.

Powstawanie sadzy jest zasadniczo bardzo trudne do przewidzenia, zwłaszcza w zakresie istniejących modeli spalania [38]. W praktyce ilość powstającej sadzy podczas spalania się danego węglowodoru gazowego w dosyć skomplikowany sposób zależy od warunków przebiegu całego procesu. Zapewne nie ma większych podstaw do tego, aby wyróżnić choćby jeden charakterystyczny parametr spalania, który definiowałby ilościowo powstawanie sadzy. W przypadku przeprowadzonych tutaj pomiarów wartości GGW, dla niektórych bogatych mieszanin tlenowych węglowodorów, w warunkach podwyższonego ciśnienia, spostrzeżono powstawanie relatywnie znacznych ilości sadzy (rys. 26).



Rys. 26. Odkładanie się sadzy na ścianach naczynia (a) oraz elementach zapłonu (b) podczas spalania bardzo bogatych mieszanin tlenowych etanu i propanu pod ciśnieniem kilku bar, komora 2,3 dm³, 20°C

Dane eksperymentalne wskazują na istnienie szeregu wśród zbadanych węglowodorów, który ustala tendencję formowania się sadzy, podczas spalania się ich mieszanin w danych warunkach [12]. W przeprowadzonych pomiarach stwierdzono różną skłonność poszczególnych mieszanin w zakresie intensywności formowania sadzy w określonych warunkach. Odnotowane wyniki były zgodne ze znanymi już, przytoczonymi choćby powyżej, danymi literaturowymi. Zaobserwowany w trakcie pomiarów trend do formowania się sadzy, przedstawiał się następująco:

metan < etan < propan < n-butan,

tzn. ilość sadzy powstającej w danych warunkach eksperymentalnych wyraźnie wzrastała wraz z długością łańcucha gazowego węglowodoru. Można uznać to za wyraźny wpływ efektu budowy molekularnej. Dlatego też mieszaniny n-butanu w stężeniach zbliżonych do GGW, ulegając jedynie częściowemu utlenieniu oraz dehydrogenacji, mają więc największy potencjał tworzenia depozytu węglowego.

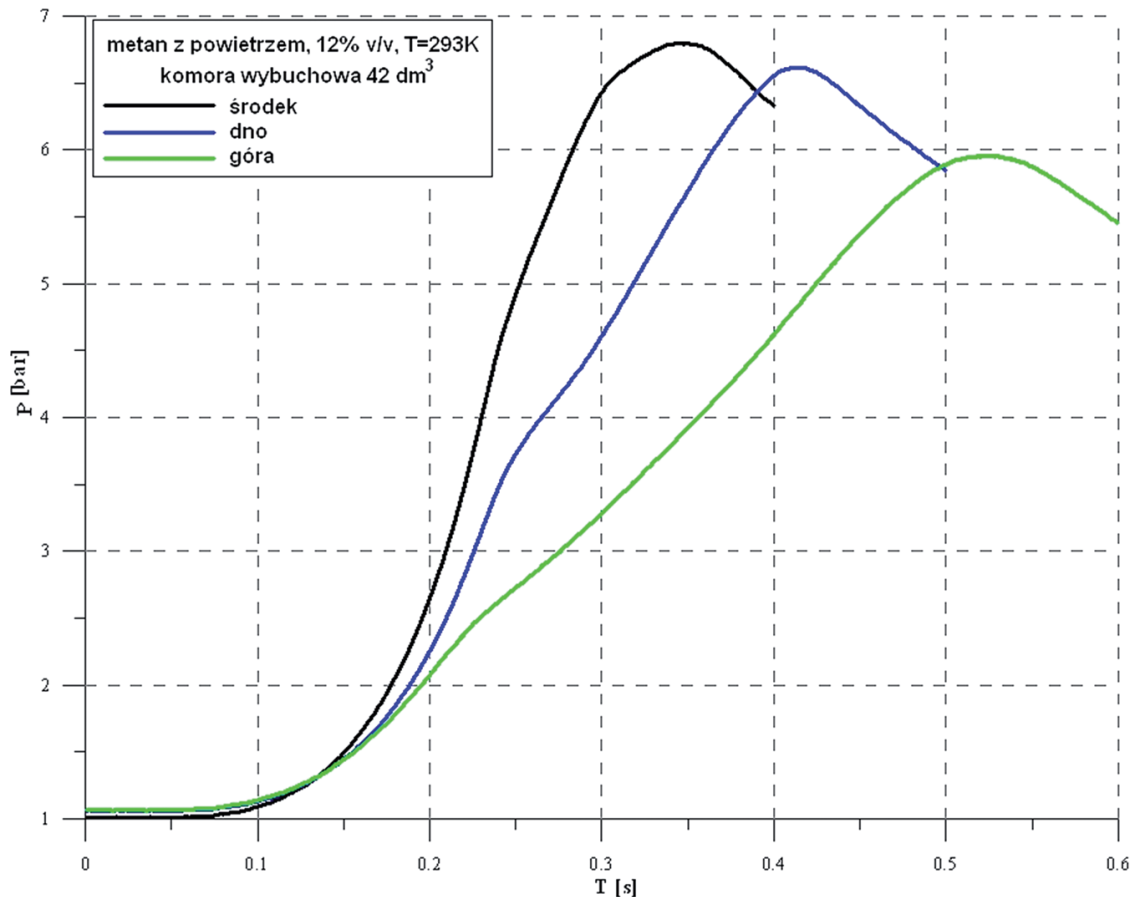
Tak więc powstająca podczas niektórych pomiarów sadza formowała się, i jednocześnie osadzała, przede wszystkim na powierzchni ścian komory. Jedynie w przypadkach, w których jej ilości były relatywnie duże (nawet 1/5 objętości komory), przypuszczalnie proces jej formowania się przebiegał w całej objętości reagującej mieszaniny. Ten ostatni przypadek najbardziej widoczny był dla mieszanin propanu i n-butanu, dla najwyższych, zastosowanych podczas pomiarów, ciśnień. W przypadku mieszanin metanu, a zwłaszcza etanu, apogeum formowania się sadzy zanotowano w temperaturze otoczenia, dla ciśnienia od 3 do 4 bar.

Podsumowując, należy stwierdzić, że największe ilości sadzy powstawały w czasie procesu utleniania tlenowych mieszanin wyższych homologów metanu dla podwyższonego ciśnienia początkowego. W przypadku tlenowych mieszanin metanu i etanu region ten znajdował się w zakresie 2 do 3 bar, z widoczną tendencją spadkową w ilości sadzy przy ciśnieniu 5 bar. Obszar występowania tak znacznej ilości sadzy dla tych węglowodorów odpowiada zakresom plateau, na wykresie ich zależności p_{exp} od stężenia objętościowego tlenu, które to występuje tuż przed GGW i odpowiada za bardzo łagodne i długotrwałe narastanie ciśnienia wybuchu. Podobne rezultaty zostały otrzymane m.in. przez Zou *et al.* [49]. Zauważono również, że gładka i czysta powierzchnia wewnętrzna komory w wyraźny sposób promowała powstawanie większych ilości sadzy dla tej samej mieszaniny spalanej w identycznych warunkach początkowych. Efekty takie jak konwekcja naturalna oraz pojawianie się zimnych płomieni dodatkowo wydłużają czas kontaktu reagującej mieszaniny ze ścianami naczynia, co wzmacnia dodatni efekt katalityczny i w rezultacie może przyczyniać się do wystąpienia kolejnego zapłonu (rodzaj samozapłonu produktów powstałych wcześniej) i jeszcze silniejszego formowania się sadzy [78].

Pojawianie się niskotemperaturowego procesu utleniania (zjawisko zimnych płomieni) również wymaga nieco szerszego omówienia. Istnieją związki chemiczne, które w podwyższonych warunkach mogą podlegać procesowi samorzutnego utleniania się w powietrzu. Proces taki objawia się m.in. emisją bładoniebieskiego światła. Dodatkowo, często po zajściu takiego zjawiska wyczuwalna jest woń formaldehydu. Reakcje, jakie wywołują zjawisko zimnych płomieni nie są tymi samymi, które odpowiadają za proces spalania, w którym wydzielające się podczas reakcji ciepło przenika do sąsiednich warstw mieszaniny, umożliwiając tym samym propagację płomienia (mechanizm wysokotemperaturowy). Wstępne ogrzanie do temperatury sięgającej 200°C lub też sprężenie do ciśnienia kilku bar, a następnie indukcja zapłonu, skutkowało w niektórych przypadkach pojawieniem się przejściowych reakcji i produktów, które w konsekwencji zapoczątkowały „gorący” front płomienia, czyli właściwe spalanie się mieszaniny w całej dostępnej objętości komory wybuchowej. Dla niektórych pomiarów wykonanych na mieszaninie n-butanu z tlenem, poddanej jednoczesnemu działaniu podwyższonej temperatury oraz ciśnienia, zaobserwowano wystąpienie jedynie zimnego płomienia, bez pojawiania się HTOM.

4.4. Wpływ pozycji zapłonu

Dla powietrznych mieszanin metanu, w przypadku zastosowania górnej pozycji zapłonu, wraz ze wzrostem temperatury początkowej mieszaniny, oprócz spadku rejestrowanych wartości p_{exp} , wyraźnemu wydłużeniu ulega czas spalania (rys. 32). Przebieg zależności ciśnienie-czas przybiera odmienny kształt, od tego, które można było zaobserwować dla p_{exp} w przypadku środkowej pozycji zapłonu.



Rys. 27. Przebieg ciśnienia w czasie spalania powietrznych mieszanin metanu dla różnych pozycji zapłonu w bogatej mieszaninie, naczynie 42 dm³, temperatura 20°C

Granice palności oraz wybuchowości wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej są bardzo odległe od siebie. Ich poszerzenie się pod wpływem wzrostu temperatury początkowej mieszaniny sprawia, że gaz ten wykazuje względnie bardzo duży potencjał „łatwopalności”. Wpływ temperatury na GGW wodoru można teoretycznie wyznaczyć za pomocą równania Eicherta (temperatura T podana jest w K) (równanie 15) [42]:

$$GGW_{\text{Wodoru}} = 74,0 + 0,026 (T - 300) \text{ [% obj.]} \quad (15)$$

Równanie to obowiązuje w zakresie temperatur od 150 do 300 K. Pomiary pionowej propagacji płomienia (zastosowanie wizualnej metody wyznaczania GGW) w temperaturach powyżej 200°C pokazały, że wraz z dalszym wzrostem temperatury początkowej mieszaniny wodorowo-powietrznej znajdującej się pod ciśnieniem atmosferycznym, wartość jej GGW ulega dalszemu wzrostowi, osiągając poziom 87,6% objętościowych dla temperatury 673 K [43].

Zastosowanie komory wybuchowej o względnie niewielkiej objętości powinno wpłynąć na wartość GGW, przede wszystkim poprzez znacznie większy wpływ ścianek naczynia. Jakkolwiek Vanderstraeten, używając sferycznego naczynia o objętości 8 dm³ oraz kryterium min-max ustalił, dla warunków otoczenia wartość GGW mieszaniny metan-powietrze na 15,7% obj. [18]. Niemal

identyczny rezultat uzyskał Van den Schoor w sferycznej komorze o objętości $4,2 \text{ dm}^3$ [20]. Zastosowanie komory wybuchowej o jeszcze mniejszej objętości przez Liao (wykorzystał sześcienną komorę o objętości $1,6 \text{ dm}^3$) dało wartość niespełna 15% obj. GGW [40]. Oczywiście dla pełnego poglądu wpływu objętości należałoby, oprócz samej kwestii przyjętego kryterium wyznaczania GGW, przeanalizować także inne parametry, przede wszystkim takie jak energia i sposób zapłonu, jego pozycja, ewentualny wpływ turbulencji, itp.

5. OBLICZENIA TERMODYNAMICZNE

Obliczenia termodynamiczne, wykonane za pomocą programu komputerowego Cantera oraz ogólnie dostępnych mechanizmów reakcji spalania, takich jak GRIMech3.0 i Mech C2-3, wykazały pewną zbieżność z wynikami pomiarów jedynie w opisie jakościowym. Próby zaś wyznaczenia najbardziej zbliżonej do rzeczywistej wartości GGW na drodze wykonywania odpowiednich symulacji numerycznych, nawet dla prostych układów gazowych, napotykały na szereg trudności związanych m.in. ze stopniem skomplikowania rozpatrywanego zjawiska. W układzie takim (bogata, reagująca mieszanina palna), nawet jeśli pominięte zostaną tak istotne przeciwie kwestie jak, np. wpływ turbulencji, to nadal pozostaje wpływ szeregu pobocznych zjawisk, które trudno uwzględnić w całości analitycznego modelu. W przypadku bardzo bogatych mieszanin, oprócz ich niskiej reaktywności, znaczną trudność stwarza zmieniający się w czasie trwania procesu mechanizm utleniania paliwa, co za tym następuje, pojawianie się szeregu nowych produktów, również w skondensowanej fazie (np. sadza). Dlatego też uproszczone modele pomijają powstawanie (często przeciwie znacznych ilości) sadzy, oraz z reguły, zakładają, że inne produkty nie reagują ze sobą, a także nie ulegają dysocjacji termicznej. Założywszy dodatkowo adiabatyczny przebieg procesu, można, posługując się takim zero wymiarowym modelem, obliczać temperaturę adiabatycznego płomienia. Na tej zaś podstawie wnioskować o granicznym stężeniu paliwa, w mieszaninie o danych warunkach, dla którego zachodzi jeszcze propagacja płomienia (warunek GGW).

Podczas rzeczywistego procesu utleniania paliwa węglowodorowego w płomieniu pojawiającym się w bardzo bogatej mieszaninie, przy braku utleniacza, zaczynają dominować procesy pirolizy. To właśnie w ich wyniku, a także na skutek wzajemnych interakcji produktów pośrednich, powstają molekuly nowych węglowodorów – wyższych aniżeli substrat (paliwo). Dlatego też obecnie nie istnieje jeden, uniwersalny model (mechanizm) pozwalający jednoznacznie przewidywać wartość GGW nawet dla najprostszyc układów, takich np. jak węglowódor – tlen.

Nadal nie istnieje jednolity obraz wszystkich zależności, które ostatecznie decydują o wartości GGW. Jest to m.in. skutek faktu, że dotychczas nie została stworzona jednolita jakościowa teoria, która w dostatecznie dokładny sposób opisywałaby zmianę wielorakich zjawisk, jakie zachodzą podczas procesu utleniania w pobliżu GGW, w zależności od zmiany takich parametrów jak temperatura początkowa mieszaniny, jej ciśnienie, skład, kształt naczynia czy też wreszcie rodzaj, energia oraz pozycja zapłonu. Dlatego w kwestii obliczeniowego wyznaczania GGW istnieje kilka sposobów rozwiązania problemu, takich jak: metoda empirycznego wyznaczania liczby F (nowy indeks palności) [68], metoda wyznaczania minimalnej prędkości dla stabilnego płomienia laminarnego [67] oraz metoda oparta na obliczaniu temperatury płomienia adiabatycznego (CAFT) [69].

5.1. Wprowadzenie

Rozprzestrzenianie się tzw. wysokotemperaturowego płomienia jest możliwe tylko wtedy, gdy do każdej sąsiadującej, nieskończonej cienkiej warstwy świeżej mieszaniny (czyli różniczkowej objętości spalania) dostarczona będzie z każdej poprzedniej objętości, ilość ciepła, co najmniej równa pewnej minimalnej ilości, niezbędnej do zapoczątkowania procesu egzotermicznego spalania. Dla większości substancji palnych, a zwłaszcza mieszanin gazów oraz par, minimalna temperatura spalania rośnie od ok. 1500 K przy DGW do 2500 K przy stężeniu nieznacznie wyższym od stechiometrycznego, a następnie znowu maleje do około 1100–1300 K przy GGW [70, 71]. Zabetakis zaś podaje wartość 1573 K, jako minimalną temperaturę, która musi być osiągnięta dla prawidłowej propagacji płomienia [15]. Drysdale podając swoje empiryczne wyrażenie na określanie wpływu temperatury początkowej mieszaniny na wartość GGW, jednocześnie

postuluje istnienie minimalnej temperatury, przy której jest jeszcze możliwa propagacja płomienia w obszarze GGW [72]. Tymczasem rzeczywisty przebieg procesu, zwłaszcza w podwyższonych warunkach, sprawia, że nie jest możliwe (tak jak dla DGW) choćby przybliżone obliczenie wartości temperatury minimalnej, przy której będzie zachodzić propagacja płomienia. Podyktowane jest to przede wszystkim tym, że w obszarze bliskim GGW nie jest możliwe dokładne określenie ilościowe produktów utleniania, zwłaszcza jeśli proces niskotemperaturowego utleniania będzie poprzedzał pojawienie się „właściwego” frontu płomienia. W takich warunkach końcowym produktem procesu będzie złożona mieszanina związków chemicznych o różnym stopniu utlenienia. Samemu zaś procesowi mogą towarzyszyć charakterystyczne efekty, takie jak zimne płomienie, ze swoją charakterystyczną, niebieskawą poświatą, oraz często nawet dwukrotnym wzrostem ciśnienia, w stosunku do wartości początkowej. W konsekwencji zamiast określać położenie GGW, określać można obszar występowania zimnych płomieni.

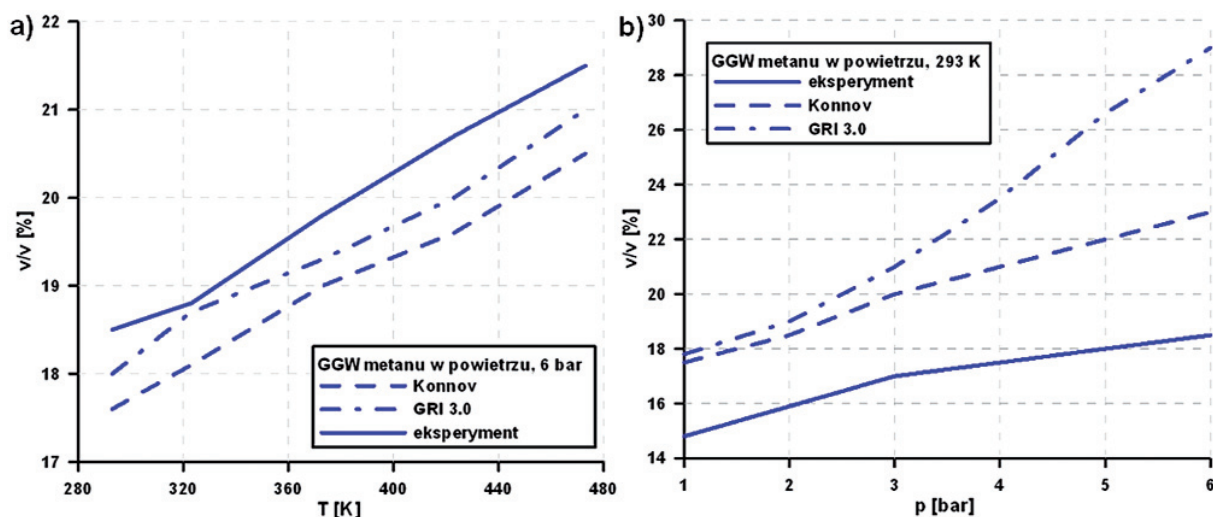
Stull, drodze skomplikowanych przekształceń teoretycznych, postuluje, że graniczna wartość temperatury propagującego płomienia w rejonie GGW jest mniej więcej zbliżona do tej, którą przyjmuje się dla DGW [73]. Co więcej, dla części z analizowanych systemów doświadczalnych stwierdzał on pewną korelację założonej, minimalnej temperatury płomienia z ustaloną wartością GGW. Dla powietrznych mieszanin metanu jako graniczną wartość temperatury, przy której możliwa jest jeszcze propagacja płomienia, przyjął on wielkość 1400 K.

Obecnie istnieją narzędzia i techniki komputerowe, które pozwalają na przeprowadzenie w szybki oraz prosty sposób obliczenia wielu parametrów, które opisują problematykę spalania. Do narzędzi takich należy m.in. komercyjne oprogramowanie o nazwie Chemkin lub też, wykorzystany tutaj, ogólnodostępny program Cantera. Obliczanie wartości CAFT przy użyciu takich programów realizowane jest poprzez założenie stanu równowagi w reakcji paliwa z utleniaczem, opartej na minimalizacji energii swobodnej Helmholtza lub też Gibbsa – w zależności od tego, czy proces zachodzi przy stałej objętości, czy przy stałym ciśnieniu. Pierwsze prace teoretyczne, które postulowały wykorzystanie takiej metody do przybliżania wartości granic wybuchowości zostały przedstawione przez Edgertona oraz Powlinga [85]. Hansel zaś rozwinął teorię CAFT w praktyczne podejście do określania granic wybuchowości ponad czterdziestu paliw (pojedynczych i złożonych, np. o dodatek gazu obojętnego) [86]. Podjął on także próbę zastosowania tego rodzaju obliczeń do mieszanin znajdujących się w podwyższonych warunkach. Prace te wykazały, że efekt podwyższonej temperatury dość dobrze podlega teorii CAFT (przy założeniu, że paliwa są gazami oraz nie rozkładają się). Jakkolwiek efekt podwyższonego ciśnienia nie dał się już przewidzieć z tak zadowalającym rezultatem. Jedynie kilka prostych węglowodorów wydawało się podlegać pewnym logarytmicznym przybliżeniom [15].

Spalanie, jako złożony proces fizyko-chemiczny, jest zjawiskiem niezwykle skomplikowanym, zawierającym w sobie takie podstawowe procesy jak wymiana ciepła, gazodynamika gazów oraz kinetyka przebiegu dużej liczby reakcji chemicznych. Każde zjawisko spalania można rozważać jako proces rządzący olbrzymią liczbą reakcji chemicznych. Coraz powszechniejszą alternatywą w badaniu zjawiska spalania jest wykorzystywanie złożonych obliczeń termodynamicznych w oparciu o wykorzystanie gotowych kodów komputerowych. Jakkolwiek stosowanie oraz modyfikacja złożonych kodów numerycznych, oprócz tego, że jest niezwykle czasochłonna, to wymaga również rozległej wiedzy m.in. z dziedziny pisania programów komputerowych. Istnieją także ogólnodostępne obliczeniowe narzędzia komputerowe, które pozwalają na prowadzenie obliczeń z wielu zakresów badań, prowadzonych w rozległej tematyce spalania, do których można zaliczyć wspomniane programy Cantera i Chemkin oraz bardziej zorientowane, takie jak mające zastosowanie w ocenie ryzyka wybuchu Explosion Pressure czy też FireBall [83]. Pozwalają one na przeprowadzenie szybkich obliczeń, w których wykorzystać można m.in. istniejące, ogólnodostępne mechanizmy spalania [74, 75].

Mashuga oraz Crowl, m.in. we wspomnianej powyżej pracy, zastosowali komercyjnie dostępny program EQ4WIN do przeprowadzenia obliczeń wartości CAFT dla mieszanin metanu oraz etylenu z tlenem [69]. Wartość 1200 K ustalili oni jako granicą temperaturę propagacji płomienia w mieszaninie.

Przeprowadzone przez innych autorów porównanie wartości GGW dla powietrznych mieszanin metanowych z obliczeniami wykazało znaczne rozbieżności wyników, zwłaszcza w odniesieniu do większych ciśnień początkowych mieszanin (rys. 39). Dla mieszaniny metanu z powietrzem, o ciśnieniu początkowym 6 bar, w zakresie podwyższonej temperatury do 200°C, zauważalna jest pewna zgodność obliczeń numerycznych wartości GGW opartych o mechanizm reakcji GRI-Mech 3.0 z wynikami eksperymentalnymi autora.



Rys. 28. Porównanie eksperymentalnie wyznaczonej GGW dla powietrznych mieszanin metanu w warunkach podwyższonej temperatury (a) oraz ciśnienia (b) z wynikami obliczeń numerycznych [63, 65]

Vidal *et al.* wykorzystał do obliczeniowego wyznaczenia GGW program komputerowy SuperChems^{TM4} [71]. Na podobnych założeniach teoretycznych został oparty program EQLBRM, opracowany przez Davida Pratta oraz kod wypracowany w ramach projektu Safekinx, a mianowicie ExplPress, który również pozwala obliczyć wartość CAFT [76]. W przypadku tego ostatniego narzędzia, autorzy zaznaczają, że dla standardowych warunków procesu przyjęcie wartości CAFT równej 1500 K dla lekkich węglowodorów zapewnia uzyskiwanie rozsądnych wartości GGW. Jednak dla każdego z powyżej wymienionego sposobu obliczenia wartości GGW należy zaznaczyć brak uwzględnienia w obliczeniach tak poważnego zjawiska, jakim jest proces powstawania sadzy. Prawdopodobnie m.in. ten fakt przyczynia się do znacznie zawyżonych wartości GGW, otrzymywanych na tej drodze obliczeniowej.

5.2. Program użyty do obliczeń

Cantera jest komputerowym narzędziem służącym m.in. do prowadzenia obliczeń parametrów termodynamicznych oraz kinetycznych dla procesów spalania. Program ten może pracować zarówno w środowisku Windows, Mac, Linux oraz Unix. Pod tym względem bardzo przypomina inny, komercyjny program, jakim jest Chemkin. Cantera może być użytkowana poprzez zastosowanie takich języków programowania jak C++, Fortran 90 lub C. Składa się z jądra programu (kernel), napisanego w C++, oraz zestawu bibliotek językowych, który umożliwia pracę tego programu z innymi językami programowania. Jądro programu zapewnia podstawowe procesy numeryczne. Poza tym posiada on modułową strukturę, która umożliwia jego konfigurację, w zależności od potrzeb. Przykładowo, jeśli program ma być wykorzystywany jedynie do przeprowadzenia obliczenia T_{ad} , wówczas inne moduły, takie jak zawierające właściwości transportowe lub też jednowymiarowe przepływy, mogą zostać wyłączone.

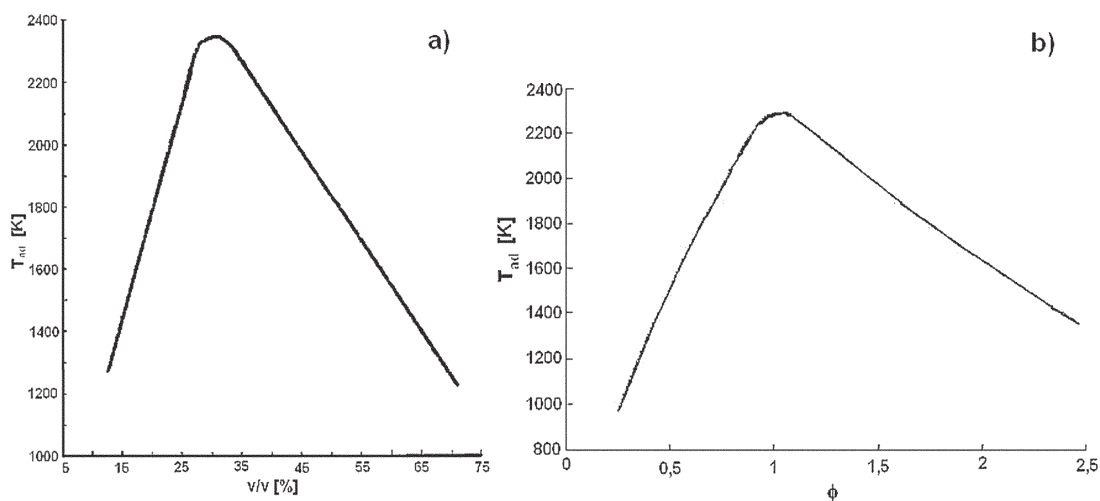
Jedną z najważniejszych programu Cantera jest możliwość stosowania w nim nawet bardzo rozbudowanych mechanizmów reakcji. Obliczenia ważnych parametrów spalania, takich jak adiabatyczna temperatura płomienia, T_{ad} , program realizuje poprzez zastosowanie koncepcji równowagi chemicznej gazowych produktów spalania przy wykorzystaniu odpowiedniego mechanizmu reakcji. Stan równowagi chemicznej jest oczywiście możliwy do założenia jedynie dla układów zamkniętych, a więc nie wymieniających masy z otoczeniem.

Wykorzystywany przez program Cantera mechanizm utleniania GRI-Mech 3.0 zawiera 53 indywidualne chemiczne złożone z takich pierwiastków jak H, C, O, N, oraz Ar, i pierwotnie służył jedynie do obliczeń dla spalania gazu ziemnego. Dodatkowo uwzględnia się w nim 325 reakcji elementarnych, w większości odwracalnych [75]. Mechanizm ten, podobnie zresztą jak inne tego typu mechanizmy reakcji, został stworzony do obliczeń dla warunków, w których zakres ciśnień pozwala na zachowanie praw opisujących gaz doskonały. Wszystkie współczynniki termodynamiczne zawartych w tym mechanizmie związków chemicznych oraz odpowiednie parametry Arrheniusa dla reakcji chemicznych pochodzą ze standardowej bazy danych termodynamicznych NASA. Ponadto, program Cantera zawiera wbudowane w swoją strukturę równania podstawowych parametrów płynu, dla wody, azotu, tlenu, metanu oraz wodoru. Równania stanu tych mediów mogą być wykorzystywane do obliczania ich danych termodynamicznych w szerokim zakresie gęstości i temperatury.

5.3. Wyniki obliczeń

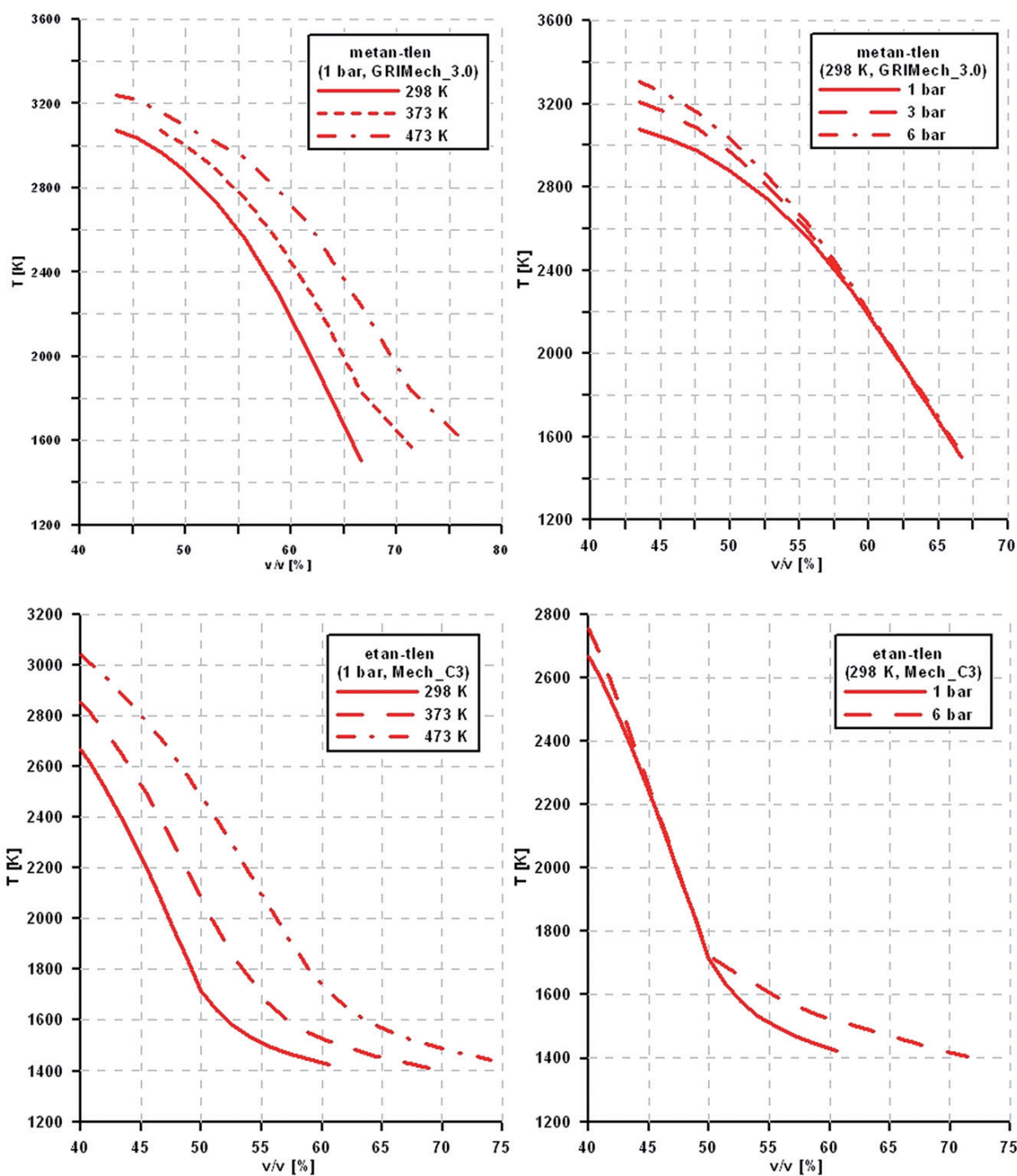
Dla przypadków obliczanych w zakresie niniejszego opracowania, najcenniejszą cechą programu Cantera okazała się możliwość obliczania T_{ad} , a więc wartości adiabatycznej temperatury, jaką dana mieszanina gazowa paliwa z utleniaczem może osiągnąć, jeśli spali się adiabatycznie, w warunkach stałego ciśnienia oraz niezmiennej entalpii (dla całkowitej równowagi chemicznej, w przypadku metanu z uwzględnieniem wszystkich 325 reakcji oraz 53 związków chemicznych). Przykład takich obliczeń dla mieszaniny wodoru oraz propanu z powietrzem przedstawiono na rysunku 29.

Jak wynika z rysunku 29, maksymalna temperatura adiabatyczna płomienia występuje nie dla mieszaniny stechiometrycznej, lecz dla nieznacznie bogatszej. Jest to skutek malejącego ciepła spalania oraz pojemności cieplnej produktów, poza obszarem $\phi = 1$.



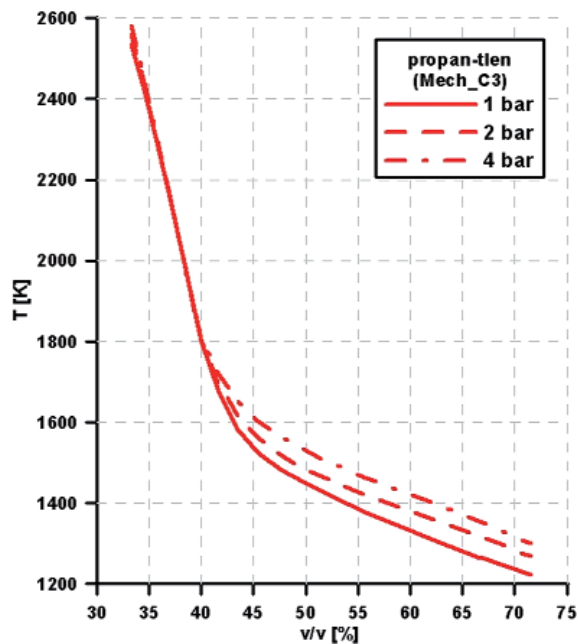
Rys. 29. Temperatura płomienia adiabatycznego dla różnego współczynnika ekwiwalencji dla mieszaniny wodoru (a) oraz propanu (b) z powietrzem, $p = 1$ bar

Obliczenia CAFT wykonano także dla mieszanin metanu, etanu oraz propanu z tlenem dla warunków ciśnienia i temperatury, w jakich zostały przeprowadzone pomiary eksperymentalne (rys. 30, 31).



Rys. 30. Zależności temperatury adiabatycznego płomienia od stężenia mieszanin metanu oraz etanu z tlenem, dla różnych warunków początkowych

Dla przypadku mieszaniny metanu z tlenem posłużono się mechanizmem reakcji GRI-Mech 3.0. W przypadku zaś obliczeń wykonanych dla mieszaniny etanu z tlenem zastosowano modyfikację powyższego mechanizmu reakcji, o nazwie Mech C2-3. Jest to nieco rozszerzona wersja mechanizmu, zawierająca 71 związków chemicznych oraz 469 reakcji. Mechanizm ten stosowany jest głównie do przypadków opisu wysokotemperaturowej kinetyki utleniania propanu oraz etanu.



Rys. 31. Zależności temperatury adiabatycznego płomienia od stężenia mieszaniny propanu z tlenem, dla różnych ciśnień początkowych

Obliczona temperatura płomienia adiabatycznego, T_{ad} , dla poszczególnych stężeń mieszaniny gazowej reprezentuje najwyższą, możliwą wartość teoretyczną. Nie uwzględnia się szeregu zjawisk, które występują w rzeczywistości (np. takie jak wymiana ciepła, konwekcja, powstawanie sadzy, itp.), i które są odpowiedzialne za niższą, w stosunku do obliczonej, wartość temperatury rzeczywistego płomienia.

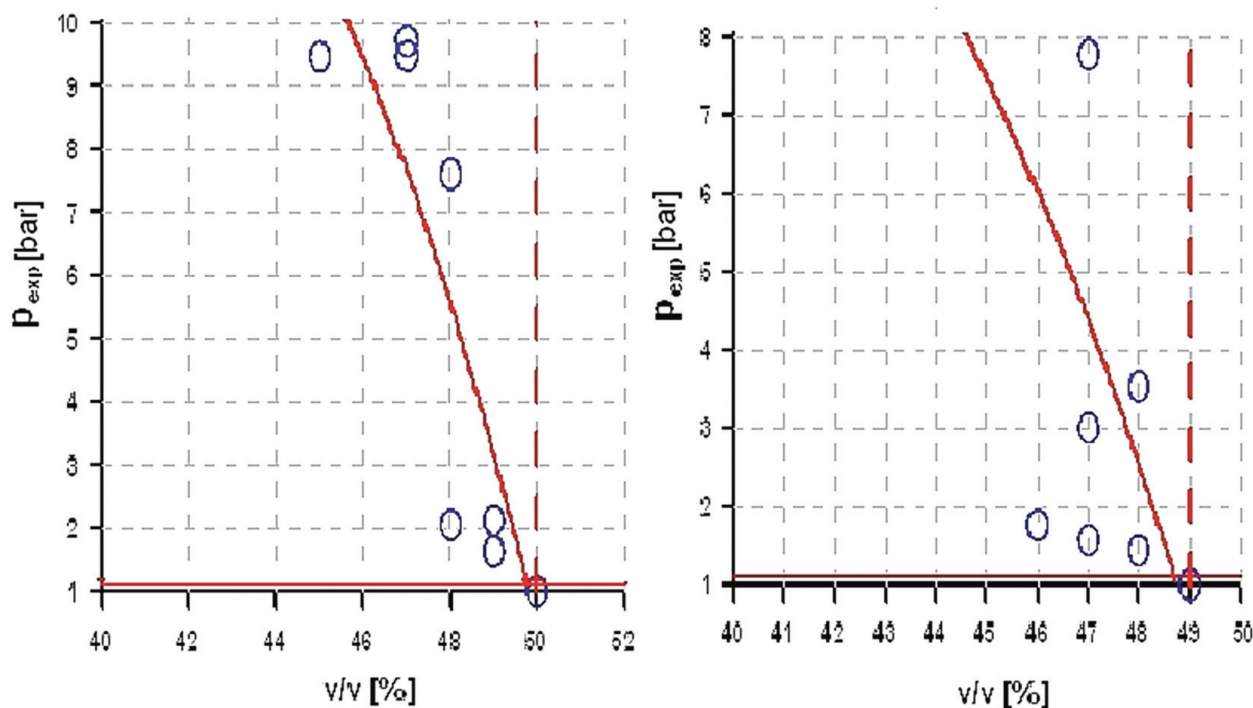
6. PODSUMOWANIE ORAZ DYSKUSJA WYNIKÓW

W niniejszej publikacji starano się omówić zjawiska towarzyszące badaniom nad fenomenem GGW oraz opracować pewne wytyczne eksperymentalne, które mogłyby zostać wykorzystane do dalszego pogłębiania wiedzy na ten temat. Dotyczy to w szczególności procesów utleniania mieszanin granicznych oraz takich kwestii związanych z badaniami nad GGW, jak:

- wielkość poszerzania się GGW w zależności od danego parametru fizycznego oraz przyjętego kryterium wyznaczania granicy
- intensywność formowania się sadzy w szeregu homologicznym, wpływ innych czynników (ciśnienie, temperatura, rodzaj powierzchni)
- możliwość zachodzenia niskotemperaturowego mechanizmu utleniania paliwa; powstawania tzw. „zimnych płomieni”, wieloetapowego mechanizmu zapłonu oraz reakcji utleniania przed wystąpieniem zapłonu – ich wpływ na ostateczną wartość GGW oraz przebieg zapisu ciśnienia w czasie (dla mieszaniny n-butan z tlenem).

Podczas wykonywania własnych badań eksperymentalnych zastosowano 7% kryterium przyrostu ciśnienia do ustalenia poszczególnych wartości GGW. Oznacza to, że w praktyce następną mieszanina, dla której nie odnotowano przyrostu ciśnienia, wyznacza GGW. Jednakże, jak dowodzą tego badania innych autorów, nawet wielokrotnie wyższe kryterium, które czasami bywa stosowane [44], zwiększa wartość GGW dla większości przebadanych mieszanin zaledwie o ułamek procenta. Jedynie tlenowe mieszaniny propanu oraz n-butanu, zwłaszcza w warunkach podwyższonej temperatury, „zbliżały się” do granicznej wartości progu 7% kryterium (rys. 32). Zakres uzyskiwanych wartości parametru p_{exp} dla pozostałych mieszanin wielokrotnie przewyższał wartość przyjętego progu. W przypadku zaś mieszanin n-butanu z tlenem odnotowano stosunkowo niewielkie przyrosty ciśnienia wybuchu (p_{exp}) dla ich bardzo bogatych mieszanin, co z kolei powodowało, że krzywa ekstrapolacji wartości GGW była mocno nachylona w stosunku do osi x. Poza tym w przypadku mieszanin n-butanu z tlenem, poddanych jednoczesnemu działaniu wyższej temperatury oraz ciśnienia należało uwzględnić fakt występowania niskich przyrostów ciśnień, powodowanych np. pojawianiem się LTOM. Aby całkowicie wyeliminować wpływ tego ostatniego zjawiska, zdaniem autora, należałoby uwzględnić kryterium ciśnieniowe o znacznie większym progu aniżeli przyjęte tutaj (oraz w jedynym standardzie dla podwyższonej temperatury i ciśnienia) 7%.

W mieszaninie, w której płomień propaguje do góry a następnie w dół (przypadek charakterystyczny dla mieszaniny o stężeniu granicznym, bliskim GGW) uzyskujemy zmienną powierzchnię frontu płomienia. Udowodniono, że zjawisko to w konsekwencji ma istotny wpływ na wykres przebiegu narastania ciśnienia w czasie. Dobra ilustracja właśnie tego zjawiska została przedstawiona w publikacji Mashuga [37]. Praca ta omawia powyższe zjawisko, niestety, bez dostatecznego wyjaśnienia genezy jego całości, tzn. nie określa jak istotny jest wpływ takiego czynnika jak zmieniająca się w czasie powierzchnia frontu propagującego płomienia, i czy, ewentualnie, może on mieć dominujący charakter. Wydaje się że można by wyeliminować ewentualny wpływ takiego przebiegu procesu na ostateczną wartość GGW, np. poprzez umieszczenie zapłonu w górnej części zbiornika. Niestety, w takim przypadku znaczącym modyfikacjom ulegają zachodzące wówczas procesy przepływu ciepła.



Rys. 32. Mieszanina propanu (z lewej) oraz n-butanu (z prawej) z tlenem w komorze 2,3 dm³; 20°C, 1 bar, centralny zapłon, kryterium 7% proggu przyrostu ciśnienia początkowego

W celu walidyzacji uzyskanych danych pomiarowych dla powietrznych mieszanin metanu, przeprowadzono bardziej szczegółową analizę wyników uzyskanych przez autorów stosujących jedną z wcześniej opisanych metod standardowych (tab. 12). Oznacza to, że porównaniu poddano metodę ciśnieniową o określonym kryterium przyjętego proggu palności, tj. 7% przyrostu ciśnienia początkowego oraz metodę wizualizacyjną, opartą na obserwacji propagującego do góry naczynia płomienia. Kryterium wizualnej obserwacji płomienia, czyli oparte o test w cylindrycznym naczyniu szklanym o objętości 0,85 dm³ i zapłonie iskrą elektryczną, pozwala w praktyce na uzyskiwanie największych wartości GGW [28].

Zastosowanie kryterium 7% przyrostu ciśnienia w ciśnieniowych metodach wyznaczania GGW, w przypadku przedstawionych przykładów, nie prowadzi do większych różnic ani jakichkolwiek tendencji, w porównaniu do już istniejących standardów. Jednakże, teoretycznie może być znaczące w przypadku wyraźnej „detekcji” samego procesu utleniania, np. oddzielenia wpływu źródła zapłonu o dużej energii na przyrost ciśnienia początkowego.

Tab. 12. Porównanie wartości GGW dla powietrznych mieszanin metanu otrzymanych przez różnych autorów, warunki otoczenia

Warunki pomiarowe	Wartość GGW [% v/v]
Komora o objętości 20 dm ³ , 7% kryterium przyrostu ciśnienia [38]	15,9
Komora o objętości 120 dm ³ , 7% kryterium przyrostu ciśnienia [38]	15,7
Komora o objętości 4,2 dm ³ , 1% kryterium przyrostu ciśnienia [19]	16,3
Komora o objętości 1,6 dm ³ , 7% kryterium przyrostu ciśnienia [39]	15,6
DIN 51649, kryterium wizualne [28]	16,2
Autor, komora 1300 dm ³ , 7% kryterium przyrostu ciśnienia	15,4
Autor, komora 42 dm ³ , 7% kryterium przyrostu ciśnienia	15,5
Autor, komora 2,3 dm ³ , 7% kryterium przyrostu ciśnienia	14,5

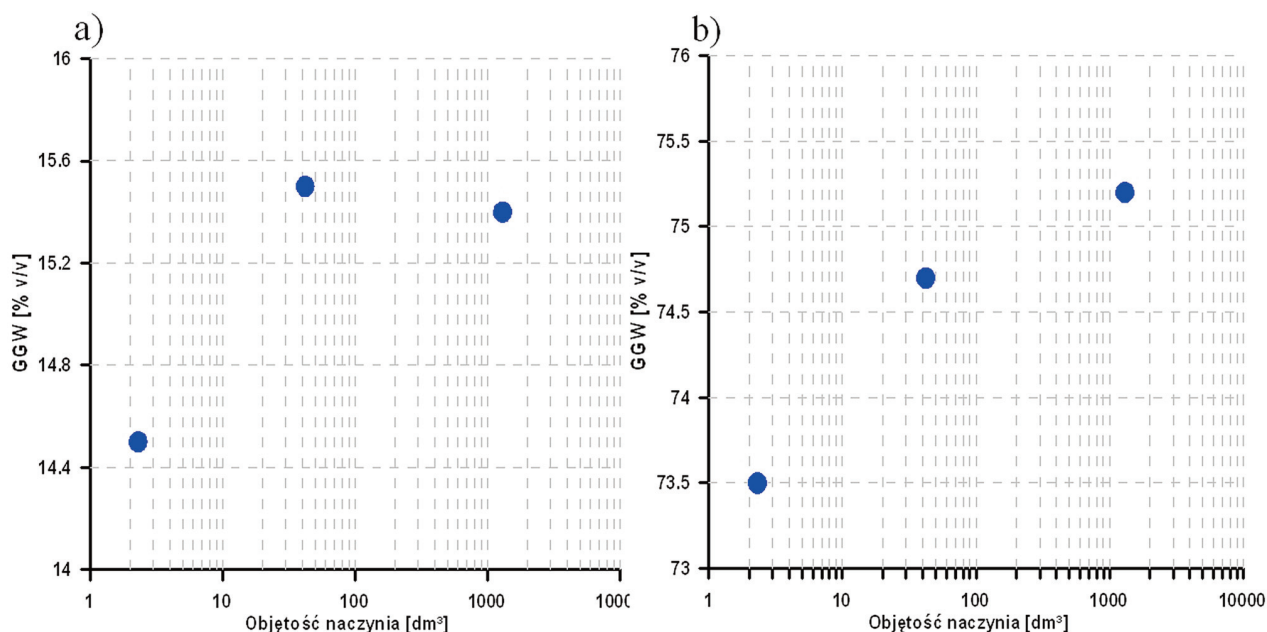
Ustalona wartość GGW dla mieszaniny wodoru z powietrzem również została poddana walidacji poprzez porównanie z najbardziej wiarygodnymi danymi literaturowymi. Jak wynika z poniższej tabeli, znajduje się ona w ogólnie przyjętych dla mieszanin tego gazu granicach (tab. 13). Należy jednakże zauważyć, że wynik 76,8% dla komory 8 dm³ (tabela poniżej) wydaje się być dość wysoką wartością. Być może spowodowane jest to niecałkowitą zgodnością metod pomiarowych (też, m.in. różnicami w objętościach komór).

Tab. 13. Porównanie wartości GGW dla powietrznych mieszanin wodoru otrzymanych przez różnych autorów, warunki otoczenia

Warunki pomiarowe	Wartość GGW [% v/v]
Komora o objętości 8 dm ³ [34]	76,8
Tuba, 7% kryterium przyrostu ciśnienia [15]	75
ASTM E 681, kryterium wizualne [43]	75,1
DIN 51649, kryterium wizualne [43]	75,2
Autor, komora 1300 dm ³ , 1% kryterium przyrostu ciśnienia	75,2
Autor, komora 42 dm ³ , 1% kryterium przyrostu ciśnienia	74,7
Autor, komora 2,3 dm ³ , 1% kryterium przyrostu ciśnienia	73,5

Odnotowany wzrost wartości GGW dla powietrznych mieszanin wodoru i metanu w komorze 42 dm³ (wcześniejsze badania autora) jest zgodny z częścią z dostępnych danych literaturowych akurat dla tej objętości naczynia [16,19,25,38,44]. Wielkość poszerzenia się GGW, zarówno dla cytowanych już danych źródłowych jak i w przypadku badań własnych w zakresie do 200°C, nie przekracza wartości 3% dla mieszaniny metanu, oraz 7% dla wodoru.

W komorze 2,3 dm³ ustalono ponownie wartości GGW dla powietrznych mieszanin, a także dla tlenowych, mając na względzie wpływ objętości naczynia na wartość tej wielkości. Osobno zbadany został wpływ temperatury początkowej mieszaniny oraz jej ciśnienia początkowego. Wyniki porównane do dostępnych danych literaturowych wykazują zadowalającą zbieżność [38].



Rys. 33. Wpływ wielkości naczynia (objętości) na wartość GGW powietrznych mieszanin metanu (a) oraz wodoru (b) dla warunków zbliżonych do normalnych (komory 2,3 dm³, 42 dm³ oraz 1300 dm³)

Na powyższym rysunku (rys. 33) zobrazowany został wpływ objętości naczynia badawczego na ostateczną wartość GGW dla powietrznych mieszanin metanu oraz wodoru znajdujących się w warunkach zbliżonych do standardowych. Wyraźnie widać, że wpływ ten najsilniej zaznacza się dla względnie niewielkich objętości, rzędu kilku dm^3 . Niewątpliwie kwestia różnic w energii oraz rodzaju użytych zapłonów w przypadku komory $2,3 \text{ dm}^3$ a pozostałymi dwiema komorami nie jest tutaj bez znaczenia (w przypadku wcześniejszych badań autora, w komorach 42 dm^3 i 1300 dm^3 został zastosowany zapłon iskrą elektryczną o energii 5 J). Zakładając jednakże, że nawet relatywnie większa energia zapłonu tylko w nieznacznym stopniu podwyższyłaby wartości GGW, można stwierdzić, że dla najmniejszej objętości uzyskano najniższe wartości GGW zarówno dla mieszaniny metanu jak i wodoru. Dane dla tego ostatniego gazu są zgodne z przewidywaniami autora. Zaskakujący jednak jest spadek wartości GGW w przypadku powietrznej mieszaniny metanu, znajdującej się we względnie wielkiej objętości. Wydaje się więc, że tłumiący efekt jaki wywierają ściany naczynia nie musi być w tym przypadku najsilniej wpływającym czynnikiem na ostateczną wartość GGW (przynajmniej w przypadku powietrznych mieszanin metanu).

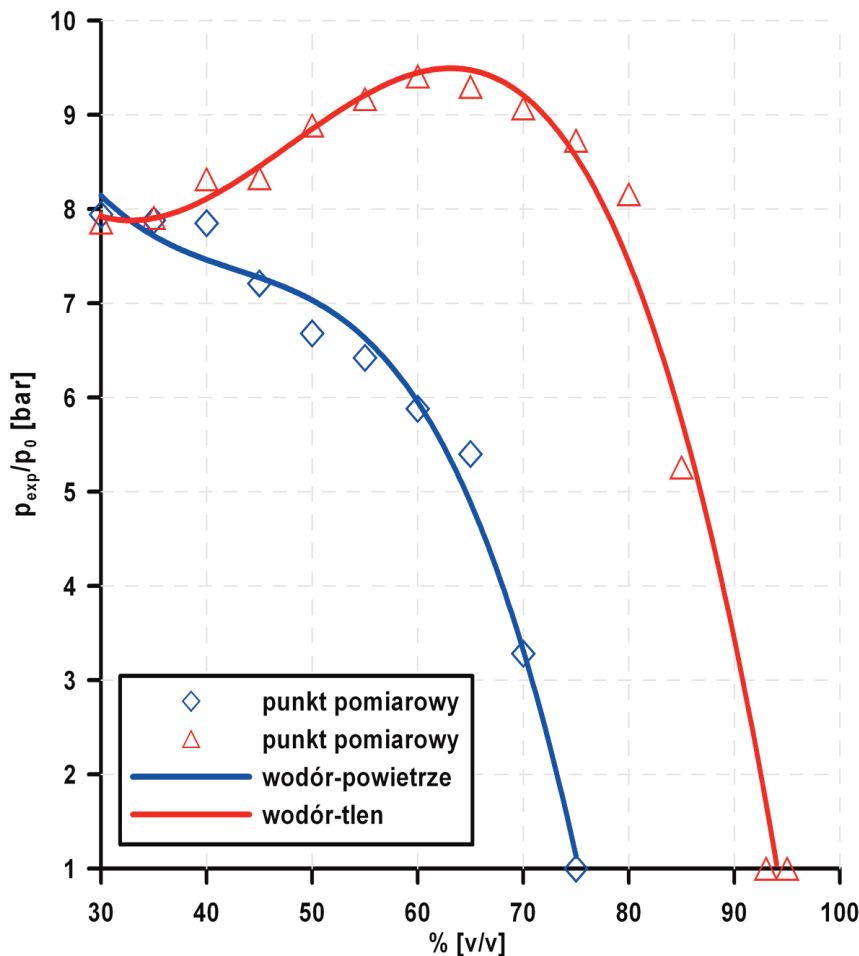
Z przeprowadzonych pomiarów, a zwłaszcza rejestracji fotograficznych ewoluującego płomienia, wynikało jednoznacznie, że powietrzne mieszaniny obydwu tych gazów w stężeniach bliższych stechiometrii, niemal natychmiast wypełniają sferycznie propagującym płomieniem dostępną całość badawczego naczynia. Sytuacja jednak zmienia się dość radykalnie, gdy stężenie mieszaniny (zwłaszcza metanowo-powietrznej, m.in. ze względu na niższą wartość prędkości propagacji płomienia) zbliża się do GGW. Wówczas wyraźnie widać, że „pierwotny” płomień w postaci hemisferycznego dysku przemieszcza się ku górze naczynia. W kolejnej fazie płomień taki – o ile wcześniej nie zaniknie – rozprzestrzenia się w całej górnej warstwie przyściennej, i następuje wówczas, po względnie długim czasie opóźnienia (nawet ponad 2 s) jego powolna propagacja (już w postaci horyzontalnej) ku dołowi naczynia. Zasadniczo odmiennie przebiega zjawisko utleniania powietrznej, bardzo bogatej, mieszaniny wodoru. W tym przypadku również zaobserwowano, że najpierw pojawia się niewielki płomień, który jednakże nie wykazywał tak charakterystycznego, regularnego kształtu. Podobnie jego propagacja ku górze naczynia była nieznaczną, gdyż po czasie ponad 10 razy krótszym niż w przypadku granicznych mieszanin metanowych (ok. 80 ms), płomień natychmiast wypełniał całą dostępną objętość naczynia – proces zaś utleniania przebiegał już do końca w całej dostępnej objętości.

Nasuwa się wniosek, że opisany powyżej mechanizm zjawiska odpowiedzialnego za utlenianie powietrznych mieszanin metanu o stężeniach bardzo bliskich GGW, w dużych objętościach naczynia, jest silnie zdeterminowany nie tylko poprzez wpływ konwekcji naturalnej, lecz także i inne, nie mniej istotne czynniki (np. wymianę ciepła). Można domniemywać z dużą dozą prawdopodobieństwa, że w pierwszej fazie, w której następuje wznoszenie się niewielkiego płomienia w postaci owalnego kształtu, występuje równoczesne ogrzanie przez niego przylegających warstw mieszaniny. Skutkuje to także nagromadzeniem się pewnej ilości gazu tuż pod górną powierzchnią komory, o względnie wyższej temperaturze. Dlatego też w następnej fazie może pojawiać się, niejako ponownie wzbudzona, horyzontalna strefa płomienia tuż pod powierzchnią górnej ściany komory, która zaczyna powoli propagować w dół, obejmując pozostałą część mieszaniny, i w konsekwencji prowadząc do właściwego zjawiska wybuchu.

Tak więc właściwy wybuch bardzo bogatej mieszaniny metanowo-powietrznej (znajdującej się w naczyniu o względnie dużej objętości) następuje dopiero w jej najwyższej warstwie, tuż pod górną ścianą komory. Niewątpliwie akumulacja gorącego gazu ma tutaj kluczowe znaczenie. Ulega on niejako ponownemu zapłonowi przez wznoszący się, regularny w kształcie, niewielki płomień. Powolna zaś propagacja wtórnego płomienia, w postaci warstwy, do dołu naczynia musi być skutkiem postępującego ogrzewania się pozostałej części mieszaniny.

Porównanie maksymalnych ciśnień wybuchu otrzymanych dla kolejnych stężeń mieszanin badawczych (p_{exp}) powietrznej mieszaniny wodorowej z tlenową mieszaniną tego gazu przedstawia rysunek nr 34. Bogatsze mieszaniny tlenowe wodoru wykazują zdecydowanie wyższe

ciśnienia p_{exp} oraz zdecydowane przesunięcie się w prawo wartości p_{max} na wykresie swojej wybuchowości.



Rys. 34. Porównanie wielkości przyrostu ciśnienia wybuchu dla wodorowych mieszanin tlenowych oraz powietrznych. Naczynie 2,3 dm³, 20°C, 1bar

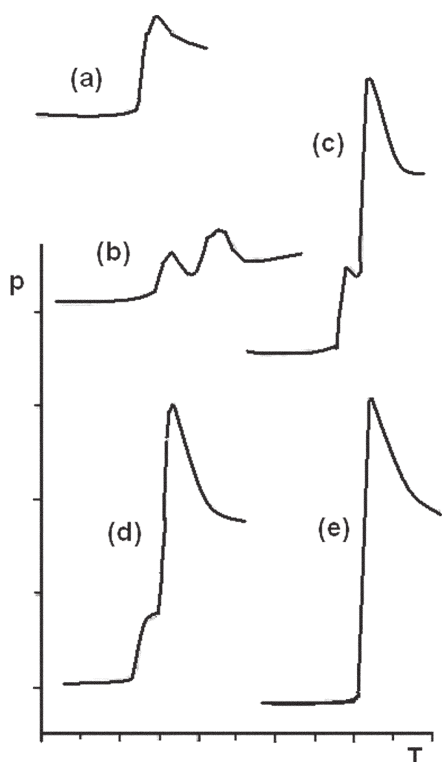
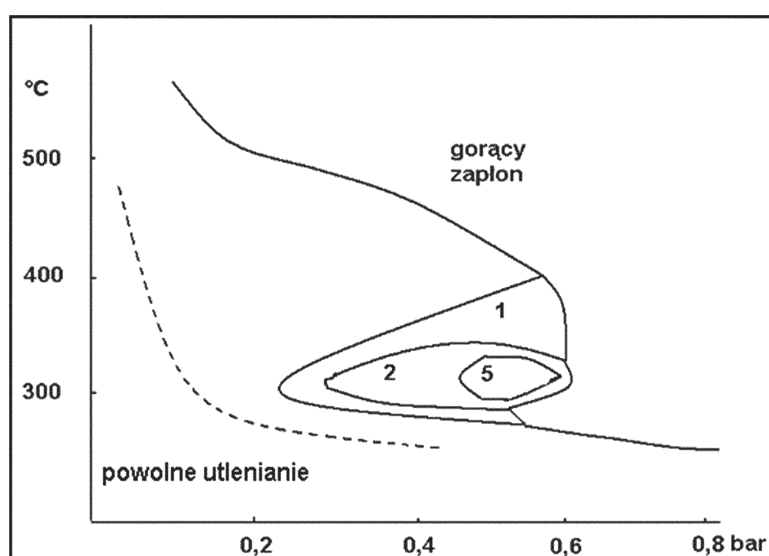
Zimne płomienie można zaobserwować podczas procesu utleniania większości mieszanin węglowodorowych, które znajdują się w odpowiednim zakresie wartości temperatury i ciśnienia. Należy założyć z dużą dozą prawdopodobieństwa, że także i podczas wykonywania pomiarów przedstawionych w niniejszym opracowaniu, w komorze 2,3 dm³, również zanotowano szczególne przypadki tego zjawiska (na co wskazują niektóre z zarejestrowanych przebiegów narastania ciśnienia w czasie – dla mieszaniny n-butanu z tlenem, np. rys. 13). Reakcje odpowiadające za występowanie zimnych płomieni są związane z niskotemperaturowymi procesami utleniania węglowodorów, zachodzącymi głównie w fazie gazowej. Pojawiają się zarówno w mieszaninach powietrznych, jak i tlenowych – tuż w pobliżu, lub też nawet powyżej, ich GGW. W pewnych warunkach ciśnienia i temperatury mogą wystąpić samorzutnie, bez uprzedniej inicjacji zapłonu (rys. 35). Jednakże pojawienie się ich najczęściej zostaje zapoczątkowane przez takie czynniki jak np. występowanie w mieszaninie tzw. gorących miejsc. Występują także po zadziałaniu źródła zapłonu o względnie niskiej energii (nawet poniżej MIE danej mieszaniny), które jednak przyczynia się do powstawania lokalnych stref „ogrzanej” mieszaniny [57].

Występowanie zimnych płomieni w dość charakterystyczny sposób zmienia kształt krzywej przebiegu ciśnienia w czasie, w odróżnieniu od zapisu tzw. gorącego zapłonu [32]. Niski stopień konwersji mieszaniny skutkuje niższą temperaturą gazów poreakcyjnych, a co za tym idzie, rejestracją niskiej wartości ciśnienia. Dodatkowo, można tutaj wymienić inne jeszcze kryteria, które z reguły pozwalają na dość jednoznaczne określenie zakresu występowania zjawiska zimnych płomieni (tab. 14).

Tab. 14. Parametry charakterystyczne dla płomieni zimnych i gorących [32]

	Zimne płomienie	Normalne płomienie
Zakres występowania palności	szeroki	niski
Wielkość uwalnianego ciepła	niska	wysoka
Przyrost temp. (°C w powietrzu)	10–150 (400)	1400–2800
Przyrost ciśnienia (zamknięta obj.)	poniżej 2 (niski)	6–10 (wysoki)
Maksymalna prędkość płomienia [cm/s]	3–5	30–325
Stopień konwersji mieszaniny	niski	niemal całkowity
Typowe produkty	HCHO, CO	H ₂ O, CO ₂

Rys. 35. Zakres pojawiania się zimnych płomieni w 50% mieszaninie propanu w tlenie; 1, 2, oraz 5 odnoszą się do zaobserwowanej częstości występowania tego zjawiska [60,61]

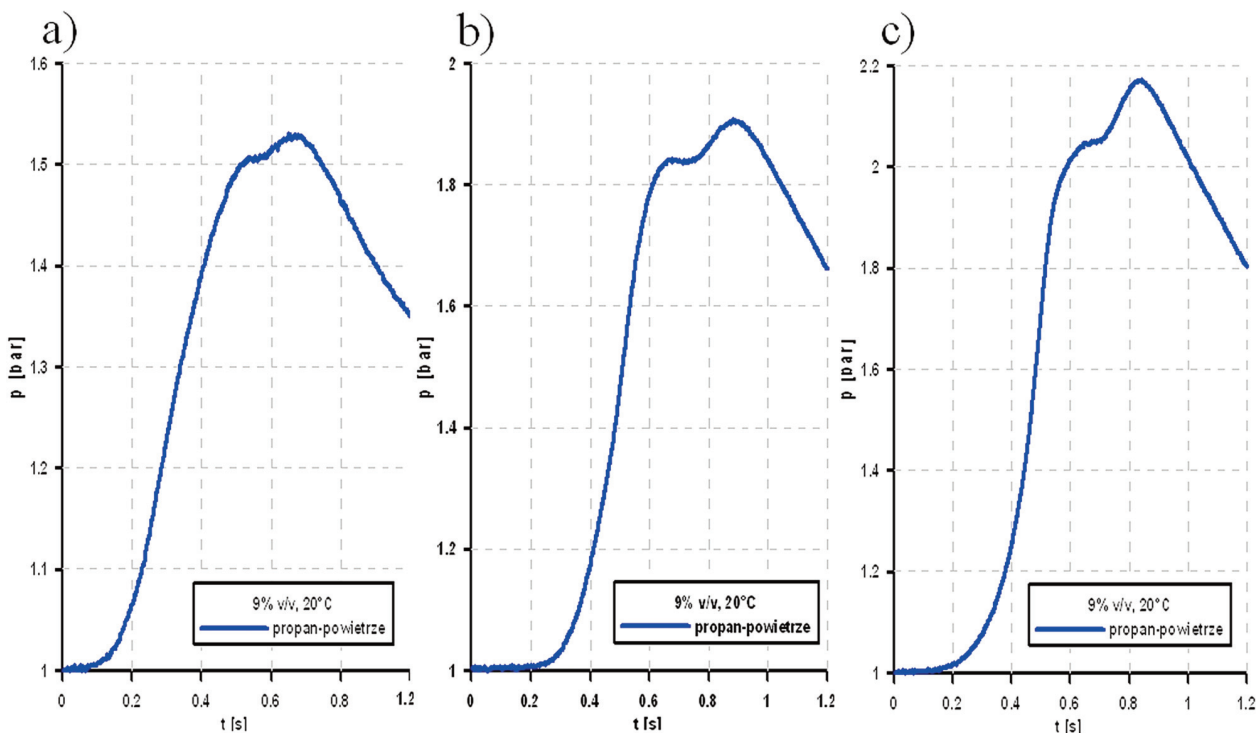


Rys. 36. Schemat najbardziej typowych obrazów pojawiania się zimnych płomieni w zapisie przebiegu zmian ciśnienia w zamkniętej objętości [32]; a – jeden zimny płomień, b – dwa zimne płomienie, c – tzw. „two-stage ignition”, czyli zapłon dwu etapowy z fazą przejściową, d – tzw. „two-stage ignition”, czyli zapłon dwu etapowy bez fazy przejściowej, w której pojawiają się niskotemperaturowe produkty, e – zapłon jednoetapowy, tzw. gorący

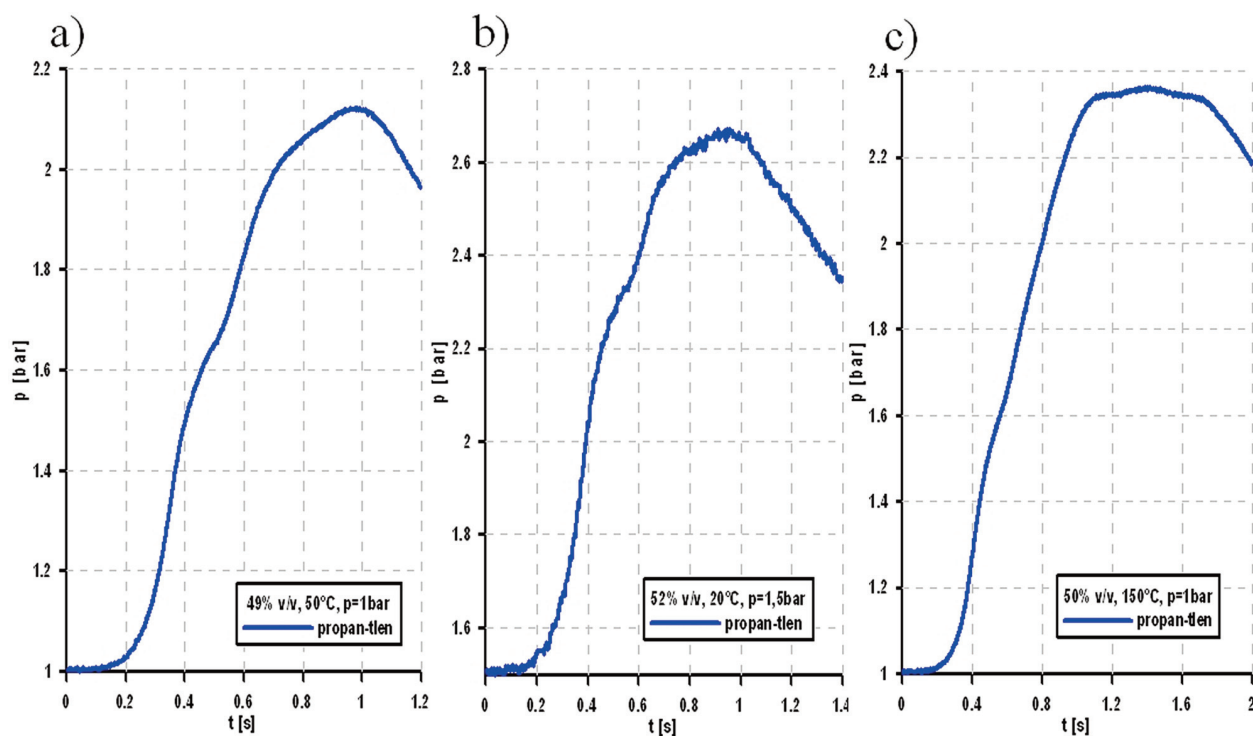
Pasman et al., wyróżnili kilka typów przebiegu ciśnienia spalania w czasie, które znamionują pojawienie się niskotemperaturowego mechanizmu procesu oksydacyjnego, (przy wcześniejszej indukcji procesu poprzez źródło zapłonu), lub wręcz typowych zimnych płomieni (wywołujących z reguły samorzutny zapłon całej mieszaniny) (rys. 36) [32, 57].

Dla pewnej liczby testów przeprowadzonych dla podwyższonej temperatury oraz ciśnienia (n-butan-tlen), w komorze 2,3 dm³, stwierdzono wyraźne występowanie specyficznych przebiegów ciśnienia w czasie. Część z nich przedstawia pewne wspólne cechy podobieństwa z typem a), który zaprezentowano na rysunku nr 36. Jednak większość tego typu przebiegów ciśnienia w czasie, uzyskanych przez autora, odznacza się znacznie mniejszą szybkością narastania ciśnienia w czasie (dp/dt) oraz wydłużoną końcową fazą spalania. Niemniej jednak próba wyjaśnienia ich charakteru skłania do przyjęcia tezy, że są to skutki wystąpienia szeregu procesów odpowiedzialnych za niskotemperaturowe utlenianie się paliwa, które z pewnym opóźnieniem, czasami przeradza się we właściwe spalanie.

Poniżej przedstawiono kilka z wielu otrzymanych zapisów przebiegu ciśnienia w czasie, które wykazują cechy charakterystyczne dla wystąpienia wysokotemperaturowego procesu, dla bardzo bogatych mieszanin (rys. 37, 38). Bogata mieszanina powietrzna propanu wykazuje niezwykle charakterystyczny przebieg krzywej narastania ciśnienia spalania w czasie. Istotny jest tu fakt, że warunki początkowe tej mieszaniny są bardzo zbliżone do warunków standardowych (rys. 38).



Rys. 37. Przebiegi ciśnienia w czasie dla 9% obj. mieszaniny propan-powietrze, komora 2,3 dm³, ciśnienie początkowe, $p_0 = 1$ bar



Rys. 38. Przebiegi ciśnienia w czasie dla tlenowych mieszanin propanu w naczyniu 2,3 dm³: a) 49%, 50°C, 1 bar, b) 52%, 20°C, 1,5 bar, c) 50%, 150°C, 1 bar

Jedynie w przebiegach ciśnienia w czasie zaprezentowanych na rysunku nr 13 można odnaleźć wyraźną analogię do schematów przebiegów zaproponowanych przez Pasmań *et al.* Odpowiadają one jednemu typowi, który wskazuje na wystąpienie pojedynczego zimnego płomienia, pojawiającego się po czasie około 1 sekundy po wystąpieniu zapłonu.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

Podczas realizacji prezentowanego opracowania przeprowadzono kompleksowe badania eksperymentalne mające na celu wyznaczenie GGW dla dziesięciu mieszanin gazowych: powietrznych oraz tlenowych. Miały one na celu ustalenie wpływu: podwyższonej temperatury, podwyższonego ciśnienia oraz różnej pozycji zapłonu na wartość GGW. Pomiary przeprowadzono w komorze badawczej o objętości 2,3 dm³. Komora taka okazała się właściwa do prowadzenia badań nad określeniem wartości GGW, oraz efektów towarzyszących tym pomiarom. Zastosowana metoda pomiarów, wraz z analizą wyników, pozwoliła na zrealizowanie założonego celu.

Podczas każdego z wykonanych pomiarów przeprowadzono rejestrację maksymalnego ciśnienia spalania, p_{exp} . Zarejestrowane zostały także przebiegi zmian ciśnienia w czasie. Dla wszystkich pomiarów zastosowano 7% kryterium przyrostu ciśnienia (p_{exp}) w stosunku do ciśnienia początkowego mieszaniny w celu określenia wartości GGW. Jedynie dla wybranych przypadków mieszanin przeprowadzono wizualną obserwację wraz z fotograficzną rejestracją procesu utleniania oraz jego efektów wtórnych (np. tworzenie się sadzy).

Ustalono szereg nowych danych eksperymentalnych dotyczących wartości GGW dla mieszanin powietrznych i tlenowych, zarówno dla warunków zbliżonych do standardowych, jak i dla podwyższonych temperatur (20–200°C) oraz dla początkowego ciśnienia mieszaniny palnej (1–6 bar). Dla niektórych przypadków stwierdzono istotny wpływ warunków początkowych mieszanin na wartość GGW.

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wpływ parametrów początkowych na wartość GGW okazał się inny dla mieszanin węglowodorowych niż dla mieszanin wodorowych. Wniosek ten jest słuszny zarówno dla mieszanin z powietrzem jak i tlenem. Dla mieszanin wodorowych występuje wyraźny spadek wartości GGW wraz ze wzrostem ciśnienia początkowego mieszaniny, podczas gdy dla niektórych węglowodorów obserwowano znaczne zwiększenie wartości GGW. Było to spowodowane pojawianiem się tzw. zimnych płomieni.
2. Stwierdzono istotny wpływ warunków początkowych mieszanin na wartość GGW. Największe zmiany wartości GGW, w zależności od ciśnienia początkowego, stwierdzono dla mieszaniny etanu z tlenem. W tym przypadku wartość GGW wzrosła o ponad 10% przy zmianie ciśnienia od 1 do 6 bar.
3. Nie stwierdzono jednoznacznej korelacji wyników obliczeń GGW za pomocą wyznaczania T_{ad} z rezultatami badań doświadczalnych. Dla przyjętego kryterium minimalnej T_{ad} , przy której występuje jeszcze propagacja płomienia (1400 K), odpowiadająca jej wartości GGW mieszanin z tlenem byłyby zdecydowanie wyższe, niż wyznaczone doświadczalnie.
4. Wpływ objętości naczynia badawczego na wartość GGW jest stosunkowo niewielki. Wartość GGW zauważalnie wzrasta jedynie w zakresie ich relatywnie niewielkich objętości.
5. Odmienny charakter wpływu parametrów początkowych na wartość GGW dla mieszanin wodoru oraz węglowodorów jest spowodowany wystąpieniem różnych, odmiennych jakościowo, mechanizmów procesów utleniania. Dla mieszanin wodorowych dominuje wysokotemperaturowy, rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania. W przypadku zaś takich węglowodorów jak n-butan możliwe jest wystąpienie LTOM.
6. Mieszanina metanu z tlenem wykazuje znacznie wyższą podatność na wpływ temperatury początkowej, niż mieszanina metanu z powietrzem. Jest to związane z faktem powstawania w bogatej mieszaninie z tlenem względnie większej liczby rodników tlenowych, aniżeli w podobnych warunkach może wytworzyć się ich w przypadku mieszaniny z powietrzem. Reakcje rodnikowe posiadają bardzo niskie energie aktywacji, przez co wykazują silną podatność

temperaturową. Nie bez znaczenia jest tutaj wpływ znacznej ilości azotu, który w warunkach otoczenia spełnia rolę gazu obojętnego, odbierającego ze strefy reakcji duże ilości ciepła.

7. Wykazano, że możliwe jest uzyskanie dla bogatych mieszanin n-butanu z tlenem (o podwyższonej temperaturze początkowej oraz ciśnieniu i przy zastosowaniu niskoenergetycznego źródła zapłonu) niskotemperaturowego mechanizmu utleniania LTOM. Wystąpienie takiego procesu pociąga za sobą pojawienie się m.in. dużej liczby wzbudzonych molekuł formaldehydu, czemu towarzyszyła charakterystyczna, wyraźnie wyczuwalna woń formaldehydu po otwarciu naczynia badawczego.
8. W przypadku mieszanin propanu oraz n-butanu z tlenem zaobserwowano powolne procesy utleniania, skutkujące m.in. znacznymi ilościami zaadsorbowanych cząstek sadzy, równomiernie na całej powierzchni ścian komory. W przypadku zaś zaistnienia wyraźnego, wysokotemperaturowego procesu utleniania bogatej mieszaniny tych gazów, obserwowano znacznie mniejsze ilości sadzy, zazwyczaj tylko na wewnętrznej powierzchni górnej hemisfery komory.
9. W zakresie przeprowadzonych badań określono wpływ pozycji zapłonu. Stwierdzono, że obniżenie pozycji zapłonu prowadzi do wyraźnie wyższych wartości p_{exp} dla bogatych mieszanin granicznych. Nasuwa się wniosek, że w przypadku określania parametru p_{exp} centralna pozycja zapłonu powinna być stosowana jedynie dla mieszanin zbliżonych do stechiometrycznych. W przypadku mieszanin o stężeniu bliskim GGW zauważalny jest wpływ konwekcji naturalnej, która zapewniając powolne narastanie propagującego, w postaci niewielkiej sfery, płomienia (bez większych strat ciepła do ścianek naczynia), prowadzi w konsekwencji do coraz szybszego postępu procesu utleniania. Efektem końcowym może być na tyle silne ogrzanie pozostającej górnej części naczynia reszty mieszaniny, że pojawi się propagacja płomienia do dołu.
10. Objętość tworzącej się sadzy wzrastała proporcjonalnie do rosnącego ciśnienia początkowego badanych mieszanin (zwłaszcza propanu oraz n-butanu z tlenem). Może to być związane z faktem, że w takich warunkach prekursorzy powstawania cząstek sadzy (pochodne rodnikowe; CH_3 , C_2H_3 , OH, nadtlenki z wiązaniem podwójnym oraz tlenek węgla) występują wówczas w większym stężeniu.

Badania potwierdzają m.in. możliwość występowania realnych zagrożeń podczas prowadzenia niektórych procesów produkcyjnych, np. z uwagi na występujące w pewnych warunkach typowe zimne płomienie. Nasuwa się niezwykle istotny wniosek, wzięwszy pod uwagę przyjęty i powszechnie akceptowany obecnie standard do wyznaczania GGW w warunkach podwyższonego ciśnienia i/lub temperatury (ASTM E918-83), że dla pewnych mieszanin może prowadzić to do wyznaczania górnej granicy pojawiania się zimnych płomieni, nie zaś *sensu stricto* granicy wybuchowości. Oprócz niebezpieczeństwa takiego „zafałszowania” wartości GGW danej mieszaniny, zjawisko zimnych płomieni jest także niebezpieczne, a może przede wszystkim, dlatego, że może w konsekwencji prowadzić do „właściwego”, gorącego zapłonu danej mieszaniny i wystąpienia HTOM (lub też zanieczyszczenia jej tak niestabilnymi produktami, jakimi są niektóre nadtlenki powstające podczas reakcji odpowiedzialnych za występowanie zimnych płomieni). Rodzi się więc pytanie o jednoznaczny sposób określania GGW. Można domniemywać, że nie tylko na podstawie oszacowania samego wzrostu p_{exp} , jak również w połączeniu z oceną szybkości przyrostu temperatury, można wyznaczyć dokładniejsze wartości GGW.

Wyznaczenie wartości GGW dla badanych mieszanin, w danych warunkach oraz odpowiednich objętościach, ma znaczenie praktyczne (podczas wykonywania operacji techniczno-chemicznych na danej mieszaninie, należy, o ile jest to możliwe, unikać stężeń znajdujących się w zakresie wybuchowości). W przypadku produkcji chemicznej trudno stosować normy bezpieczeństwa dotyczące palności gazów znajdujących się w warunkach zbliżonych do normal-

nych. Należy zwrócić baczną uwagę na redukcję niezbędnego marginesu bezpieczeństwa, poprzez zastosowanie zasad optymalizacji, czyli odniesienie danych wartości GGW do warunków praktycznych, najbardziej zbliżonych do tych, dla których dane pomiarowe zostały uzyskane. Istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia takich procesów jak „przedzapłonowe” reakcje, które po odpowiednio długim czasie, po którym pojawi się źródło zapłonu, skutkować będą wystąpieniem LTOM. Tak więc nawet w mieszaninie uznanej za znajdującą się poza GGW, po pewnym czasie, w odpowiednich warunkach, możliwe jest wywołanie wybuchu.

Otrzymane wyniki, jak i przeprowadzona ich interpretacja wraz z jakościowym omówieniem, mogą przyczynić się do takich działań, które w efekcie powinny prowadzić – między innymi poprzez wzrost poziomu bezpieczeństwa – także i do podniesienia produktywności wszędzie tam, gdzie w procesie produkcyjnym obecne są bogate, gazowe mieszaniny lekkich alkanów lub ich par, zwłaszcza w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, i gdzie może pojawiać się źródło zapłonu o stosunkowo niskiej energii. W świetle przedstawionych wyników badań, niektórych znanych już faktów oraz ich interpretacji, wydaje się, że efektywne zastosowanie się do odpowiednich wytycznych stwarza coraz większe perspektywy zrównoważonej, bezpiecznej oraz wydajnej produkcji w wybranych dziedzinach technologii chemicznej. Obecny stan techniczny użytych w pracy urządzeń nie jest ostateczny – zebrane informacje i cenne doświadczenia posłużą do opracowania udoskonaleń lub też zostaną wykorzystane do zaprojektowania nowych rozwiązań. Powinno to skutkować pełniejszym jakościowym obrazem wpływu niektórych z istotnych zjawisk, jakie towarzyszą procesowi spalania bogatych mieszanin, na rzeczywistą wartość GGW.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.A. Hefner, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27 (1), 2002
- [2] H.F. Coward, G.W. Jones, *Limits of Inflammability of Gases and Vapors*, U.S. Bureau of Mines, Bulletin 279, 1939
- [3] A.C. Edgerton, *Limits of Flammability*, Proc. 4th Symp. on Combustion, The Combustion Institute, pp. 4-13, 1952
- [4] M. Gieras, R. Klemens, G. Rarata, P. Wolański, *Determination of explosion parameters of methane-air mixtures in the chamber of 40 dm³ at normal and elevated temperature*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, pp. 263-270, 2006
- [5] A.A. Pękalski, E. Terli, J.F. Zevenbergen, S.M. Lemkowitz, H.J. Pasman, *Influence of the ignition delay on the explosion parameters of hydrocarbon-air-oxygen mixtures at elevated pressure and temperature*, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, pp. 1933-1939, 2005
- [6] B. Lewis, G. von Elbe, *Combustion, Flames, and Explosions of Gases*, Third Edition, Academic Press, Orlando, FL, pp. 333-361, 1961
- [7] A.G. Gaydon, H.G. Wolfhard, *Flames: Their Structure, Radiation, and Temperature*, John Wiley and Sons, New York, 1979
- [8] P.D. Ronney, H.Y. Wachman, *Effect of Gravity on Laminar Premixed Gas Combustion: Flammability Limits and Burning Velocities*, *Combustion and Flame*, vol. 62, pp. 107-119, 1985
- [9] A.E. Shilov, *N. N. Semenov and the chemistry of the 20th century (to 100th anniversary of his birth)*, *Pure & Applied Chemistry*, vol. 69, No. 4, pp. 857-863, 1997
- [10] V.N. Kondrat'ev, *Gas-Phase Reactions: Kinetics and Mechanisms*, Springer-Verlag, 1980
- [11] N.M. Emanuel, *Journal of Physics and Chemistry*, USSR, vol. 19, 1945
- [12] J. Warnatz, *Combustion Chemistry*, pp. 197-360, Springer-Verlag, New York, 1984
- [13] B.E. Milton, *Thermodynamics, Combustion and Engines*, Intl Specialized Book Service, 1995
- [14] H.F. Coward, G.W. Jones, *Limits of Flammability of Gases and Vapors*, Bulletin 503, U.S. Bureau of Mines, Washington, DC, 1952
- [15] M.G. Zabetakis, *Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors*, Bulletin 627, U.S. Bureau of Mines, Washington, DC, 1965
- [16] R.J. Cato, W.H. Gilbert, J.M. Kuchta, *Effect of Temperature on Upper Flammability Limits of Hydrocarbon Fuel Vapors in Air*, United States Department of the Interior, Bureau of Mines (TIB Hannover licensed customer copy and printed for Warsaw University of Technology, 2007)
- [17] H.K. Christner, *Experimentelle und theoretische Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von Zündgrenzen, dargestellt am Beispiel von Alkohol/Luft-Gemischen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 1974
- [18] B. Vanderstraeten, D. Tuerlinckx, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost, B. Smit, *Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane-air mixtures*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 56, pp. 237-246, 1997
- [19] F. Van den Schoor, F. Verplaetsen, *The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressures and temperatures*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. A128, pp. 1-9, 2006
- [20] F. Van den Schoor, F. Norman, F. Verplaetsen, *Influence of the ignition source location on the determination of the explosion pressure at elevated initial pressures*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, pp. 459-462, 2006
- [21] EN 1839, *Determination of Explosion Limits of Gases and Vapours*, European Committee for Standardisation, Brussels, 2003

- [22] International Standard ISO 6184-2, *Explosion Protection Systems – Part 2: Determination of Explosion Indices of Combustible Gases in Air*, International Organisation for Standardisation, 1985
- [23] A. Takahashi, Y. Urano, K. Tokuhashi, H. Nagai, M. Kaise, S. Kondo, *Fusing ignition of various metal wires for explosion limits measurement of methane/air mixture*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 11, pp. 353-360, 1998
- [24] Y. Hashiguchi, T. Ogahara, M. Iwasaka, K. Ozawa, *Effect of pressure on the detonation limit of ethylene*, *International Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 737-743, 1966
- [25] I. Wierzba, B.B. Ale, *Effects of temperature and time of exposure on the flammability limits of hydrogen-air mixtures*, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, pp. 1197-1202, 1998
- [26]A STM E918-83, *Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure*, American Society for Testing and Materials, 1993
- [27] L.G. Britton, *Two hundred years of flammable limits*, *Process Safety Progress*, vol. 21, No. 1, pp. 1-11, 2002
- [28] G. De Smedt, F. de Corte, R. Notelé, J. Berghmans, *Comparison of 2 standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 70, pp. 105-113, 1999
- [29] DIN 51649 Teil 1, *Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft*, Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1986
- [30] V. Schröder, R. Daubitz, *Evaluation of test methods for the determination of explosion limits of gases and vapours*, *Proceedings of the 11th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, pp. 2109-2117, 2004
- [31] ASTM E681-94, *Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994
- [32] N. Dam, A. Pełkalski, *Proper determination of the upper flammability limit at elevated conditions (high temperature and high pressure)*, <http://www.dct.tudelft.nl/part/explosion/>
- [33] SAFE and Efficient hydrocarbon oxidation processes by KINetics and Explosion eXpertise and development of computational process engineering tools, Workshop, Saint Denis La Plaine, November 2006
- [34] CEN/TC 305/WG 1/SG 4, *Determination of Explosion Limits of Gas and Vapours*, Rev.3, Draft of prEN 1839, Version October 2000
- [35] K.L. Cashdollar, M. Hertzberg, *20-L explosibility test chamber for dust and gases*, *Review of Scientific Instruments*, vol. 56(4), pp. 596-602, 1985
- [36] A. Dahoe, *Dust Explosions: A study of Flame Propagation*, PhD dissertation, TU Delft, 2000
- [37] C.V. Mashuga, *Determination of the Combustion Behaviour for Pure Component and Mixtures Using a 20-litre Sphere*, dissertation, Michigan Technology University, 1999
- [38] A.A. Pełkalski, H.P. Schildberg, P.S. Smallegange, S.M. Lemkowitz, J.F. Zevenbergen, M. Braithwaite, H.J. Pasman, *Determination of the explosion behaviour of methane and propene in air or oxygen at standard and elevated conditions*, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 83(B5), pp. 421-429, 2005
- [39] K.L. Cashdollar, I.A. Zlochower, G.M. Green, R.A. Thomas, M. Hertzberg, *Flammability of methane, propane, and hydrogen gases*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 13, pp. 327-340, 2000
- [40] S.Y. Liao, Q. Cheng, D.M. Jiang, J. Gao, *Experimental study of flammability limits of natural gas-air mixture*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. B119, pp. 81-84, 2005
- [41] K. Holtappels, *Report on the experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise - Part 1: methane, hydrogen and propylene*, Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Contract No. EVG1-CT-2002-00072

- [42] H. Eichert, M. Fischer, *Sicherheit der Wasserstoff-Energietechnik - Eine notwendige Voraussetzung*, VGB Kraftwerkstechnik 72, 1992
- [43] A. Gasse, *Experimentelle Bestimmung und Simulation von Explosionsgrenzen, untersucht an wasserstoffhaltigen Brenngasgemischen*, Dissertation, Uni-GH Paderborn, Germany, 1992
- [44] V. Schroeder, K. Holtappels, *Explosion Characteristics of Hydrogen-Air and Hydrogen-Oxygen Mixtures at Elevated Pressures*, Bundesanstalt für Materialforschung und fruefung (BAM), Berlin, Germany, 2002
- [45] H. Janssen, J.C. Bringmann, B. Emonts, V. Schroeder, *Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolysers*, Berlin, Germany, 2003
- [46] C. Liebner, V. Schröder, K. Holtappels, *Safety Characteristics of hydrogen at super ambient conditions: Lubricant contamination influencing the Auto Ignition Temperature*, Berlin, Germany, 2006
- [47] L. Isadore, D. F. E. Belles, *Survey of hydrogen combustion properties*, National Advisory Committee for Aeronautics, Report 1383
- [48] NFPA 325, National Fire Protection Association, 1994
- [49] Zou, Renjun, Lou, Qingkun, Liu, Huicai, Niu, Fenghui, *Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 26(12), pp. 2528-2532, 1987
- [50] J. Warnatz, U. Maas, et al., *Combustion*, Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [51] J.M. Simmie, *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels*, Prog. Energy Combust. Sci., vol. 29 (6), pp. 599-634, 2003
- [52] J.F. Griffiths, J.A. Barnard, *Flame and Combustion*, Blacic Academic & Professional, Glasgow, 1995
- [53] R.I.A. Patterson, *Numerical Modeling of Soot Formation*, University of Cambridge, 2007
- [54] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, *Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C2 hydrocarbons*, Combustion and Flame, vol. 121, pp. 22-136, 2000
- [55] M. Frenklach, H. Wang, *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, pp. 165-192, Springer Verlag, 1994
- [56] V. Warth, N. Stef, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, G.M.Come, *Computer Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms: Application to the Modeling of the Oxidation of n-Butane*, Combustion and Flame, vol. 114, pp. 81-102, 1998
- [57] A.A. Pękalski, J.F. Zevenbergen, H.J. Pasman, S.M. Lemkowitz, A.E. Dahoe, B. Scarlett, *The relation of cool flames and auto-ignition phenomena to process safety at elevated pressure and temperature*, Journal of Hazardous Materials, vol. 93, pp. 93-105, 2002
- [58] Y. Yamasaki, N. Iida, *Numerical Analysis of Auto Ignition and Combustion of n-Butane and Air Mixture in The Homogeneous Charge Compression Ignition Engine by Using Elementary Reactions*, The Fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, , Nagoya, 2001
- [59] S.M. Frolov, V.Y. Basevich, V.A. Smetanyuk, A.A. Belyaev, H.J. Pasman, *Oxidation and combustion of fuel-rich n-butane-oxygen mixture in a standard 20-liter explosion vessel*, European Conference on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD, The Netherlands, 2006
- [60] P.G. Lignola, E. Reverchon, Prog. Energy Combust. Sci., vol. 13 (1), pp. 75-96, 1987
- [61] C. Mengel, K. Lucka, H. Köhne, *The influence of pressure on the stability limits mixture preparation by cool flames*, Proceedings of the European Combustion Meeting, 2005
- [62] P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G.M. Côme, *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1,573 K*, Journal of Chim. Phys., vol. 92, pp. 1666-1692, 1995
- [63] A. Konnov, *Version 0.5*, [<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>]

- [64] E.L. Petersen, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures*, Combustion and Flame, vol. 117, pp. 272-290, 1999
- [65] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V. Lissianski, Z. Qin, GRI 3.0. [<http://www.me.berkeley.edu/gri-mech>]
- [66] F. Van den Schoor, R.T.E. Hermanns, J.A. van Oijen, F. Verplaetsen, L.P.H. de Goey, *Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures*, Journal of Hazardous Materials, vol. 150, pp. 573-581, 2008
- [67] <http://www.reactiondesign.com/>
- [68] S. Kondo, Y. Urano, K. Tokuhashi, A. Takahashi, K. Tanaka, *Prediction of flammability of gases by using F-number analysis*, Journal of hazardous materials, vol. 82 (2), pp. 113-128, 2001
- [69] C.V. Mashuga, D.A. Crowl, *Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures*, Process Safety Progress, vol. 18 (3), pp. 127-134, 2004
- [70] M. Pofit-Szczepańska, *Wybrane zagadnienia z chemii ogólnej, fizykochemii spalania i rozwoju pożarów*, Kraków 1994
- [71] M.A. Silakova, V. Smetanyuk, H.J. Pasma, *Model, software for calculation of flammability limits and its validation*, Project SAFEKINEX – Deliverable No. 19, Delft University of Technology, 2007
- [72] D.D. Drysdale, *An introduction to fire dynamics*, Chichesters Wiley, 1985
- [73] R.D. Stull, *Fundamentals of fire and explosion*, A.I.Ch.E. Monograph Series No. 10, New York 1077
- [74] D. Gupta, A.W. Date, U.V. Bhandarker, *Comparison of Combustion Calculations Using Cantera and Chemkin*, Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay 2005
- [75] <http://www.Cantera.org/>
- [76] www.safekinex.org/
- [77] K. Chatrathi, J. Going, Process Safety Progress, vol. 19 (3), pp. 146-153, 2000
- [78] S.M. Frolov, V.Y. Basevich, A.A. Belyaev, J.H. Pasma, *Detailed reaction mechanism of n-butane oxidation*, Delft University of Technology, The Netherlands, 2006
- [79] <http://www.astm.org>
- [80] <http://www.iso.org>
- [81] J. Głowiński, T. Baczyńska, M. Sewerynak, *Granice wybuchowości układu H₂ – NO – N₂O pod zwiększonym ciśnieniem*, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Przemysł Chemiczny, vol. 75 (2), pp. 63-65, 1996
- [82] D.S. Burgess, A.L. Furno, J.M. Kuchta, K.E. Mura, *Flammability of mixed gases*, Report of Investigations RI-8709, 1982
- [83] A. Kobiera, J. Kindracki, P. Żydak, P. Wolański, J. Szymczyk, W. Glinka, G. Rarata, *Explosion propagation, Pmax, Model demonstration*, Faculty of Power and Aeronautical Engineering, Warsaw University of Technology, Safekinex Workshop, Paris, 2006
- [84] J. Warnatz, *Hydrocarbon oxidation high-temperature chemistry*, Pure Appl. Chem., vol. 72 (11), pp. 2101-2110, 2000
- [85] A. Edgerton, J. Powling, *The Limits of Flame Propagation at Atmospheric Pressure. II The Influences of Changes in the Physical Properties*, Royal Society, vol. 193A, 1948
- [86] J.G. Hansel et al, *Predicting and Controlling Flammability of Multiple Fuel and Multiple Inert Mixtures*, Proceedings of the 25th Annual AIChE Loss Prevention Symposium, 1991