

# Badanie granic wybuchowości par cieczy palnych w różnych temperaturach początkowych

## *Experimental study on flammability limits of fuel vapors at different initial temperatures*

***Rafał Porowski<sup>1)</sup>, Marcin Grabarczyk<sup>1)</sup>, Andrzej Teodorczyk<sup>2)</sup>***

1) Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej PIB, ul. Nadwiślańska 213, 05-420 Józefów, PL

2) Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa, Politechnika Warszawska, ul. Nowowiejska 21/25, 00-665 Warszawa, PL

*Autor do korespondencji: tel.: (022) 769 32 31, e-mail: rporowski@cnbop.pl*

**Streszczenie:** Artykuł zawiera wyniki badań doświadczalnych granic wybuchowości par metanolu, etanolu oraz 1-butanolu w temperaturach początkowych 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C oraz 120 °C. Badania przeprowadzono według metody B opisanej w standardzie PN-EN 1839. Dodatkowo, w treści artykułu przedstawiono przegląd stanu dotychczasowej wiedzy w zakresie metod określania granic wybuchowości na potrzeby bezpieczeństwa w transporcie i w magazynowaniu ciekłych substancji palnych.

**Abstract:** The paper contains the results of experimental study on flammability limits for methanol, ethanol and 1-butanol at elevated temperatures of 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C and 120 °C. Experimental investigation was done using the B method described in the standard PN-EN 1839. In addition, a state of the art was made on norms, research methods and apparatus used for the determination of flammability limits in terms of transport and storage safety of combustible vapors.

**Słowa kluczowe:** granice wybuchowości

**Keywords:** flammability limits

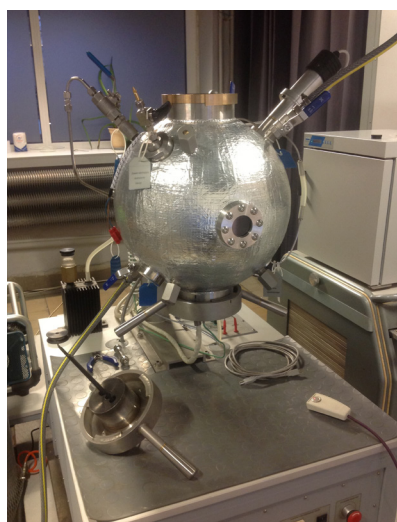
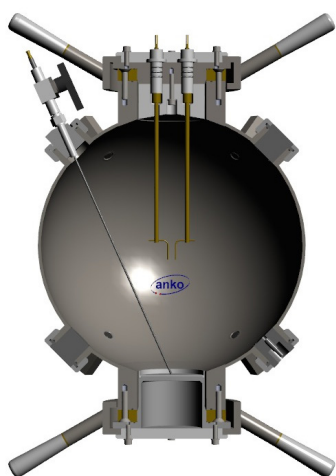
## 1. Przegląd stanu wiedzy

Na przestrzeni lat doświadczalnie stwierdzono, że istnieją określone mieszaniny oraz zakresy temperatur, które definiują granice obszaru palności tych substancji – stąd mowa o granicach wybuchowości. Zaobserwowano, że zależą one także od fizycznych warunków oraz metodyki prowadzenia eksperymentów. Badania dotyczące granic wybuchowości trwają już wiele lat, a ich rezultaty są widoczne w literaturze przedmiotu. W 1952 roku Coward i Jones [1] zaproponowali pierwszą definicję oraz metodę określania granic wybuchowości. Chcieli oni, aby ich określanie odbywało się w pionowej rurze testowej o średnicy wewnętrznej około 50 mm i długości ok. 1,5 m zamkniętej na górze i otwartej na dole oraz połączonej z atmosferą. Kryterium wystąpienia zapłonu było przemieszczenie się płomienia wzdłuż całej długości rury. Proponowana aparatura nie była stabilizowana termicznie, a więc jej użyteczność ograniczała się jedynie do badania granic wybuchowości cieczy, które wykazywały zdolność do parowania w temperaturze pokojowej. W swojej pracy wykazali również, że niektóre substancje, np. halogeny, są odporne na standardową procedurę badawczą. Badania Cowarda i Jonesa były podstawą do opracowania niemieckiej normy DIN 52649, w której zakłada się użycie cylindrycznego, szklanego, pionowego zbiornika o długości 300 mm i średnicy wewnętrznej 60 mm, w którym zapłon inicjowany jest iskrowo z elektrod umieszczonych nad dolną powierzchnią komory. W 1965 roku Zabetakis [2] zaproponował modyfikację stanowiska, która umożliwiła badanie granic wybuchowości w temperaturach do 230 °C. Dodatkowo Zabetakis zaobserwował wpływ średnicy rury na wyniki badań. Zwiększenie jej dwukrotnie powodowało obniżenie górnej granicy wybuchowości i nie miało związku z dolną granicą wybuchowości. W 1972 roku zostało zbudowane i ustandaryzowane stanowisko służące do badań granic wybuchowości, oznaczone w amerykańskich normach jako ASTM (ang. *American Society for Testing and*

*Materials*) E-681 na zlecenie firmy Kodak. Był to kulisty zbiornik badawczy o pojemności 5 dm<sup>3</sup> stabilizowany termicznie do temperatury 1500 K, wyposażony w mieszadło magnetyczne oraz układ zapłonowy położony poniżej środka zbiornika. W 1986r. Schrodter opublikował wyniki swoich badań [3] rozszerzające dokonania Zabetakisa. Następnie, w 2001r. Arnalods i inni [4] zajmowali się doświadczalnym ustaleniem granic wybuchowości w obniżonych ciśnieniach. Wykazali oni silny wpływ ciśnienia na górną i słabszy na dolną granicę wybuchowości podczas badania metanolu, heptanu, toluenu i acetonu w ciśnieniach poniżej 1,2 bar. W 2007 roku van den Schoor i inni [5] użyli dostępnych 4 różnych metod numerycznych do obliczenia górnej granicy wybuchowości mieszanin palnych w różnych ciśnieniach (do 10 bar) i temperaturach (do 200 °C). Zastosowali oni trzy mechanizmy kinetyki reakcji chemicznych, dla których wyniki obliczeń porównano z dostępnymi w literaturze wynikami badań doświadczalnych. Zauważono wówczas, że dla ciśnień zbliżonych do ciśnienia otoczenia, modele sprawują się dobrze. Dla ciśnień znacząco wyższych od ciśnienia otoczenia rozbieżności wyników są duże. W testowanych kodach do obliczeń numerycznych zbyt duży nacisk położono na zależność granic wybuchowości od ciśnienia, a zbyt mały na ich zależność od temperatury. Dokonany przegląd literatury pozwolił dostrzec luki w wiedzy z zakresu badania granic wybuchowości w podwyższonych temperaturach. Braki te mogą skutecznie utrudniać projektowanie systemów ochrony przed wybuchem, a także być źródłem popełnianych błędów na etapie projektowania obiektów przemysłowych [6,7]. Przedstawione w dalszej części artykułu badania mają charakter autorski i stanowią samodzielną pracę wszystkich autorów.

## 2. Stanowisko i procedura badawcza

W celu badania granic wybuchowości par cieczy palnych, zastosowano stanowisko badawcze opisane w standardzie PN-EN 1839 [8], składające się z komory badawczej, układu zapłonu, urządzenia do przygotowania mieszanin, systemu pomiaru ciśnienia oraz temperatury wraz z oprzyrządowaniem. Komora badawcza to 20-litrowy zbiornik sferyczny, wykonany ze stali nierdzewnej oraz odporny na wysokie ciśnienia i korozję w wyniku oddziaływania produktów spalania. Obecność izolacji i systemu stabilizacji temperatury pozwala na wykonywanie badań w temperaturach do 120 °C włącznie. Dodatkowo, komorę wyposażono w termoparę umożliwiającą pomiar temperatury płomienia. System zapłonu został umiejscowiony w geometrycznym środku komory. Zapłonu dokonuje się poprzez spalanie drutu topikowego. System akwizycji danych składa się z przetwornika ciśnienia, wzmacniacza sygnałów oraz urządzenia rejestrującego. Przygotowanie mieszaniny odbywa się według metody ciśnień cząstkowych. Komorę badawczą wyposażono również w pompę próżniową, manometr oraz mieszadło mechaniczne. Fotografie stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1.



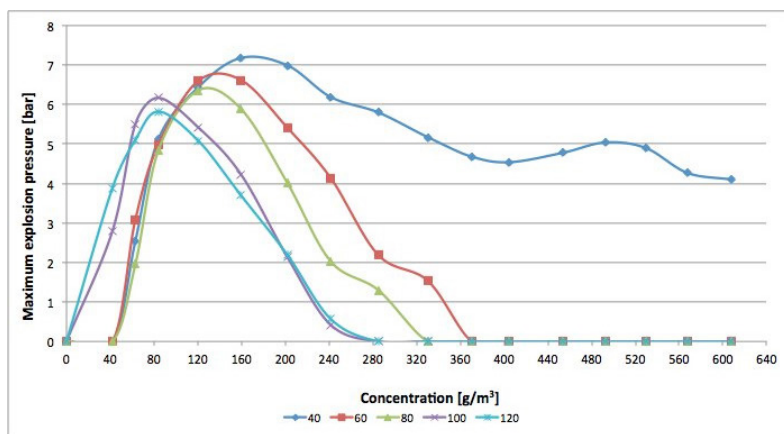
**Rys. 1.** Stanowisko do badania granic wybuchowości cieczy palnych

**Fig. 1.** Experimental stand for testing flammability limits of fuel vapors

Procedura badawcza zgodna jest z normą PN-EN 1839 [8], ale została też zoptymalizowana pod kątem uzyskania możliwie dużej jednorodności badanej mieszaniny. Pojedynczy test rozpoczynało się od założenia drutu oporowego pomiędzy elektrody umieszczone na głowicy komory badawczej oraz szczelnym zamknięciu komory. Następnie uruchamiana była pompa próżniowa, która tworzyła w środku atmosferę o ciśnieniach rzędu 3 mbar. Do tak przygotowanej komory podawana była określona ilość cieczy. Następnie podawano do wnętrza komory powietrze i następowało pierwsze mieszanie parującej cieczy, przy pomocy mieszadła. Kolejnym krokiem było doprowadzenie dodatkowej ilości powietrza do wyrównania ciśnienia z ciśnieniem otoczenia oraz ponowne mieszanie. Następnym krokiem było uruchomienie źródła zapłonu i rejestracja wyników. Kryterium wybuchu był przyrost ciśnienia, zgodnie z wymaganiami PN-EN 1839 [8].

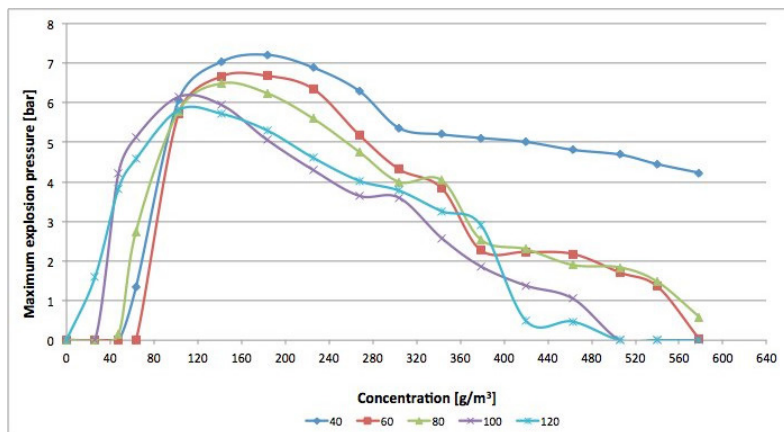
### 3. Wyniki badań

Badaniom poddano 3 ciecze, tj. metanol, etanol oraz 2-butanol w różnych stężeniach oraz w podwyższonych temperaturach początkowych, tj. (40, 60, 80, 100 i 120) °C. Wykonano próby dla danej cieczy przy zadanej temperaturze początkowej, przy ustalonym stężeniu i przy ciśnieniu wewnątrz zbiornika badawczego równemu ciśnieniu atmosferycznemu. Na rys. od 2 do 4 przedstawiono wyniki dokonanych badań w zakresie granic wybuchowości.



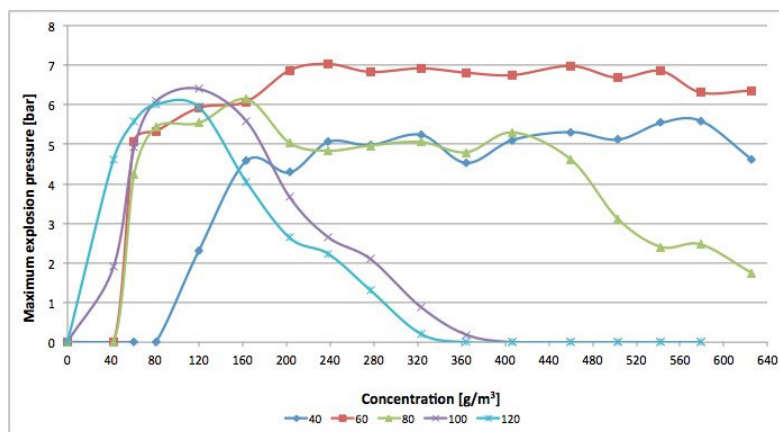
Rys. 2. Granice wybuchowości dla etanolu w podwyższonych temperaturach

Fig. 2. Flammability limits for ethanol at elevated temperatures



Rys. 3. Granice wybuchowości dla metanolu w podwyższonych temperaturach

Fig. 3. Flammability limits for methanol at elevated temperatures



Rys. 4. Granice wybuchowości dla 1-butanolu w podwyższonych temperaturach  
 Fig. 4. Flammability limits for 1-butanol at elevated temperatures

#### 4. Podsumowanie i wnioski

W przypadku etanolu wyraźnie widać, że wzrost temperatury początkowej podczas parowania cieczy obniża jej zdolności do tworzenia mieszaniny wybuchowej z powietrzem. Przy zmianie temperatury z 40 °C na 60 °C zaobserwowano pojawienie górnej granicy wybuchowości przy 330 g·m<sup>-3</sup>. W przypadku metanolu zanotowano spadek przyrostu ciśnienia wraz ze wzrostem temperatury. Dla stężenia 540 g·m<sup>-3</sup> zmiana temperatury z 40 °C na 60 °C powoduje pięciokrotny spadek przyrostu ciśnienia. Z kolei 1-butanol wydaje się być mało podatny na zmiany temperatury. Wyniki pozwalają zauważyć, że dolna granica zostaje obniżona wraz ze wzrostem temperatury. Dla 1-butanolu dolna granica wybuchowości wynosi około 40 g·m<sup>-3</sup> w temperaturze 60 °C i 80 °C, podczas gdy dla 40 °C wynosi ona tylko 20 g·m<sup>-3</sup>.

#### Literatura

- [1] Coward H.F., Jones G.W., *Limits of flammability of gases and vapors*. Bulletin 503 Bureau of Mines, Pittsburg, 1952.
- [2] Zabetakis M.G., *Flammability limits of combustible gases and vapors*. Bureau of Mines, Bulletin 627, 1965.
- [3] Schrödter W., *Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der unteren Zündgrenze von Lacklösemitteln*. Amts- und Mitteilungsblatt der BAM 16, 1986.
- [4] Arnoldos J., Casal J., Planas-Cuchi E., *Prediction of flammability limits at reduced pressures*. Chemical Engineering Science No. 56, 2001.
- [5] Van den Schoor F., Verplaetsen F., Berghmans J., *Calculation of the upper flammability limit of methane/air mixtures at elevated pressures and temperatures*. Journal of Hazardous Materials No. 153, 2008.
- [6] Mannan S., *Lee's Loss Prevention in the Process Industries*. Elsevier, 2005.
- [7] Eckhoff R.K., *Explosion hazards in the process industries*. GPC, 2005.
- [8] PN-EN 1839:2005, *Oznaczanie granic wybuchowości gazów i par*. PKN.