

dr inż. Marcin Grabarczyk¹
prof. dr hab. inż. Andrzej Teodorczyk¹

Przyjęty/Accepted/Принята: 06.05.2015;
Zrecenzowany/Reviewed/Рецензирована: 18.02.2016;
Opublikowany/Published/Опубликована: 30.06.2016;

Wpływ temperatury na ciśnienie wybuchu mieszanin izooktanu i izomerów alkoholu butylowego²

Influence of Temperature on Explosion Pressure of Liquid Fuels Blends Composed of Isooctane and Various Isomers of Butyl Alcohol

Влияние температуры на давление взрыва смесей изооктана и изомеров бутанола

ABSTRAKT

Cel: Celem artykułu jest przedstawienie wyników przeprowadzonych prac eksperymentalnych dotyczących wpływu temperatury na wybrane parametry wybuchowości, tj. ciśnienie wybuchu P_{ex} oraz maksymalne ciśnienie wybuchu P_{max} . Dodatkowo dokonany został przegląd literatury na temat wyżej wymienionych oraz dwóch dodatkowych parametrów tj. szybkości narastania ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{ex}$ oraz maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{max}$.

Projekt i metody: Badania wykonano przy użyciu aparatury, której budowa jest zgodna z wytycznymi normy PN-EN 15967. Zbiornik badawczy stanowiła sferyczna komora o objętości 20 l, wyposażona w dodatkowe układy o różnym przeznaczeniu, m.in. układ przygotowania mieszaniny paliwowo-powietrznej, układ akwizycji danych, układ bezpieczeństwa oraz układ stabilizacji temperatury. Źródło zapłonu umieszczone było w geometrycznym środku zbiornika badawczego i realizowane poprzez przepływ prądu przez prosty odcinek drutu topikowego włączonego między dwa metalowe pręty tak, aby wyzwolana energia mieściła się w zakresie od 10 do 20 J, ponieważ energia z tego zakresu nie wpływa w znaczący sposób na wielkości oznaczanych parametrów. Mieszanki przygotowywano w oparciu o metodę ciśnień cząstkowych, która została omówiona w artykule. Ciśnienie początkowe badanych mieszanin palnych przed przyłożeniem źródła zapłonu było równe atmosferycznemu.

Wyniki: W artykule zawarto wyniki prac eksperymentalnych z oznaczania parametrów maksymalnego ciśnienia wybuchu P_{max} w funkcji temperatury oraz ciśnienia wybuchu P_{ex} w funkcji temperatury oraz współczynnika ekwiwalencji (Φ), który jest odwrotnością współczynnika nadmiaru powietrza (λ). Badanymi substancjami były pary cieczy palnych, w tym: n-butanolu, sec-butanolu oraz izooktanu. Pomiar przeprowadzono zarówno dla ich samodzielnego występowania w atmosferze powietrznej oraz dla ich mieszanin binarnych (tj. dwuskładnikowych). Zebrane wyniki poddano ocenie oraz analizie. Każdy pomiar powtarzano od 3 do 5 razy.

Wnioski: Otrzymane wyniki prac eksperymentalnych wykazują kilka wspólnych cech, w tym: obniżanie się wielkości P_{max} wraz ze wzrostem temperatury; występowanie wielkości P_{max} dla mieszanin o stężeniu bliskim stechiometrycznemu po stronie mieszanin bogatych w paliwo ($1 < \Phi < 1,5$); zbieganie się trendów P_{ex} w kierunku dolnej granicy palności ($\Phi < 1$); występowanie szerszego zakresu wybuchowości, lecz niższych wielkości parametrów ciśnienia wybuchu po stronie mieszanin bogatych w paliwo ($\Phi > 1$); brak symetrii trendu pomiędzy mieszaninami bogatymi ($\Phi > 1$) a ubogimi ($\Phi < 1$) w paliwo.

Słowa kluczowe: parametry wybuchowości, maksymalne ciśnienie wybuchu, maksymalna szybkość narastania ciśnienia wybuchu

Typ artykułu: oryginalny artykuł naukowy

ABSTRACT

Purpose: The main aim of the following paper is to present results from experiments regarding the influence of temperature on selected explosion parameters such as explosion pressure P_{ex} and maximum explosion pressure P_{max} . Moreover literature was reviewed on the parameters mentioned above along with two additional parameters, i.e. rate of the explosion pressure rise $(dp/dt)_{ex}$ and maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{max}$.

Project and methods: The tests were performed using an apparatus, which was build according to the guidelines defined in PN-EN 15967. The test vessel was a 20 L spherical chamber equipped with additional systems for various purposes, including: fuel-air mixture preparation system, data acquisition system, security system and temperature stabilization system. Ignition source was placed in geometric center of the vessel and carried out by a current passing through a section of a straight fuse wire that was placed between two metal rods. The released energy was to be between 10 to 20 J, because this energy range does not substantially affect the value of the determined parameters. The mixtures were prepared according to the method of partial pressures explained in the paper. Initial pressure of flammable mixtures before applying the ignition source was ambient.

¹ Politechnika Warszawska / Warsaw University of Technology, marcin.grabarczyk@itc.pw.edu.pl;

² Wkład merytoryczny autorów w opracowanie artykułu / Percentage contribution: M. Grabarczyk – 80%; A. Teodorczyk – 20%;

Results: The paper contains the results of experiments regarding the maximum explosion pressure P_{\max} versus temperature and pressure explosion P_{ex} versus temperature and fuel-air equivalence ratio (Φ), which is reciprocal of air-fuel equivalence ratio (λ). Tested substances were flammable liquids: n-butanol, sec-butanol and isooctane. Measurements were performed for their single-constituent mixtures with air and for their blends (binary mixtures) also with air. The collected results were preliminary assessed and analyzed. Each test was repeated from 3 to 5 times.

Conclusions: The obtained experiment results indicate a number of common features including the following: decrease of P_{\max} value together with the increase of temperature; the presence of P_{\max} value for the mixtures with a concentration close to the stoichiometric one of fuel-rich mixtures ($1 < \Phi < 1,5$); convergance of P_{ex} trends towards the lower flammability limit ($\Phi < 1$); the presence of a wider range of explosiveness, but a lower number of parameters of explosion pressure of fuel-rich mixtures ($\Phi > 1$); no symmetry between the trend of mixtures fuel-rich mixtures ($\Phi > 1$) and fuel-lean mixtures ($\Phi < 1$).

Keywords: explosion parameters, maximum pressure of explosion, maximum rate of explosion pressure rise

Type of article: original scientific article

АННОТАЦИЯ

Цель: Цель данной статьи заключается в представлении результатов экспериментальных работ по изучению влияния температуры на выбранные параметры взрыва, т.е. давление взрыва P_{ex} и максимальное давление взрыва P_{\max} . Кроме того, в статье проведен обзор литературы по вышеуказанным параметрам, а также двум дополнительным, т.е. скорости нарастания давления взрыва $(dp/dt)_{\text{ex}}$ и максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dp/dt)_{\max}$.

Проект и методы: Исследование проводилось с использованием оборудования соответствующего требованиям PN-EN 15967. Тестовый резервуар представлял собой сферическую камеру объемом 20 л, с дополнительными модулями для различных целей, в том числе, системой для подготовки топливоздушного смеси, системой сбора данных, системой безопасности и стабилизации температуры. Источник воспламенения был расположен в геометрическом центре тестового резервуара и был создан с помощью тока, протекающего по прямому отрезку предохранителя провода, включенного между двумя металлическими стержнями так, чтобы высвобождаемая энергия находилась в диапазоне от 10 до 20 Дж, так как энергии в этом диапазоне не оказывают существенного влияния на размер определяемых параметров. Смеси изготавливались на основе метода парциальных давлений, который обсуждается в статье. Начальное давление испытываемых горючих смесей перед применением источника зажигания было равно атмосферному.

Результаты: В публикации представлены результаты экспериментальных работ по определению параметров максимального давления взрыва P_{\max} в зависимости от температуры и давления взрыва P_{ex} в зависимости от соотношения температуры и эквивалентности (Φ), которая является обратной величиной коэффициента избытка воздуха (λ). Исследуемыми веществами были пары горючих жидкостей, в частности, n-бутанола, sec-бутанола и изооктана. Измерения проводились как для их самостоятельного появления в воздухе, так и для бинарных смесей (т.е. двусоставных). Собранные результаты были оценены и проанализированы. Каждое измерение было повторено от 3 до 5 раз.

Выводы: Полученные результаты экспериментов показывают несколько общих характеристик, в том числе: P_{\max} уменьшается вместе с повышением температуры; наличие величины P_{\max} для смесей с концентрацией близкой к стехиометрической среди смесей с большим содержанием топлива ($1 < \Phi < 1,5$); P_{ex} тенденции сходятся к нижнему пределу воспламеняемости ($\Phi < 1$); наличие более широкого спектра взрыва, но низких параметров давления взрыва среди смесей с большим содержанием топлива ($\Phi > 1$); отсутствие симметрии тренда между смесями с большим ($\Phi > 1$) и малым ($\Phi < 1$) содержанием топлива.

Ключевые слова: максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, параметры взрыва

Вид статьи: оригинальная научная статья

1. Wprowadzenie

Ważnym elementem w tworzeniu wytycznych, których celem jest zapewnienie bezpieczeństwa ludzkiej aktywności związanej z produkcją, transportem oraz użyciem paliw, są dane dotyczące przebiegów ciśnień w czasie dla zjawiska wybuchu mieszanin paliwowo-powietrznych w przestrzeniach ograniczonych [1-3].

Wiedza w tym zakresie sprowadza się do znajomości określonych parametrów charakteryzujących proces wybuchu w ograniczonych przestrzeniach, tj. ciśnienia wybuchu oraz szybkości jego narastania. Definicje powyższych parametrów można odnaleźć w europejskiej normie PN-EN 13673 [4-5] z 2003 roku. Norma ta została dwukrotnie zaktualizowana, pierwszy raz w 2005 roku i drugi raz w 2006 roku, a następnie w 2011 roku zastąpiła ją norma PN-EN 15967 [6].

Zgodnie z przywołaną normą ciśnieniem wybuchu (oznaczanym jako P_{ex}) określa się najwyższe ciśnienie występujące w zamkniętym zbiorniku podczas wybuchu mieszaniny substancji palnych z powietrzem lub z powietrzem i gazami obojętnymi. Jest to wartość zmierzona dla danej zawartości (udziału lub stężenia objętościowego, masowego czy też molowego) substancji palnej. Z kolei szybkością narastania ciśnienia wybuchu (oznaczanego jako $(dp/dt)_{\text{ex}}$) nazywa się największą wartość nachylenia krzywej (czyli jej pierwszą pochodną) ciśnienie-czas (krzywej wygładzonej, jeżeli to konieczne) i otrzymanej w wyniku wybuchu określonej mie-

szaniny substancji palnych z powietrzem lub z powietrzem i gazami obojętnymi w zamkniętym zbiorniku. Podobnie jak w przypadku P_{ex} jest to wartość zmierzona dla danego udziału objętościowego substancji palnej.

Indeksy *ex* używane są do oznaczania parametrów zmierzonych dla konkretnego stężenia substancji palnej. Cykl pomiarów dla różnych stężeń przeprowadza się w celu wyznaczenia ich wielkości maksymalnych, tj. maksymalnego ciśnienia wybuchu (oznaczanego jako P_{\max} i wyrażanego w jednostkach $[\text{bar}]_{\text{abs}}$) oraz maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu (oznaczanej jako $(dp/dt)_{\max}$ i wyrażanej w jednostkach $[\text{bar/s}]$). Otrzymywane są one w wyniku stopniowego zmieniania ilości substancji palnej w mieszaninie, dopóki nie zostaną osiągnięte wielkości P_{ex} oraz $(dp/dt)_{\text{ex}}$. Stężenia, dla których wystąpią te parametry, niekoniecznie muszą być jednakowe dla danej substancji. Najczęściej występują one dla stężeń mieszanin prawie równych stężeniom stechiometrycznym dla ich reakcji spalania w powietrzu lub dla ich reakcji spalania w tlenie [9-10]. Parametr P_{\max} wspomaga projektowanie systemów pasywnej ochrony przeciwwybuchowej (np. membran dekompresyjnych) [1], [7-8], natomiast parametr $(dp/dt)_{\max}$ wykorzystywany jest w projektowaniu systemów aktywnej ochrony przeciwwybuchowej (np. systemów wtryskujących czynnik tłumiący) [1], [7-8].

Przywołana wcześniej norma PN-EN 15967 [6] zawiera wskazania (bardziej w postaci porad niż wytycznych) oraz

sugerowaną iteracyjną procedurę postępowania, która jest metodą szukania wielkości maksymalnych spośród używanych wartości P_{ex} oraz $(dp/dt)_{ex}$. Stosowanie ich może zminimalizować liczbę wykonanych pomiarów (względnie ekonomiczne) przy jednoczesnym utrzymaniu wystarczającej dokładności otrzymanych parametrów.

Wynikiem dokonania pojedynczego pomiaru dla zadanej ilości paliwa jest przebieg ciśnienia w czasie, z którego można odczytać wartości P_{ex} i $(dp/dt)_{ex}$. Norma sugeruje, że przed przystąpieniem do pomiarów należy dobrać (na podstawie istniejącej wiedzy, obliczeń lub szacunków) stężenie substancji palnej (zwane dalej stężeniem odniesienia), dla którego spodziewane jest uzyskanie P_{max} i $(dp/dt)_{max}$. Jeżeli tylko jest taka możliwość, należy wyznaczyć warunki stechiometrycznego spalania badanej substancji w obecności tlenu [9], tzw. parametr stężenia stechiometrycznego, oznaczany w chemii spalania jako C_{st} . Stanowi on niezbędny element w obliczeniach współczynnika nadmiaru powietrza (λ) lub jego odwrotności, tj. współczynnika ekwiwalencji (Φ). W takich przypadkach norma sugeruje, aby rozpocząć pomiary dla stężenia o współczynniku ekwiwalencji Φ równym 1,1. Jeżeli brak jest możliwości przeprowadzenia obliczeń o charakterze stechiometrycznym, konieczne jest wówczas oszacowanie wartości odniesienia, na przykład przez analogię do innych substancji palnych o podobnym składzie lub z tego samego szeregu homologicznego. W sytuacjach szczególnych, tj. kiedy nie posiada się danych o składzie próbki procesowej, lecz znana jest np. wartość dolnej granicy wybuchowości (DGW), powinno się przyjąć jako odniesienie dwukrotną wartość DGW.

Należy pamiętać, że stężenia paliwa, dla których otrzymuje się wartości maksymalnego ciśnienia wybuchu, mogą różnić się od tych, dla których otrzymuje się wartość maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu. Tym samym, wyniki uzyskane z wyznaczenia jednego parametru mogą okazać się niewystarczające do wskazania maksymalnej wartości tego drugiego. Istnieje wtedy konieczność przeprowadzenia kolejnych pomiarów.

Sugerowana przez normę procedura iteracyjna jest w zasadzie znana w inżynierii jako metoda bisekcji, zwana też metodą połowienia przedziału lub zwyczajnie metodą połowienia. Zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 15967 [6] maksymalnym dopuszczalnym krokiem tej metody jest Φ równe 0,2. Dodatkowo pomiar dla każdego z badanych stężeń należy powtórzyć 3 lub 5 razy, jeżeli wystąpią ku temu odpowiednie przesłanki (np. odpowiednia wartość odchylenia standardowego). Warunkami kończącymi działanie iteracyjnej procedury szukania wartości maksymalnych omawianych parametrów są:

- osiągnięcie zmian parametru P_{max} mniejszych niż 0,05 bar pomiędzy kolejnymi stężeniami,
- osiągnięcie zmian parametru $(dp/dt)_{max}$ na poziomie 10% uśrednionych wartości dla danego stężenia zarówno dla parametrów P_{ex} oraz $(dp/dt)_{ex}$.

Niezaprzeczalnie odebranie atmosfery jej wybuchowych właściwości (np. za pomocą eliminacji źródła zapłonu lub poprzez zmianę stężenia substancji palnej poza granice palności) stanowi najbardziej rozsądne rozwiązanie. Pojawia się więc pytanie: w jakim celu oznaczać parametry charakteryzujące dynamikę wybuchu? Okazuje się, że granice palności nie stanowią panaceum na wszystkie zagrożenia wybuchowe. Niektóre procesy przemysłowe muszą odbywać się w obecności atmosfer wybuchowych, co często podyktowane jest nie tylko ich względami ekonomicznymi, ale również uwarunkowaniami fizykochemicznymi [10-12]. Dobrym tego przykładem jest proces reformingu paliw płynnych, który polega na ich częściowym utlenianiu. Realizowany jest on w dużo niższych temperaturach w stosunku do klasycznej konwersji paliwa w obecności pary wodnej, co skutkuje obniżeniem kosztu jednostkowego produktu końcowego [12]. Dodatkowo efekt

uboczny ww. procesu to powstawanie nadtlenu, które są niestabilne z chemicznego punktu widzenia. W rezultacie reforming stał się bardziej atrakcyjną alternatywą do uzyskiwania takich surowców jak np. gazowy wodór. Realizując taki proces, użytkownik akceptuje przekroczenie bezpiecznego poziomu stężenia paliwa. Wśród innych procesów, podobnych pod tym względem do reformingu paliw płynnych, można wymienić otrzymywanie bezwodników maleinowych z benzenu, butenu i butanu w temperaturze 350-500°C i pod ciśnieniem 2-5 bar, otrzymywanie bezwodnika ftalowego z naftalenu, orto-ksylenu i butanu w temperaturze 150-550°C i pod ciśnieniem 1-3 bar oraz otrzymywanie tlenku propylenu z propylenu w temperaturze 90-140°C, pod ciśnieniem 15-65 bar.

Zgodnie z podstawowym podziałem środków ochrony przeciwwybuchowej wyróżnia się działania prewencyjne, mające zapobiegać możliwości inicjacji wybuchu i powstawania atmosfer wybuchowych (tzw. metody bierne) oraz techniczne systemy zabezpieczeń, zmniejszające skutki niekontrolowanych wybuchów (tzw. metody czynne) [13]. Z kolei techniczne systemy zabezpieczeń można ogólnie podzielić na aktywne (tzn. wymagające sygnału żeby zadziałać – np. systemy wtryskujące czynnik tłumiący) i pasywne (tzn. takie, które nie potrzebują takiego sygnału do aktywności – np. rozrywne membrany lub klapy dekompresyjne). Granice palności są parametrem wspomagającym metody bierne, natomiast parametry P_{max} oraz $(dp/dt)_{max}$ wspomagają metody czynne. Dla podanego jako przykład procesu reformingu niemożliwe jest zastosowanie biernych metod ochrony przeciwwybuchowej, ponieważ użytkownik akceptuje wystąpienie warunków odpowiadających atmosferze wybuchowej w czasie procesu. W takiej sytuacji jedynym rozwiązaniem są czynne metody ochrony przeciwwybuchowej, czyli implementowanie technicznych systemów zabezpieczeń, które zmniejszą niemożliwe do uniknięcia skutki wybuchów.

Poza przedstawionym wyżej podziałem technicznych systemów zabezpieczeń przeciwwybuchowych realizujących czynną ochronę przeciwwybuchową na aktywne i pasywne, można przytoczyć również inny podział ze względu na zasadę działania. Zgodnie z nim wyróżnia się metody dekompresji, metody tłumienia wybuchów oraz metody izolowania chronionych objętości, czy też projektowanie instalacji wytrzymałych na ciśnienie wybuchu ze współczynnikiem bezpieczeństwa co najmniej 1,5 [14].

Projektowanie każdego z powyższych rozwiązań wymaga znajomości wartości parametrów P_{max} oraz $(dp/dt)_{max}$. Dla przykładu pola powierzchni otworów dekompresyjnych oblicza się przy użyciu nomogramów VDI [15] opracowanych na podstawie badań doświadczalnych. Zastosowanie ich jest niemożliwe bez określenia wartości maksymalnego ciśnienia wybuchu P_{max} oraz tzw. indeksu deflagracji (oznaczanego jako K_{st} dla gazów i par cieczy oraz K_{st} dla pyłów, wyrażonego w [bar·m/s]), który wylicza się na podstawie tzw. prawa sześciennego lub prawa kubicznego (ang. *cube-root law*).

Idea indeksu deflagracji wymaga odrębnego komentarza. Na drodze badań eksperymentalnych dostrzeżono, że parametry $(dp/dt)_{max}$ oraz $(dp/dt)_{ex}$ silnie zależą od objętości i kształtu zbiornika badawczego użytego do ich oznaczania. Zależności tej nie dzielają jednak parametry P_{max} oraz P_{ex} . Zgodnie z ogólną tendencją $(dp/dt)_{max}$ maleje wraz ze wzrostem objętości zbiornika i jest to zjawisko zauważalne zarówno dla zbiorników sferycznych, jak i cylindrycznych. W rezultacie bardziej praktycznym rozwiązaniem jest podawanie szybkości narastania ciśnienia wybuchu dla ujednoczonej objętości zbiornika wynoszącej 1m³ [16]. Zgodnie z tzw. prawem sześciennym:

$$K_g = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{max} \cdot \sqrt[3]{V}$$

gdzie V to objętość zbiornika wyrażona w [m³]. Można więc stwierdzić, że indeks deflagracji jest pewnym wyide-

alizowanym parametrem, który pozwala na porównanie zachowania się substancji palnych w czasie zainicjowanego już procesu [17] niezależnie od geometrii zbiornika badawczego.

Niestety, miarodajność tego parametru również została zakwestionowana przez badaczy. Okazało się, że wraz ze wzrostem objętości zbiornika maleje $(dp/dt)_{\max}$. Pierwszy wyraz prawa sześciennego, tj. $(dp/dt)_{\max}$ wzrasta niewspółmiernie szybko w stosunku do wzrostu drugiego wyrazu ww. prawa, tj. pierwiastka trzeciego stopnia z objętości [17-18]. W rezultacie indeks deflagracji rośnie wraz z objętością zbiornika, co sprawia, że parametr ten również nie jest wiarygodny. Jedynym wyjściem okazało się usystematyzowanie kształtu i rozmiaru zbiornika badawczego, co zostało dokonane w normie PN-EN 15967 [6].

Jeżeli chodzi o wpływ objętości na otrzymywane rezultaty, Cashdollar [19] i inni opublikowali wyniki badań wykonane na trzech różnych zbiornikach badawczych: sferycznym 20 l i dwóch większych, lecz nie sferycznych, o objętościach 120 l oraz 25,5 m³. W swojej pracy starali się ocenić wpływ strat ciepła przez ścianki naczyń na rozwój eksplozji, poprzez wykonywanie rezultatów pomiarów P_{\max} oraz $(dp/dt)_{\max}$ dla mieszanin powietrzno-metanowych, powietrzno-propanowych oraz powietrzno-wodorowych. Efekt działania sił wyporu (tj. różnic gęstości) był szczególnie ważny dla mieszanin powietrzno-wodorowych w zbiorniku o największej objętości. Dodatkowo dla wszystkich badanych mieszanin wartości maksymalnego ciśnienia wybuchu były znacznie niższe dla większych zbiorników niż dla standardowego o objętości 20 l.

Warunki oznaczania parametrów wspierających czynną ochronę przeciwwybuchową niejednokrotnie różnią się (i to

znacząco) od panujących w zakładzie przemysłowym. Podczas projektowania technicznych systemów zabezpieczeń należy upewnić się, że warunki, w których oznaczono przyjęte do obliczeń wartości parametrów P_{\max} oraz $(dp/dt)_{\max}$, są tożsame z tymi, w których rozwiązania te będą funkcjonować. Jeżeli tak nie jest, to nie należy oczekiwać ich prawidłowego działania.

Pod pojęciem warunków oznaczania kryje się szereg czynników, które de Smedt [20] podzielił na procesowe, fizykochemiczne i będące pochodzenia ludzkiego (błędy operatora). Czynniki procesowe to wszystkie związane z metodą badawczą, tj. kształt i rozmiar zbiornika badawczego oraz rodzaj, energia i miejsce przyłożenia źródła zapłonu. Z kolei do czynników fizykochemicznych należy zaliczyć początkową temperaturę i ciśnienie badanej mieszaniny paliwowo-powietrznej oraz jej sturbulizowanie [21-23]. Niejednokrotnie nie jest możliwe prowadzenie pomiarów odzwierciedlających warunki panujące w przemyśle. W świetle przedstawionych powyżej argumentów potrzeba oznaczenia wpływu różnych czynników na parametry P_{\max} oraz $(dp/dt)_{\max}$ [24-25] jest oczywista i uzasadniona.

Jak już wspomniano, wprowadzenie normy PN-EN 15967 [6] usystematyzowało geometrię zbiornika badawczego dla oznaczania parametrów wspierających czynną ochronę przeciwwybuchową. Podobnych prób ujednoczenia można doszukiwać się m.in. w normie opisującej metodykę oznaczania granic palności dla gazów i par cieczy PN-EN 1839 [25] oraz we wszystkich częściach normy PN-EN 14034 [26-29], w których opisano metodykę oznaczania parametrów wybuchowości pyłowo-powietrznych atmosfer palnych. Różnice i podobieństwa w zaleceniach dotyczących geometrii zbiorników badawczych dla wszystkich wymienionych w tym akapicie norm zawarto w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie norm PN-EN 14034 (części od 1 do 4) [26-29], PN-EN 1839 [25] oraz PN-EN 15967 [6] pod względem zaleceń dotyczących geometrii zbiornika badawczego

PN-EN 1839 [25]		PN-EN 15967 [6]	PN-EN 14034 – części od 1 do 4 [26-29]
Metoda T	Metoda B		
Oznaczany parametr			
DGW oraz GGW		$P_{\text{ex}}, P_{\text{max}}, (dp/dt)_{\text{ex}}$ oraz $(dp/dt)_{\text{max}}$	DGW, GGW, $P_{\text{ex}}, P_{\text{max}}, (dp/dt)_{\text{ex}}$ oraz $(dp/dt)_{\text{max}}$ oraz GST*
Zbiornik badawczy			
Pionowy, cylindryczny zbiornik badawczy, wykonany ze szkła lub innego przezroczystego materiału (np. poliwęglanu) o średnicy wewnętrznej (80 ± 2) mm i minimalnej długości 300 mm Stosunek długości do średnicy powinien zawierać się pomiędzy 3,5 a 5,0	Cylindryczny lub sferyczny Objętość co najmniej 5 litrów Jeżeli używany jest zbiornik cylindryczny to stosunek jego długości do średnicy powinien wynosić 1,5	Cylindryczny lub sferyczny Objętość co najmniej 5 litrów Jeżeli używany jest zbiornik cylindryczny to stosunek jego długości do średnicy powinien wynosić 1	Sferyczny o objętości 20 L Quasi-cylindryczny o objętości 1 m ³
System zapłonu			
Seria iskier indukcyjnych	Seria iskier indukcyjnych lub przepalanie drutu topikowego		Chemiczne ładunki pirotechniczne
Metoda przygotowania mieszaniny			
Metoda strumieni składowych	Metoda strumieni składowych lub metoda ciśnień cząstkowych		Wtrysk mieszaniny pyłowo-powietrznej do zawierającego podciśnienie zbiornika badawczego
Kryterium zapłonu			
Wizualne – oderwanie się płomienia lub jego odpowiednio daleko propagacja	Ciśnieniowe – odpowiednio wysoki przyrost ciśnienia wybuchu	Nie dotyczy	Ciśnieniowe – odpowiednio wysoki przyrost ciśnienia wybuchu

* GST – graniczne stężenie tlenu.

Table 1. Comparison of testing standards PN-EN 14034 (parts from 1 to 4) [26-29], PN-EN 1839 [25] and PN-EN 15967 [6] in terms of guidelines on the geometry of the test chamber

PN-EN 1839 [25]		PN-EN 15967 [6]	PN-EN 14034 – parts from 1 to 4 [26-29]
Method T	Method B		
Determined parameter			
LFL and UFL		P_{ex} , P_{max} , $(dp/dt)_{ex}$ and $(dp/dt)_{max}$	LFL, UFL, P_{ex} , P_{max} , $(dp/dt)_{ex}$, $(dp/dt)_{max}$ and MOC*
Test chamber			
Horizontal, cylindrical test chamber made from glass or other transparent material (e.g. polycarbonate) with inner diameter equal to (80 ± 2) mm and minimum height of 300 mm Diameter to height ratio of the chamber should be set between 3.5 and 5.0	Cylindrical or spherical Minimum volume equals to 5 L For cylindrical test chamber its diameter to height ratio should be set between 3.5 and 5.0	Cylindrical or spherical Minimum volume equals to 5 L For cylindrical test chamber its diameter to height ratio should equal to 1.0	Spherical of 20 L capacity Quasi-cylindrical of 1 m ³ capacity
Ignition source			
Series of inducted sparks	Series of inducted sparks or burn out of fuse wire		Chemical pyrotechnical charges
Method of preparing tested flammable mixture			
Constituent flow method	Partial pressure method or constituent flow method		Injection of dust-air mixture into under-pressurized test chamber
Ignition criteria			
Visual criteria – length of flame propagation	Pressure criteria – appropriately high increase of explosion pressure	Not applicable	Pressure criteria – minimum increase of pressure due to explosion

* MOC - minimum oxygen concentration.

Wszystkie części normy PN-EN 14034 [26-29] należą do szczególnie restrykcyjnych pod względem geometrii zbiornika badawczego. W jej załącznikach znajdują się szczegółowe wytyczne dotyczące konstrukcji komory. Dopuszczalne są dwie geometrie: zbiornik sferyczny o objętości 20 l lub quasi-cylindryczny o objętości 1 m³. Z kolei norma PN-EN 15967 [6] jako podstawowy warunek stawia objętość zbiornika badawczego, która ma być nie mniejsza niż 5 l. Kształt zbiornika jest w niej sprawą drugorzędną, a jedyne obostrzenie dotyczy stosunku długości do średnicy zbiornika cylindrycznego, który powinien być równy 1. Wyraźne rozróżnienie dwóch metod można natomiast znaleźć w normie PN-EN 1839 [41]. Każda z nich jest opisana oddzielnie, a różnice nie odnoszą się jedynie do geometrii zbiornika badawczego, lecz dotyczą także sposobu przygotowania mieszaniny, systemu realizacji zapłonu oraz kryterium wystąpienia zapłonu. Są to metody T i B, zwane odpowiednio metodami „rury” oraz „bomby”. Dodatkowo wymagania dotyczące ich geometrii można znaleźć w tabeli 1.

Różnice pomiędzy metodami T i B stanowią doskonały materiał do analizy uwarunkowań fizykochemicznych samopodtrzymującej się i propagującej reakcji spalania, którą można zaobserwować w badaniach prowadzonych z ich zastosowaniem [30-34]. Jeżeli do mieszaniny palnej przyłożone zostanie dostatecznie silne źródło zapłonu, to wizualnym efektem wywołanego w ten sposób zjawiska będzie płomień (tj. zjonizowany gaz). Przejawia on tendencję do przemieszczania się, a wręcz uciekania od źródła zapłonu we wszystkich możliwych kierunkach. Badania nad tym zjawiskiem przeprowadzone

w odpowiednio dużych objętościach, w warunkach grawitacji ziemskiej, pozwoliły stwierdzić, że od chwili przyłożenia źródła zapłonu wokół miejsca jego przyłożenia tworzy się strefa reakcji. Jej promień zwiększa się niesymetrycznie we wszystkich kierunkach [35]. Z kolei w warunkach mikrogravitacji promień strefy reakcji zwiększa się niemal symetrycznie we wszystkich kierunkach [36]. Gorące produkty spalania cechuje niższa gęstość i dlatego, w wyniku oddziaływania grawitacyjnego, unoszą się ku górze, tworząc prądy konwekcyjne [37]. Logiczne wydaje się więc, że propagacja płomienia ku dołowi nie jest możliwa w mieszaninie, dla której prędkość prądów konwekcyjnych będzie większa niż prędkość propagacji płomienia w mieszaninie nieruchomej [38]. Zjawisko to jest szczególnie dobrze widoczne dla stężeń bliskich dolnej i górnej granicy palności. Powyższe rozważania prowadzą do konkluzji, że istnieją pewne stężenia, mieszczące się w zakresie palności, dla których może dojść do propagacji płomienia ku górze, lecz nie ku dołowi. Właśnie z tego względu, np. w metodzie T, źródło zapłonu przykładane jest zawsze w najniższym punkcie zbiornika badawczego. Dzięki temu płomień ma najkorzystniejsze warunki do propagacji [39-40]. W przypadku propagacji ku górze płomień będzie napędzany przez wspomniane prądy konwekcyjne, które tworzą się wraz z przemieszczającą się strefą reakcji. W rezultacie przyłożenie punktu zapłonu w najniższym punkcie cylindrycznego zbiornika badawczego będzie skutkowało oznaczeniem parametrów w najkorzystniejszych dla spalania warunkach, zapewniając tym samym odpowiednio wysoki poziom bezpieczeństwa [41]. Zbiornik kulisty stanowi więc pewnego rodzaju kompromis pomiędzy propagacją ku dołowi i ku

górze [42]. Wobec powyższego wybór zbiornika sferycznego jako standardu badawczego wydaje się uzasadniony do pewnych granicznych objętości, powyżej których lepsze rozwiązanie może stanowić zbiornik cylindryczny [43]. Sprawą otwartą pozostaje pytanie, czy znajomość parametrów wybuchowości, zarówno granic palności, jak i parametrów P_{\max} oraz $(dp/dt)_{\max}$, powinna się sprowadzać do jednego kierunku propagacji płomienia, czy też do wszystkich, dając tym samym pełen obraz zagrożenia wybuchem substancji niebezpiecznych.

W świetle przytoczonych w poprzednim akapicie argumentów nie powinien dziwić fakt, że znane są substancje (np. z rodziny fluorowco-pochodnych), dla których obserwuje się nawet do 10% różnicy w oznaczaniu granic pomiędzy metodami T i B. Ponadto rozbieżności potrafią występować także w ramach jednej metody. Badania wykazały, że średnica rury użyta w metodzie T ma znaczący wpływ na otrzymane wyniki. W pewnej grupie badaczy udało się oznaczyć dolną granicę wybuchowości dla metanu w atmosferze powietrznej równą $4,90 \pm 0,03\%$ w rurze o średnicy 50 mm, natomiast inni naukowcy oznaczyli dolną granicę wybuchowości dla tej samej substancji na poziomie $5,15 \pm 0,05\%$ – ale w rurze o średnicy 24 mm [44-46]. Z kolei doniesienia literaturowe dotyczące wpływu objętości na wyniki otrzymywane przy pomocy metody B [16], [47-48] są nieliczne.

Zgodnie z informacjami zawartymi w tabeli 1 możliwe jest znalezienie wspólnej geometrii zbiornika badawczego, tak aby odpowiadała wymaganiom metody B, normy PN-EN 1839, wymaganiom normy PN-EN 15967 [6] oraz wymaganiom zawartym we wszystkich częściach normy PN-EN 14034 [26-29]. W rezultacie z przyczyn czysto ekonomicznych wiele laboratoriów, ośrodków akademickich i naukowych używa jednego stanowiska badawczego do określania wszystkich ww. parametrów wybuchowości, zarówno dla gazów, par cieczy, jak i pyłów. Biorąc pod uwagę wpływ geometrii na parametr indeksu deflagracji, przyjęcie sferycznej komory badawczej o objętości 20 l jest uzasadnione [49-50].

Wzmoczone zainteresowanie parametrami granic palności i coraz mniejsze parametrami wspierającymi czynną ochronę przeciwwybuchową obserwuje się nie tylko na gruncie badań eksperymentalnych, ale także obliczeniowych, modelowych i teoretycznych. W literaturze można znaleźć modele [51-54], dzięki którym możliwe jest przeliczenie maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu na normalne prędkości spalania oraz laminarne prędkości płomienia [55-57]. Zgodnie z nieobowiązującą już normą PN-EN 13673 [4-5] czas wybuchu definiowany jest jako odstęp czasu pomiędzy momentem przyłożenia źródła zapłonu a chwilą, w której osiągnięty zostanie P_{\max} . Zainteresowaniem cieszą się także obliczenia P_{ex} dla warunków adiabatycznych przy użyciu różnego rodzaju oprogramowania. Szczególnie chętnie prowadzone są obliczenia dla warunków izochorycznych, które bazują na równaniach równowagi chemicznej i termodynamicznej [47], [58,-59]. Bardziej szczegółowych rachunków dokonuje się przy pomocy metod numerycznych, którymi rozwiązuje się opisujące wymianę masy i ciepła równania różniczkowe, sprowadzone (za pomocą odpowiednich podstawień) do równań algebraicznych za pomocą metod objętości skończonych, objętości kontrolnych, czy też elementów skończonych. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi z eksperymentu a wynikami obliczeń dla warunków adiabatycznych są szczególnie duże dla stężeń paliwa bliskich górnej granicy palności, czyli dla stężeń gdzie spalanie jest niecałkowite i niezupełne. Jest to kolejny dowód na to, że procesy tworzenia się sadzy pozostają słabo zbadanymi elementami chemii spalania [60].

Sferyczna komora badawcza o objętości 20 l staje się powoli standardem w określaniu wszystkich parametrów wybuchowości, niezależnie od stanu skupienia paliwa (gazy, pyły, ciecze). Wraz z rosnącą potrzebą oznaczania parametrów wybuchowości w warunkach odbiegających od warunków otoczenia, na ca-

łym świecie zagadnienie to staje się coraz bardziej powszechne. W wyniku dokonanego przeglądu literatury autorzy zaobserwowali, że wiele publikacji poświęcono nie tylko wpływowi początkowego ciśnienia i/lub początkowej temperatury na wartości P_{\max} oraz $(dp/dt)_{\max}$, ale także zagadnieniem ogólnie związanym z wybuchowością [61-66]. Tabela 2 zawiera zebrane publikacje, w których podano wyniki z oznaczania P_{\max} lub $(dp/dt)_{\max}$ w warunkach zmienionego ciśnienia lub temperatury.

Wszystkie wartości ww. parametrów uzyskuje się na drodze badań eksperymentalnych. Niejednokrotnie jednak pomiary pochodzące z dwóch jednostek badawczych nie mogą być niestety ze sobą porównywane. Źródła rozbieżności stanowią różne zestawy warunków pomiarowych, tj. odmienne kształty (np. sferyczne, cylindryczne) i rozmiary zbiorników badawczych (od objętości poniżej 1 l do ponad 100 l), energie źródła zapłonu (od kilku mJ do nawet kJ), czy też miejsca przyłożenia źródła zapłonu (w geometrycznych środkach zbiorników badawczych lub asymetrycznie) [16], [33-34]. Można oczekiwać, że ustandaryzowanie zbiornika badawczego i warunków pomiarów eksplozymetrycznych pozwoli w niedalekiej przyszłości wyeliminować problem z ich porównywaniem.

Bezdiskusyjne i uzasadnione wydaje się znaczenie wiedzy dotyczącej parametrów P_{\max} oraz $(dp/dt)_{\max}$. Niestety, ostatnie lata pokazują wzmożone zainteresowanie granicami wybuchowości [10-12], [17], [21-23], [32-34], [44-45], [54], [59] oraz malejące zainteresowanie dwoma wyżej wymienionymi parametrami [41], [57-58], [66]. Dodatkowych danych można szukać w niemieckiej literaturze naukowej, bardzo często poświęconej oznaczaniu wartości P_{\max} dla różnych mieszanin gazowych węglowodorów z powietrzem [49], [67-68]. Niestety nie są w nich podawane wartości stężeń, dla których otrzymano przytoczone wyniki. Brak jest też komentarza na temat wpływu stężenia czynnika inertyzującego na otrzymane wyniki dla zinertyzowanych³ mieszanin paliwowo-powietrznych [62], [64], [69].

W artykule zawarto wyniki z oznaczania parametru P_{ex} w funkcji współczynnika ewkiwalencji (Φ) oraz temperatury (T) dla następujących trzech substancji i ich mieszanin binarnych (tj. takich, w których paliwo skomponowane jest z dwóch samodzielnych paliw): n-butanolu, sec-butanolu oraz izooktanu.

Podjęcie niniejszych badań ma związek z powoli wyczerpującymi się zasobami nieodnawialnych surowców kopalnych i mineralnych. W rezultacie należy szukać innych, alternatywnych możliwości zasilania, między innymi samochodów. Znane są już implementacje etanolu i metanolu jako paliw, a także substancji na bazie alkoholu butylowego, którego najczęściej stosowanymi i najtańszymi izomerami są n-butanol i sec-butanol. Wszystkie powyższe substancje można otrzymać na drodze obróbki chemicznej odnawialnych surowców pochodzenia biologicznego. Z kolei izooktan stanowi paliwo referencyjne w oznaczaniu liczby oktanowej. Współwystępowanie wszystkich trzech ww. substancji w przemyśle motoryzacyjnym jest jak najbardziej prawdopodobne, stąd potrzeba znajomości wartości P_{ex} i P_{\max} tych materiałów, jak również ich mieszanin jest uzasadniona, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, które oddadzą warunki zbliżone do warunków panujących w pracującym silniku spalinowym.

2. Metoda badawcza

Badania, których wyniki prezentowane są w niniejszym artykule, zostały wykonane przy zastosowaniu aparatury oraz sposobu postępowania zgodnego z zaleceniami normy PN-EN 15967 [6]. Wykorzystano w nich sferyczny zbiornik badawczy o objętości wewnętrznej 20 l, wyposażony w kilka układów o różnym prze-

³ Inertyzacja – proces zmniejszania właściwości wybuchowych materiałów poprzez dodatek substancji chemicznie obojętnej (rozrzedzenie), np. dla mieszanin gazowo-powietrznych dodanie substancji obojętnej powoduje zmniejszenie stężeń tlenu i paliwa.

znaczeniu. Dzięki obecności izolacji termicznej i systemowi stabilizacji temperatury aparatura pozwala na wykonywanie badań w temperaturze do 140°C. Spalanie drutu oporowego w geometrycznym środku komory badawczej stanowiło źródło zapłonu, które wyzwalało energię w zakresie od 10 do 20 J [6]. Zgodnie z zapisami normy, energie z tego zakresu nie wpływają w znaczący sposób na przebieg wybuchu. Aparatura wyposażona została również w system bezpieczeństwa oraz akwizycji danych. Pierwszy system zawiera rozrywną membranę dekompresyjną, ulegającą rozerwaniu przy ciśnieniu 20 bar, z kolei drugi składa się z przetwornika ciśnienia, wzmacniacza sygnałów oraz urządzenia rejestrującego. Ostatni ważny układ to układ przygotowania mieszaniny funkcjonujący w oparciu o metodę ciśnień cząstkowych, która jest jednym z dwóch dopuszczonych przez PN-EN 15967 [6] sposobów przygotowania mieszanin. Jej generalna zasada polega na opróżnieniu zbiornika badawczego i sukcesywnym dodawaniu kolejnych składników w następującej kolejności: substancje palne, substancje palne obojętne i substancje stanowiące medium utleniające. Jeżeli badane substancje w warunkach otoczenia znajdują się w ciekłym stanie skupienia lub istnieje ryzyko ich skroplenia się w czasie procedury przygotowania atmosfery wybuchowej, to kolejność podawania substancji do zbiornika badawczego powinna być podyktowana ich łatwością do parowania, tj. im substancję trudniej odparować, tym wcześniej należy ją podać do zbiornika badawczego.

Parametr ciśnienia wybuchu P_{ex} , zgodnie z przytoczoną już definicją, oznaczany jest dla konkretnej zawartości paliwa w mieszaninie paliwowo-powietrznej. W literaturze można spotkać się z dwoma sposobami prezentacji wyników z oznaczenia ww. parametru. Pierwszy polega na wskazaniu objętościowych, czyli podaniu jaki procent objętości zbiornika badawczego zajmuje substancja palna. Stosuje się go głównie dla gazów i par cieczy. Drugi sposób to zastosowanie stężeń masowych, czyli wskazanie jaka masa paliwa została podana do zbiornika badawczego o określonej objętości. Ze wzglę-

dów praktycznych stosuje się ją głównie dla pyłów palnych.

Niezaprzeczalnie określenie parametrów wybuchowości substancji, które w warunkach otoczenia pozostają w fazie ciekłej, wymaga ich uprzedniego odparowania. Temperatura parowania lub wrzenia (czyli intensywnego parowania w całej objętości) jest funkcją ciśnienia i maleje wraz z jego obniżaniem. Najprostsza metoda to wytworzenie pewnego podciśnienia wewnątrz zbiornika badawczego i wprowadzenie do jego wnętrza określonej ilości substancji, która w tak przygotowanych warunkach odparowuje. Idea ta stanowi fundament metody ciśnień cząstkowych.

Procedura, zgodnie z którą przygotowano mieszaniny w badaniach, których rezultaty zaprezentowano w niniejszym artykule nie będzie omawiana w całości. Jest ona zgodna z zaleceniami przytoczonej normy PN-EN 15967 [6]. W celu określenia udziałów objętościowych, dla których zmierzono prezentowane wartości P_{ex} , odczytywano wartości następujących ciśnień cząstkowych w czasie procedury przygotowania mieszaniny:

- ciśnienie resztkowe p_R panujące po przygotowaniu próżni w zbiorniku badawczym po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej pozostałej materii;
- ciśnienie cząstkowe p_p panujące w zbiorniku badawczym po podaniu substancji palnej i jej pełnym odparowaniu przy jednoczesnym braku kondensacji;
- ciśnienie całkowite mieszaniny p_{atm} panujące w zbiorniku badawczym przed przyłożeniem źródła zapłonu.

Na mocy prawa Daltona i prawa Avogadro [70] można wyliczyć udział objętościowy r_{pal} paliwa jako stosunek różnicy ciśnienia cząstkowego p_p i ciśnienia resztkowego p_R do ciśnienia mieszaniny w momencie przyłożenia źródła zapłonu p_{atm} :

$$r_{pal} = \frac{p_p - p_R}{p_{atm}}$$

Mieszaniny dwuskładnikowe sporządzane były przez podanie kolejnych składników do zbiornika badawczego. W przypad-

Tabela 2. Ostatnie doniesienia zawierające wyniki z oznaczania parametrów P_{max} lub $(dp/dt)_{max}$ wraz warunki prowadzenia badań w 20-litrowej sferycznej komorze badawczej

Paliwo	Czynnik utleniający	Ciśnienie	Temperatura	Odniesienie
Metan	Powietrze	Normalne i podwyższone	Normalna i podwyższona	[56]
Propan	Tlen	Normalne i podwyższone	Normalna	
Propan	Powietrze		Podwyższone	Podwyższona
n-Butan	Tlen	Normalne	Podwyższona	[65]
Benzen	Powietrze			
Metanol	Powietrze			
Benzen/metanol	Powietrze			

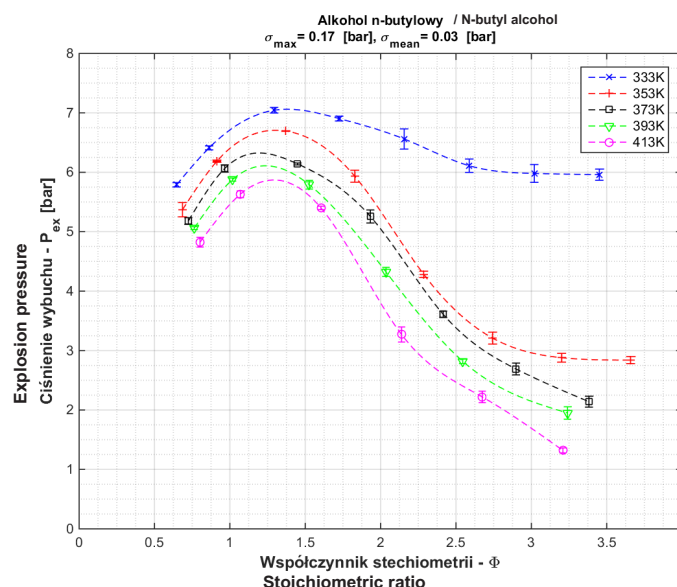
Table 2. Recent reports containing results for determining P_{max} or $(dp/dt)_{max}$ parameters with their initial conditions for carrying out tests in 20-liter spherical chamber

Fuel	Oxidizer	Pressure	Temperature	Reference
Methane	Air	Normal and elevated	Normal and elevated	[56]
Propane	Oxygen	Normal and elevated	Normal	
Propane	Air			
n-Butane	Oxygen	Elevated	Elevated	[55]
Benzene	Air	Normal	Elevated	[65]
Methanol	Air			
Benzene/methanol	Air			

ku prowadzenia takich pomiarów ciśnienie parcjalne p_p odczytywane było po podaniu wszystkich składników. Przed każdym pomiarem zbiornik badawczy był przepłukiwany powietrzem atmosferycznym pod zapewniającym przepływ ciśnieniem.

3. Rezultaty badań

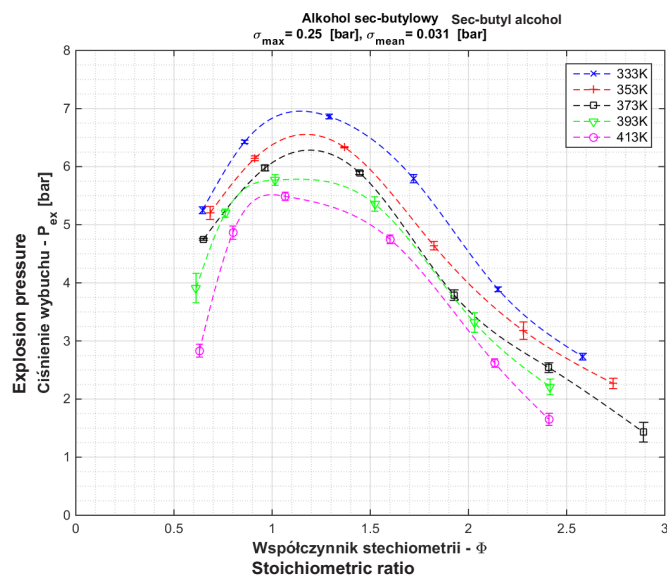
Na rycinach 1-9 przedstawione zostały wyniki badań z oznaczania parametrów P_{ex} w funkcji współczynnika ekwiwalencji Φ^4 dla danej temperatury początkowych zbiornika badawczego.



Ryc. 1 Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla alkoholu n-butylowego. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{max} wynoszą 7,04 bar, 6,69 bar, 6,14 bar, 5,88 bar, 5,63 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 3,38%

Fig. 1. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for n-butyl alcohol. Maximum explosion pressures are equal to 7,04 bar, 6,69 bar, 6,14 bar, 5,88 bar, 5,63 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 3,38%

Źródło: Opracowanie własne.
 Source: Own elaboration.

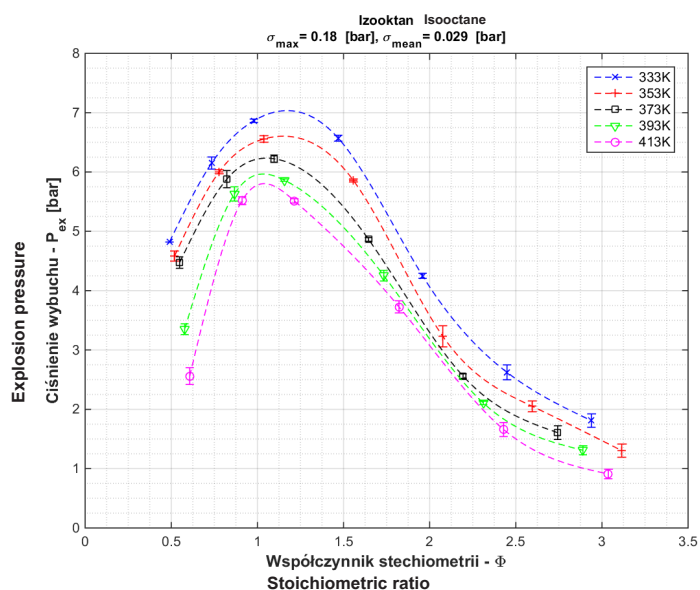


Ryc. 2. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla alkoholu sec-butylowego. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{max} wynoszą 6,86 bar, 6,33 bar, 5,98 bar, 5,77 bar, 5,49 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 3,38%

Fig. 2. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for sec-butyl alcohol. Maximum explosion pressures are equal to 6,86 bar, 6,33 bar, 5,98 bar, 5,77 bar, 5,49 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 3,38%

Źródło: Opracowanie własne.
 Source: Own elaboration.

⁴ Obliczanie współczynnika ekwiwalencji Φ polega na podzieleniu stężenia paliwa w mieszaninie przez stężenie stechiometryczne dla reakcji spalania tej substancji. Na przykład: mieszanina etanolu z powietrzem zawierająca 8% (objętościowo) etanolu miałaby dla spalania w powietrzu współczynnik ekwiwalencji równy 1,22, ponieważ stężenie stechiometryczne dla reakcji spalania etanolu wynosi 6,54%.

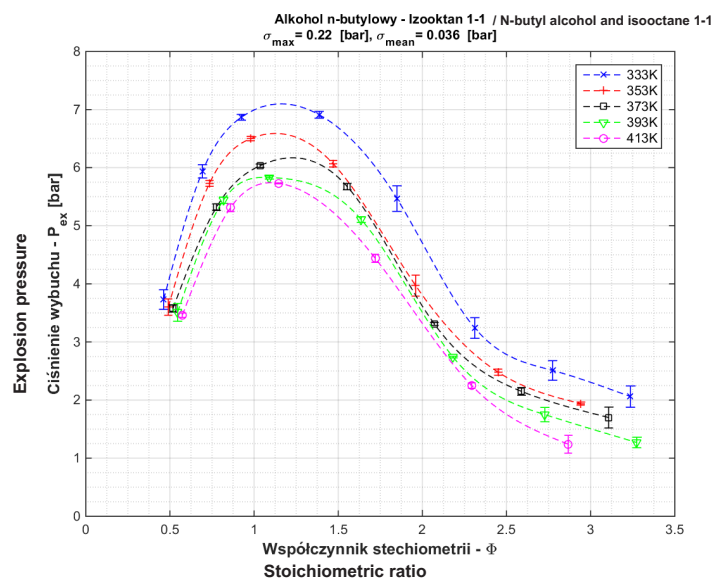


Ryc. 3. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla izooktanu. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{max} wynoszą 6,86 bar, 6,56 bar, 6,22 bar, 5,86 bar, 5,52 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} 1,65%

Fig. 3. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for isooctane. Maximum explosion pressures are equal to 6,86 bar, 6,56 bar, 6,22 bar, 5,86 bar, 5,52 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 1,65%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

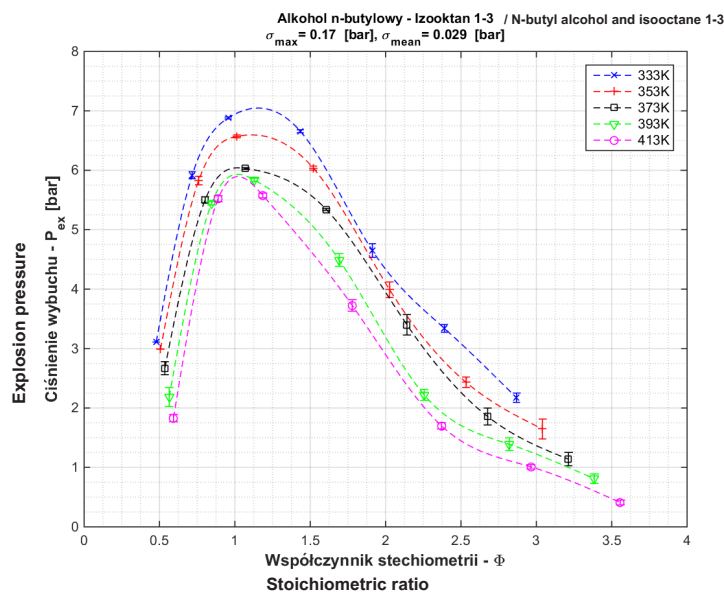


Ryc. 4. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla mieszaniny alkoholu n-butyłowego i 2,2,4-trimetylopentanu (izooktanu) o udziałach objętościowych cieczy 50% do 50%. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{max} wynoszą 6,91 bar, 6,50 bar, 6,03 bar, 5,73 bar, 5,71 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 2,45%

Fig. 4. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for the blend of n-butyl alcohol and isooctane at 1-1 ratio of liquid volumes. Maximum explosion pressures are equal to 6,91 bar, 6,50 bar, 6,03 bar, 5,73 bar, 5,71 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 2,45%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

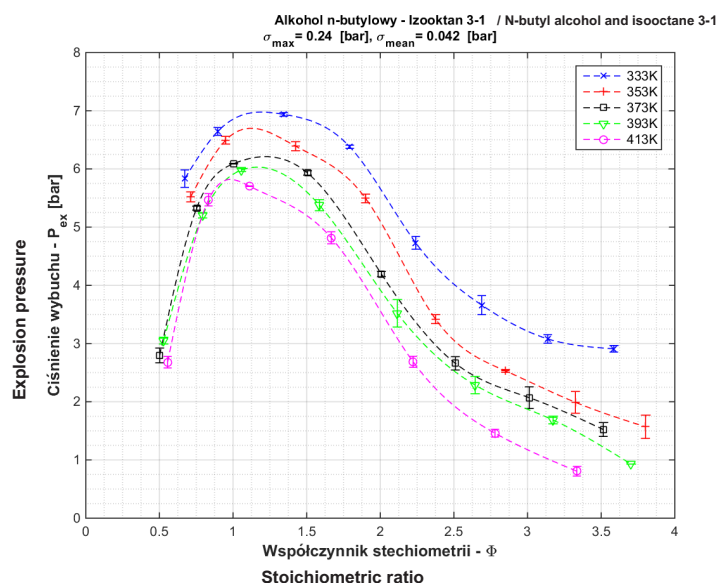


Ryc. 5. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla mieszaniny alkoholu n-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 25% do 75%. Maksymalne ciśnienia wybuchu $P_{\text{ex}}^{\text{max}}$ wynoszą 6,88 bar, 6,57 bar, 6,03 bar, 5,84 bar, 5,58 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 2,03%

Fig. 5. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for the blend of n-butyl alcohol and isoctane at 1-3 ratio of liquid volumes. Maximum explosion pressures are equal to 6,88 bar, 6,57 bar, 6,03 bar, 5,84 bar, 5,58 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 2,03%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.



Ryc. 6. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla mieszaniny alkoholu n-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 75% do 25%. Maksymalne ciśnienia wybuchu $P_{\text{ex}}^{\text{max}}$ wynoszą 6,94 bar, 6,49 bar, 6,09 bar, 5,98 bar, 5,70 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 2,89%

Fig. 6. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for the blend of n-butyl alcohol and isoctane at 3-1 ratio of liquids volumes. Maximum explosion pressures are equal to 6,94 bar, 6,49 bar, 6,09 bar, 5,98 bar, 5,70 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 2,89%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

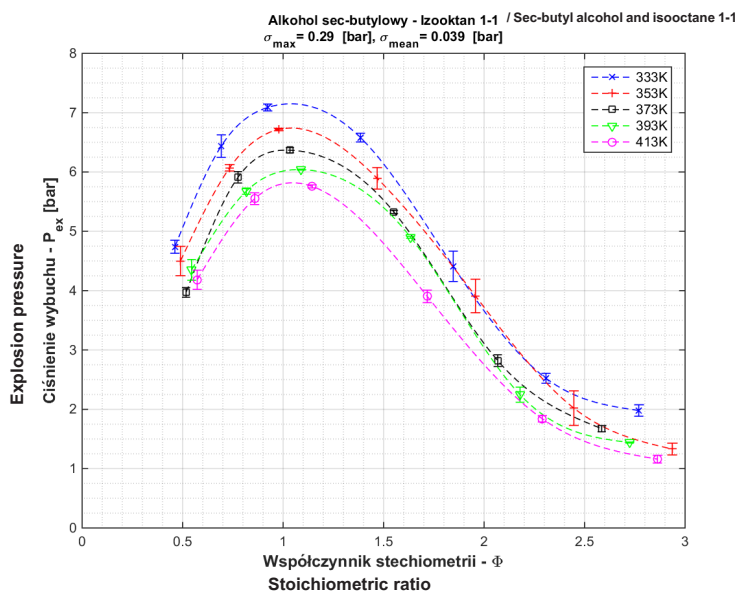


Рис. 7. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 50% do 50%. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{\max} wynoszą 7,09 bar, 6,72 bar, 6,37 bar, 6,04 bar, 5,76 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 2,45%

Fig. 7. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for the blend of sec-butyl alcohol and isoctane at 1-1 ratio of liquids volumes. Maximum explosion pressures are equal to 7,09 bar, 6,72 bar, 6,37 bar, 6,04 bar, 5,76 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 2,45%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

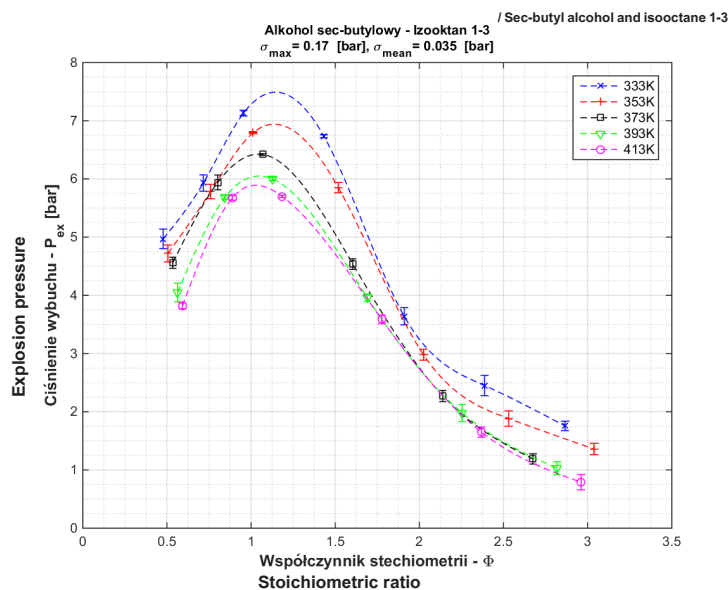
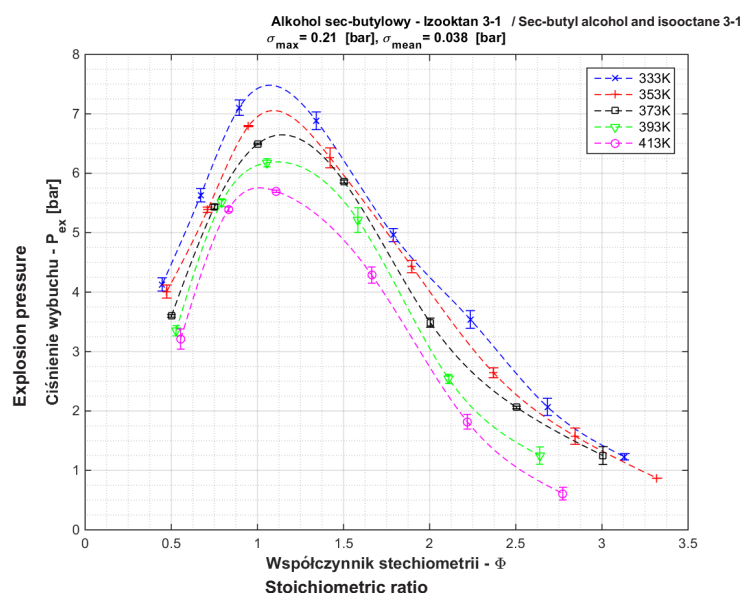


Рис. 8. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 25% do 75%. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{\max} wynoszą 7,13 bar, 6,79 bar, 6,42 bar, 6,00 bar, 5,70 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 2,03%

Fig. 8. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for the blend of sec-butyl alcohol and isoctane at 1-3 ratio of liquids volumes. Maximum explosion pressures are equal to 7,13 bar, 6,79 bar, 6,42 bar, 6,00 bar, 5,70 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 2,03%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.



Ryc. 9. Wyniki badań doświadczalnych w zakresie wpływu stężenia i temperatury na ciśnienie wybuchu dla mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 75% do 25%. Maksymalne ciśnienia wybuchu P_{\max} wynoszą 7,10 bar, 6,79 bar, 6,49 bar, 6,18 bar, 5,70 bar dla temperatury początkowej zbiornika badawczego (odpowiednio) 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, 413 K. Stężenie stechiometryczne C_{st} wynosi 2,89%

Fig. 9. Results of performed measurements showing the influence of pressure and temperature on the explosion pressure for the blend of sec-butyl alcohol and isooctane at 1-3 ratio of liquids volumes. Maximum explosion pressures are equal to 7,10 bar, 6,79 bar, 6,49 bar, 6,18 bar, 5,70 bar for temperatures (respectively) 333 K, 353 K, 373K, 393 K, 413 K. Stoichiometric concentration for this fuel is equal to 2,89%

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Przedstawione na rycinach 1-9 parametry σ_{\max} oraz σ_{mean} wymagają dodatkowego wyjaśnienia. Należy zaznaczyć, że każdy przedstawiony na wykresie punkt pomiarowy jest uśrednioną wartością trzech pojedynczych pomiarów, które zostały przeprowadzone w określonych warunkach, tj. dla konkretnego paliwa, temperatury zbiornika badawczego oraz współczynnika ekwiwalencji Φ . Obok wartości średniej, wyliczone zostały także odchylenia standardowe z ww. trzech pomiarów. Przedstawione na wykresach słupki błędów mają wartości odchylen standardowych dla odpowiadających im punktów pomiarowych. Parametr σ_{\max} jest równy maksymalnemu odchyleniu standardowemu spośród wszystkich punktów przedstawionych na wykresie, natomiast parametr σ_{mean} jest równy uśrednionemu odchyleniu standardowemu wyliczonemu spośród wszystkich punktów przedstawionych na wykresie.

Zgodnie z przedstawionymi wynikami maksymalne ciśnienie wybuchu P_{\max} w temperaturach 333 K (60°C), 353 K (80°C), 373 K (100°C), 393 K (120°C) oraz 413 K (140°C) wyniosło (odpowiednio):

- 7,04 bar, 6,69 bar, 6,14 bar, 5,88 bar, 5,63 bar dla alkoholu n-butyłowego (ryc. 1);
- 6,86 bar, 6,33 bar, 5,98 bar, 5,77 bar, 5,49 bar dla alkoholu sec-butyłowego (ryc. 2);
- 6,86 bar, 6,56 bar, 6,22 bar, 5,86 bar, 5,52 bar dla izooktanu (ryc. 3);
- 6,91 bar, 6,50 bar, 6,03 bar, 5,73 bar, 5,71 bar dla mieszaniny alkoholu n-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 50% do 50% (ryc. 4);
- 6,88 bar, 6,57 bar, 6,03 bar, 5,84 bar, 5,58 bar dla mieszaniny alkoholu n-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 25% do 75% (ryc. 5);
- 6,94 bar, 6,49 bar, 6,09 bar, 5,98 bar, 5,70 bar dla mieszaniny alkoholu n-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 75% do 25% (ryc. 6);
- 7,09 bar, 6,72 bar, 6,37 bar, 6,04 bar, 5,76 bar dla mie-

szaniny alkoholu sec-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 50% do 50% (ryc. 7);

- 7,13 bar, 6,79 bar, 6,42 bar, 6,00 bar, 5,70 bar dla mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 25% do 75% (ryc. 8);
- 7,10 bar, 6,79 bar, 6,49 bar, 6,18 bar, 5,70 bar dla mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i izooktanu o udziałach objętościowych cieczy 75% do 25% (ryc. 9).

Na podstawie przedstawionych wyników zauważa się spadek wartości P_{\max} wraz ze wzrostem temperatury oraz występowanie wartości P_{\max} dla mieszanin o stężeniu bliskim stechiometrycznemu po stronie mieszanin bogatych w paliwo ($1 > \Phi > 1.5$). Dodatkowo trendy P_{ex} zdają się zbiegać w kierunku dolnej granicy palności ($\Phi < 1$). Szerszy zakres wybuchowości, lecz niższe wartości parametrów ciśnienia wybuchu obserwuje się po stronie mieszanin bogatych w paliwo ($\Phi > 1$). Nie zauważa się również symetrii trendu pomiędzy mieszaninami bogatymi ($\Phi > 1$) a ubogimi ($\Phi < 1$) w paliwo.

Powszechnie wiadomo, że zakresy stężeń, w których substancje są palne, rozszerzają się wraz ze wzrostem temperatury. Co więcej górna granica palności silniej niż dolna zależy od temperatury, a jej wartość rośnie ze wzrostem temperatury. Wraz z wymienionymi w powyższym akapicie spostrzeżeniami można oczekiwać, że trendy w obszarze mieszanin bogatych w paliwo zaczną się zbiegać do pewnego wspólnego punktu lub obszaru, w którym powinna nastąpić inwersja trendu. Dla danego stężenia w niższej temperaturze ciśnienie wybuchu powinno stawać się niższe niż dla tego samego stężenia, ale w temperaturze wyższej. Trend ten powinien być odwrotny do obserwowanego dla stężeń niższych od stężeń obszaru lub punktu wspólnego. Rozszerzanie się zakresu palności, połączone ze spadkiem wartości P_{\max} ze wzrostem temperatury, powinno skutkować przecięciem się tendencji dla różnych temperatur. Otrzymane tendencje P_{ex} (ryc. od 1 do 9) dla kolejnych temperatur nie posiadają jednak spodziewanego charakteru. Mają one raczej „uwarstwiony” charakter, tj.

nie przecinają się i układają w warstwy w całym niemal zakresie współczynnika ekwiwalencji. Taki stan rzeczy można tłumaczyć tym, że wpływ temperatury na górną granicę palności oraz na gęstość par paliwa jest zbyt słaby, aby zmienił się przebieg ciśnienia wybuchu P_{ex} w funkcji współczynnika ekwiwalencji.

Otrzymane wyniki, dla przebadanych mieszanin binarnych, jak i dla pojedynczych paliw oraz dostępne doniesienia literaturowe [41], [57], [58], [66] pozwalają wysnuć wniosek, że wzmocnienie lub przynajmniej utrzymanie siły wybuchu na pewnym poziomie następuje w wyniku łączenia związków chemicznych o podobnym charakterze oraz budowie. Dodatkowo wraz ze wzrostem ilości atomów węgla zdają się zawężać granice palności związków. Rosną natomiast ich zdolności do gwałtownego spalania i to niezależnie od temperatury. Izomery alkoholu butylowego zdają się słabiej wybuchać (1 atom węgla w związku) niż izooktan (8 atomów węgla w związku). Podobne wnioski dla węglowodorów można wyciągnąć podczas analizy relacji pomiędzy wybuchowością związku (w kontekście parametrów wspierających czynną ochronę przeciwwybuchową) a stosunkiem liczby zawartych w nim atomów węgla do liczby atomów wodoru (stosunek C/H). Zastrzega się jednak, że obserwacje te dotyczą jedynie pojedynczych związków z różnych szeregów homologicznych (alkohol, aren, alkan).

Na dodatkowy komentarz zasługują wyniki otrzymane dla n-butanolu w 333 K (60°C). Pomiaru dla tego przypadku zostały przerwane, ponieważ w czasie procedury badawczej dostrzeżono problemy z odparowaniem substancji. Po przyłożeniu źródła zapłonu do mieszaniny palnej, zredukowaniu ciśnienia powstałego w wyniku wybuchu oraz otworzeniu komory badawczej, zaobserwowano na dnie naczynia resztki nieodparowanej substancji, która nie brała udziału w reakcji. Źródłem tych problemów było zjawisko fizyczne nazywane prężnością pary nasyconej. Eksperymentalnie stwierdzono istnienie pewnego ciśnienia będącego funkcją temperatury, dla którego ustanawia się równowagę fazową pomiędzy parami a lustrem cieczy, nad którym się znajdują. W rezultacie w mieszaninie gazów może być najwyżej tyle danego składnika, aby jego ciśnienie cząstkowe odpowiadało ciśnieniu pary nasyconej w danej temperaturze. Innymi słowy, w danych warunkach, tj. zadana objętość (zbiornik 20 l), zadana temperatura badania i ciśnienie całkowite mieszaniny równe ciśnieniu otoczenia, można odparować tylko ograniczoną ilość cieczy. Zależność ciśnienia nasyconego od temperatury określa równanie Antoine'a [71].

Obliczenia przeprowadzone dla n-butanolu wykazały, że w 333 K (60°C) jego granicznym udziałem objętościowym jest 12%. Podobny problem obserwuje się dla n-butanolu w 353 K (80°C) – dla tego przypadku granicznym udziałem objętościowym jest 14%. Interesujące jest także, że w literaturze można znaleźć doniesienia o górnej granicy palności n-butanolu wynoszącej w warunkach otoczenia (25°C) 12% [14]. Z kolei prężność n-butanolu w tej temperaturze ogranicza stężenie do 7,5% [71]. Jest to maksymalne, fizycznie osiągalne stężenie n-butanolu w tej temperaturze. Rodzi się więc pytanie: w jaki sposób udało się oznaczyć górną granicę palności jako 12%, gdy maksymalne możliwe do uzyskania stężenie wynosi 8%? Przedstawiony przypadek powinien stanowić przestrożę. Użytkownicy substancji niebezpiecznych używający ich kart charakterystyk lub zdający się na donie-

sienia literaturowe powinni zachować szczególną ostrożność, ponieważ niektóre informacje zawarte w ww. źródłach są obciążone dużym błędem.

4. Podsumowanie

Parametry P_{ex} oraz P_{max} są szczególnie istotne dla biernej ochrony przeciwwybuchowej i chociaż metody ich oznaczania zostały ustandaryzowane, to wciąż budzą pewne wątpliwości. Obecny stan wiedzy dotyczący ww. parametrów bywa często niewystarczający, szczególnie dla warunków odbiegających od normalnych. Na ich wartość wpływają rozmaite czynniki fizykochemiczne, a wartości użyte w procesie projektowania technicznych systemów zabezpieczeń przeciwwybuchowych powinny oddawać warunki panujące w zakładzie przemysłowym, dla którego rozwiązanie jest dobierane. W przeciwnym razie można spodziewać się nieprawidłowego działania wspomnianych wyżej systemów. Pomiar odzwierciedlający warunki panujące w zakładzie przemysłowym nie zawsze jest jednak możliwy, stąd szczególnie cenne są wyniki badań eksperymentalnych wykonanych w warunkach odbiegających od standardowych.

W artykule przedstawiono obszerny przegląd literatury dotyczący ww. parametrów i ich zależności od różnych czynników. Otrzymane wyniki i płynące z nich wnioski znajdują potwierdzenie w literaturze przedmiotu [41], [57-58], [66], [72-73]. W artykule podjęto także próbę dyskusji nad fizykochemicznym tłem procesów zachodzących w czasie oznaczania P_{max} oraz P_{ex} . Zdaniem autorów temat nie jest wyczerpany i badania eksperymentalne powinny być kontynuowane. Stworzenie międzynarodowej bazy danych parametrów wybuchowości ułatwiłoby proces zbierania i analizowania danych, szczególnie przy użyciu metod statystycznych. Niezwykle obiecujące wydają się analizy oparte na metodologii SGC (ang. *structural group contribution*), czyli metodologii zależności funkcyjnych uwzględniających elementy strukturalne, której autorami są Benson i Buss [74]. Najogólniej metodologia ta polega na ocenie (lub wyliczeniu) wpływu danej cechy (np. długość łańcucha, ilości rozgałęzień lub wiązań podwójnych) w danej populacji (np. wśród węglowodorów nasyconych czy alkoholi czy węglowodorów aromatycznych) na dany parametr (np. na granicę palności, temperaturę zapłonu czy maksymalną szybkość narastania ciśnienia wybuchu).

Autorzy mają również nadzieję, że artykuł zwróci uwagę osób zainteresowanych tematyką inżynierii bezpieczeństwa na fakt, że ochrona przeciwwybuchowa nie sprowadza się jedynie do metod biernych. Metody czynne i techniczne systemy zabezpieczeń, które je realizują, stanowią również ważną jej część. Konkludując, znajomość parametrów maksymalnego ciśnienia wybuchu oraz ciśnienia wybuchu jest równie cenna, jak znajomość granic palności. Niestety, obecny sposób wymiany informacji nt. parametrów wybuchowości sprowadza się jedynie do komunikatów konferencyjnych, doniesień literaturowych, artykułów i publikacji w periodykach naukowych oraz sporadycznie wydawanych monografiach będących zbiorami tabel, w których często gubią się istotne informacje (jak np. warunki przeprowadzenia pomiarów). Zdaniem autorów inżynieria bezpieczeństwa zasługuje na doskonalsze narzędzia, ponieważ wartość ludzkiego życia i zdrowia jest nie do przecenienia.

Prace, których wyniki przedstawiono w niniejszym artykule, zostały sfinansowane ze środków statutowych Wydziału Mechanicznego Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej (w ramach indywidualnego grantu dziekańskiego na rok 2014 pt. *Badanie wpływu temperatury na parametry wybuchowości cieczy binarnych* oraz indywidualnego grantu dziekańskiego na rok 2015 pt. *Wpływ temperatury na możliwość inertyzacji wodorowo-powietrznych atmosfer wybuchowych*).

Za pomoc w powstaniu publikacji autorzy pragną serdecznie podziękować Panu Andrzejowi Kończakowskiemu z firmy P.P.U. ANKO z Warszawy – projektantowi i dostawcy aparatury do badań eksplozymetrycznych i określania parametrów wybuchowości.

Literatura

- [1] Bodhurtha F.P., *Industrial explosion prevention and protection*, Wyd. Mc-Graw Hill, New York 1980.
- [2] Podstawka T., *Ocena ryzyka w miejscach pracy zagrożonych występowaniem atmosfer wybuchowych*, Wyd. Sannort, Sandomierz 2014.
- [3] Porowski R., Rudy W., *Przegląd badań w zakresie parametrów flash point i explosion point dla cieczy palnych*, BiTP Vol. Issue 3, 2011, pp. 41-54.
- [4] PN-EN 13673-1 Oznaczenie maksymalnego ciśnienia wybuchu i maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu gazów i par – Część 1: Oznaczenie maksymalnego ciśnienia wybuchu.
- [5] PN-EN 13673-2 Oznaczenie maksymalnego ciśnienia wybuchu i maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu gazów i par – Część 2: Oznaczenie maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu.
- [6] PN-EN 15967 Oznaczenie maksymalnego ciśnienia wybuchu i maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu gazów i par.
- [7] Ryng M., *Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym – poradnik*, WNT, Warszawa 1985.
- [8] Spellman R.F., *The Handbook of Safety Engineering: Principles and Applications*, Wyd. Government Institutes, UK 2009.
- [9] Gieras M., *Spalanie – wybrane zagadnienia w zadaniach*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- [10] Gieras M., Klemens R., Kuhl A., Oleszczak P., Trzciniński W., Wolański P., *Influence of the chamber volume on the upper explosion limit for hexane-air mixtures*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 21, 2008.
- [11] Grabarczyk M., Porowski R., Teodorczyk A., *Badanie granic wybuchowości par cieczy palnych w podwyższonych temperaturach*, „Przemysł Chemiczny” Vol. 92 Issue 11, 2013.
- [12] Rarata G., *Badania górnej granicy wybuchowości wodoru oraz gazowych homologów metanu w powietrzu i tlenie w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury*, praca doktorska, Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [13] Kordylewski W., *Spalanie i paliwa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wyd. V, Wrocław 2008.
- [14] Baubrasas V., *Ignition Handbook: Principles and Applications to Fire Safety Engineering, Fire Investigation, Risk Management and Forensic Science*, Wyd. Fire Science Publications, 2003.
- [15] VDI Guideline 3673, Pressure Release of Dust Explosions.
- [16] Takahashi A., Urano Y., Tokuhashi K., Kondo S., *Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases*, "Journal of Hazardous Materials" Vol. 105, 2003.
- [17] Spalding D. B., *A theory of inflammability limits and flame-quenching*, "Proceedings of the Royal Society" A240, 1957.
- [18] Mayer E., *Theory of flame propagation limits due to heat loss*, "Combustion and Flame" Vol. 1, 1957.
- [19] Cashdollar K., Zlochower I., Green G., Thomas R., Hertzberg M., *Flammability of methane, propane and hydrogen gases*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 13, 2000.
- [20] De Smedt G., de Corte F., Notelé R., Berghmans J., *Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions*, "Journal of Hazardous Materials" Vol. 70, 1999.
- [21] Grabarczyk M., Porowski R., Teodorczyk A., *Flammability characteristics of butanol fuel blends at various initial temperatures*, "Archiwum Combustionis" Vol. 34, 2014.
- [22] Porowski R., Rudy W., Teodorczyk A., *Analiza metod badawczych granic wybuchowości cieczy palnych*, BiTP Vol. 28 Issue 4, 2012, pp. 63-70.
- [23] Grabarczyk M., Porowski R., Teodorczyk A., *Stężeniowe granice wybuchowości par cieczy w podwyższonej temperaturze*, Referat na Konferencji Naukowej Doktorantów i Młodych Naukowców pt. „Młodzi dla Techniki 2013”.
- [24] Going J. E., Chatrathi K., Cashdollar K., *Flammability limit measurements for dusts in 20-L and 1-m³ vessels*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 13, 2000/
- [25] PN-EN 1839 Oznaczenie granic wybuchowości gazów i par.
- [26] PN-EN 14034-1 Oznaczenie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu, część 1: Oznaczenie maksymalnego ciśnienia wybuchu P_{max} obłoków pyłu.
- [27] PN-EN 14034-2 Oznaczenie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu, część 2: Oznaczenie maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu (dp/dt)_{max} obłoków pyłu.
- [28] PN-EN 14034-3 Oznaczenie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu, część 3: Oznaczenie dolnej granicy wybuchowości DGW obłoku pyłu.
- [29] PN-EN 14034-4 Oznaczenie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu, część 4: Oznaczenie granicznego stężenia tlenu GST obłoku pyłu.
- [30] Kanury A.M., *Flaming Ignition of Solid Fuels*, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 1995.
- [31] Jaroński J., *Granice palności gazów*, „Prace Instytutu Lotnictwa” Nr 3-4, 1986.
- [32] Coward H.F., Jones G.W., *Limits of flammability of gases and vapors*, "Bulletin of Bureau of Mines", Vol. 503, 1952.
- [33] Zabetakis M. G., *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*, "Bulletin of Bureau of Mines" Vol. 627, 1965.
- [34] Kuchta J.M., *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining and Fuel-Related Industries – Manual*, "Bulletin of Bureau of Mines" Vol. 680, 1985.
- [35] Gieras M., Klemens R., Wolański P., Wójcicki S., *Experimental and theoretical investigation into the ignition and combustion processes of single coal particles under zero and normal gravity conditions*, "Twenty-First Symposium (International on Combustion)" Vol. 21 Issue 1, 1988, 315-323.
- [36] Gieras M., Klemens R., Wolański P., *Experimental and theoretical study of ignition of single coal particles at zero gravity*, "Acta Astronautica" Vol.13, 1986.
- [37] Fan Y., Crowl D., *Predicting the maximum gas deflagration pressure over the entire flammability range*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 13, 2000.
- [38] Jaroński J., Podfilipski J., Gorczakowski A., *Experimental study of flame propagation in propane-air mixture near rich flammability limits in microgravity*, "Combustion Science and Technology" Vol. 174 Issue 9, 2002.
- [39] Pritchard D., Freeman D., Guilbert P., *Prediction of explosion pressures in confined spaces*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 9, 1996.
- [40] Van den Schoor F., Norman F., Verplaetsen F., *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, 2006.
- [41] Razus D., Brinzea V., Mitu M., Oancea D., *Explosion characteristics of LPG-air mixtures in closed vessels*, "Journal of Hazardous Materials" Vol. 165, 2009.
- [42] Oh K. H., Kim H., Kim J. B., Lee S. E., *A study on the obstacle-induced variation of the gas explosion characteristics*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 14, 2001.
- [43] Albahri T. A., *Flammability characteristics of pure hydrocarbons*, "Chemical Engineering Science" Vol. 58, 2003.
- [44] Gharagheizi F., *A new group contribution-based model for estimation of lower flammability limit of pure compounds*, "Journal of Hazardous Materials" Vol. 170, 2009.
- [45] Hilado C.J., *A Method For Estimating Limits Of Flammability*, "Journal of Fire and Flammability" Vol. 6, 1975.
- [46] Kondo S., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., *On the temperature dependence of flammability limits of gases*, "Journal of Hazardous Materials" Vol. 187, 2011.
- [47] Di Benedetto A., *The thermal/thermodynamic theory of flammability: The adiabatic flammability limits*, "Chemical Engineering Science" 99, 2013.
- [48] Ciccirelli G., Jackson D., Verreault J., *Flammability limits of NH₃-H₂-N₂-air mixtures at elevated initial temperatures*, "Combustion and Flame" Vol. 144, 2006.
- [49] Hattwig M., Steen H., *Handbook of Explosion Prevention and Protection*, Wyd. Wiley VCH, 2004.

- [50] Amyotte P. R., *Some myths and realities about dust explosions*, "Process Safety and Environmental Protection" Vol. 92, 2014.
- [51] Bradley D., Mitcheson A., *Mathematical Solutions for Explosions in Spherical Vessels*, "Combustion and Flame" Vol. 26, 1976.
- [52] Ural E., Zalosh R., *A mathematical model for lean hydrogen-air-steam mixture combustion in closed vessels*, "Proceedings of the Combustion Institute" Vol. 20, 1984.
- [53] Lautkaski R., *Duct venting of gas explosions. Revision of two proposed engineering correlations*, *H., Gaseous and dust explosion venting*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 25, 2012.
- [54] Law C.K., Egolfopoulos F.N., *A kinetic criterion of flammability limits: the C-H-O-inert System*, 23rd Symp. (Intl.) On Combustion, The Combustion Institute, 1990.
- [55] Pekalski A.A., Schildberg H.P., Smallegange P.S.D., Lemkowitz S.M., Zevenbergen J.F., Braithwaite M., Pasman H.J., *Determination of the explosion behaviour of methane and propene in air or oxygen at standard and elevated conditions*, Proceedings of the 11-th International Symposium on Loss Prevention in the Process Industries, Czechy, Praga, 2004
- [56] Pekalski A. A., Terli E., Zevenbergen J. F., Lemkowitz S. M., Pasman H. J., *Influence of the ignition delay time on the explosion parameters of hydrocarbon-air-oxygen mixtures at elevated pressure and temperature*, "Proceedings of the Combustion Institute" Vol. 30, 2005.
- [57] Razus D., Brinzea V., Mitu M., Oancea D., *Temperature and pressure influence on explosion pressures of closed vessel propane-air deflagrations*, "Journal of Hazardous Materials" Vol. 174, 2010.
- [58] Razus D., Movileanu C., Brinzea V., Oancea D., *Closed vessel combustion of propylene-air mixtures in the presence of exhaust gas*, "Fuel" Vol. 86, 2007.
- [59] Suzuki T., *Empirical relationship between lower flammability limits and standard enthalpies of combustion of organic compounds*, "Fire and Materials" Vol. 18, 1994.
- [60] Takahashi F., Glassman I., *Sooting correlations for premixed flames*, "Combustion Science and Technology" Vol. 37, 1984.
- [61] Sochet I., Gillard P., *Flammability of kerosene in civil and military aviation*, "Journal of Loss Prevention in the Process Industries" Vol. 15, 2002.
- [62] Długogorski B. Z., Hichens R. K., Kennedy E. M., Bozzelli J.W., *Water vapour as an inerting agent*, Proceedings of the Halon options technical working conference, 1997
- [63] Huzayyin A., Moneib H., Shehatta M., Attia A., *Laminar burning velocity and explosion index of LPG-air and propane-air mixtures*, "Fuel" Vol. 87, 2007.
- [64] Di Benedetto A., Salzano E., Russo G., *Predicting pressure piling by semi-empirical correlations*, "Fire Safety Journal" Vol. 40, 2005.
- [65] Hu K., Chen J., Lin S., Shu M., Shu C., *Fire and explosion hazard analysis on flammable binary solutions in chemical plants – an example on benzene/methanol mixtures*, Proceedings of the 11-th International Symposium on Loss Prevention in the Process Industries, Czechy, Praga, 2004
- [66] Werczyńska K., *Badanie temperaturowych granic palności wybranych paliw ciekłych*, praca inżynierska, Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2015.
- [67] Brandes E., Möller W., *Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 1: Brembare Flüssigkeiten und Gase*, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 2003.
- [68] CHEMSAFE, *Database for Recommended Safety Characteristics*, v.1.4.2. BAM, PTB, DECHEMA, Germany, 2001.
- [69] Shepherd J., *Learning From Tragedy: Explosions and Flight 800*, "Engineering and Science" Issue 2, 1998.
- [70] Wrzeński Z., *Termodynamika*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [71] Razus D., Oancea D., Chirila F., Ionescu N. I., *Transmission of an explosion between linked vessels*, "Fire Safety Journal" Vol. 38 Issue 2, 2003.
- [72] Razus D., Movileanu C., Brinzea V., Oancea D., *Explosion pressures of hydrocarbon-air mixtures in closed vessels*, "Journal of Hazardous Materials" B135, 2006.
- [73] Warnatz J., *The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames*, "Proceedings of the Combustion Institute" Vol. 18, 1981.
- [74] Benson, S.W., Buss, J. H., *Additivity rules for the estimation of molecular properties – Thermodynamic properties*, "The Journal of Chemical Physics" Vol. 29 Issue 3, 1958.

* * *

dr inż. Marcin Grabarczyk – absolwent Wydziału Mechanicznego Energetycznego i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej (2012) na kierunku energetyka (studia I i II stopnia). W roku 2016 obronił rozprawę doktorską pt. *Badanie wpływu temperatury na ciśnienie wybuchu jedno- i dwuskładnikowych par cieczy palnych z powietrzem* w ww. jednostce naukowej. W latach 2012-2014 był pracownikiem Zespołu Laboratoriów Procesów Spalania i Wybuchowości w CNBOP-PIB w Józefowie, gdzie zajmował się zagadnieniami związanymi z wybuchowością i spalaniem substancji niebezpiecznych oraz reakcją na ogień wyrobów budowlanych. Obecnie student Wydziału Bezpieczeństwa Pożarowego Szkoły Głównej Służby Pożarniczej. Zainteresowania naukowe obejmują tematykę termodynamiczną i chemicznych aspektów procesów spalania i wybuchowości oraz bezpieczeństwa transportu i magazynowania paliw, ostatnio także dochodzeń popożarowych.

prof. dr hab. inż. Andrzej Teodorczyk – kierownik Zakładu Silników Lotniczych Instytutu Techniki Ciepłej Wydziału Mechanicznego Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej, prezes Polskiego Instytutu Spalania, członek Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN oraz przewodniczący Sekcji Spalania Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN. Promotor ponad 10 prac doktorskich, autor ponad 15 recenzji rozpraw habilitacyjnych oraz ponad 30 recenzji rozpraw doktorskich (w tym w Norwegii, Szwecji, Francji i Wielkiej Brytanii). Zainteresowania naukowe obejmują tematykę detonacji gazowych, spalania w silnikach tłokowych i turbinach gazowych, modelowanie procesów roboczych silników tłokowych oraz modelowanie procesów spalania i detonacji.