

Predikce teploty vzplanutí pro analýzu nebezpečnosti hořlavých kapalin v průmyslu

Skřínská Mária¹, Skřínský Jan^{1,2}, Sluka Vilém¹, Pražáková Martina¹, Frišhansová Lenka¹,
Senčík Josef¹, Malý Stanislav¹

¹*Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v.v.i, Jeruzalémská 9, 116 52 Praha 1,
skrinska@vubp-praha.cz*

²*Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum,
17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba*

Souhrn

Tento příspěvek popisuje aplikaci modelů pro predikci teploty vzplanutí binárních směsí alkoholů. K potvrzení správnosti změřených hodnot teplot vzplanutí vybraných směsí, byly aplikované modely porovnány s experimentálními daty získanými za standardních podmínek (tj. 25 °C a 101,325 kPa). Data získaná experimentem i predikcí se shodují s max. 2% rozdílem, liší se však od hodnot publikovaných v bezpečnostních listech (i o 50% a více!).

Klíčová slova: *teplota vzplanutí, predikce, binární směs, Pensky-Martens, Abel-Pensky, uzavřený kelímek, aproximační funkce*

Úvod

U kapalin je teplota vzplanutí definována jako nejnižší teplota zkušební vzorku přepočtená na standardní atmosférický tlak, při které aplikace zapalovacího zařízení za předepsaných podmínek zkoušky způsobí vzplanutí par zkušební vzorku a plamen se rozšíří přes povrch kapaliny [1]. Nízká hodnota teploty vzplanutí indikuje větší pravděpodobnost vzniku požáru a výbuchu. Hodnota teploty vzplanutí je klíčovým parametrem pro klasifikaci hořlavých kapalin, tak jak jsou definovány v evropském nařízení CLP (*Classification, Labelling and Packing*) [2].

Znalost hodnoty teploty vzplanutí je důležitá nejen pro používání a skladování nebezpečných látek (vzhledem k CLP), ale primárně souvisí s požadavky, které se kladou na samotnou přepravu hořlavých látek. Teplota vzplanutí je také důležitým parametrem pro zařízení typu uzavřené nádoby, ve které může docházet k rovnováze kapalina-pára, s možností vzniku homogenní směsi páry a vzduchu. V tomto případě je atmosféra v nádobě složena z homogenní směsi páry a vzduchu, a pokud je koncentrace par v mezích hořlavosti, mezi dolní koncentrační limit hořlavosti (LFL – *Lower Flammable Limit*) a horní koncentrační limit hořlavosti (UFL – *Upper Flammable Limit*), pak je v uzavřené nádobě přítomna hořlavá a potenciálně také výbušná atmosféra. Dolní koncentrační limit výbušnosti (LEL – *Lower Explosive Limit*) je u kapalin definován jako teplota, při které se koncentrace par uvolňovaných touto kapalinou (za termodynamických podmínek rovnováhy kapalina-pára) ve vzduchu (při atmosférickém tlaku) rovná dolní mezi hořlavosti (LFL – *Lower Flammable Limit*) [1].

Prvním cílem příspěvku je poukázat na chybu predikce při předpokladu ideálního roztoku u neideálního roztoku.

Druhým cílem příspěvku je matematicky popsat teplotu vzplanutí polynomiální a reciprokou aproximací závislosti teploty vzplanutí binárních směsí na koncentraci směsi.

Experimentální stanovení teploty vzplanutí bývá časově a finančně náročné, a proto se využívá teoretické predikce teploty vzplanutí. Z hlediska využití výsledků v praxi je velmi dobře uplatnitelná teoretická predikce teplot vzplanutí směsí alternativních paliv. Kdy v poslední době dochází ke zvyšování poptávky po alternativních palivech. Existuje několik druhů alternativních paliv, jako je elektřina, vodík, vzduch, bioplyn apod. Prezentovaná práce se však bude zabývat alternativními palivy na bázi alkoholů.

Termodynamický model

V roce 2002 Liaw a kol. [3] publikovali obecný postup predikce teploty vzplanutí, který se používá i dnes. Tato metoda je založena na předpokladu rovnovážného stavu kapaliny a její páry. Je vyjádřena Le Chatelierovou rovnicí [3-4]:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{p_i^{sat} x_i \gamma_i}{p_{i,fp}^{sat}} = 1 \quad (1)$$

kde p_i^{sat} = tlak par při teplotě T (Pa); $p_{i,fp}^{sat}$ = tlak par při teplotě vzplanutí (Pa); x_i = molární podíl kapalné složky i (-); γ_i = koeficient aktivity pro Wilsonovu rovnici (-).

V případě ideálních směsí, kde koeficient aktivity $\gamma_i = 1$ je rovnice (1) ve tvaru:

$$\frac{x_1 p_1^{sat}}{p_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 p_2^{sat}}{p_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (2)$$

kde p_i^{sat} = tlak par při teplotě T (Pa); $p_{i,fp}^{sat}$ = tlak par při teplotě vzplanutí (Pa); x_i = molární podíl kapalné složky i (-); γ_i = koeficient aktivity pro Wilsonovu rovnici (-).

Teplota, která splňuje rovnici (1) nebo (2) je teplota vzplanutí směsi. Pokud jsou, známe požadované konstanty, tlak par lze odhadnout pomocí Antoineovy rovnice:

$$\log p_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i T + D_i T^{E_i} \quad (3)$$

kde p_i^{sat} = tlak par při teplotě T (Pa); A_i , B_i , C_i , D_i a E_i jsou regresní koeficienty pro složku i .; T = termodynamická teplota (K).

K výpočtu aktivitních koeficientů (charakterizace ne-ideality směsi) je výpočet dle Wilsonovy rovnice jedním z nejpoužívanějších, protože je flexibilní a jednoduchý. Nejvíce vyhovuje pro velmi neideální, ale mísitelné směsi. Využívá se především u výpočtů směsí alkoholů, fenolů a alifatických uhlovodíků [5].

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji} x_i + x_j} \right) \quad (4)$$

kde γ_i = koeficient aktivity pro Wilsonovu rovnici (-), x_i , x_j = molární frakce kapalných složek (-), Λ = Wilsonův parameter, i, j = indexy látek.

Pro zjednodušení se zde zavádějí Wilsonovy parametry Λ_{ij} a Λ_{ji} pro které platí vztah:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^i}{v_i^i} \exp \left[\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \right] \quad (5)$$

kde Λ_{ji} , Λ_{ij} = Wilsonovy parametry (-), v^i = objemový zlomek (m^3/mol), λ_{ji} , λ_{ij} = binární parametry Wilsonovy rovnice (J/mol), i, j = indexy látek a R je molární plynová konstanta [J/K.mol].

Vstupní data pro výše uvedené modely jsou uvedeny v tab.1-2.

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti čistých látek.

Parameter	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol
A	82.718 ^b	73.304 ^a	84.664 ^b	106.294 ^b	84.664 ^b
B	-6.90E+03 ^b	7.122E+03 ^a	-8.30E+03 ^b	-9.866E+03 ^b	-8.30E+03 ^b
C	-8.86E+00 ^b	-7.14 E+00 ^a	-8.576E+00 ^b	-1.165E+01 ^b	-8.57E+00 ^b
D	7.466E-06 ^b	2.885E-06 ^a	7.5090 E-18 ^b	1.0831E-17 ^b	7.509E-18 ^b
E	2.0E+00 ^b	2.0E+00 ^a	6.0E+00 ^b	6.0E+00 ^b	6.0E+00 ^b
ΔT/K	175-512 ^b	159-514 ^a	146-536 ^b	183-563 ^b	146-536 ^b
T _{fp} /°C	10.0	13.0	23.0	36.9	49.5

$${}^a\log(P/\text{mmHg})=A+B/(T/K)+C*\log(T/K)+D(T/K)+E(T/K)^2$$

$${}^b\log(P/\text{Pa})=A+B/(T/K)+C*\log(T/K)+D(T/K)+E(T/K)^2$$

Tab. 2 Binární interakční koeficienty Wilsonovi rovnice pro binární směsi methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-pentanol.

Směs	Wilsonovi koeficienty aktivity		Literatura
	λ_{12}	λ_{21}	
CH ₃ OH + C ₂ H ₅ OH	-68.35	66.46	[6]
CH ₃ OH + C ₃ H ₇ OH	66.79	-70.54	[6]
C ₄ H ₉ OH + C ₅ H ₁₁ OH	-133.80	648.30	[4]

$$\text{Wilsonova rovnice: } A_{12}=(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R. A_{21}=(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$$

Experiment

Správná funkce přístroje byla ověřena pomocí certifikovaného referenčního materiálu (CRM) dekanu a hexadekanu za použití postupů A a B dle EN ISO 2719 (výsledky měření spadají do shodnosti této normy). Hodnoty opakovatelnosti pro postupy A a B byly porovnány s hodnotami v tabulkách č. 1 a 2 EN ISO 2719. Hodnoty reprodukovatelnosti pro postupy A a B byly porovnány s hodnotami v tabulkách č. 3 a 4 EN ISO 2719.

Popis zařízení

Přístroje Pensky-Martens a Abel-Pensky jsou určeny pro stanovení bodu vzplanutí hořlavých kapalin v uzavřeném kelímku v rozsahu od -5 °C až 350 °C. Funkci přístroje zajišťuje snímač barometrického tlaku a snímač teploty, který určuje, kdy dojde ke zkušebnímu zapálení směsi. Po celou dobu měření dochází k automatickému promíchávání zkoušené látky.

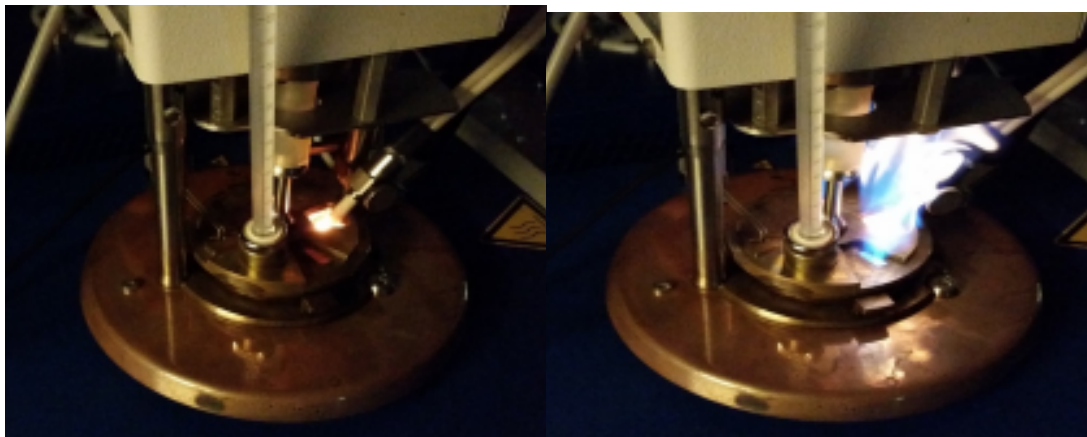


a)

b)

c)

Obr. 1 Sestava zkušební kelímku a víčka: a) zkušební kelímek s víčkem, uzavírací clonou a zapalovacím zařízením (plamen, žhavený drátek), b) motor míchadla s nasadou hřídele míchadla, c) míchadlo se dvěma kovovými dvoulistými vrtulemi zabudované do středu víčka.



Obr.2 Fotografie vzplanutí par $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ při 13°C .

Popis metody

Zkušební vzorek směsi se nalije do zkušebního kelímku přístroje (Pensky-Martens, Abel-Pensky) a zahřívá se tak, aby se jeho teplota za stálého míchání konstantně zvyšovala ($1,5^\circ\text{C}/\text{min.}$). Zapalovací zařízení se v pravidelných teplotních intervalech nasměruje otvorem víčka do zkušebního kelímku a současně se přerušuje míchání. Nejnižší aplikace, při které aplikace zapalovacího zařízení způsobí vzplanutí par zkušebního vzorku a rozšíření plamene po povrchu kapaliny, se zaznamená jako bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí. Tato teplota se pomocí rovnice $T_c = T_0 + 0,05(101,3-p)$, kde T_0 je bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí, v $^\circ\text{C}$ a p je atmosférický tlak, v kPa. Teplota vzplanutí byla odečtena z teploměru (IP 15C/ASTM 9C) se jmenovitým rozsahem -5°C až $+110^\circ\text{C}$, hodnotou dílku $0,5^\circ\text{C}$ a s největší dovolenou chybou $0,5^\circ\text{C}$.

Výsledky a diskuze

Pro potvrzení účinnosti modelu byly porovnány predikované hodnoty teploty vzplanutí s experimentálními hodnotami pro binární směsi: **methanol + ethanol**, **methanol + 1-propanol**, **1-butanol + 1-pentanol**. V prvním kroku byly porovnány teploty vzplanutí predikovaných hodnot, a experimentálních hodnot a teplot vzplanutí uvedených z dalších odborných zdrojů jako *Society of Fire Protection Engineers Handbook* (SFPE) [7] *Design Institute for Physical Property Research* (DIPPR) [5], a the Merck Index (Merck) [8] pro jednotlivé čisté látky, které jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Porovnání hodnot teplot vzplanutí pro predikované a publikované experimentální hodnoty a hodnoty z databází pro methanol (A), ethanol (B), 1-propanol (C), 1-butanol (D) and 1-pentanol (E).

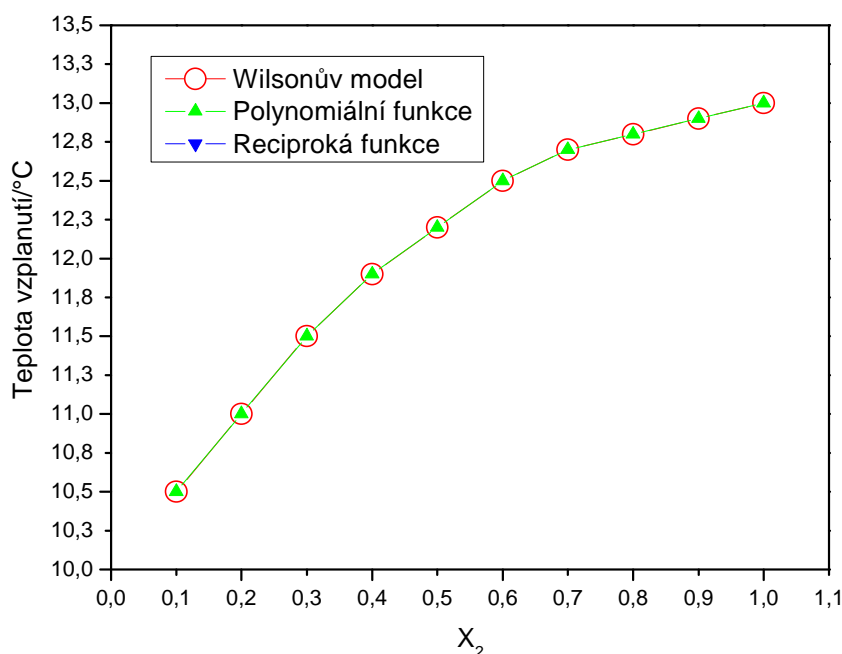
Látka	Teplota vzplanutí / $^\circ\text{C}$				
	Predikce	Experiment	SFPE	Merck	DIPPR
A	10.0	10.0 ± 1.4	12	10	11
B	13.0	13.0 ± 1.3	13	13	13
C	22.9	23.0 ± 1.9	15	22	18
D	36.9	37.0 ± 1.5	29	34	33
E	49.9	49.0 ± 1.6	33	49	47

Z tab. 3 je zřejmé, že hodnoty teplot vzplanutí pro **1-propanol** (15°C , 22°C a 18°C) a **1-pentanol** (33°C , 49°C a 47°C) jsou z jednotlivých literárních zdrojů [5,7,8] výrazně rozdílné. Na straně druhé, u obou čistých látek jsou hodnoty uvedené v databázi Merck (22°C pro 1-propanol, 49°C pro 1-pentanol) [8] blízka hodnotám predikovaným a to $22,9^\circ\text{C}$ pro **1-propanol** a $49,9^\circ\text{C}$ pro **1-pentanol**. V případě predikovaných hodnot experimentálních hodnot jsou mezi hodnotami teplot vzplanutí menší odchylky.

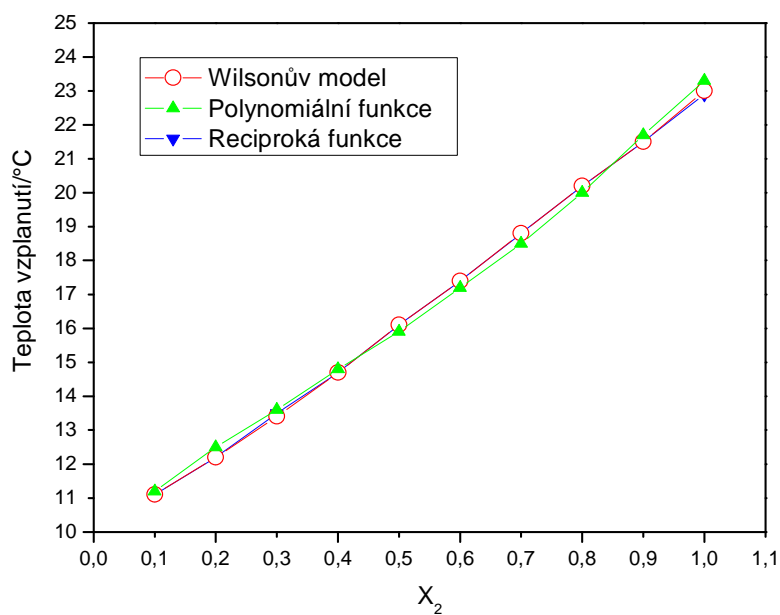
Tab. 3 Hodnoty teplot vzplanutí získaných aproximací polynomiální funkcí ($^a y = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 + b_4x^4 + b_5x^5$) a reciprokou funkcí ($^b y = \frac{1}{a + bx^5}$)

Směs	Aproximace	
	Polynomiální ^a	Reciproká ^b
metanol + etanol	a = 9.90100 b = 6.99224 c = -5.55918 d = 2.77797 e = -1.86772 f = 0.76923 R ² = 0.99999	a = 0.12787 b = -0.0519 c = 0.18734 R ² = 0.98783
metanol + 1-propanol	a = 9.98287 b = 11.10672 c = 1.33584 d = 4.49248 e = -6.52331 f = 2.60256 R ² = 1	a = 0.11083 b = -0.06793 c = 0.49151 R ² = 0.99772
Butanol + 1-pentanol	a = 36.63493 b = -0.48609 c = 12.69344 d = 0.91801 e = -4.60781 f = 4.34615 R ² = 1	a = 0.0274 b = -0.00721 c = 1.77037 R ² = 0.99995

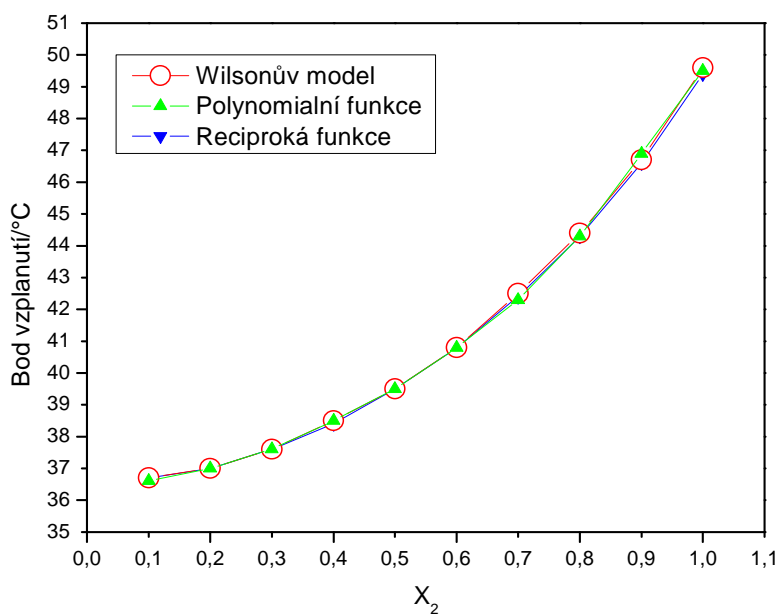
Grafické znázornění výsledků



Obr. 3 Porovnání hodnot (a) polynomiální aproximace and (b) aproximace reciprokou funkcí s výsledky výpočtů Wilsonovým modelem pro směs metanolu + etanolu.



Obr. 4 Porovnání hodnot (a) polynomiální aproximace and (b) aproximace reciprokou funkcí s výsledky výpočtů Wilsonovým modelem pro směs metanolu + propanolu.



Obr. 5 Porovnání hodnot (a) polynomiální aproximace and (b) aproximace reciprokou funkcí s výsledky výpočtů Wilsonovým modelem pro směs butanolu + 1-pentanolu.

Závěr

Práce rozebírá teoretické určení teploty vzplanutí vybraných alternativních paliv pomocí zvolených metod predikce a porovnává je s experimentálními hodnotami. Vybranými alternativními palivy byly směsi metanol + etanol, metanol + 1-propanol a butanol + 1-pentanol. Predikce byla provedena Wilsonovou rovnicí. V úvodní části je uveden popis požitého modelu. U všech vybraných alternativních paliv na bázi alkoholů jsou uvedeny potřebné fyzikální parametry alkoholů.

Výsledky predikce teploty vzplanutí uvedených alternativních paliv pomocí Wilsonovi rovnice byly zpracovány ve formě grafických závislostí. Pro jednotlivá zvolená alternativní paliva lze graficky určit odchylky od aproximovaných hodnot.

Výsledky predikce teploty vzplanutí Wilsonovou rovnicí od aproximovaných hodnot liší v rámci chyby do 2%.

V rámci dalších studií je potřebné problematiku predikcí a aproximací dále rozvíjet, z hlediska dalších používaných alternativních paliv i z hlediska využití dalších než uvedených způsobů predikce.

Literatura

[1] A. Janés, J. Chaineaux, "Experimental determination of flash points of flammable liquid aqueous solutions," Chem. Eng. Trans., vol. 31, pp. 943-948, 2013.

[2] Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1272/2008o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (nařízení CLP)

[3] H.-J. Liaw, Y.-H. Lee, Ch-L. Tang, H.-H. Hsu, J.-H. Liu, "A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions," J. Loss Prev. Proc. Ind., vol. 15, pp. 429-438, 2002.

[4] M. Hristova, D. Damgaliev, "Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: experiment and prediction," Cent. Europ. J. Chem., vol. 11, pp. 388-393, 2013.

[5] Design Institute for Physical Property Research/AIChE, DIPPR Project 801-Full Version Database, 2012.

[6] H.-J. Liaw, Y.-Y. Chiu, "The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions," J. Hazard. Mat., vol. 101, pp. 83-106, 2003.

[7] SPFE Handbook of fire protection engineering, 2nd edition, Boston: Society of fire protection engineers, 1995.

[8] Merck Index, 14th edition, White house Station, 2007.