7. WŁAŚCIWOŚCI WYBUCHOWE GAZÓW I PYŁÓW

7.1. Podstawowe określenia

Wybuch lub inaczej eksplozja chemiczna jest to gwałtowna reakcja chemiczna połączona z intensywnym wydzielaniem ciepła, zdolna do samopodtrzymującej się propagacji w materiale [1]. Zwiększenie ciśnienia podczas wybuchu jest przede wszystkim spowodowane wzrostem temperatury, ale ważna może być też zmiana liczby moli gazu w wyniku reakcji chemicznych.

Istnieje też wiele związków chemicznych, które mogą rozkładać się wybuchowo bez udziału tlenu z zewnątrz. Należą do nich, na przykład, substancje inicjujące materiały wybuchowe, jak: piorunian rtęci, azydek ołowiu, nadtlenki organiczne i inne. Przykładem pospolitej substancji rozkładającej się wybuchowo jest saletra amonowa – nawóz mineralny. Podgrzana powyżej temperatury 180 °C ulega gwałtownemu rozkładowi, powodując wzrost ciśnienia o kilkadziesiąt megapaskali.

Wybuchy paliw można podzielić na **gazowe** i **pyłowe**. Wybuchy paliw ciekłych da się zaliczyć do jednej z wymienionych kategorii, ponieważ pary palą się jak gaz, a rozpylone paliwa ciekłe wybuchają podobnie jak pył. Jeżeli w powietrzu obok pyłu jest też palny gaz, to mówi się o wybuchowej **mieszaninie hybrydowej**, przykładem jest mieszanina powietrza z metanem i pyłem węglowym.

Niezbędne czynniki do wystąpienia wybuchu gazowego lub pyłowego przedstawiono na rysunku 7.1. Paliwo musi mieć kontakt z utleniaczem, a zapoczątkowanie spalania wymaga **czynnika inicjującego**. Trudniej jest zainicjować wybuch pyłowy niż gazowy. Gaz miesza się bowiem z powietrzem samorzutnie dzięki dyfuzji, a do wytworzenia chmury pyłowej niezbędne jest mechaniczne mieszanie (np. przez podmuch). Ograniczenie przestrzeni wybuchu sprzyja gwałtowności wybuchu, a w przypadku pyłów jest uważane za niezbędny czynnik do jego zaistnienia.



Rys. 7.1. Warunki niezbędne do wystąpienia wybuchu: a) gazowego, b) pyłowego

Wybuchy paliw zachodzą w fazie gazowej (stałe paliwo wybucha tylko w postaci aerozolu), co decyduje o mechanizmie rozwoju wybuchu. Mierzona szybkością wzrostu ciśnienia **dynamika wybuchu** jest zdeterminowana prędkością rozprzestrzeniania się płomienia w kierunku świeżej mieszanki.

Spalanie niekontrolowane to nie zawsze wybuch, wynikiem może być też **pożar**. Da się wyróżnić kilka form niekontrolowanego spalania stałych materiałów palnych, w których o szybkości spalania decyduje dopływ tlenu do paliwa: **tlenie** – bezpłomieniowe spalanie bez efektu świetlnego, **żarzenie** – spalanie bezpłomieniowe z efektem świetlnym, następnie spalanie płomieniowe i w końcu wybuch.

7.2. Inicjacja wybuchu

Inicjacja wybuchu następuje w wyniku **zapłonu** mieszanki palnej. To najbardziej nieokreślony element rozwoju wybuchu, dlatego często trudno jest ustalić przyczynę niekontrolowanych wybuchów. Zapłon mieszaninie palnej może mieć charakter:

- wymuszony,
- samorzutny.

Zapłon wymuszony może być spowodowany przez różne postacie energii wyzwalanej w rozmaitych procesach. Warunkiem koniecznym wywołania zapłonu jest osiągnięcie odpowiedniej temperatury mieszanki przez dostarczenie do niej wystarczającej porcji energii. Minimalna energia zapłonu należy do ważnych parametrów charakteryzujących właściwości wybuchowe paliw i zależy od rodzaju paliwa, składu mieszanki oraz warunków zapłonu.

Wybuch nie następuje natychmiast, nawet po zadziałaniu silnego inicjału, upływa jakiś czas, zanim wystąpi zauważalny przyrost ciśnienia wybuchu. Opóźnienie τ_{in} nazywa się czasem indukcji zapłonu i dla konwencjonalnych paliw wynosi 20–40 ms.

Samorzutny charakter inicjacji wybuchu (zapłonu) występuje wówczas, gdy temperatura palnej mieszanki osiągnie taką wartość, że następuje lawinowy rozwój reakcji bez jakichkolwiek bodźców z zewnątrz. Ta wstępna faza wybuchu może mieć charakter cieplny lub łańcuchowy [2].

7.2.1. Teoria wybuchu cieplnego

Przyjmijmy, że naczynie o objętości V i powierzchni S jest wypełnione mieszanką palną, która wolno reaguje chemicznie (rys. 7.2). Niech T_{ot} będzie temperaturą otoczenia, a T temperaturą w zbiorniku. Szybkość wydzielania ciepła w zbiorniku q_1 jest proporcjonalna do szybkości zachodzącej w mieszance reakcji chemicznej $r = kY^n$ ($k = k_0 \exp(-E/RT)$), objętości zbiornika V i ciepła spalania Q

$$q_1 = VQkY^n$$

Jeżeli temperatura w zbiorniku nie przekroczy wartości charakterystycznej T_z to szybkość reakcji chemicznej kY^n będzie bardzo mała, a stężenie reagentów będzie zmieniało się bardzo powoli. Można więc z dobrym przybliżeniem przyjąć w dalszej analizie, że do momentu zapłonu stężenie reagentów Y jest stałe.

Szybkość przekazywania ciepła ze zbiornika do otoczenia dana jest wzorem

$$q_2 = S\alpha (T - T_{\rm ot}).$$



Rys. 7.2. Zbiornik z reagującą egzotermicznie substancją

Równowaga termiczna między zbiornikiem a otoczeniem występuje, kiedy szybkość wydzielania energii q_1 i równa się strumieniowi ciepła do otoczenia q_2

$$q_1 = q_2.$$
 (7.1)

Na rysunku 7.3a pokazano, jak ustala się stan równowagi termicznej między zbiornikiem a otoczeniem zależnie od temperatury otoczenia T_{ot} . Proste $q_2', q_2'' i q_2'''$ wyrażają straty ciepła dla trzech wartości temperatury otoczenia T_{ot} . Warunki równowagi termicznej (7.1) określa punkt przecięcia prostej strat ciepła q_2 i krzywej wydzielania ciepła q_1 . Z dwóch punktów przecięcia P_1 i P_2 leżących na prostej q_2' , tylko położony niżej punkt P_1 odpowiada stabilnym warunkom równowagi termicznej.



Rys. 7.3. Wybuch cieplny w zbiorniku: a) warunki równowagi, b) zależność temperatury w zbiorniku T od temperatury ścian T_s (przy założeniu, że $T_s = T_{ot}$)

Prosta q_2 odpowiada granicznemu stanowi równowagi termicznej w zbiorniku, który nazywa się **warunkami krytycznymi wybuchu cieplnego**, a odpowiadającą temperaturę otoczenia nazywa się **temperaturą krytyczną zapłonu** T_{kr} . Przesunięcie tej prostej jeszcze bardziej w prawo (np. do pozycji q_2^{m}) powoduje zanik kontaktu z krzywą wydzielania ciepła q_1 , co oznacza brak równowagi termicznej w układzie. Matematycznie warunki krytyczne wybuchu cieplnego wyrażają się równaniem styczności krzywej wydzielania ciepła q_2 i prostej strat ciepła q_1

$$\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}.$$
(7.2)

Na rysunku 7.3b pokazano przebiegi czasowe temperatury w zbiorniku dla różnych wartości temperatury ścian zbiornika $T_s=T_{ot}$ bliskich T_{kr} . Nawet nieznaczne przekroczenie temperatury krytycznej T_{kr} prowadzi do wybuchu cieplnego.

Równania (7.1) i (7.2) są silnie nieliniowe, co nie ułatwia analizy zależności między temperaturą krytyczną T_{kr} a innymi parametrami układu. Bardzo przydatne w rachunkach okazuje się założenie o dużej wartości energii aktywacji *E*

$$RT/E \ll 1$$
.

Okazuje się, że maksymalna temperatura T_m w zbiorniku przewyższa temperaturę krytyczną T_{kr} tylko o kilkadziesiąt stopni i wyraża się przybliżonym wzorem [3]

$$T_m - T_{\rm kr} \cong R T_m^2 / E.$$

Dzięki uproszczeniom można z równań (7.1) i (7.2) wyprowadzić warunki krytyczne wybuchu cieplnego w postaci pojedynczego równania

$$k_0 V Q Y^n \exp\left(-\frac{E}{RT_{\rm kr}}\right) = S \alpha \frac{RT_{\rm kr}}{E}.$$
(7.3)

Z równania (7.3) wynika, że temperatura krytyczna zapłonu $T_{\rm kr}$ obniża się, jeżeli zwiększa się: ciepło spalania Q, stężenie reagentów Y i objętość zbiornika V, natomiast zwiększenie: powierzchni zbiornika S i współczynnika przekazywania ciepła α powoduje wzrost $T_{\rm kr}$. W tabeli 7.1 pokazano, jak temperatura krytyczna zapłonu $T_{\rm kr}$ zależy od rozmiaru zbiornika dla trzech wybranych substancji [4].

Substancja	Rozmiar zbiornika, mm	$T_{\rm kr}$, °C
Wełna	51 204 610	177 125 109
Węgiel aktywny	51 204 610	118 90 60
Tetryl	14 21 49,4	166,5 152,5 136

Tabela 7.1 Krytyczne temperatury zapłonu w zależności od rozmiaru zbiornika

Eliminując w równaniu (7.3) stężenie reagentów *Y* za pomocą równania stanu otrzymuje się dla mieszanin gazowych związek między temperaturą krytyczną a ciśnieniem w zbiorniku w postaci

$$\ln \frac{p_{\rm kr}}{T_{\rm kr}^{2}} = \frac{E}{2RT_{\rm kr}} + \text{const.}$$
(7.4)

Na rysunku 7.4 pokazano, że zależność (7.4) dzieli płaszczyznę (*T*, *p*) na dwa obszary: spokojnej reakcji chemicznej i wybuchu. Przejście układu do obszaru wybuchu może nastąpić po przekroczeniu warunków krytycznych wybuchu cieplnego, np. przez wzrost temperatury ($T>T_{\rm kr}$) lub zwiększenie ciśnienia w zbiorniku ($p>p_{\rm kr}$).

W polskiej literaturze technicznej temperaturę krytyczną $T_{\rm kr}$ nazywa się **temperaturą samozapalenia** [5], natomiast w literaturze anglojęzycznej jest oznaczana AIT (ang. *AutoIgnition Temperature*).



Rys. 7.4. Granice wybuchu cieplnego na płaszczyźnie temperatura–ciśnienie

7.2.2. Teoria wybuchu łańcuchowego

Za "bezruchem" głównych reagentów reakcji spalania w czasie indukcji zapłonu zwykle kryje się skomplikowany, **rodnikowy mechanizm zapłonu**. To pierwsze stadium wybuchu przebiega nieomal izotermicznie.

W celu poznania rodnikowego mechanizm zapłonu warto przypomnieć kinetykę reakcji rodnikowych (rozdz. 1). W warunkach spokojnej reakcji chemicznej szybkości rozgałęzienia łańcucha i obrywania łańcucha są jednakowe, dzięki temu liczba rodników R w układzie utrzymuje się na stałym poziomie. Zmiana warunków (temperatury, ciśnienia) może spowodować przewagę szybkości rozgałęzienia łańcucha, a w wyniku niekontrolowany wzrost liczby rodników R.

Zmiany stężenia rodników [R] w czasie można opisać równaniem różniczkowym

$$\frac{\mathrm{d}[\mathbf{R}]}{\mathrm{d}t} = \rho_i + \left(f^{\dagger} - g^{\dagger}\right) [\mathbf{R}],$$

gdzie: f jest współczynnikiem rozgałęzienia, a g' jest współczynnikiem zerwania łańcucha.

Rozpatrzmy najpierw stan stacjonarny (s) układu d[R]/dt = 0, ustala się wówczas

$$[\mathbf{R}]_{s} = -\rho_{i}/\phi,$$

gdzie $\phi = f' - g'$ jest całkowitym współczynnikiem rozgałęzienia łańcucha.

Dla wszystkich $\phi < 0$ stężenie rodników [R]_s jest dodatnie i ograniczone, czyli w układzie ustala się stan spokojnej reakcji. Jeżeli ϕ dąży do zera, [R]_s gwałtownie rośnie, a dla $\phi = 0$ [R]_s $\rightarrow \infty$, co utożsamia się z **wybuchem łańcuchowym**. Dla $\phi > 0$ [R]_s < 0, czyli w układzie nie może już utrzymać się stan spokojnej reakcji.

str. 269

eksponencjalnie, a zatem następuje wybuch łańcuchowy.

Krytyczny charakter wartości współczynnika $\phi = 0$ potwierdza analiza rozwiązań przejściowych, podanych wzorem (1.49) w rozdziale pierwszym. Dla $\phi > 0$ [R] rośnie

Przydatność tej prostej teorii zostanie sprawdzona na przykładzie reakcji wodoru z tlenem (pkt. 1.4). W zakresie ciśnienia 1–30 kPa mechanizm spokojnej reakcji wodoru z tlenem można ograniczyć do czterech reakcji rodnikowych [2]:

$$OH + H_2 = H_2O + H$$
 (7.5)

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O} \tag{7.6}$$

$$O + H_2 = OH + H \tag{7.7}$$

$$H + O_2 + M = HO_2 + M$$
 (7.8)

gdzie *M* oznacza trwałą cząsteczkę (O₂, H₂, N₂,...), która absorbuje energię wyzwoloną w reakcji (7.8).

Po zbilansowaniu rodników O, H i OH w stanie ustalonym łatwo obliczyć, że stężenie rodników hydroksylowych OH wyraża się wzorem

$$[OH] = \frac{I}{k_{7.5}[H_2] (1 - 2k_{7.6}/k_{7.8}[M])}$$
(7.9)

gdzie I jest prędkością powstawania rodników w wyniku dysocjacji stabilnych cząsteczki H₂ i O₂ (p. 1.4).

Wyrażenie w mianowniku $(1 - 2k_{7.6}/k_{7.8} [M])$ jest właśnie całkowitym współczynnikiem rozgałęzienia ϕ , natomiast $k_{7.6}$ jest szybkością rozgałęzienia łańcucha, a $[M]k_{7.8}$ szybkością obrywania łańcucha.

Dla $[M]k_{7.8} - 2k_{7.6} > 0$ obliczone ze wzoru (7.5) stężenie rodników OH jest dodatnie, tzn. że w układzie przebiega spokojna reakcja (rys. 1.3 w rozdz. 1). Jeżeli $[M]k_{7.8} \rightarrow 2k_{7.6}$, stężenie [OH] gwałtownie rośnie, a dla $[M]k_{7.8} = 2k_{7.6}$ [OH] $\rightarrow \propto$, co oznacza wybuch łańcuchowy. Równanie $[M]k_{7.8} = 2k_{7.6}$ określa krzywą dzielącą obszary spokojnej reakcji chemicznej i wybuchu na rysunku 1.3.

Teoria wybuchu łańcuchowego umożliwia interpretację mechanizmu samozapłonu węglowodorów. Wyraźne ich utlenianie stwierdza się już w zakresie stosunkowo niskiej temperatury (150–400 °C), przy czym inicjująca reakcja zachodzi między danym węglowodorem RH i tlenem molekularnym O_2

$$\mathbf{RH} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{R} + \mathbf{HO}_2 \tag{7.10}$$

Powstałe rodniki R chętnie reagują z tlenem molekularnym, dając nadtlenki RO2

$$\mathbf{R} + \mathbf{O}_2 \stackrel{k_{11}}{=}_{k_{-11}} \mathbf{RO}_2 \tag{7.11}$$

które z kolei skutecznie atakują cząsteczki węglowodoru wyjściowego

$$\mathbf{R}\mathbf{H} + \mathbf{R}\mathbf{O}_2 = \mathbf{R}\mathbf{O}_2\mathbf{H} + \mathbf{R} \tag{7.12}$$

W reakcjach (7.11) i (7.12) konsumowany jest węglowodór wyjściowy RH, odtwarzane są rodniki R i produkowane wodoronadtlenki RO₂H, te ostatnie, osiągając znaczne stężenie (ok. 6%), pełnią ważną rolę w powstawaniu tzw. zimnych płomieni.

W pobliżu temperatury 500 °C obserwuje się raczej niezwykły efekt **zmniejszania prędkości** utleniania węglowodoru RH ze wzrostem temperatury – odpowiedzialna jest za to reakcja (7.11). Szybkość reakcji k_{11} jest bardzo duża i nie zależy od temperatury, natomiast szybkość reakcji odwrotnej k_{-11} jest silnie zależna od temperatury. W niskiej temperaturze reakcja (7.11) praktycznie "biegnie w prawo". Dopiero kiedy temperatura sięga ok. 500 °C k_{-11} , staje się na tyle znacząca, że wywołuje wyraźne zmniejszenie stężenia RO₂. W rezultacie następuje spowolnienie reakcji (7.12), w której głównie konsumowany jest węglowodór wyjściowy RH.

Gromadzące się w wyniku reakcji (7.12) wodoronadtlenki RO₂H tracą stabilność w temperaturze ponad 500 °C, rozkładając się gwałtownie

$RO_2H \rightarrow RO + OH$

Wydziela się przy tym znaczna ilość ciepła, co objawia się wzrostem temperatury w układzie o 200–300 °C i charakterystycznym niebieskim błyskiem płomienia. Zjawisko to jest znane pod nazwą **zimnych płomieni**.

Powstałe w wyniku rozkładu rodniki RO i OH mogą w sprzyjających okolicznościach zapoczątkować utlenianie wyjściowego węglowodoru RH i wywołać **gorący zapłon**. Jeżeli natomiast straty cieplne w układzie są tak znaczne, że uniemożliwiają przejście do gorącego zapłonu, zjawisko gromadzenia się wodoronadtlenków i ich rozkładu powtarza się okresowo, co objawia się regularnymi błyskami zimnych płomieni i charakterystycznymi pikami temperatury (rys.7.5).



utleniania aldehydu octowego

Zimne zapłony mogą występować z częstotliwością zależną od temperatury i ciśnienia, nieraz tworzą skom-

plikowane serie. Na rysunku 7.6 przedstawiono granice wybuchu stechiometrycznej mieszaniny propanu z tlenem, liczby od 1 do 5 oznaczają liczbę zimnych płomieni. Obok cieplnej granicy wybuchu występują obszary, w których pojawiają się serie zimnych płomieni [2].



Rys. 7.6. Granice wybuchu mieszaniny propanu z tlenem

Łańcuchowy charakter samozapłonu występuje w silnikach z zapłonem samoczynnym: zapłon zaczyna się wybuchem łańcuchowym przechodzącym w zimny płomień, a następnie w zapłon gorący.

7.2.3. Zapłon wymuszony

Zapłon wymuszony jest to zapoczątkowanie spalania w mieszance palnej przez intensywne, lokalne dostarczenie energii. Wymuszenie może mieć różny charakter, do najważniejszych bodźców należą: iskra elektryczna, płomień, żarzące się cząstki, go-



Rys. 7.7. Zmiany temperatury w materiale palnym podczas zapłonu od gorącej powierzchni w kolejnych chwilach (5 – płomień)

rąca struga gazu, nagrzane ciało, silnie skupione promieniowanie, reakcje chemiczne i fala uderzeniowa. Ważne znaczenie poznawcze i praktyczne ma **zapłon od gorącej powierzchni** oraz **iskry elektrycznej**.

W warstwie przyściennej przy gorącej powierzchni temperatura w materiale wzrasta przez przewodzenie (rys. 7.7). Przyjmuje się za moment zapłonu zmianę wartości gradientu temperatury w palnej mieszance przy ścianie z ujemnej na dodatnią. Następuje zapłon i rozwija się płomień, który propaguje w głąb mieszanki palnej. Wielkością charakterystyczną jest najmniejsza temperatura gorącego ciała, zdolna wywołać zapłon, zwana **temperaturą zapłonu** T_z . Doświadczenie wskazuje, że temperatura zapłonu maleje ze wzrostem rozmiaru gorącego ciała oraz rośnie ze zwiększeniem prędkości przepływu palnej mieszanki [2].

Minimalna energia zapłonu to najmniejsza ilość energii dostarczona do palnej mieszaniny zdolna wywołać zapłon. Wyznacza się ją w sposób znormalizowany przez pomiar energii wyładowania iskrowego w mieszance palnej [6]. Trzeba wiedzieć, że zaledwie 2–16% energii wyładowania elektrycznego idzie na podgrzanie obszaru za-

płonu. Pozostała część energii jest tracona w przewodach doprowadzających oraz na: promieniowanie elektromagnetyczne i wygenerowanie fali uderzeniowej.

Minimalna energia zapłonu iskry elektrycznej dla danej substancji zależy głównie od: składu mieszanki palnej (rys. 3.1 i 3.2), odległości i geometrii elektrod (rys. 3.3) oraz prędkości mieszaniny. Najłatwiej jest wywołać zapłon palnej mieszaniny o składzie nie-znacznie bogatszym (o 3–4%) od składu stechiometrycznego. Łatwiej jest zapalić nieruchomą niż będącą w ruchu mieszankę (rys. 7.8).



Rys. 7.8. Wpływ prędkości przepływu *u* na energię zapłonu *E* iskry elektrycznej

7.3. Stężeniowe granice wybuchu

Stężeniowe granice wybuchu gazów są tożsame ze stężeniowymi granicami zapłonu, które zostały zdefiniowane w rozdz. 3. Tam też podano wartości stężeniowych granic zapłonu dla częściej stosowanych gazów palnych. W Polsce używa się skrótu DGW na oznaczenie **dolnej granicy wybuchowości** (w literaturze anglojęzycznej używa się skrótu LEL od *Lower Explosion Limit*).

Wyznaczanie granic wybuchowości dla pyłów jest znacznie trudniejsze niż dla gazów, przede wszystkim z powodu niemożności uzyskania w warunkach ziemskich nieruchomego, równomiernego rozkładu koncentracji pyłu w powietrzu. Z konieczności więc wykonuje się pomiary stężeniowych granic wybuchu mieszanek pyłowopowietrznych w ruchu. Na wyniki tych pomiarów wpływają: lokalna koncentracja pyłu, prędkość i turbulencja przepływu.

W przeciwieństwie do gazów, dla których granice palności są wyraźnie określone, zależność maksymalnego ciśnienia wybuchu od koncentracji pyłu w powietrzu nie wykazuje wyraźnej granicy wybuchowości. W celu zmniejszenia błędu wyznaczania dolnej granicy stężeniowej wybuchowości pyłów opracowano procedurę pomiaru i obliczania wartości DGW w sposób znormalizowany [6]. Nie wyznacza się **górnej granicy stężeniowej** wybuchowości pyłów, powodem są trudności w wytworzeniu mieszanki pyłowopowietrznej o dużej i równomiernej koncentracji pyłu.

7.4. Gazodynamika wybuchów

Przyjmijmy, że zbiornik wypełnia nieruchoma, palna mieszanina gazowa oraz że w pewnej chwili w środku zbiornika nastąpił zapłon. Początkowo centralnie rozwija się laminarny, sferyczny płomień, a prędkość spalania wyraża się wzorem

$$\mathrm{d}\rho_{\mathrm{u}}V_{\mathrm{u}}/\mathrm{d}t = \rho_{\mathrm{u}}S_{\mathrm{u}}F_{\mathrm{u}},\tag{7.13}$$

w którym: S_{u} , F_{u} , V_{u} i ρ_{u} oznaczają odpowiednio prędkość propagacji płomienia laminarnego (indeks "u" oznacza, że prędkość jest mierzona względem świeżej mieszanki), powierzchnię płomienia, objętość zbiornika i gęstość, a indeks u oznacza, że wymienione zmienne odnoszą się do *świeżej* mieszanki.

O dynamice rozwoju wybuchu decyduje przede wszystkim prędkość spalania laminarnego S_u , a miarą gwałtowności wybuchu jest szybkość wzrostu ciśnienia w zbiorniku będąca liniową funkcją S_u [7]

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \rho_u S_u F_u (p_m - p_0) / m_0 \tag{7.14}$$

gdzie m_0 jest początkową masą palnej mieszanki w zbiorniku, a p_0 i p_m oznaczają odpowiednio początkowe i końcowe ciśnienie w zbiorniku. W niewielkich zbiornikach szybki laminarny płomień (na przykład wodorowy lub acetylenowy) może sięgnąć ścian naczynia niemal nie zaburzony. W większych zbiornikach powierzchnia propagującego płomienia deformuje się na skutek działania na nią różnych zaburzeń. Do najważniejszych przyczyn deformacji swobodnie rozprzestrzeniającego się płomienia należą:

- konwekcja termiczna gorących spalin,
- termodyfuzyjna i hydrodynamiczna niestabilność płomienia,
- autoturbulizacja płomienia.

Deformacja powierzchni płomienia i jego turbulizacja przyspieszają prędkość propagacji płomienia. Na przykład większość węglowodorów ma normalną prędkość spalania laminarnego zakresie 40–80 cm/s (tab. 3.2), ale w wyniku zaburzeń prędkość rozprzestrzeniania płomienia może osiągnąć kilkaset metrów na sekundę.

7.4.1. Rozwój wybuchu gazowego w małym, zamkniętym zbiorniku

W małych zbiornikach (ok. 30 dm³) sferyczny, laminarny płomień rozwija się niemal nie zaburzony, na przykład na rysunku 7.9a pokazano zmianę średnicy sferycznego płomienia w czasie wybuchu mieszanki propanu z powietrzem w zbiorniku sferycznym [2]. Liniowy charakter zależności wskazuje na stałą prędkość płomienia. Odpowiadający przebieg ciśnienia w zbiorniku potwierdza, że przyspieszenie rozwoju wybuchu następuje dopiero w jego drugiej fazie (rys. 7.9b).



Rys. 7.9. Wybuch w stechiometrycznej mieszance propan–powietrze, centralny zapłon: a) rozmiar płomienia, b) przebieg ciśnienia

Najważniejsze cechy tego procesu to:

1. Ze względu na małą prędkość propagacji laminarnego płomienia, w stosunku do prędkości głosu, ciśnienie w każdym punkcie zbiornika można uznać za jednakowe.

2. Sferyczny kształt płomienia powoduje, że we wczesnym stadium wybuchu konsumpcja paliwa jest niewielka (gdy płomień jest w połowie promienia, zaledwie 1/8 mieszanki zostaje spalona), dlatego ciśnienie się w tym czasie niewiele zmienia.

3. Zmiana ciśnienia wybuchu w zbiorniku jest sześcienną funkcją czasu.

4. Prędkość spalania laminarnego S_u wzrasta nieznacznie (ok. 10%) w miarę rozwoju wybuchu (na skutek wzrostu ciśnienia i temperatury).

5. Temperatura osiąga najwyższą wartość w centrum zbiornika, ponieważ tam następuje najpierw spalanie, a następnie izentropowe sprężanie.

Właściwość niemal niezaburzonej propagacji płomienia laminarnego w niewielkim sferycznym zbiorniku ma znaczenie metrologiczne. Dla sferycznej geometrii można ze wzoru (7.14) obliczyć prędkość spalania laminarnego S_u na podstawie zarejestrowanego ciśnienia wybuchu w zamkniętym zbiorniku [7].

7.4.2. Wpływ turbulencji na rozwój wybuchu

Należy rozdzielić rolę **wstępnej turbulencji** i **autoturbulizacji** płomienia w rozwoju wybuchu. Płomień rozprzestrzenia się w turbulentnym przepływie znacznie prędzej niż w spokojnej mieszance. Na rysunku 7.10 ukazano, jak turbulentna prędkość płomienia $S_{\rm T}$ zależy od intensywności turbulencji $u'_{\rm kw}$ generowanej w przepływie za siatką. Zależność ta ma charakter liniowy [7] dla małych wartości *Re*

$$\frac{S_T}{S_L} = 2,45 \frac{u_{kw}}{S_L}$$

(.

\0.6

a dla większych liczb Re przybiera paraboliczny charakter

 S_{τ}

$$\frac{1}{S_L} = 4,5 \ \left(u_{kw} / S_L\right)^{-1}$$

Rys. 7.10. Wpływ intensywności turbulencji u'_{kw} na prędkość propagacji płomienia turbulentnego S_T (S_L – prędkość laminarna)



Rys. 7.11. Zależność maksymalnej prędkości wzrostu ciśnienia wybuchu pentanu od prędkości śmigła

Wpływ **turbulencji wstępnej** na przebieg wybuchu mieszanki gazowej w zamkniętym zbiorniku badano wielokrotnie, najczęściej generując turbulencję obrotami śmigła. Na rysunku 7.11 pokazano, jak zależy maksymalna prędkość wzrostu ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{max}$ od obrotów śmigła, podczas wybuchu pentanu z powietrzem (1 – 3%, 2 – 1,7% obj. pentanu) w cylindrycznym zbiorniku o objętości 2,53 m³. Wstępna turbulencja może też być wywołana inaczej: strumieniem gazu, silnym zawirowaniem lub ruchem cząstek.

Oceniając zagrożenie wybuchowe, należy brać pod uwagę stan czynnika wybuchowego – burzliwy charakter ruchu zwiększa prędkość propagacji płomienia i czyni wybuch bardziej gwałtownym.

Autoturbulizację płomienia rozumie się jako samorzutne przeistoczenie się płomienia laminarnego w turbulentny. Przyczyny takiej przemiany mogą być różne, ale w przypadku wybuchów w zbiornikach, a zwłaszcza w przewodach, dominuje hydromechaniczny mechanizm autoturbulizacji płomieni.

Ważną rolę w tym mechanizmie odgrywają znajdujące się na drodze płomienia przeszkody (rys. 7.12). Rozprężające się spaliny napierają na świeżą mieszankę przed czołem płomienia, indukując przepływ w części zbiornika nie objętej spalaniem. W pobliżu ścian powstaje warstwa graniczna, a za przeszkodami tworzą się obszary recyrkulacji. Płomień, napotykając na strefę burzliwego ruchu, gwałtownie przyspiesza, co wywołuje zaburzenie pola prędkości przed nim i dalszą turbulizację przepływu [9]. Powstaje dodatnie sprzężenie zwrotne, polegające na przyspieszaniu płomienia i generowaniu coraz silniejszych zaburzeń przepływu (rys. 7.13).



dopalanie w "kieszeniach"

Rys. 7.12. Rozprzestrzenianie się płomienia w przewodzie z przeszkodami



Rys. 7.13. Mechanizm przyspieszenia płomienia turbulentnego w przewodzie z przeszkodami

Przyspieszanie płomienia "na przeszkodach" jest tym większe, im szybszy jest płomień laminarny. Na przykład dla wodoru prędkość płomienia w przewodzie z przeszkodami przekraczała 1500 m/s, a dla metanu sięgała tylko 800 m/s [10]. Przyspieszeniu płomienia towarzyszy szybki wzrost ciśnienia wybuchu, którego wartość przekracza p_{max} wyznaczane w warunkach standardowych (p. 7.5).

7.4.3. Mechanizmy utraty stabilności płomienia

Niestabilność termodyfuzyjna

Znany jest **termodyfuzyjny mechanizm** utraty stabilności płomienia laminarnego, który charakteryzuje się strukturą komórkową (rys. 7.14) [2]. Zjawisko to obserwuje się w mieszankach bogatych, gdy paliwo jest cięższe od utleniacza, i w mieszankach ubogich, gdy paliwo jest lżejsze od utleniacza. Przejście od statecznych do niestatecznych płomieni zachodzi dla składu stechiometrycznego [11].



Rys. 7.14. Struktury komórkowe płomienia wywołane niestabilnością termodyfuzyjną

Mechanizm powstawania **struktury komórkowej** laminarnego płomienia wyjaśnia się na podstawie różnicy dyfuzyjności paliwa i utleniacza. Na przykład w bogatej mieszance tlen szybciej dyfunduje do wypukłości płomienia niż cięższe paliwo, zwiększając tam prędkość spalania. Tendencji do narastania nierównomierności powierzchni płomienia towarzyszy tendencja odwrotna, wywołana przewodzeniem ciepła, które powoduje bardziej intensywne spalanie we wklęsłościach powierzchni płomienia. Konkurencyjność tych dwóch tendencji znajduje wyraz w liczbie kryterialnej Lewisa Le = $\lambda/(\rho c_p D)$, która jest określona dla składnika będącego w niedomiarze w mieszance. Jeżeli Le < Le_{kr} (\cong 1), płomień przestaje być gładki i pojawia się struktura komórkowa.

W stacjonarnym płomieniu, na przykład za palnikiem porowatym, struktura komórkowa może być stabilna w pewnym zakresie prędkości wypływu. Inaczej jest w płomieniu swobodnie rozprzestrzeniającym się – pojawienie się struktury komórkowej zwiększa powierzchnię płomienia i jego prędkość rozprzestrzenienia się. Dalszy podział komórek prowadzi do utraty stabilności i turbulizacji płomienia.

Niestabilność hydromechaniczna

Przyczyną niestabilności płomienia może być wzajemne oddziaływanie płomienia i aerodynamiki przepływu. Ten rodzaj zaburzenia, zwany **niestabilnością Taylora–Marksteina**, występuje, gdy powierzchnia dzieląca dwa obszary o różnych gęstościach (taką powierzchnią jest płomień) doznaje przyspieszenia w kierunku gęstszego ośrodka (rys. 7. 15). Niestety, brak jest jeszcze pełnego wyjaśnienia tego zjawiska, na przykład nie wiadomo, jakie znaczenie ma lepkość czynnika w destabilizacji płomienia [12].



Rys. 7.15. Niestabilność Taylora–Marksteina: rozwój struktur komórkowych dla p = 0,4 MPa i T = 300 K (czas w ms) [13]

Rysunek 7.15 pokazuje rozwój niestabilności podczas rozprzestrzeniania się płomienia sferycznego [13]. Struktura komórkowa pojawia się dla charakterystycznej średnicy płomienia (dla mieszanki metanowo-powietrznej: średnica ok. 10 cm) [8]. Pojawienie się struktury komórkowej płomienia przyspiesza jego prędkość 1,5–2 razy [8]. Ze wzrostem średnicy płomienia rozmiar komórek zwiększa się, dalej struktura komórkowa traci stabilność, a płomień staje się turbulentny.

Wpływ oscylacji

Towarzyszące spalaniu **oscylacje ciśnienia** występują, kiedy sprzężenie zwrotne między zmianami ciśnienia a prędkością spalania jest dodatnie (kryterium Rayleigha). Oscylacje akustyczne mogą także wywierać znaczący wpływ na przebieg wybuchu w zbiorniku. Wypełniony gazem zbiornik charakteryzuje się częstotliwością drgań własnych, a rozprzestrzeniający się w zbiorniku płomień może być bardzo podatny na zaburzenia akustyczne (dotyczy to zwłaszcza mieszanek o ubogim składzie). Prawdopodobny mechanizm dodatniego sprzężenia zwrotnego polega na interakcji drgań akustycznych zbiornika ze strukturą komórkową płomienia wywołaną niestabilnością Taylora–Marksteina.



Rys. 7.16. Zmiany ciśnienia podczas wybuchu gazu miejskiego w 20 l zbiorniku, częstotliwość oscylacji ok. 1800 Hz [14]

W wyniku wystąpienia drgań akustycznych przebieg wybuchu w zbiorniku staje się bardziej gwałtowniejszy, co objawia się większą dynamiką zmian ciśnienia i wystąpieniem dodatkowych pików ciśnienia. Na rysunku 7.16 przedstawiono przykład przebiegu ciśnienia wybuchu w zbiorniku o objętości 20 l z oscylacjami o częstotliwości około 1,8 kHz [14].

Jeżeli zbiornik ma otwór (dekompresyjny) dający upust ciśnieniu, to mogą wystąpić drgania Helmholtza. Zdarza się to, kiedy spaliny są odprowadzane z otworu dekompresyjnego długim przewodem [14]. Zależna od objętości zbiornika i długości przewodu częstotliwość tych drgań jest od kilkudziesięciu do kilkaset herców.

Skutkiem wystąpienia drgań Helmoltza jest pogorszenie skuteczności dekompresji wybuchu, ponieważ zmniejsza się strumień odprowadzanych spalin. Na dodatek zaburzenie płomienia pulsującym wypływem czynią wybuch bardziej gwałtownym.

7.4.4. Wybuchy pyłowe

Wybuchy pyłowe mają cechy charakterystyczne różniące je od wybuchów gazowych. Przede wszystkim pył składa się z indywidualnych cząstek, a mieszanka pyłowo-powietrzna zawsze jest w ruchu. Zapłon mieszaniny pyłowej wymaga doprowadzenia do niej znacznie większej porcji energii niż w przypadku zapłonu gazu (p. 7.5).

Struktura płomienia pyłowego jest złożona i najlepiej poznana w przypadku ubogich mieszanin pyłowopowietrznych. W takich warunkach cząstki palą się oddzielnie, a płomień rozprzestrzenia się dzięki zapłonowi indywidualnych cząstek [15]. Płomień pyłowy może mieć charakter laminarny lub turbulentny. Laminarne płomienie obserwuje się głównie w laboratorium, gdzie mieszanina pyłowo-powietrzna jest wytwarzana przez opadanie pyłu w przewodzie z utleniaczem (rys. 7.17).



Rys. 7.17. Struktura laminarnego płomienia pyłowego [15]

W rzeczywistej skali rozprzestrzenianie się płomienia w mieszance pyłowo-powietrznej jest bardzo nieregularne. Płomień jest unoszony z przepływem, jego powierzchnia jest rozrywana, a daleko rzucane fragmenty płomienia inicjują spalanie w nowych miejscach. Ze względu na stosunkowo małą prędkość propagacji, dużą rolę w rozprzestrzenianiu się płomienia pyłowego odgrywa konwekcja swobodna. W dużych chmurach pyłowych istotne znaczenie dla propagacji płomienia ma promieniowanie.

Ważną rolę w propagacji płomienia pyłowego odgrywa turbulencja. Na przykład normalna prędkość laminarnego spalania w mieszaninie pyłu skrobii z powietrzem zawiera się w granicach 0,25–0,35 m/s [16], podczas gdy mierzona także w warunkach laboratoryjnych normalna prędkość turbulentnego spalania

w mieszaninie pyłu zbożowego z powietrzem była w zakresie 0,4–2 m/s [17]. Tak jak w przypadku wybuchów gazowych, należy rozdzielić efekt turbulencji wstępnej oraz turbulencji generowanej przez płomień.

W zamkniętych zbiornikach ciśnienie maksymalne wybuchu i jego prędkość narostu bardzo zależą od poziomu turbulencji wstępnej. Ten fakt jest przyczyną nie zawsze zgodnych wartości parametrów wybuchowych mierzonych w różnych laboratoriach. Wpływ turbulencji wstępnej na gwałtowność wybuchu nasila się ze wzrostem rozmiaru zbiornika [18].

W wydłużonych zbiornikach i w przewodach, a zwłaszcza, gdy występują w nich przeszkody, płomień pyłowy także ulega autoturbulizacji. Zwykle rezultatem autoturbulizacji jest znaczne przyspieszenie prędkości rozprzestrzeniania się płomienia – w długich przewodach prędkość płomienia pyłowego może sięgać kilkuset metrów na sekundę, a nawet możliwe jest przejście od deflagracji do detonacji [19].

7.4.5. Przejście od deflagracji do detonacji

Detonacja jest falą spalania indukowaną przez poprzedzającą ją **falę uderzeniową**. Mechanizm propagacji fali detonacyjnej polega na adiabatycznym sprężaniu mieszanki palnej przez falę uderzeniową, tak że w przeciągu paru mikrosekund następuje samozapłon i powstaje fala spalania, podążająca za falą uderzeniową (rys. 7.18).



Rys. 7.18. Struktura fali detonacyjnej

Nie w każdej palnej mieszance może wystąpić detonacja, istnieją także **stężeniowe granice detonacji**, które są znacznie *węższe* niż granice stężeniowe wybuchu (tab. 7.2). Najbardziej podatne na zdetonowanie są palne mieszaniny gazowe, ale także w mieszaninach pyłowo-powietrznych może dojść do detonacji [17, 19].

Tabela 7.2

Substancia palna	W powietrzu		W tlenie		
Substancja pama	dolna % obj.	górna % obj.	dolna % obj.	górna % obj.	
Metan CH ₄	4,1	15,4	10,0	56,0	
Propan C ₃ H ₈	2,1	9,5	3,2	37,0	
Izobutan (C ₄ H ₁₀)			2,8	31,1	
Etylen C ₂ H ₄	5,5	11,5	3,5	73,0	
Acetylen C ₂ H ₂	4,5	100,0	3,5	100,0	
Eter etylowy (C ₂ H ₅) ₂ O	2,8	4,5	2,7	40,0	
Wodór H ₂	15,0	63,5	15,0	90,0	
Wodór i tlenek węgla H ₂ +CO	19,0	59,0	17,2	91,0	
Tlenek węgla CO	12,5	75,0	38,0	90,0	
Amoniak NH ₃	15,0	28,0	25,4	75,4	

Stężeniowe granice detonacji niektórych gazów z powietrzem i tlenem [

W danych warunkach i dla danego składu mieszanki detonacja ma stałą prędkość, zawsze naddźwiękową względem świeżej mieszanki. Parametry w fali detonacyjnej zwykle mają duże wartości, na przykład dla mieszanki CH₄ + O₂: $p_{\text{max}} = 4,6$ MPa, $T_{\text{max}} = 3332$ K [8]. Duża prędkość detonacji (np. dla składu 0,8H₂ + 0,2O₂ ok. 3400 m/s) powoduje, że brak jest zabezpieczeń przeciwdziałających fali detonacyjnej.

Rozróżnia się **bezpośrednią inicjację detonacji** czynnikiem zewnętrznym oraz **samorzutne** przejście od spalania do detonacji. Detonację można bezpośrednio wywołać falą uderzeniową o stopniu sprężania powodującym samozapłon mieszanki w dostatecznie krótkim czasie. Inny sposób bezpośredniej inicjacji detonacji polega na lokalnym dostarczeniu energii (np. w postaci elektrycznego wyładowania lub ładunku wybuchowego). Ocenia się, że do bezpośredniej inicjacji detonacji potrzebna jest gęstość mocy 10⁹ W/cm³ (o 2–3 rzędy więcej niż do wywołania wybuchu).

Samorzutne przejście spalania w detonację najłatwiej zachodzi w przewodach; przypuszcza się, że dominującą rolę w tym mechanizmie odgrywa turbulizacja płomienia (rys. 7.19). Na przykład stwierdzono, że jeżeli paliwem jest wodór, to niezbędne jest "rozpędzenie" płomienia do prędkości 800 m/s, ponieważ temperatura "zatrzymania" przy takiej prędkości sięga 1200 K, co wystarcza do zapłonu [10].



Rys. 7.19. Kolejne fazy przejścia spalania w detonację w przewodzie [11]

Obrazowo mechanizm przejścia spalania w detonację przedstawiono na rysunku 7.19. Zainicjowane w końcu zamkniętego zbiornika spalanie powoduje wypychanie świeżej mieszanki przez spaliny i turbulizację przepływu. Fale ciśnienia z kolejnych zaburzeń płomienia doganiają się, tworząc coraz silniejszą falę uderzeniową [11]. Jeżeli fala uderzeniowa zdoła osiągnąć dostatecznie dużą amplitudę, nastąpi samozapłon i silna eksplozja, w wyniku której ukształtuje się fala detonacyjna.

W gładkich przewodach przejście spalania w detonację w mieszankach gazowych następuje po 20– 40 średnicach, a w rurach szorstkich po 2–4 średnicach od miejsca zapłonu. Wpływ przeszkód w przewodzie na detonację w mieszaninach gazowych i pyłowych badał Wolański z zespołem [20]. Wykazali oni, że obecność przeszkód w przewodzie lub poruszających się w gazie chemicznie obojętnych cząstek znacznie przyspiesza przejście do detonacji, ale także zmniejsza prędkość detonacji [20].

7.5. Charakterystyki wybuchowości gazów i pyłów

W wielu działach przemysłu, w transporcie, energetyce i w rolnictwie są używane palne substancje, które z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe. Ważnym elementem oceny stopnia zagrożenia wybuchowego są charakterystyki wybuchowości tych substancji [21]. Wyznacza się je zgodnie z określonymi procedurami za pomocą specjalistycznej aparatury. Informacje o charakterystykach wybuchowości wielu substancji można także zaczerpnąć z literatury (np. [5], [22]).

7.5.1. Charakterystyki wybuchowości gazów i par

Najważniejsze charakterystyki wybuchowości gazów i par są następujące:

– maksymalne ciśnienie wybuchu p_{max} (tab. 7.3),

– maksymalna prędkość wzrostu ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{max}$ lub współczynnik $K = (dp/dt)_{max}V^{1/3}$,

- stężeniowe granice wybuchu (tab. 3.3),
- stężeniowe granice detonacji (tab. 7.2),
- temperatura samozapalenia T_z (tab. 7.3),
- minimalna energia zapłonu E_{\min} (tab. 7.3).

Maksymalne ciśnienie wybuchu oraz maksymalną prędkość narastania ciśnienia wybuchu wyznacza się na podstawie zarejestrowanego przebiegu ciśnienia wybuchu danej mieszaniny gazowej w zamkniętym zbiorniku (rys. 7.21).

Maksymalne ciśnienie wybuchu p_{max} jest to największe ciśnienie osiągane podczas wybuchu w zamkniętym zbiorniku. Maksymalna prędkość narostu ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{\text{max}}$ jest obliczana jako tangens kąta największego nachylenia stycznej do wykresu zmian ciśnienia wybuchu (rys. 7.20a). Jest to ważny parametr charakteryzujący dynamikę wybuchu danego gazu, ale jego niedogodnością jest uzależnienie od objętości zbiornika (im większy zbiornik, w którym dokonuje się wybuchu, tym mierzone $(dp/dt)_{\text{max}}$ mniejsze).

W praktyce dogodniej posługiwać się **współczynnikiem** *K*, który teoretycznie nie zależy od objętości zbiornika V (tzw. "prawo" sześcienne [22])

$$K = (dp/dt)_{\max} V^{1/3}.$$
 (7.15)

Wyniki wielu badań potwierdzają, że w zakresie objętości zbiornika od kilku litrów do ok. 1000 m³ z wystarczającą dokładnością można przyjąć, że współczynnik K jest stały. Ma to duże znaczenie praktyczne, ponieważ współczynnik K służy do klasyfikacji substancji pod względem wybuchowości oraz znajduje zastosowanie w projektowaniu zabezpieczeń przeciwwybuchowych.

Stężeniowe granice wybuchowości gazów i par (tab. 3.3) wyznacza się wywołując iskrą elektryczną zapłon mieszanki w kwarcowej rurze i obserwując płomień (rys. 7.20b), przy początkowym ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze 20 °C [5].



Rys. 7.20. a) przebieg ciśnienia wybuchu w zamkniętym zbiorniku – wyznaczanie p_{\max} i $(dp/dt)_{\max}$, b) aparatura do wyznaczania granic palności gazów: 1– rura kwarcowa (1 m), 2 – iskrownik, 3 – płytka bezpieczeństwa, 4 – termopary, 5 – osłona [23]

Okazuje się, że wpływ początkowego ciśnienia i początkowej temperatury na graniczne wartości stężeń wybuchowych jest niewielki. Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki palnej rozszerza granice stężeniowe wybuchu, ponieważ zwiększa się także temperatura płomienia. Wzrost ciśnienia na ogół zwiększa zakres stężeniowych granic wybuchowości, przy czym zmiany dolnej granicy wybuchu są niewielkie, bardziej zmienia się górna granica wybuchowości [5, 8]. W praktyce często występuje potrzeba wyznaczenia stężeniowych granic wybuchowości mieszanin gazów lub par. Znając stężeniowe granice wybuchu składników mieszaniny gazów, można obliczyć jej stężeniowe granice wybuchu ze wzoru Le Chateliera [5]

$$V_m = \frac{100}{P_1 / V_1 + P_2 / V_2 + \dots + P_n / V_n}$$

w którym: V_m – dolna lub górna granica wybuchowości mieszaniny, P_i – stężenie danego składnika palnego w mieszaninie ($\sum P_i = 100\%$), V_i – górna lub dolna granica wybuchu *i*–tego składnika. Znacznie węższe niż granice stężeniowe wybuchu są **granice stężeniowe detonacji** (tab. 7.2).

Temperatura samozapalenia T_z mieszanin gazowych (ang. AIT– *autoignition temperature*) jest określona, zgodnie z teorią wybuchu cieplnego, jako minimalna temperatura ścian naczynia, dla której następuje samozapalenie mieszanki palnej [3]. Pod ciśnieniem atmosferycznym wartości temperatury samozapłonu T_z mieszanin gazowo-powietrznych są w zakresie 600–950 K.

Minimalna energia zapłonu E_{min} jest to najmniejsza energia kondensatora w obwodzie elektrycznym, którego wyładowanie iskrowe wywołuje zapłon mieszaniny gazowo-powietrznej. Pomiary E_{min} wykonuje się dla mieszanin o zbliżonym do stechiometrycznego składzie, w warunkach normalnych, w zamkniętym zbiorniku [5, 24]. Wartości minimalnych energii zapłonu mieszanin gazowych są bardzo małe (< 1 mJ) i zależą od rodzaju gazu, np. dla wodoru z powietrzem ok. 0,01 mJ, natomiast dla butanu z powietrzem 0,25 mJ [5].

Nazwa gazu	$p_{\rm max}$, MPa	T₂, °C	E_{\min} , mJ
Acetylen	1,01	305	0,017–0,051
Amoniak	0,588	630	
Benzen	0,883	540	0,2–0,68
n–butan	0,843	430	0,25
Etylen	0,873	543	0,1
Heksan	0,853	520	0,22–0,248
Metan	0,706	650	0,28–0,47
Propan	0,843	500	0,26–0,305
Tlenek węgla	0,716	651	8,0
Wodór	0,726	580	0,011–0,02

Tabela 7.3 Niektóre parametry określające wybuchowość gazów

7.5.2. Charakterystyki wybuchowości pyłów

Z wyjątkiem temperatury samozapłonu, charakterystyki wybuchowości pyłów określone są przez te same parametry, jak dla gazów i par. W tabeli 7.4 przedstawiono wartości niektórych parametrów określających charakterystyki wybuchowości dla wybranych typów pyłów. Współczynnik K, zdefiniowany wzorem (7.15), jest obliczany jak dla gazów i par. Na podstawie wartości współczynnika K można klasyfikować pyły pod względem wybuchowym przez zaliczenie do jednej z czterech klas wybuchowości (tab. 7.5)

Tabela 7.4

Rodzaj pyłu	$p_{\rm max}$, MPa	K, MPa·m/s	DGW, g/m ³	<i>T</i> _z , K	$E_{\min} \text{ mJ}$
Mleko w proszku	0,65	9,2	50	763	50
Krochmal	0,67–1	17,0		713	20
Mąka	0,4–0,86	5,7	40	753	20
Dekstryna	0,85	10-20	50	576	40
Celuloza	0,82	12,5	45	753	40
Pył drzewny	0,64–0,73	10,4	50	723	50
Pył z kory sosnowej	0,85	4,44	35		
Wosk	0,505	2,95	120	533	
Węgiel kamienny	0,57–0,77	8,5	60	883	40
Węgiel brunatny	0,85	10,0	100-150	720	30
Sadza	0,6–0,7	1,4–2,2	20	950-1100	180
Siarka	0,51	3,67	750	553	15
Brąz	0,41	3,1	250	660	
Cynk	0,67	12,5	30	840	100
Glin	0,7–1,0	15,5–55		883	13
Polietylen	0,53–0,63	11,4–32,5	33	693	80
Poreks F	1,29	2,59	40		
Poliuretan	0,543	1,76	30	863	20
Żywica epoksydowa	0,79	12,9		780	9

Parametry określające charakterystyki wybuchowości wybranych pyłów

Tabela 7.5

Klasyfikacja pyłów ze względu na ich właściwości wybuchowe

Klasa niebezpieczeństwa wybuchu P	Charakterystyka pyłu	K MPa ∙ m/s	
0	pyły niewybuchowe	0	
1	pyły słabo wybuchowe	0–20	
2	pyły silnie wybuchowe	20–30	
3	pyły bardzo silnie wybuchowe	ponad 30	

Pomiary parametrów wybuchowości pyłów wykonuje się w standardowej cylindrycznej komorze wybuchowej o objętości 6 l, opisanej w PN-84 C-01200/08. Dopuszczalne jest także użycie do badań komory sferycznej o objętości ponad 5 l. Na rysunku 7.21 przedstawiono schemat sferycznej komory wybuchowej o objętości 20 l z oprzyrządowaniem [25].



Rys. 7.21. Schemat 20 l sferycznej komory wybuchowej do badań wybuchowości pyłów [25]

Minimalna energia zapłonu pyłów jest zdefiniowana jak dla gazów, sposób jej wyznaczania przy pomocy iskrowego wyładowania określono w normie PN-EN 13821. Minimalna energia zapłonu pyłów jest zwykle o dwa rzędy większa niż w przypadku mieszanin gazowych i zależy od właściwości pyłu, np. dla glinu (o średnicy cząstek ok. 6 µm) minimalna energia zapłonu wynosi 13 mJ, natomiast dla węgla (o zawartości ok. 43% części lotnych) – 60 mJ.

Rozróżnia się temperaturę **samozapalenia** warstwy pyłu od **gorącej powierzchni** i temperaturę **samozapalenia chmury pyłowej**. Temperaturę samozapłonu warstwy pyłu mierzy się, zwiększając temperaturę gorącej powierzchni, na której leży 5 mm warstwa pyłu, aż do zaobserwowania zapłonu [26]. Dla wielu pyłów temperatura zapłonu w warstwie jest w zakresie 500–750 K. Temperatura samozapłonu chmury pyłowej jest mierzona przez wdmuchnięcie 0,2 g pyłu do gorącej komory wybuchowej [25], wartości tej temperatury dla wielu pyłów mieszczą się w zakresie 600–900 K. Mierzone w laboratorium parametry wybuchowości pyłów mogą istotnie się różnić od wartości podanych w literaturze (np. w tabeli 7.4). Główną przyczyną rozbieżności jest wpływ wielu czynników na właściwości wybuchowe pyłów, wśród nich do najważniejszych należą: różnice gatunkowe substancji, granulacja pyłu i jego wilgotność.

Rozmiar cząstek ma ważny wpływ na wybuchowość pyłu, ponieważ od rozdrobnienia pyłu zależy wielkość powierzchni pyłu przypadającej na jednostkę masy, a zatem i prędkość reagowania pyłu z tlenem. Im pył jest drobniejszy, tym jest bardziej wybuchowy. I odwrotnie – pyły o rozmiarach cząstek ponad 500 µm nie stwarzają zagrożenia wybuchowego.

Zwiększenie **wilgotności** pyłu zmniejsza jego wybuchowość – pyły o zawartości wilgoci ponad 15% wykazują znacznie mniejsze skłonności do wybuchu, a pyły o zawartości wody ponad 30% już nie wybuchają. Zmniejszenie **udziału tlenu** w mieszance wybuchowej znacznie redukuje zagrożenie wybuchowe. Uważa się, że jeżeli udział tlenu w powietrzu jest mniejszy niż 10%, niebezpieczeństwo wybuchu pyłowego jest znikome [22].

7.6. Ochrona przeciwwybuchowa

Całkowite wyeliminowanie zagrożenia wybuchowego nie jest możliwe, ponieważ w gospodarce zwiększa się liczba substancji o właściwościach wybuchowych. Możliwe i konieczne jest natomiast zmniejszenie zagrożenia wybuchowego przez:

- działania prewencyjne mające zapobiegać wystąpieniu wybuchów,
- działania zmniejszające skutki niekontrolowanych wybuchów.

7.6.1. Zapobieganie wybuchom

Najważniejsze sposoby prewencji przeciwwybuchowej wynikają już z rysunku 7.1: – zapobieganie powstaniu stężenia wybuchowego,

- inertyzacja przez zmniejszanie stężenia tlenu lub dodatek niepalnego pyłu,
- eliminacja źródeł zapłonu.

Jeżeli skład mieszanki jest poza **stężeniowymi granicami wybuchu** (palności), to zagrożenie wybuchem nie występuje. W przypadku pyłów zagrożenie wybuchowe znika, gdy koncentracja pyłu jest mniejsza od DGW.

Inertyzacja jest skutecznym sposobem zmniejszenia zagrożenia wybuchowego w instalacjach przemysłowych. Zmniejszenie stężenia tlenu w mieszance palnej powoduje zwiększenie energii zapłonu [22] oraz zmniejszenie p_{max} i p_{max} wybuchu (rys. 7.22) [28]. Zastępując powietrze w układzie gazem obojętnym (np. N₂), eliminuje się zagrożenie wybuchowe, ten sposób stosuje się przede wszystkim w celu zapobieżenia samozapłonom w silosach. Skutecznym sposobem inertyzacji pyłów wybuchowych jest zmieszanie ich z pyłami niepalnymi, na przykład w kopalniach węgla kamiennego zmniejsza się zagrożenie wybuchem pyłowym posypując osiadły na chodnikach pył węglowy krzemionką.

Bartknecht [22] dzieli niepożadane źródła zapłonu na trywialne (niedopałki, spawanie, cięcie, otwarty płomień) i procesowe (iskry, gorace powierzchnie, żarzące się cząstki). Częstą przyczyną wybuchów są iskry, które dzieli się na elektryczne (wadliwa instalacja elektryczna), mechaniczne (np. powstające podczas obróbki ściernej) i elektrostatyczne. Elektryczność statyczna występująca zwykle podczas ruchu materiałów sypkich stanowi potencjalne zagrożenie pyłowych, spowodowania wybuchów zwłaszcza w transporcie pneumatycznym.





7.6.2. Zabezpieczenia przeciwwbuchowe

Zabezpieczenia przeciwwybuchowe umownie można podzielić na następujące grupy:

- dekompresja,
- zbiorniki wytrzymałe na uderzenie ciśnienia,
- tłumienie wybuchu,
- izolowanie chronionej objętości.

Dekompresja

Tanim, zwykle łatwym do wykonania i bardzo skutecznym zabezpieczeniem przed skutkami wybuchu jest **dekompresja**, polegająca na wykonaniu w chronionym zbiorniku **otworów dekompresyjnych**, które w czasie normalnej pracy otwory dekompresyjne są zamknięte, a podczas wybuchu zostają otwarte dając upust ciśnieniu. **Zredukowane ciśnienie wybuchu** p_{red} zależy od pola powierzchni otworu dekompresyjnego (rys. 7.23). Założenia projektowe do takiego zabezpieczenia powinny zawierać:

- sumaryczną powierzchnię otworów dekompresyjnych,
- rozmieszczenie otworów i ich kształt,
- konstrukcję przykrycia otworów,
- sposób odprowadzenia spalin.

Pole powierzchni otworu dekompresyjnego F wyznacza się w funkcji: wymaganego zredukowanego ciśnienia wybuchu p_{red} , właściwości wybuchowych pyłu (współczynnik K), objętości zbiornika V i ciśnienia statycznego p_{stat} (przy którym nastąpi otwarcie przesłony otworu dekompresyjnego).



Rys. 7.23. Zależność p_{max} i p'_{max} wybuchu pyłu zbożowego w zbiorniku 8 m³ od pola powierzchni dekompresyjnej *A* [29]

Najpewniejszą metodą wyznaczania pola powierzchni dekompresyjnej jest zastosowanie **nomogramów** opracowanych na podstawie badań doświadczalnych. Przykładem takich nomogramów jest nomogram VDI 3673 [22] przedstawiony na rysunku 7.24 wraz z przykładem zastosowania. Zaleca się owalny kształt otworów dekompresyjnych oraz umiejscowienie ich blisko przewidywanego miejsca wybuchu.



Rys. 7.24. Nomogram do wyznaczania pola powierzchni dekompresyjnej [22]

Przykrycia otworów dekompresyjnych dzielimy na dwa rodzaje: **elementy rozrywne** oraz **klapy**. Elementy rozrywne są to płytki z kruchych materiałów (np. grafit, szkło) lub różnego rodzaju membrany (folie metalowe lub z tworzyw sztucznych) nałożone na otwór i przymocowane dwoma kołnierzami (rys. 7.25). **Klapa** jest to sztywna pokrywa dociśnięta w odpowiedni sposób do otworu i mogąca odsłonić go przy określonym ciśnieniu wewnętrznym (rys. 7.26).

Zalety elementów rozrywnych:

- małe koszty,
- szczelność przy nadciśnieniu,
- łatwość dołączenia przewodów odprowadzających,
- możliwość wykonania zabezpieczenia we własnym zakresie.

Zalety klap:

- samoczynne zamykanie się po wybuchu,
- gotowość do pracy po wybuchu,
- ściśle określone ciśnienie otwarcia i możliwość jego regulacji,
- wytrzymałość na podwyższone temperatury w zbiorniku.





Rys. 7.25. Otwór dekompresyjny zamknięty elementem rozrywnym: 1 – kołnierz dociskający, 2 – uszczelki, 3 – element rozrywny, np. membrana, 4 – kołnierz osadzony na otworze, 5 – zbiornik

Rys. 7.26. Konstrukcja zamknięcia za pomocą klapy: 1 – śruba napinająca sprężynę dociskową,
2 – sprężyna dociskowa, 3 – ruchoma pokrywa klapy,
4 – kołnierz osadzony na otworze, 5 – zbiornik

Ciśnienie otwarcia otworu dekompresyjnego p_{stat} jest określone w przypadku membran – rodzajem i grubością użytej folii, a w przypadku klap – naciągiem sprężyny. Ze względu na duży wpływ p_{stat} na ciśnienie zredukowane wybuchu p_{red} , powinno ono być możliwie małe [22].

Jeżeli spaliny ze zbiornika trzeba podczas wybuchu odprowadzić na bezpieczną odległość, do otworu dekompresyjnego dołącza się przewód odprowadzający. Wytrzymałość przewodu odprowadzającego powinna być nie mniejsza niż wytrzymałość zbiornika, a jego długość nie powinna przekraczać 10 m. Przyłączenie do otworu dekompresyjnego przewodu odprowadzającego wymaga zwiększenia pola powierzchni dekompresyjnej o 50%.

Zbiorniki wytrzymałe na ciśnienie wybuchu

Małe zbiorniki narażone na niebezpieczeństwo wybuchu mogą być zaprojektowane w ten sposób, żeby wytrzymały maksymalne ciśnienia wybuchu. Projektuje się je i wykonuje tak samo, jak zbiorniki ciśnieniowe spełniające wszystkie wymagania dozoru technicznego. Bierze się przy tym współczynnik bezpieczeństwa 1,5 w odniesieniu do mogącego wystąpić maksymalnego ciśnienia wybuchu.

Tłumienie wybuchów

Tłumienie wybuchu polega zahamowaniu jego rozwoju we wczesnym stadium przez szybkie podanie w strefę płomienia środka gaśniczego. Ze względu na krótki czas początkowej fazy rozwoju wybuchu (30–100 ms), tłumienie wybuchu odbywa za pomocą **automatycznego systemu tłumienia wybuchów**.

W czasie tłumienia wybuchu wyróżnia się trzy fazy: detekcji, podawania środka gaśniczego i oddziaływania środka gaśniczego na płomień. W wyniku działania systemu tłumienia maksymalne ciśnienie wybuchu p_{max} = 0,6–1,2 MPa zostaje zredukowane do p_{red} = 20–50 kPa (rys. 7.27).



Rys. 7.27. Zmiany ciśnienia wybuchu bez tłumienia i z tłumieniem

System tłumienia wybuchu składa się z detektora wybuchu, jednostki centralnej (centralki) oraz zestawu pojemników ze środkiem gaśniczym (rys. 7.28).



Rys. 7.28. Schemat działania systemu tłumienia wybuchów

Zadaniem **detektora** jest możliwie wczesne wykrycie wybuchu (płomienia) i przekazanie sygnału do jednostki centralnej. Detektory dzieli się na **ciśnieniowe** i **optycz**- **ne**. Detektory ciśnieniowe zwykle mają czujnik membranowy, który reaguje na przekroczenie zadanego ciśnienia z czułością ok. 5 kPa (rys. 7.29a). W rurociągach stosuje się raczej detektory optyczne, które reagują na promieniowanie płomienia lub żarzących się cząstek. Detektory optyczne są szybsze od detektorów membranowych, ale bardziej wrażliwe na zakłócenia. W celu poprawy niezawodności systemu instaluje się dwa (lub więcej) detektory, a często stosuje się kombinację obu typów detektorów.



Rys. 7.29. a) ciśnieniowy detektor membranowy, b) dysza do rozpylania proszku gaśniczego

Środek gaśniczy przechowuje się w butlach ciśnieniowych HRD (ang. *High Rate Discharge*) o pojemności od 5 do 45 l z dodatkiem azotu sprężonego do ciśnienia 6–12 MPa. Wymagany czas wyładowania butli to 50–100 ms, tak dużą prędkość opróżniania uzyskuje się dzięki sprężonemu azotowi oraz zastosowaniu **zaworów pirotechnicznych**, które są otwierane małym ładunkiem wybuchowym w przeciągu paru milisekund. Proszek gaśniczy rozpylany jest specjalnymi dyszami (rys. 7.29b).

Stosowane są następujące **środki gaśnicze**: gazowe (halony), ciekłe (np. woda) i proszkowe. Do tłumienia wybuchów pyłowych najczęściej stosuje się **proszki gaśnicze**. Podany w strefę wybuchu proszek gaśniczy działa na płomień aerodynamicznie, cieplnie i chemicznie. Działanie aerodynamiczne polega na wytworzeniu silnego podmuchu, a oddziaływanie cieplne polega na obniżeniu temperatury płomienia przez pochłanianie ciepła. Działanie chemiczne polega na przyspieszeniu rekombinacji rodników w płomieniu, co prowadzi do jego zgaśnięcia (występuje tu zjawisko **inhibicji** płomienia [29]).

Typowe proszki gaśnicze stosowane w systemach tłumienia wybuchów to: wodorowęglan sodu i fosforan amonu. Zapotrzebowanie proszku gaśniczego wymienionego typu do tłumienia wybuchów pyłowych określa się na 2–3 kg/m³ chronionej objętości.

Techniki izolowania wybuchów

Skutecznym sposobem ochrony przeciwwybuchowej w wydłużonych zbiornikach i przewodach jest **izolowanie chronionej objętości** przed wybuchem. Można rozróżnić trzy sposoby izolowania wybuchu:

- wytwarzanie barier proszkowych w przewodzie,
- odcięcie dostępu płomieniowi zasuwą,
- skierowanie płomienia w inną przestrzeń.

Działanie bariery proszkowej polega na wytworzeniu w przewodzie dużej koncentracji proszku gaśniczego, zapobiegającej przedostaniu się płomienia do chronionej objętości [31]. Układ bariery proszkowej ma taką samą strukturę jak automatyczny system tłumienia wybuchów, ale z reguły stosuje się w nim optyczne detektory płomienia (rys. 7.30).

Szybko i skutecznie odcina chronioną objętość od objętości zajętej przez płomień **automatyczna zasuwa odcinająca.** Zasuwa jest poruszana siłownikiem działającym pod naciskiem ciśnienia gazu sprężonego w butli, a zastosowanie zaworu pirotechnicznego do otwarcia dopływu gazu do siłownika zapewnia dużą szybkość działania zasuwy (20–35 ms) [22].



Rys. 7.30. Schemat działania bariery proszkowej w przewodzie

Działanie **kierownicy wybuchu** polega na jednoczesnym zamknięciu dostępu płomieniowi do chronionej objętości oraz skierowaniu go w innym kierunku, na przykład na zewnątrz instalacji. Kierownice wybuchu są instalowane tylko na przewodach. Zasadę działania jednego typu kierownicy wybuchu objaśniono na rysunku 7.31: detektor powoduje zadziałanie detonatora zwalniającego zaczep klapy, która opadając blokuje przepływ w przewodzie i otwiera wylot spalin ku górze [32].



Rys. 7.31. Schemat kierownicy wybuchu [31]

Zabezpieczenia przeciwwybuchowe w typowych sytuacjach

Objętość zagrożoną wybuchem najczęściej chroni się, stosując otwory dekompresyjne z różnego typu zamknięciami. Należy także zadbać o bezpieczne wydalanie spalin z chronionej objętości, dokonuje się tego za pomocą przewodu odprowadzającego lub specjalnego tłumika płomienia. W silosie można zastosować jako powierzchnię dekompresyjną cały dach, wykonując go np. w postaci prawie płaskiego, lekko stożkowatego dna, z nacięciami ułatwiającymi rozrywanie.

Rurociągi najskuteczniej zabezpiecza się, stosując techniki izolowania wybuchów i przerywacze płomienia [22]. Można też stosować otwory dekompresyjne, ale należy pamiętać, że muszą one być rozmieszczone równomiernie wzdłuż całego rurociągu.

Ze względu na znaczne koszty, rzadziej stosuje się wymagające profesjonalnego serwisu systemy automatycznego tłumienia wybuchów. Bardziej skomplikowane instalacje zaleca się zabezpieczać metodą kombinowaną, stosując powierzchnie dekompresyjne i systemy tłumienia wybuchów (rys. 7.32).

Rys. 7.32. Zabezpieczenie przeciwwybuchowe instalacji transportu i składowania pyłu: 1 – otwór dekompresyjny, 2 – butla ze środkiem gaśniczym, 3 – detektor, 4 – zawór pirotechniczny, 5 – cyklon, 6 – młyn



7.7. Samozapłon węgla

Zdarzający się podczas składowania węgla, w silosach, hałdach, zasobnikach, a także podczas przemiału węgla i w pokładach, **samozapłon** (samozapalenie) jest zjawiskiem, które dotychczas nie zostało całkiem poznane. Zagrożenie samozapaleniem występuje także podczas składowania innych stałych substancji organicznych, jak zboża w silosach, słomy w stogach i odpadów komunalnych w bunkrach. Zależnie od zakresu temperatury i dostępu tlenu, wyróżnić następujące procesy w tym zjawisku: autoutlenianie, tlenie, żarzenie i otwarte spalanie (rys. 7.33a).

6

Natura autoutleniania jest najmniej zbadana, prawdopodobnie ma łańcuchowy i katalityczny charakter. Procesy tlenia i żarzenia mają cieplny charakter i można je analizować w ramach teorii wybuchu cieplnego (p. 7.2).



Rys. 7.33. a) procesy reagowania z powietrzem podczas składowania paliw stałych, b) rozwój procesu samozapalenia w składowisku, T_z – temperatura samozapalenia

Niekontrolowane reagowanie węgla w składowisku ma negatywne skutki:

a) Wietrzenie węgla

Składowany węgiel ulega działaniu atmosfery, wietrzejąc (ang. *weathering*) [4, 33]. Wynikiem wietrzenia jest znaczne zmniejszenie reaktywności węgla w przeciągu 2–3 tygodni, prawdopodobnie wskutek częściowej utraty substancji lotnych. Skutkiem wietrzenia jest zmniejszenie skłonności do samozapłonu węgla.

b) Niskotemperaturowe utlenianie węgla

Intensywność niskotemperaturowego utleniania węgla w hałdzie przede wszystkim zależy od temperatury w hałdzie i dostępu tlenu do niej. Wyniki badań doświadczalnych wskazują na znaczną szybkość utleniania R_{sr} węgla brunatnego w hałdzie [34]

$$R_{\rm sr} = 0.09$$
 %/dobę.

c) Samozapalenie węgla

Węgiel w hałdzie może ulegać samonagrzewaniu, podczas którego temperatura wzrasta do 60–80 °C. Efektem jest ubywanie części lotnych i wodoru w węglu, przez co zmniejsza się jego wartość opałowa. Po przekroczeniu temperatury samozapalenia (>100 °C) nastąpi stan żarzenia, który może przejść w pożar.

7.7.1. Mechanizmy samonagrzewania się węgla w składowiskach

Z pożarowego punktu widzenia węgiel należy do materiałów samozapalnych, w których reakcje egzotermiczne przebiegają z efektem samoprzyspieszenia już w warunkach normalnych [5]. Nie ma prostych metod na określenie warunków samozapłonu węgla w składowisku, wpływ ma bowiem wiele czynników (tab. 7.6). Najbardziej podatne na samozapalenie są węgle brunatne i niskouwęglone węgle kamienne. Ryzyko samozapłonu węgla w składowisku zwiększa udział frakcji rozdrobnionego węgla oraz duży udział w węglu: części lotnych, wilgoci, pirytu i egzynitu. Wpływ na występowanie samozapłonu węgla ponadto mają: rozmiar składowiska oraz łatwość dostępu tlenu do wnętrza hałdy [35].

Tabela 7.6

Właściwości węgla	Właściwości składowiska
Udział części lotnych	Ilość składowanego węgla
Udział wilgoci	Miejscowe nagromadzenie drobnych frakcji
Udział pirytu	Rodzaj podłoża
Udział egzynitu	Wentylacja w hałdzie
Rozdrobnienie węgla	Kształt hałdy (nachylenie zboczy)

Ważniejsze czynniki mające wpływ na występowanie samozapalenia węgla na składowisku

Proces samozapalenia węgla umownie składa się z okresów: **inkubacyjnego** (przygotowawczego) i **samonagrzewania**, kończącego się samozapłonem [32]. Okres inkubacyjny (od kilku do kilkunastu dni) przebiega tylko przy nieznacznie zwiększonej temperaturze (rys. 7.33b). Samonagrzewanie powoduje wzrost temperatury w hałdzie do 60–80 °C, dalszy rozwój procesu ujawnia parowanie nad hałdą, emisja CO i następnie węglowodorów aromatycznych (w ok. 100 °C). Samozapalenie objawia się wzrostem temperatury nad hałdą i wystąpieniem mlecznego dymu. Dostęp powietrza do hałdy powoduje wówczas jej pożar. Temperatura samozapalenia T_z zależy przede wszystkim od gatunku węgla, orientacyjne wartości są następujące [36]:

- węgiel brunatny: 150 °C,
- węgiel kamienny: 200 °C,
- koks: 250 °C,
- antracyt: 300 °C.

O ile mechanizm samonagrzewania można uznać za cieplny, o tyle brak jest jasności co do mechanizmów reagowania w okresie inkubacji. Wymienia się reakcje typu: niskotemperaturowe utlenianie węgla, mikrobiologiczny metabolizm, adsorpcjadesorpcja wody i utlenianie pirytu [4, 37].

Niskotemperaturowe utlenianie węgla

Utlenianie węgla w niskotemperaturowym zakresie (do ok. 150° C) można opisać za pomocą następujących reakcji chemicznych:

$$\begin{split} & C_{wegiel} + O_{2, \ gaz} \rightarrow O_{2 \ (adsorpcja \ fizyczna)} \\ & O_{2 \ (zaadsorbowany \ fizycznie)} \rightarrow O_{2 \ (chemiadsorpcja)}, \ Q_{I} \\ & O_{oxycoal} \rightarrow CO_{2} + H_{2}O \ (główna \ reakcja), \ Q_{II} \\ & O_{oxycoal} \rightarrow CO, \ C_{1-4} \ H_{n} \ (poboczna \ reakcja) \end{split}$$

gdzie przez Ooxycoal oznaczono tlen zaadsorbowany na powierzchni węgla.

Wyzwalane w powyższych reakcjach ciepło (Q $_{\rm I}$ + Q $_{\rm II}$) ocenia się na 33,4–35,1 MJ/kg węgla [38]. Dane termodynamiczne i kinetyczne powyższych reakcji mogą stanowić podstawę do oceny zagrożenia utraty stabilności termicznej hałdy, w wyniku powolnego utleniania węgla, na podstawie niektórych modeli matematycznych [26].

Czynnikiem kontrolującym szybkość utleniania węgla jest obecność tlenu wewnątrz hałdy. Uważa się, że najważniejszym mechanizmem transportu tlenu, reagentów i ciepła w składowisku węgla jest **konwekcja swobodna** (rys. 7.34). Ważną rolę pełni **wiatr** – w większości przypadków samozapaleń w składowiskach węgla wystąpiły one od strony nawietrznej.



Rys. 7.34. Procesy transportu w warstwie paliwa stałego

Mikrobiologiczna hipoteza samogrzewania się paliw

Istnieje także hipoteza, że przyczyną samonagrzewania się paliw są procesy biologiczne, zachodzące z udziałem mikroorganizmów (fermentacyjne) [39]. Prawdopodobny mikrobiologiczny mechanizm samonagrzewania się paliw polega na wydzielaniu przez bakterie metanu, który ulega katalitycznemu spalaniu. Nie jest to jednak chyba najważniejszy mechanizm samonagrzewania, ponieważ paliwa poddane steryzacji, a więc pozbawione mikroorganizmów, nadal posiadają zdolność samozapłonu. Wydaje się, że mikrobiologiczna teoria samozapłonu ma przede wszystkim zastosowanie w odniesieniu do takich organicznych substancji, jak: siano, słoma, wełna, trociny (ogólnie lignina i celulozy), zboża i oleje.

Rola wody

Uważa się, że woda odgrywa istotną rolę w mechanizmie samozapłonu składowanych materiałów organicznych, ponieważ jej obecność zwiększa szybkość utleniania tych materiałów [34]. Węgiel w obecności wody ulega chemicznej aktywacji, ma większą zdolność do pochłaniania tlenu i utleniania się [33].

Ważne są też efekty fizyczne obecności wody w węglu: sorpcja oraz przekazywanie ciepła przez przepływ pary wodnej i jej kondensację. Znaczne ciepło sorpcji (~3 MJ/kg) przyczynia się do samonagrzewania się substancji organicznej. Dyfuzja pary wodnej z gorącego do chłodniejszego obszaru i jej kondensacja znacznie przekracza szybkość przekazywania ciepła wynikającą z przewodzenia [7].

Duża zawartość wody w węglu hamuje proces samonagrzewania na skutek strat ciepła na parowanie wody, dlatego istnieje pogląd, że zawartość wody w węglu, jeżeli jest mała – to przyspiesza, a jeżeli jest duża – to opóźnia samozapłon węgla [6].

Hipoteza pirytowa

Przyjmuje się, że piryt w węglu może ulegać utlenianiu w reakcji z tlenem i wodą według sumarycznego równania

$$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + Q$$

z dodatnim efektem cieplnym Q [33].

Według tej teorii rozkład pirytu powoduje nagrzewanie substancji węglowej, prowadząc w sprzyjających warunkach do jej samozapłonu. Na jej niekorzyść świadczy fakt, że węgle nie posiadające pirytu także ulegają samozapłonowi.

7.7.2. Zapobieganie samozapaleniu węgla

Problemy samozapalania się węgla i strat utleniania w składowiskach nie znalazły jeszcze zadowalającego rozwiązania. Praktycznie jedynym czynnikiem pozwalającym kontrolować utlenianie węgla jest dostęp powietrza do wnętrza składowisku.

Skuteczną techniką zapobiegania samozapaleniu węgla jest **inertyzacja** atmosfery w składowisku, polegająca na zastąpieniu powietrza gazem obojętnym, na przykład azotem (p. 7.6.1). Ze względów ekonomicznych metoda inertyzacji znalazła zastosowanie tylko do silosów, na przykład do węgla aktywowanego.

Do najczęściej podejmowanych działań mających ograniczyć niebezpieczeństwo samozapalenia w składowiskach w węgla dużych rozmiarów należą:

- okresowe opróżnianie składowiska,
- zmniejszenie kąta nachylenia hałdy,
- użycie sztucznych kurtyn,
- pokrycie hałdy warstwą materiału utrudniającego dostęp powietrza,
- zagęszczanie złoża,
- monitoring procesu samonagrzewania w złożu.

Okresowe opróżnianie składowiska węgla stanowi bardzo efektywny sposób na zapobieżenie jego samozapaleniu. Trzy następne przedsięwzięcia mają za zadanie ograniczyć dostęp tlenu do wnętrza hałdy. **Zmniejszenie kąta nachylenia zbocza** hałdy zmniejsza jej penetrację przez wiatr. **Sztuczne kurtyny**, jak wały ziemne lub zadrzewienie stanowią skuteczną osłoną przed wiatrem. Pokrycie hałdy wodnym roztworem popiołu lotnego skutecznie ogranicza dostęp tlenu do hałdy. **Zagęszczanie** węgla w składowisku zmniejsza jego porowatość, co hamuje rozwój procesów samo-nagrzewania węgla.

Kontrola procesu samonagrzewania w składowisku węgla polega na ciągłym *monitoringu* w nim temperatury oraz udziału gazowych półproduktów reagowania (CO, CO₂, CH₄ lub H₂). Takie działania kontrolne są stosunkowo łatwe w silosach, natomiast w składowiskach dużych rozmiarów proponuje się *monitoring* temperatury za pomocą kamer termowizyjnych, które pozwalają na wykrycie ognisk zapalnych [40].

Literatura

- 1. Smoleński D., Teoria materiałów wybuchowych, Warszawa, MON, 1954.
- 2. Lewis B., Elbe G. von, *Combustion, Flames and Explosions in Gases*, New York and London, Academic Press Inc., 1961 (dostępna w języku rosyjskim).
- 3. Wójcicki S., Spalanie, Warszawa, WNT, 1969.
- 4. Bowes P.C., *Self-heating: Evaluating and Controlling the Hazards*, Department of the Environment, London, 1984.
- 5. Ryng M., Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym, Warszawa, WNT, 1985.
- 6. Polska Norma PN-EN 1381.
- Bradley D., Mitcheson A., *Mathematical solution for explosions in spherical vessels*, Comb. Flame, Vol. 26, 1976, s. 201.
- 8. Strehlow R.A., Combustion Fundamentals, New York, ISE, 1984.
- 9. Wolański P., Wójcicki S., On the mechanism of influence of obstacles on the flame propagation, Archivum Combustionis, Vol. 1, 1981, s. 69.
- 10. Lee J.H.S. et al., *High speed turbulent deflagrations and transition to detonation in* H_2 -*air mixtures*, Comb. Flame, Vol. 56, 1984.
- 11. Chomiak J., Podstawowe problemy spalania, Warszawa, PWN, 1977.
- 12. Sivashinsky G.I., *Instabilities, pattern formation, and turbulence in flames*, Ann. Rev. Fluid Mech., Vol. 15, 1983, s. 179.
- 13. Graff E.G., *The cellular nature of confined spherical propane–air flames*, Comb. Flame, Vol. 48, 1982, s. 51.
- 14. Kordylewski W., Wach J., *Influence of ducting on explosion pressure*, Comb. Flame, Vol. 71, 1988, s. 51.
- 15. Klemens R.H., *Mechanizm propagacji i struktura płomienia w mieszaninach pyłowo-powietrznych i hybrydowych*, Warszawa, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1993.
- 16. Veyssiere B., *Development and propagation regimes of dust explosions*, Powder Technology, Vol. 71, 1992, s. 171.
- 17. Wolański P., Dust explosion research in Poland, Powder Technology, Vol. 71, 1992, s. 197.
- 18. Eckhoff R.K., Influence of initial and explosion-induced turbulence on dust explosions in large vented silo cells, Safety Science, Vol. 16, 1993, s. 511.
- 19. Alexander C.G. et al., *The establishment of dust detonations*, Archivum Combustionis, Vol. 13, 1993, s. 261.
- Woliński M., Wolański P., Gaseous detonation processes in presence of inert particles, Archivum Combustionis, Vol. 7, 1987, s. 353.
- Dz. Ust. Nr. 143, z dn. 14.08.2003, Rozp. Min. Gosp., Pracy i Polityki Społecznej w sprawie zasadniczych wymagań dla urządzeń i systemów ochrony przeznaczonych do użytku w przestrzeniach zagrożonych wybuchem.
- 22. Bartknecht W., Dust Explosions, Berlin, Springer-Verlag, 1989.
- 23. Gases and gas mixtures determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets, International Standards, Genewa, ISO 1990.
- 24. Frączek J., Aparatura przeciwwybuchowa w wykonaniu iskrobezpiecznym, Katowice, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, 1995.
- 25. Kordylewski W., Wach J., *Aparatura do pomiaru właściwości wybuchowych pyłów*, Pomiary, Automatyka, Kontrola, nr 4, 1987, s. 89.
- Krajewski Z., Wyznaczanie warunków krytycznych zapłonu termicznego ośrodków porowatych, Politechnika Wrocławska, ITCiMP, 1982.
- 27. Field P., Dust Explosions, Amsterdam, Elsevier, 1982.

- Gieras M., Wolański P., Woliński M., Influence of the oxygen content on explosive properties of dust, Proceedings of Fourth International Coloquium on Dust Explosions, s. 184–194, Porąbka– Kozubnik, 4–9 Nov. 1991, Warszawa, PW, 1991.
- Kordylewski W., Venting and suppression of agriculture-dust explosion, w: Raporcie ,,Grain Dust Explosion and Control", wyd. P. Wolański, Grant N. FG-Po-370, Warszawa, 1993.
- 30. Bulewicz E.M., Kucnerowicz-Polak B., *The action of sodium bicarbonate and silica powder on upward propagating flame in a vertical duct*, Comb. Flame, Vol. 70, 1987, s. 127.
- 31. Cybulski W., Wybuchy pyłu węglowego i ich zwalczanie, Katowice, Wyd. Śląsk, 1973.
- 32. Klincewicz M., Kordylewski W., A new explosion diverter for pipelines protection, Archivum Combustionis, Vol. 13, 1993, s. 279.
- 33. Strumiński B. i inni, Ocena i likwidacja zagrożenia pożarami endogenicznymi, w kopalniach węgla, Wrocław, DWE, 1997.
- 34. Postrzednik S., *Badania niskotemperaturowych zjawisk zachodzących w złożu paliwa stałego*, Gospodarka Paliwami i Energią, nr 1, 1991, s. 7.
- 35. Chakravorty R.N., Kolada R.J., *Prevention and control of spontaneous combustion in coal mines*, Mining Engineering, Oct., 1988, s. 952.
- Sawicki T., Samozapalenie węgla w zwale jako przyczyna pożarów, Gospodarka Paliwami i Energią, nr 2, 2003, s. 23.
- 37. Strumiński A., Zwalczanie pożarów w kopalniach głębinowych, Katowice, Wyd. Śląsk, 1996.
- 38. Grossman S.L. et al., *Explosion risks during the confined storage of bituminous coals*, Fuel, Vol. 74, No. 12, 1995, s. 1772.
- 39. Hulanicki S., Właściwości termokinetyczne aerozoli przemysłowych, Wrocław, Politechnika Wrocławska, 1972, s. 40.
- 40. Miranda J.L. et al., *Weathering of stockpiled coals and the resulting losses of caloric value*, J. of Coal Quality, July–Dec., 1994, s. 104.