

prof. dr hab. inż. JÓZEF GŁOWIŃSKI
 dr inż. TERESA BACZYŃSKA
 prof. dr inż. MIECZYŚLAW SEWERYNIAK
 Instytut Technologii Nieorganicznej
 i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej
 mgr inż. LESZEK MACISZEWSKI
 Zakłady Azotowe w Tarnowie – Mościcach S.A.

Własności palne trichloroetyleny

Trójchloroetylen stosowany jest w wielu dziedzinach techniki i usługach jako rozpuszczalnik, czynnik ekstrakcyjny, środek odtłuszczający. Używa się go w przemyśle metalowym do czyszczenia powierzchni, w przemyśle chemicznym w procesach ekstrakcyjnych, w przemyśle włókienniczym do prania wełny. Jego roczne zużycie sięga setek tysięcy ton. Swoje szerokie zastosowanie zawdzięcza nie tylko wysokim walorom użytkowym, lecz także temu, że przez wiele lat stosowania okazał się substancją bezpieczną w użytkowaniu, transporcie i magazynowaniu. Jednak w literaturze brak jest zgodności co do jego właściwości palnych.

O palności substancji decydują następujące wskaźniki: temperatura zapłonu, granice wybuchowości, temperatura samozapłonu, wartość energii zapłonu i prędkość spalania. Jeśli substancja nie wykazuje któregoś z powyższych parametrów, nie oznacza to, że jest ona substancją niepalną. W przypadku trichloroetyleny rozbieżności dotyczą występowania lub niewystępowania temperatury zapłonu, wartości granic wybuchowości i wynikającej z tego przynależności tej substancji do odpowiedniej klasy niebezpieczeństwa pożarowego.

Palność i niepalność substancji

Aby wystąpił zapłon mieszaniny paliwa z utleniaczem i pojawił się płomień, konieczna jest energia dostarczana początkowo ze źródła zewnętrznego, a następnie z zachodzącego procesu spalania. Ilość energii niezbędna do zapłonu zależy od rodzaju substancji, ale również od rodzaju źródła zapłonu, sposobu jej dostarczenia i warunków, w jakich znajduje się układ. Zapłon może być realizowany przez źródło energii dostarczonej w jakimś punkcie wnętrza mieszaniny (iskra, płomień).

Substancje i materiały dzieli się ze względu na palność lub niepalność na trzy grupy: niepalne, trudno palne i palne (niepalące, trudno palące i palące się) [1]. Niepalnymi nazywa się substancje i materiały, które nie są zdolne palić się w powietrzu. Trudno palnymi nazywa się substancje i materiały, mogące się palić jedynie przy działaniu źródła zapłonu. Nie są one jednak zdolne do samodzielnego palenia się po usunięciu tego źródła. Palnymi nazywa się substancje i materiały, które zapalają się od źródła zapłonu i palą się samodzielnie po usunięciu tego źródła. Te ostatnie dzielą się ponadto na łatwo zapalne i trudno zapalne. Do trudno zapalnych zalicza się substancje i materiały, które przy składowaniu na otwartym powietrzu lub w pomieszczeniu nie są zdolne zapalić się nawet przy długim działaniu źródła zapłonu o niewielkiej energii (płomień zapalaki, iskra). Ulegają one zapłonowi od źródła zapłonu o wysokiej energii, które nagrzewa znaczną część badanej substancji do temperatury zapłonu.

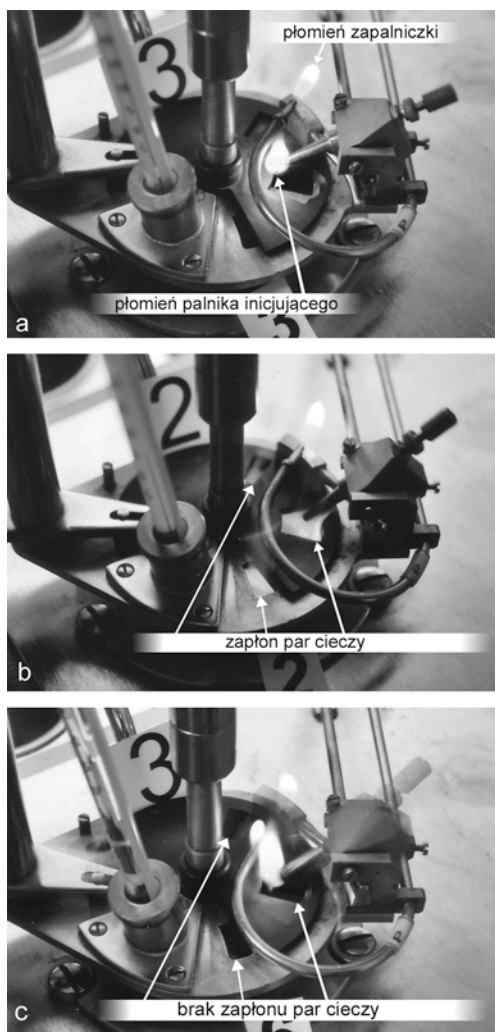
Do łatwo zapalnych zalicza się substancje i materiały, które przy składowaniu na otwartym powietrzu lub w pomieszczeniu zdolne są, bez wstępnego podgrzania, ulec zapłonowi od działającego chwilowo źródła zapłonu o niewielkiej energii.

Ciecze łatwo zapalne dzieli się na trzy klasy niebezpieczeństwa pożarowego [11]: klasa I – temperatura zapłonu T_z poniżej 21 °C, klasa II – T_z od 21 do 55 °C, klasa III – T_z od 55 do 100 °C.

Możliwość wystąpienia mieszanin gazów i/lub par palnych z powietrzem wymaga, zgodnie z wcześniejszymi [2] i najnowszymi [3] unormowaniami, wydzielenia i klasyfikacji miejsc niebezpiecznych (stref). W przestrzeniach zagrożonych wybuchem budowa urządzeń elektrycznych i osprzętu musi spełniać wymagania bezpieczeństwa pożarowo-wybuchowego.

Urządzenia elektryczne w przestrzeniach zagrożonych wybuchem, wg normy PN-EN 50014 [4] dzieli się na dwie grupy: grupa I – *Urządzenia elektryczne dla kopalni metanowych*, grupa II – *Urządzenia elektryczne w przestrzeniach zagrożonych wybuchem innych niż w kopalniach metanowych*. Według tej normy urządzenia ognioszczelne „d” oraz iskrobezpieczne „i” grupy II podzielono na trzy podgrupy: IIA, IIB, IIC, odpowiednio – propanu, etylenu i wodoru. Podział ten przeprowadzono na podstawie maksymalnych doświadczalnych bezpiecznych prześwitów (MESG) mierzonych w mm w odniesieniu do osłon ognioszczelnych oraz minimalnych prądów zapalających (MIC) mierzonych w mA w odniesieniu do urządzeń elektrycznych iskrobezpiecznych.

Większość opracowań podaje, że trichloroetylen w normalnych warunkach nie posiada temperatury zapłonu i może być uznany za substancję niepalną (PN-EN 50014, Chemical Safety Sheets 1991, Encyklopedia of Chemical Technology 1979, TRICHLOROETYLEN t.30 IMP 1993, karty charakterystyki Brenntag Polska 2002, MERK 2000, <http://www.atsdr.edc.gov>), bądź substancję trudno zapalną [5-7]. Pomimo braku temperatury zapłonu, część źródeł klasyfikuje urządzenia i osprzęt elektryczny w kontakcie z TRI do grupy IIA [2, 5, 9, 10]. Niektóre źródła podają temperaturę zapłonu trichloroetyleny 32 lub 36 °C, podkreślając, że uzyskano ją, stosując źródło zapłonu o wysokiej energii [7, 10]. Norma PN-EN 50014 [4] w zestawieniu tabelarycznym klasyfikacji chlorowcozwiązków na podstawie MESG i MIC nie wymienia trichloroetyleny jako substancji wymagającej stosowania osprzętu grupy IIA. Wartość minimalnej energii zapłonu w odniesieniu do trichloroetyleny wynosi 510 mJ [5]. W przepisach transportowych trichloroetylen nie jest klasyfiko-



Fot. 1. Pomiar temperatury zapłonu cieczy: a) obraz tygla w momencie wprowadzenia palnika inicjującego do jego wnętrza, b) zapłon par p-ksylenu wewnątrz tygla w temperaturze 27 °C, c) próba zapalenia par trichloroetylenu w temperaturze 36 °C

wany jako ciecz palna (klasa 3), lecz tylko jako ciecz toksyczna (klasa 6.1)

Ze względu na wymogi bezpieczeństwa pożarowo-wybuchowego i związane z tym zabezpieczenia, niezwykle istotne jest wyjaśnienie, do jakiej grupy należy zaliczać osprzęt i urządzenia elektryczne znajdujące się w kontakcie z trichloroetylenem.

Występujące duże rozbieżności w ocenie palności bądź niepalności TRI w powietrzu skłoniły nas do wykonania po-

miarów temperatury zapłonu trichloroetylenu.

Wyznaczenie temperatury zapłonu trichloroetylenu

Pomiary temperatury zapłonu wykonano metodą zamkniętego tygla Pensky'ego – Martensa, zgodnie z obowiązującą obecnie normą PN-EN 22719 (1999), w półautomatycznym aparacie firmy Walter Herzog GmbH. W aparacie tym tygiel ogrzewany jest elektrycznie. Palnik inicjujący płomień i zapalniczkę płomienia inicjującego zasilano propanem-butanem. Ciecz w tyglu mieszano mieszałem dwułopatkowym, unieruchamianym na czas wprowadzania do tygla płomienia.

Temperatura zapłonu to najniższa temperatura, w której przyłożenie płomienia testowego powoduje zapalenie się par cieczy badanej próbki. Towarzyszy temu wyraźnie widoczny błysk wewnątrz tygla. Pojawia się płomień rozprzestrzeniający się natychmiast na całej powierzchni cieczy próbki. Przyłożenie płomienia testowego powoduje niekiedy pojawienie się niebieskiej aureoli lub powiększenie płomienia testowego i płomienia zapalniczki, czego nie należy uznawać za zapłon. Nie należy więc mylić błysku płomienia wewnątrz tygla z niebieską aureolą otaczającą płomień testowy w momencie wprowadzania go do tygla przez otwierającą się szczelinę. Jako kryterium wystąpienia zapłonu badanej cieczy, przyjmowano pojawienie się błysku wewnątrz tygla, obserwowanego przez szczelinę środkową oraz równocześnie przez szczeliny boczne.

W badaniach wyznaczania temperatury zapłonu trichloroetylenu, jako wzorzec zastosowano zalecany w normie p-ksylen, a jako substancję porównawczą do obserwacji barwy płomienia chlorowcowiązku – 1,2-dichloropropan.

W I etapie pomiarów, temperaturę określano opierając się na obserwacji wizualnej wystąpienia zjawiska zapłonu. Pomiaru temperatury zapłonu cieczy palnych metodą zamkniętego tygla należy zaliczyć do pomiarów subiektywnych, zależ-

nych od predyspozycji wzrokowych eksperymentatora. W opisie normy zwraca się uwagę na możliwość dokonania nieprawidłowej oceny pojawiających się efektów świetlnych, utożsamianych z zapłonem badanej próbki cieczy. Z obserwacji wzrokowej w tej serii pomiarów wynikało, że w odniesieniu do trichloroetylenu, w temperaturze 32 ± 36 °C obserwuje się zwiększenie pochodni palnika testowego. Efekty świetlne, obserwowane w odniesieniu do trichloroetylenu, uwiadcniają się tylko w otoczeniu płomienia inicjującego zapłon i płomienia zapalniczki. Zjawiska te początkowo mylnie utożsamiano z wystąpieniem zapłonu próbki. Natomiast próbki p-ksylenu (wzorzec) i 1,2-dichloropropanu (substancja porównawcza) wykazywały łatwy do zaobserwowania błysk w temperaturze, odpowiednio 27 i 15 °C.

Występujące w czasie pomiarów trudności w ocenie pojawienia się błysku wewnątrz tygla, skłoniły nas do zastosowania w czasie pomiarów dodatkowo techniki fotograficznej. Zjawisko zapłonu fotografowano na dwa sposoby:

- zmieniając szybko klatki filmu, tak aby uchwycić poszczególne etapy zjawiska od momentu rozpoczęcia wprowadzania palnika testowego do jego usunięcia z wnętrza tygla

- naświetlając jedną klatkę filmu przez cały czas, od rozpoczęcia wprowadzania palnika testowego do jego usunięcia z wnętrza tygla ($1,5 \pm 2$ s).

Przykłady rejestracji fotograficznej zjawiska zapłonu, w odniesieniu do poszczególnych próbek, przedstawiono na fot. 1. Zdjęcia obrazują pokrywę tygla z trzema otworami szczelinowymi, otwierającymi się równocześnie z wprowadzaniem do jego wnętrza płomienia inicjującego zapłon. Nad pokrywą (fot. 1a) widoczne są pochodnie płomienia inicjującego zapłon i płomienia zapalniczki. Zapłon p-ksylenu w temperaturze 27 °C przedstawia fot. 1b. Tygiel wypełniony jest płomieniem widocznym przez trzy szczeliny pokryw. Obraz na fot. 1c ilustruje brak zapłonu trichloroetylenu w temperaturze 36 °C. We wnętrzu tygla nie widać płomienia. Jedyne pochodnia

Prenumeruj

płomienia inicjującego zapłon uległa powiększeniu.

W wyniku wielokrotnie wykonywanych pomiarów, nie udało się wyznaczyć temperatury zapłonu w odniesieniu do próbek trichloroetyleny. Ponieważ ciecz ta nie wykazuje temperatury zapłonu w warunkach określonych przez normę, z tego względu powinna być traktowana jako ciecz niepalna. W większości źródeł – naukowych, technicznych i handlowo-przemysłowych, do takich cieczy zaliczana jest trichloroetylen.

* * *

W normalnych warunkach trichloroetylen nie wykazuje temperatury zapłonu i z tego względu w większości opracowań jest klasyfikowany jako substancja niepalna. Brak temperatury zapłonu potwierdzają wyniki wielokrotnych pomiarów, uzyskane w opisaney pracy. Według rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 11 lipca 2002 r. [8], substancji (preparatów) o temperaturze zapłonu od 21 do 55 °C nie klasyfikuje się jako łatwo palnych, jeśli nie mogą one podtrzymać palenia oraz nie stanowią zagrożenia dla ich użytkowników i innych osób.

Temperatura zapłonu nie jest jedynym kryterium palności substancji. Trichloroetylen, przy wyższych wartościach energii zapłonu, w pewnym obszarze stężeń w powietrzu pali się, dając dolną i górną granicę wybuchowości. Ponadto posiada temperaturę samozapłonu o stosunkowo wysokiej wartości 410 °C. Parametry te obligują do analizy możliwości wystąpienia zapłonu tej substancji w atmosferze powietrza, w wyniku zadziałania bodźca o podwyższonej energii. Z tego względu trichloroetylen należy zaliczać do substancji trudno zapalnych. Trichloroetylen, jako substancja trudno zapalna, sytuuje się na pograniczu palności i niepalności. Decyduje o tym stosunek chloru do węgla i wodoru w cząsteczce. W takim układzie niewielkie ilości różnych domieszek mogą spowodować zmianę własności danej substancji z trudno zapalnej na łatwo zapalną bądź odwrotnie. Taką rolę mogą spełniać różne dodatki stosowane jako inhibitory rozkładu trichloroetyleny.

Podsumowując, należy stwierdzić, że przeprowadzona analiza własności fizykochemicznych i wybuchowych TRI udowodniła, iż ciecz tę należy klasyfikować do cieczy trudno zapalnych. Kwalifikację do grupy wybuchowej IIA urządzeń elektrycznych i osprzętu, stosowanych w obecności trichloroetyleny, w świetle obowiązujących przepisów oraz na obecnym etapie wiedzy należy uznać jako nadinterpretację jego własności pożarowo-wybuchowych.

W zakończeniu należy stwierdzić, że w dostępnej literaturze źródłowej i unormowaniach prawnych, kryteria klasyfikacji substancji do grupy trudno zapalnych nie są jednoznacznie sprecyzowane. Dotyczy to również oceny własności pożarowo-wybuchowych tych substancji w różnych warunkach.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Prianikow W. I. *Technika bezopasnosti w chemiczkiej promyslenosti*. Chimia, Moskwa 1989
- [2] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych z dnia 3 listopada 1992 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów. DzU nr 92, poz. 460
- [3] PN-EN 1127-1(2000) *Zapobieganie wybuchom i ochrona przed wybuchem. Pojęcia podstawowe i metodologia*
- [4] PN-EN 50014:2002 *Urządzenia elektryczne w przestrzeniach zagrożonych wybuchem – wymagania ogólne i metody badań*
- [5] Redeker T. Schön G. *Siecherheits technische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe*, 6. Nachtrag. Wyd. Deutscher Eichverlag GmbH, Brunschweig 1990
- [6] Freytag H. H. *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie GmbH 1965
- [7] Ryng M. *Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym*. WNT Warszawa 1985
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 11 lipca 2002 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych. DzU nr 140, poz. 1172
- [9] Frączak J. *Aparatura przeciwwybuchowa*. Śląskie Wyd. Techn. Katowice 1995
- [10] Karta charakterystyk substancji niebezpiecznych na CD-ROM, nr 0033, trójchloroetylen (trichloroeten), CIOP, Warszawa 1999
- [11] Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 30 sierpnia 1996 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi dalekosieżne do transportu ropy naftowej i produktów naftowych i ich usytuowanie. DzU nr 122, poz. 576

BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY
BEZPIECZEŃSTWO PRACY