

2. Προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης υγρών ουσιών – εκτίμηση επικινδυνότητας

Σκοπός: Σκοπός της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης διαφόρων υγρών ουσιών και κατ' επέκταση η εκτίμηση της επικινδυνότητάς τους.

Θεωρητικό μέρος

Τα εύφλεκτα υλικά θεωρούνται επικίνδυνες ουσίες, οι οποίες μπορούν να καούν εύκολα και χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης και προσοχής. Διαφοροποιούνται από τα καύσιμα υλικά, τα οποία γενικά απαιτούν μεγαλύτερη «προσπάθεια» για να καούν. Συγκεκριμένα, τα εύφλεκτα ρευστά έχουν σημείο ανάφλεξης κάτω από 55 °C, ενώ τα καύσιμα υλικά πάνω από 55 °C και κάτω από 93,3 °C.

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) μιας ουσίας ορίζεται ως η κατώτερη θερμοκρασία στην οποία η εν λόγω ουσία εκλύει αρκετούς ατμούς έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα αναφλέξιμο μίγμα ατμών – αέρα. Αναφλέξιμο μίγμα ατμών – αέρα θεωρείται εκείνο το οποίο βρίσκεται εντός των ορίων ανάφλεξης της αρχικής ουσίας και είναι ικανό να διαδώσει φλόγα παρουσία σπίθας.

Όσον αφορά στα όρια ανάφλεξης μιας ουσίας, αυτά διακρίνονται στο κατώτερο και ανώτερο όριο:

- Κατώτερο όριο ανάφλεξης (Lower Flammability Limit – LFL): είναι η ελάχιστη αναλογία των ατμών μιας ουσίας και του αέρα στην οποία είναι δυνατή η ανάφλεξη του μίγματος (υπάρχει επαρκής ποσότητα ατμών).
- Ανώτερο όριο ανάφλεξης (Upper Flammability Limit – UFL): είναι η μέγιστη αναλογία των ατμών μιας ουσίας και του αέρα στην οποία είναι δυνατή η ανάφλεξη του μίγματος (υπάρχει επαρκής ποσότητα αέρα).

Ένας επίσης ευρέως χρησιμοποιούμενος όρος είναι η λεγόμενη θερμοκρασία ανάφλεξης (ignition temperature) η οποία εκφράζει την ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την απευθείας ανάφλεξη ενός υλικού, είτε στερεού, υγρού ή αερίου.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται προσδιορισμένες τιμές ανώτερου και κατώτερου ορίου ανάφλεξης, σημείου ανάφλεξης και θερμοκρασίας ανάφλεξης ορισμένων επικίνδυνων ενώσεων.

	LFL (%)	UFL (%)	Σημείο ανάφλεξης (°C)	Θερμοκρασία ανάφλεξης (°C)
Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες				
Κυκλοεξάνιο	1,3	8,0	-20,0	245,0
Ισοπεντάνιο	1,4	8,3	-56,6	426,6
n-επτάνιο	1,1	6,7	-3,8	203,8
n-εξάνιο	1,1	7,5	-21,6	225,0
n-οκτάνιο	1,0	5,6	13,3	206,1
Πεντάνιο	1,5	7,8	-40,0	260,0
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες				
Βενζόλιο	1,3	7,9	-11,1	497,7
Αιθυλβενζόλιο	1,0	6,6	-6,6	432,2
m-ξυλουόλιο	1,1	7,0	27,2	527,7
o-ξυλόλιο	1,0	7,0	32,2	463,8
p-ξυλόλιο	1,1	7,0	27,2	528,8
Τολουόλιο	1,2	7,1	4,4	480,0
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες				
Ναφθαλένιο	0,9	5,9	78,8	526,1
Καύσιμα				
Βενζίνη	1,4	7,8	-42,7	280,0
Μη Αλογονωμένοι Διαλύτες				
Ακετόνη	2,5	13,0	-17,7	465,0
Αιθανόλη	3,3	19,0	12,7	362,7
Μέθυλ-αιθυλ-κετόνη	1,4	44,1	-8,8	403,8
Μέθυλ-ισοβουτυλ-κετόνη	1,2	8,0	17,7	448,8
Αλογονωμένοι Διαλύτες				
Τριχλωροαιθυλένιο	8,0	10,5	32,2	420,0
Βιομηχανικά Προϊόντα				
Χλωροβενζένιο	1,3	9,6	28,9	640,0
Φαινόλη	1,8	8,6	79,4	715,0

Βάσει του σημείου ανάφλεξής τους οι υγρές ουσίες ταξινομούνται σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες:

- **Ομάδα 1:** ουσίες που παρουσιάζουν χαμηλό σημείο ανάφλεξης κάτω των 0°F (-18°C). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο και πάντα δίνουν εύφλεκτους ατμούς. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ουσιών είναι η ακετόνη, ο διθειάνθρακας, ο αιθυλεθαίρας, το οκτάνιο και τα φουράνια.
- **Ομάδα 2:** ουσίες που παρουσιάζουν μέσο σημείο ανάφλεξης μεταξύ των 0°F (-18°C) και 73°F (23°C). Τα υλικά αυτά θεωρούνται επίσης επικίνδυνα, αλλά όχι τόσο όσο της πρώτης ομάδας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ουσιών είναι το ακρυλονιτρίλιο, η αιθανόλη, το τολουόλιο, η μεθαλοκετόνη (MEK) και οι περισσότερες αλκοόλες.

- **Ομάδα 3:** ουσίες που παρουσιάζουν υψηλό σημείο ανάφλεξης μεταξύ των 73°F (23°C) και 141°F (61°C). Τα υλικά αυτά θεωρούνται εύφλεκτα αλλά χαμηλότερου κινδύνου σε σχέση με εκείνα των προηγούμενων ομάδων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ουσιών είναι η βουτανόλη, το χλωροβενζόλιο, το νέφτι, το βρωμιοβενζόλιο και το διαιθυλοβενζόλιο.
- **Ομάδα 4:** ουσίες που παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο από 141°F (61 °C). Οι ουσίες αυτές δεν θεωρούνται επικίνδυνες για πυρκαγιά διότι χρειάζονται κάποια προθέρμανση για να αναφλεγούν. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ουσιών είναι τα έλαια.

Σύμφωνα με την Οδηγία του Συμβουλίου της 12^{ης} Δεκεμβρίου 1991 για τα επικίνδυνα απόβλητα (91/689/ΕΟΚ) ως εύφλεκτες ορίζονται «...υγρές ουσίες και παρασκευάσματα των οποίων το σημείο ανάφλεξης είναι τουλάχιστον 21 °C και δεν υπερβαίνει τους 55 °C». Επίσης, ως πολύ εύφλεκτες ορίζονται «...ουσίες και σκευάσματα:

- σε υγρή κατάσταση, των οποίων το σημείο ανάφλεξης είναι κατώτερο των 21 °C (συμπεριλαμβανομένων των εξαιρετικά εύφλεκτων υγρών) ή
- που μπορούν να θερμανθούν και τελικά να αναφλεγούν στον αέρα υπό κανονική θερμοκρασία χωρίς τη βοήθεια ενέργειας ή
- σε στερεά κατάσταση, που μπορούν να αναφλεγούν εύκολα με σύντομη επενέργεια μιας πηγής ανάφλεξης και τα οποία εξακολουθούν να καίγονται ή να καταναλώνονται μετά την απομάκρυνση της πηγής ανάφλεξης ή
- σε αέρια κατάσταση, που είναι εύφλεκτα στον αέρα υπό κανονική πίεση ή
- τα οποία όταν έρθουν σε επαφή με το νερό ή υγρό αέρα δημιουργούν ευκόλως εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες».

Τα όρια ανάφλεξης ενός μίγματος ουσιών μπορούν να υπολογιστούν από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$LFL_{\mu\gamma\mu\alpha} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i}}$$

$$UFL_{\mu\gamma\mu\alpha} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{UFL_i}}$$

όπου: y_i = το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας i στο μίγμα
 n = ο αριθμός των ουσιών στο μίγμα
 LFL_i, UFL_i = το κατώτερο και ανώτερο όριο ανάφλεξης της ουσίας i

Πειραματικό μέρος

Χρησιμοποιούμενη μέθοδος

Αν και γενικά χρησιμοποιούνται πολυάριθμα συστήματα για τον εργαστηριακό προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης διαφόρων ουσιών, ιδιαίτερα δημοφιλής είναι η μέθοδος 1010 της EPA, η οποία χρησιμοποιεί τη συσκευή κλειστού τύπου Pensky-Martens (Σχήμα 1). Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης μιγμάτων υδρογονανθράκων, στερεών αιωρημάτων και άλλων υγρών.

Σύμφωνα με τη μέθοδο 1010 της EPA ένα δείγμα αναδεύεται και θερμαίνεται με αργό και σταθερό ρυθμό. Ανά τακτά χρονικά συστήματα η ανάδευση διακόπτεται και ένας μικρός σπινθήρας δημιουργείται πάνω από το δείγμα. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία θα αναπτυχθεί και θα διατηρηθεί φλόγα αποτελεί το σημείο ανάφλεξης του υπό μελέτη δείγματος.

Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο βασικούς τρόπους:

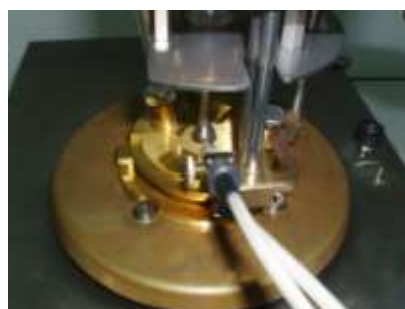
- με χρήση κλειστού δοχείου (closed – cup)
- με χρήση ανοιχτού δοχείου (open – cup)

Στην πρώτη περίπτωση, το δοχείο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα για να θερμανθεί και να αναδευτεί είναι κλειστό, με αποτέλεσμα οι παραγόμενοι ατμοί να συσσωρεύονται μέσα σε αυτό και κατά την παροχή της σπίθας να έχουν μεγάλη συγκέντρωση. Στην δεύτερη περίπτωση, το χρησιμοποιούμενο δοχείο είναι ανοιχτό με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται διάχυση των παραγόμενων ατμών στο περιβάλλον. Όπως είναι λογικό, το σημείο ανάφλεξης που υπολογίζεται με τον πρώτο

τρόπο είναι λίγους βαθμούς χαμηλότερο από εκείνο που προσδιορίζεται με την εφαρμογή της δεύτερης μεθόδου.

Υλικά και όργανα

1. Συσκευή Pensky-Martens κλειστού τύπου (Εικόνα 1)
2. Δείγματα υγρών ουσιών – μιγμάτων (αιθανόλη, πετρέλαιο, λάδια μηχανής, σογιέλαιο, κα)



Εικόνα 4-1: Απεικόνιση της συσκευής Pensky-Martens κλειστού τύπου.

Πειραματική διαδικασία

1. Καθαρισμός του δοχείου τοποθέτησης του δείγματος.
2. Τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο (μέχρι τη χαραγή), μεταφορά αυτού στην υποδοχή του οργάνου και ασφάλισή του με ειδικό καπάκι.
3. Σύνδεση της κεφαλής με το κυρίως όργανο.
4. Τοποθέτηση θερμομέτρου στην κατάλληλη υποδοχή και σύνδεση της ηλεκτρικής αντίστασης για την παροχή σπινθήρα.
5. Έναρξη λειτουργίας του οργάνου και επιλογή του ρυθμού θέρμανσης του δείγματος.
6. Περιοδική παροχή σπινθήρα στο δοχείο του δείγματος (από ειδική οπή) μέχρι να παρατηρηθεί φλόγα (για τουλάχιστον 2 sec).
7. Σημείωση του ζητούμενου σημείου ανάφλεξης.
8. Ψύξη της πειραματικής διάταξης, με χρήση του ενσωματωμένου ανεμιστήρα.

ΠΡΟΣΟΧΗ:

1) Η όλη πειραματική διαδικασία πρέπει να εκτελεστεί εντός του απαγωγού, για την αποφυγή εισπνοής βλαβερών πτητικών ουσιών.

2) Πρέπει να αποφευχθεί η οποιαδήποτε επαφή με το όργανο (εκτός φυσικά των ειδικών λαβών), για την αποφυγή εγκαυμάτων λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που μπορεί να αναπτυχθούν.

Ζητούμενα

- 1) Με βάση το προσδιορισθέν σημείο ανάφλεξης (110°C), να γίνει κατάταξη της εξεταζόμενης ουσίας (πετρέλαιο θέρμανσης) στις ομάδες (1-4) και χαρακτηρισμός ως προς την επικινδυνότητα και την αναφλεξιμότητά της.
- 2) Θεωρείτε την βενζίνη ή το πετρέλαιο **εύφλεκτη** ουσία? (Επιλέξτε το σωστό- δώστε σύντομη αιτιολόγηση).
- 3) Θεωρείτε την βενζίνη ή το πετρέλαιο **καύσιμη** ουσία? (Επιλέξτε το σωστό - δώστε σύντομη αιτιολόγηση).
- 4) Θεωρείτε το ισοπεντάνιο ή το τριχλωροαιθυλένιο πιο επικίνδυνη ουσία? (Επιλέξτε το σωστό- δώστε σύντομη αιτιολόγηση).
- 5) Ποιον θεωρείτε πιο σημαντικό δείκτη επικινδυνότητας μιας ουσίας: το σημείο ανάφλεξης ή την θερμοκρασία ανάφλεξης και γιατί.
- 6) Οι ουσίες Α και Β είναι υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα, αλκάνια και παρουσιάζουν ίδιο LFL και διαφορετικό σημείο ανάφλεξης ($T_{\text{σημ.αν.Α}} < T_{\text{σημ.αν.Β}}$). Τι συμπέρασμα μπορείτε να βγάλετε για αυτές ως προς την πτητικότητα, επικινδυνότητα και αριθμό ατόμων άνθρακα της ουσίας.

Μεγαλύτερη πτητικότητα :

Πιο επικίνδυνο:

Μεγαλύτερος αριθμός ατόμων άνθρακα:

Μεγαλύτερη τάση ατμών (σε ίδια Τ πχ 20°C):

Μεγαλύτερη τάση ατμών (στην Τ σημείου ανάφλεξης):

- 7) Να προσδιοριστεί το UFL ενός μίγματος ουσιών **μεθάνιο** 1% κ.ο. (UFL=22.61), **αιθανιο** 2% κ.ο. (UFL=19.40), **προπάνιο** 3% κ.ο. (UFL=16.13)

$$UFL_{\mu\gamma\mu\alpha} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{UFL_i}}$$

- 8) Επιλέξτε το σωστό:

- Η αντίδραση καύσης είναι ενδόθερμη/ εξώθερμη.
- Οι πτητικοί υδρογονάνθρακες δεν είναι/ είναι επικίνδυνοι επειδή δεν σχηματίζουν/ σχηματίζουν αναφλέξιμο μίγμα ατμών με αέρα.
- Το σημείο ανάφλεξης και το LFL χρειάζονται πρωτίστως για να μοντελοποιήσουμε την καύση των ουσιών/ εκτιμήσουμε πιθανό κίνδυνο από πυρκαγιά ή έκρηξη.

- 9) Σε μία αποθήκη φύλαξης η-δεκανίου (LFL =0,75%) διαστάσεων 2*2*2 μέτρα, λόγω απροσεξίας έχουν μείνει ανοικτά δοχεία με αποτέλεσμα να υπάρχουν ατμοί όγκου 88 λίτρα. Υπολογίστε εάν εγκυμονεί κίνδυνος.