



Henryk RADOMIAK*, Monika ZAJEMSKA*, Dorota MUSIAŁ**, Sławomir MOREL**

Numeryczne prognozowanie produktów spalania jako podstawa do oceny zagrożenia środowiska

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono metodę numerycznego określania produktów spalania paliw na podstawie ich składu chemicznego. Do obliczeń użyto najnowszej wersji profesjonalnego oprogramowania amerykańskiej firmy Reaction Design, a mianowicie programu CHEMKIN-PRO. Dla zadanych warunków początkowych i brzegowych dokonano obliczeń numerycznych mających na celu oszacowanie składu atmosfery gazowej podczas pożaru w zamkniętym, wentylowanym pomieszczeniu, wypełnionym palnym materiałem o znanym składzie elementarnym. Podano przykład wykorzystania tej metody do określenia składu spalin ciekłego paliwa węglowodorowego zawierającego domieszki tlenu, siarki i azotu. Pokazano, że na podstawie uzyskanych wyników, a w szczególności składu chemicznego obejmującego ponad sto związków można prognozować skutki ekologiczne dla środowiska i zdrowia człowieka. Otrzymane wyniki obliczeń jednoznacznie wskazują, że na skutek pożaru benzyny w zamkniętym pomieszczeniu uwalniane są niepożądane z ekologicznego punktu widzenia zanieczyszczenia. Wytwarza się bowiem niezmiernie niebezpieczna mieszanka gazów, w większości palnych (H_2 , CO i węglowodory), co grozi niebezpieczeństwem wybuchu w momencie osiągnięcia przez te gazy granicy wybuchowości. Uzyskane przez autorów wyniki obliczeń numerycznych, mimo ograniczonej ilości danych opisujących analizowany proces, mogą stanowić podstawę rozważań na temat mechanizmów formowania różnych związków chemicznych, a zwłaszcza tych, których wysoka koncentracja może stanowić zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi biorących udział w akcjach ratunkowych.

SŁOWA KLUCZOWE: pożar, spalanie, modelowanie numeryczne, zanieczyszczenie

* Dr hab. inż., ** Dr inż. – Politechnika Częstochowska, Katedra Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska, Częstochowa; e-mail: henrad@wip.pcz.pl, zajemska@wip.pcz.pl, musialdt@wp.pl, morel@wip.pcz.pl

Wprowadzenie

Wykrywanie i zapobieganie różnego rodzaju zagrożeniom powodowanym przez produkty spalania zajmuje w chwili obecnej istotne miejsce w wielu obszarach i dziedzinach nauki, a szczególnie w inżynierii bezpieczeństwa (Jarosz i in. 2014; Zajemska i Poskart 2013). Wynika to nie tylko z faktu, że wczesne wykrycie zagrożeń pozwala uniknąć poważnych skutków, przede wszystkim dla środowiska, ale również z regulacji prawnych. Analiza zagrożeń jest zwykle stosowana jako pierwszy krok w ocenie ryzyka danego procesu. W niniejszym artykule przedstawiono analizę zagrożeń występujących podczas niekontrolowanych procesów spalania paliw ciekłych.

Ciekłe substancje palne najczęściej są przewożone transportem drogowym lub kolejowym. Stwarza to zagrożenie podyktowane lokalizacją tras w obszarach zaludnionych, stąd prawdopodobieństwo wystąpienia ofiar śmiertelnych lub stanowiących różnego rodzaju formy ochrony przyrody (Beringer 2000; Paltrinieri i in. 2009; Vilchez i in. 1995). Transportowi ciekłych substancji palnych towarzyszy ryzyko w postaci wycieków substancji niebezpiecznych, pożarów lub wybuchów w następstwie wypadków drogowych oraz wypadków podczas przeładunku bądź eksploatacji zbiorników magazynowych.

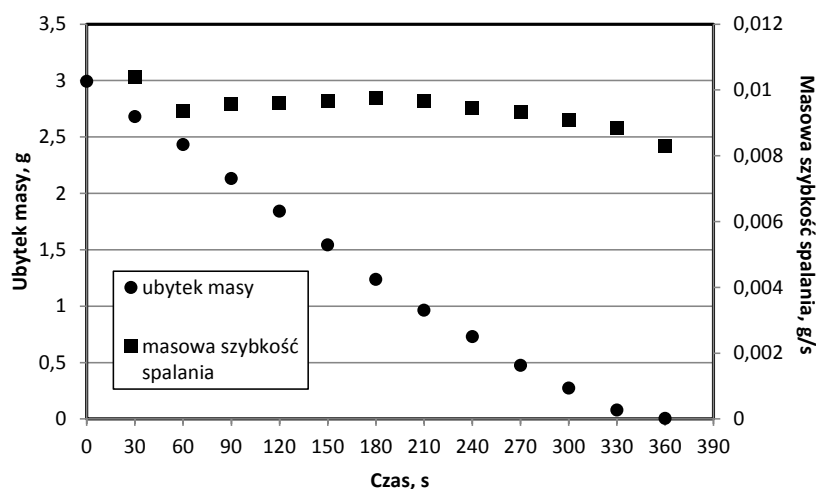
Ogrzana w cysternie niskowrząca ciecz może spowodować wzrost ciśnienia w zbiorniku do poziomu, przy którym gromadzące się pary oraz wrząca ciecz zostaną gwałtownie wyrzucone na zewnątrz w postaci kuli ognia.

Bardzo utrudnione jest przewidywanie stężenia i rozproszenia zanieczyszczeń podczas pożarów w terenie odsłoniętym. W trakcie takiego pożaru stężenie zanieczyszczeń w powietrzu zależy od warunków meteorologicznych, gdzie prędkość i kierunek wiatru wpływają na strumień produktów spalania wygenerowanych powyżej struktury płomienia, a w związku z tym na rozkład zanieczyszczeń w atmosferze. Zagadnieniom tym poświęcono wiele prac, w których zwrócono uwagę również na problemy związane z rozprzestrzenianiem się dymu w zależności od warunków atmosferycznych oraz urbanistycznych (Caliendo i in. 2013; Pesic i in. 2011; Sun i in. 2014). Utrudnioną kontrolę zadymienia oraz wyższe ryzyko pożaru rozważano również w przypadku wystąpienia pożarów w miejskich podziemnych tunelach, posiadających zazwyczaj wyższe natężenie ruchu oraz bardziej złożoną strukturę w porównaniu z innymi rodzajami dróg (Li i in. 2014; Vianello i in. 2012).

Do jeszcze innych zagrożeń wynikających z użytkowania paliw ciekłych należy ich niewłaściwe magazynowanie. Przykładem może być pożar paliwa ciekłego np. benzyny przechowywanej na własne potrzeby w pomieszczeniu gospodarczym, np. w gospodarstwie rolnym. Wybór zagrożenia podyktowany był faktem, że ze względu na dopuszczoną prawnie możliwość przechowywania na terenie gospodarstwa paliwa, np. benzyny czy oleju napędowego na potrzeby własne przedsiębiorstw i rolników indywidualnych istnieje ryzyko związane z wystąpieniem pożaru lub wybuchu. Nieprawidłowe magazynowanie paliwa należy bowiem do jednych z częstych przyczyn pożaru. Temu zagadnieniu poświęcono niniejszy artykuł.

1. Metodyka badawcza

Przedmiotem rozważań był pożar benzyny znajdującej się w nieużytkowanym pomieszczeniu, przylegającym do gospodarstwa domowego. Na potrzeby artykułu przeprowadzono eksperyment laboratoryjny, w ramach którego wyznaczono masową szybkość spalania paliwa, dla wybranej mocy płomienia gazowego inicjującego zapłon (rys. 1).



Rys. 1. Masowa szybkość spalania oraz ubytek masy paliwa

Fig. 1. Mass combustion rate and fuel mass loss

W trakcie badań mierzono ubytek masy paliwa oraz czas spalania. Ponadto przeprowadzono obliczenia numeryczne z użyciem licencjonowanego oprogramowania CHEMKIN-PRO, amerykańskiej firmy Reaction Design. Efektem symulacji było uzyskanie pliku wynikowego obejmującego skład chemiczny atmosfery gazowej powstałej podczas pożaru w zamkniętym, wentylowanym pomieszczeniu. Skład elementarny benzyny przyjęty do obliczeń zaczerpnięto z literatury, a mianowicie: C – 86,175%; H – 13,3%; O – 0,5%; N – 0,005%; S – 0,02% (Giefing i in. 2012; Górski i in. 2008). Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem rozszerzonego mechanizmu spalania obejmującego 64 związki i pierwiastki chemiczne oraz 260 reakcji chemicznych. Mechanizm chemiczny opracowano na podstawie baz danych Uniwersytetu w Leeds oraz mechanizmu opracowanego przez Gas Institute Research University of Kalifornia (GRI –Mech, wersja 3.0) (Smith i in. 2015).

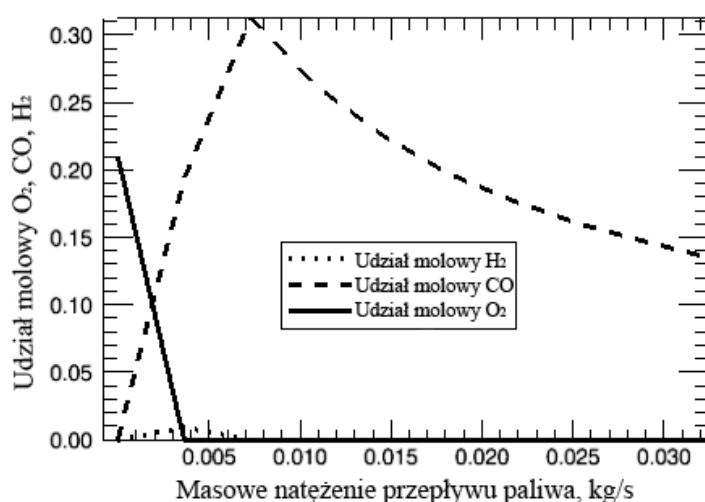
Ponadto, do obliczeń przyjęto następujące dane:

- ◆ kubatura pomieszczenia: $5 \times 6 \times 2,75 = 82,5 \text{ m}^3$,
- ◆ ilość benzyny w pomieszczeniu: 3 kanistry po 15 litrów (31,5 kg),
- ◆ jednokrotna wymiana powietrza w ciągu godziny.

Na potrzeby obliczeń numerycznych zaimplementowano wyznaczoną w ramach eksperymentu laboratoryjnego masową szybkość spalania paliwa.

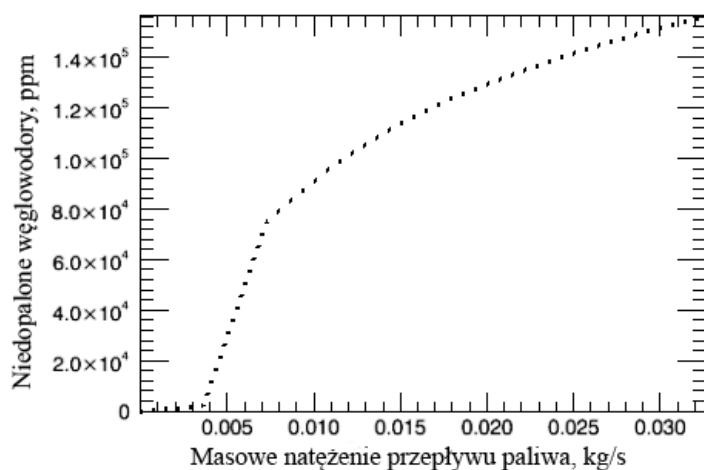
Otrzymane wyniki eksperymentu wykazały, że naważka o masie 3 g wypaliła się w czasie 330 s. Na tej podstawie oszacowano średnią szybkość spalania paliwa w czasie 1 sekundy i wyniosła ona 0,0091 g/s, a w odniesieniu do powierzchni tygła, w którym spalano benzynę, wyniosła 6,73 kg/m²·s. Aby zamodelowane zdarzenie miało przebieg podobny jak w warunkach eksperymentalnych, należy przyjąć, że na skutek inicjacji pożaru, wywołanej niedopalkiem papierosa, podtopieniu ulega jeden ze zbiorników paliwa, wskutek czego materiał palny wydostaje się na zewnątrz. Ponadto obliczono, jaka ilość powietrza jest potrzebna do spalania 31,5 kg paliwa, znajdującego się w pomieszczeniu o objętości 82,5 m³, przy stosunku nadmiaru powietrza $\lambda = 1,0$, i wyniosła ona 357,21 m³. Oznacza to, że powietrze w analizowanym pomieszczeniu musiałyby być wymienione 4 razy. Jeżeli rozważania ograniczy się do czasu równego jednej godzinie, to ilość powietrza, jaka jest w pomieszczeniu, wystarczy na spalenie 7,27 kg benzyny. Jednakże w zależności od mechanizmu przebiegu pożaru, rzeczywisty czas potrzebny do spalania tej ilości benzyny może wynosić od kilkunastu sekund do kilku minut. Po upływie tego czasu, w pomieszczeniu, na skutek ciągle jeszcze trwającego procesu spalania, w warunkach jego niedoboru zaczną formować się znaczne ilości CO, H₂ oraz niedopalonych węglowodorów, co grozi niebezpieczeństwem wybuchu w momencie osiągnięcia granicy wybuchowości.

W ramach przeprowadzonych obliczeń numerycznych oszacowano teoretyczny skład chemiczny atmosfery gazowej, podczas pożaru benzyny w zamkniętym pomieszczeniu w funkcji masowej szybkości spalania w zakresie od 0,02 kg/s (10% powierzchni pomieszczenia objętej pożarem) do 0,202 kg/s (100% powierzchni pomieszczenia objętej pożarem). Na rysunku 2 przedstawiono udziały molowe wybranych związków, a mianowicie O₂, H₂, CO i niedopalonych węglowodorów (rys. 3).



Rys. 2. Zależność udziałów molowych O₂, CO, H₂ od strumienia masowego paliwa

Fig. 2. Mole fraction of O₂, CO, H₂ as a function of mas flow rate



Rys. 3. Zależność udziału molowego niedopalonych węglowodorów od strumienia masowego paliwa

Fig. 3. Mole fraction of unburned hydrocarbons as a function of mas flow rate

2. Dyskusja wyników

Uzyskane wyniki symulacji numerycznych jednoznacznie wskazują, że szczególnie istotny, z punktu widzenia zagrożenia wybuchem, jest mechanizm przebiegu pożaru. Jeśli przyjąć, że cała masa paliwa, tj. 31,5 kg, rozlanego na całej powierzchni pomieszczenia, zostanie objęta pożarem, to w pomieszczeniu już po 36 sekundach zacznie brakować tlenu. Jeśli przyjąć najmniejszą szybkość spalania, tj. 0,02 kg/s, przy założeniu, że tylko 10% powierzchni pomieszczenia zajmuje rozlana benzyna, to tlenu w pomieszczeniu wystarczy na ok. 6 minut. Z niedoborem tlenu w pomieszczeniu nieodzownie wiąże się formowanie tlenku węgla (rys. 2) oraz niedopalonych węglowodorów (rys. 3), co grozi niebezpieczeństwem wybuchu w momencie osiągnięcia granicy wybuchowości. Wraz ze zmniejszaniem się ilości tlenu w pomieszczeniu wzrasta ilość tlenku węgla, osiągając dla szybkości spalania równej 0,03 kg/s wartość ok. 18%. Jeśli chodzi o ilość niedopalonych węglowodorów, to rośnie ona wraz ze wzrostem masowej szybkości spalania. Podczas pożaru benzyny rozlanej na całej powierzchni, w pomieszczeniu będzie ok. 25 ppm niedopalonych węglowodorów.

Podsumowanie

Przeprowadzone obliczenia pokazały, że wykorzystanie techniki obliczeniowej do prognozowania zagrożeń chemicznych powstających podczas pożaru może być bardzo pomocne w ocenie ryzyka związanego z wybuchem oraz ze zdrowiem ludzi.

Uzyskane przez autorów artykułu wyniki obliczeń numerycznych, mimo ograniczonej ilości danych opisujących analizowany proces, mogą stanowić podstawę rozważań na temat mechanizmów formowania różnych związków chemicznych, a zwłaszcza tych, których wysoka koncentracja może stanowić zagrożenie dla życia ludzi. Przyjęte w pracy założenia i uproszczenia nie umniejszają rangi przeprowadzonych obliczeń. Co do tego zgodna jest też literatura przedmiotu, a mianowicie przytoczone przez Głowińskiego stwierdzenie Boudarta, które w sposób jasny definiuje pojęcie przybliżeń: „przybliżenie jest obecnie klasycznym narzędziem kinetyki chemicznej, a jego ograniczenia są jeszcze dyskutowane” (Głowiński 2002).

Otrzymane wyniki obliczeń jednoznacznie wskazują, że na skutek pożaru benzyny w zamkniętym pomieszczeniu, uwalniane są niepożądane z ekologicznego punktu widzenia zanieczyszczenia. Wytwarza się bowiem niezmiernie niebezpieczna mieszanka gazów, w większości palnych (H_2 , CO i węglowodory), co grozi niebezpieczeństwem wybuchu w momencie osiągnięcia przez te gazy granicy wybuchowości.

Warto również podkreślić, że użyte do obliczeń oprogramowanie pozwala na szczegółową analizę procesu spalania, która nie jest możliwa do zrealizowania, nawet przy użyciu najnowocześniejszej aparatury kontrolno-pomiarowej ani w warunkach przemysłowych, ani też na stanowisku doświadczalnym.

Dlatego też program ten może być wykorzystywany w diagnostyce miejsc zagrożonych wybuchem, ze względu na obecność niedopalonych węglowodorów, tlenku węgla, wodoru czy też sadzy (np. kanały i przewody spalinowe).

Na podkreślenie zasługuje również fakt, że oprogramowaniem CHEMKIN-PRO jest wykorzystywane w wielu światowych ośrodkach naukowych do analizy szkodliwych dla zdrowia człowieka substancji np. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), znanych ze swoich rakotwórczych właściwości, powstających przede wszystkim podczas spalania odpadów, w tym odpadów spalanych w urządzeniach nie przystosowanych do tego celu, a mianowicie w kotłach komunalnych.

Należy jednak pamiętać o konieczności eksperymentalnej weryfikacji uzyskanych wyników.

Literatura

BERINGER, J. 2000. Community fire safety at the urban/rural interface: the bushfire risk. *Fire Safety Journal* vol. 35, no. 1, s. 123.

- CALIENDO i in. 2013 – CALIENDO, C., CIAMBELLI, P., DE GUGLIELMO, M.L., MEO, M.G. i RUSSO, P. 2013. Simulation of fire scenarios due to different vehicle types with and without traffic in a bi-directional road tunnel. *Tunneling and Underground Space Technology* vol. 37, s. 22–36.
- GIEFING i in. 2012 – GIEFING, D.F., BEMBENEK, M., GACKOWSKI, M., GRZYWIŃSKI, W., KARASZEWSKI, Z., KLENTAK, I., KOSAK, J., MEDERSKI, P.S. i SIEWERT, S. 2012. Ocena procesów technologicznych pozyskiwania drewna w trzebieżach późnych drzewostanów sosnowych. *Metodologia badań. Nauka Przyroda Technologie* t. 6, z. 3, s. 1–23.
- GŁOWIŃSKI, J. 2002. *Warunki równowagi i stacjonarności w kinetyce chemicznej*. Wrocław: Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej.
- GÓRSKI i in. 2008 – GÓRSKI, K., OLSZEWSKI, W. i LOTKO, W. 2008. Alkohole i etery jako paliwa dla silników o zapłonie samoczynnym. *Czasopismo Techniczne. Mechanika* z. 7, s. 13–24.
- JAROSZ i in. 2014 – JAROSZ, W., DMOCHOWSKA, A., SALAMONOWICZ, Z., MAJDER-ŁOPATKA, M. i MATUSZKIEWICZ, R. 2014. Zagrożenia środowiska naturalnego powodowane przez produkty spalania ropy naftowej. *Przemysł Chemiczny* t. 93, nr 5, s. 686–691.
- LI i in. 2014 – LI, J., FENG, X., LI, Y., XU, P., YIN, CH., CHEN, CH. i LI, Y. 2014. Numerical studies on smoke spread in urban underground tunnel with horizontal junctions. *Procedia Engineering* vol. 71, s. 441–445.
- PALTRINIERI i in. 2009 – PALTRINIERI, N., LANDUCCI, G., MOLAG, M., BONVICINI, S., SPADONI, G. i COZZANI, V. 2009. Risk reduction in road and rail LPG transportation by passive fire protection. *Journal of Hazardous Materials* vol. 167, no. 1–3, s. 332–344.
- PESIC i in. 2011 – PESIC, D.J., BLAGOJEVIC, M.D. i GLISOVIC, S.M. 2011. The model of air pollution generated by fire chemical accident in an urban street canyon. *Transportation Research Part D* vol. 16, no. 4, s. 321–326.
- SMITH i in. 2015 – SMITH, G.P., GOLDEN, D.M., FRENKLACH, M., MORIARTY, N.W., EITENEER, B., GOLDENBERG, M., BOWMAN, C.T., HANSON, R.K., SONG, S., GARDINER, W.C., LISSIANSKI, V.V. i QIN Z. 2015. [Online] Dostępne w: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. [Dostęp: 29.04.2015].
- SUN i in. 2014 – SUN, B., GUO, K. i PAREEK, V.K. 2014. Computational fluid dynamics simulation of LNG pool fire radiation for hazard analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* vol. 29, no. 1, s. 92–102.
- VIANELLO i in. 2012 – VIANELLO, C., FABIANO, B., PALAZZI, E. i MASCHIO, G. 2012. Experimental study on thermal and toxic hazards connected to fire scenarios in road tunnels. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* vol. 25, s. 718–729.
- VILCHEZ i in. 1995 – VILCHEZ, J.A., SEVILLA, S., MONTIEL, H., i CASAL, J. 1995. Historical analysis of accidents in chemical plants and in the transportation of hazardous materials. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* vol. 8, no. 2, s. 87–89.
- ZAJEMSKA, M. i POSKART, A. 2013. Możliwości zastosowania metod numerycznych do przewidywania i ograniczania emisji zanieczyszczeń z instalacji spalania stosowanych w przemyśle chemicznym i rafineryjnym. *Przemysł Chemiczny* t. 92, nr 3, s. 357–361.

Henryk RADOMIAK, Monika ZAJEMSKA, Dorota MUSIAŁ, Sławomir MOREL

Numerical prediction of combustion products as the basis for environmental risk assessment

Abstract

In the article the numerical method of determination of fuels combustion products on the basis on their chemical composition was presented. In the calculations the latest version of the professional software, namely CHEMKIN-PRO created by the American company Reaction Design, was used. For the selected initial and boundary conditions the numerical calculations were made in order to estimate the composition of gas atmosphere in a fire in an enclosed, ventilated room, filled with a combustible material of known elemental composition. The examples of this method use was shown in order to determine the composition of liquid hydrocarbon fuel containing admixtures of oxygen, sulphur and nitrogen. It was found that, based on the resulting calculation, in particular chemical composition including over a hundred of compounds, the ecological effects for natural environment and human being health can be predicted. The results of calculations clearly indicate that as an effect of gasoline fire in a confined space the pollutants that are undesirable from an environmental point of view of are released. An extremely dangerous mixture of gases, mostly combustible (H_2 , CO and hydrocarbons) is produced, which pose a danger of explosion when these gases reach the explosive limit. The results of numerical calculations obtained by the authors, despite the limited amount of data describing the analyzed process may constitute a basis of reflection on the mechanisms of formation of different chemical compounds, especially those which high concentration may endanger the lives and health of human beings taking part in rescue operations.

KEYWORDS: fire, combustion, numerical modeling, pollution