

Karol BALOG*

ŠTUDIUM VPLYVU KONCENTRÁCIE KYSLÍKA NA PROCES SAMOZAPÁLENIA BIELEHO FOSFORU

STUDY OF THE INFLUENCE OF OXYGEN CONCENTRATION ON THE PROCESS OF WHITE PHOSPHOR SELFIGNITION

Abstrakt

Pomocou horizontálnej elektricky vyhrievanej piecky sa v dynamickej atmosfére kyslíka a dusíka sledoval proces samozapálenia bieleho fosforu v závislosti od teploty a koncentrácie kyslíka. V oxidačnej atmosfére sa stanovila kritická teplota samozapálenia a príslušná indukčná perióda zapálenia bieleho fosforu. Zistilo sa, že teplota samozapálenia je silne ovplyvňovaná koncentráciou kyslíka.

Abstract

By means of horizontal electrically heated furnace in the dynamic atmospheres of oxygen and nitrogen the burning process of selfignition of white phosphor were studied. In the oxidative atmosphere the critical selfignition temperature and delay time to ignition were determined. It was found out that selfignition temperature of white phosphor is strongly influenced by the oxygen concentration.

Key words: white phosphorus, burning process, selfignition temperature, delay time to ignition

Úvod

Fosfor patrí medzi požiarnonebezpečné suroviny používané v chemickom priemysle a vyskytuje sa v niekoľkých modifikáciách. Najnebezpečnejšou modifikáciu je biely fosfor, z ktorého sa vyrába technická kyselina fosforečná. Toxikologické riziko pri manipulácii s bielym fosforom je veľmi veľké, nakoľko patrí medzi vysoko toxické látky a môže vyvolať akútne i chronické otravy. Ešte stále však pretrváva nedostatok informácií o vplyve koncentrácie kyslíka a teploty okolia na iniciačný proces horenia bieleho fosforu.

Samozápalné látky

Látky, ktoré sú schopné zapáliť sa bez vonkajšieho iniciačného zdroja na vzduchu pri bežnej teplote, nazývame látky samozápalné. Do tejto skupiny môžeme zaradiť látky ako sú biely (žltý) fosfor, fosforovodík, zinkový prach, hliníkový prach, karbidy alkalických kovov, sírniky kovov, arzíny, fosfíny, rubídium, cézium a ďalšie.

* prof. Ing., Ph.D., VŠB – Technická univerzita Ostrava, FBI, Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: karol.balog@vsb.cz

Medzi najznámejšie patrí biely fosfor, ktorý sa používa najmä na výrobu termickej kyseliny fosforečnej. Požiarne i toxikologické riziko pri manipulácii s bielym fosforom je veľmi veľké, nakoľko patrí medzi vysoko toxické látky a môže vyvolať akútne i chronické otravy. Biely fosfor sa na vzduchu intenzívne oxiduje a horí za tvorby bieleho dymu. Oxidáciou vzniká oxid fosforečný.

Fyzikálno-chemické a požiarnotechnické charakteristiky bieleho fosforu

Existujú tri alotropické formy fosforu, každá z nich je polymorfná a spolu je asi 11 známych modifikácií. Biely fosfor je chemicky veľmi reaktívny a zahrievaním v inertnej atmosfére na 260 °C sa mení na chemicky omnoho menej reaktívny červený fosfor. Je to tiež horľavý, ale na vzduchu stály prášok. Treťou modifikáciou fosforu je čierny fosfor, ktorý vzniká zahrievaním bieleho fosforu v špecifických podmienkach. Niektoré vlastnosti uvedených modifikácií fosforu sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Fyzikálno-chemické a požiarnotechnické charakteristiky fosforu

Charakteristika	Biely fosfor	Červený fosfor	Čierny fosfor
Hustota (kg.m ⁻³)	1828	2200	2690
Teplota topenia pri tlaku 101,325 kPa (°C)	44,2	590-620	580
Výhrevnosť (MJ.kg ⁻¹)	25,12		
Merné teplo (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	795	754	
Molárne teplo (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	24,6		
Rozpustnosť vo vode	prakticky nerozpustný	nerozpustný	nerozpustný
Teplota samozapálenia (°C)	30 –45	-	-
Teplota vznietenia (°C)		400	

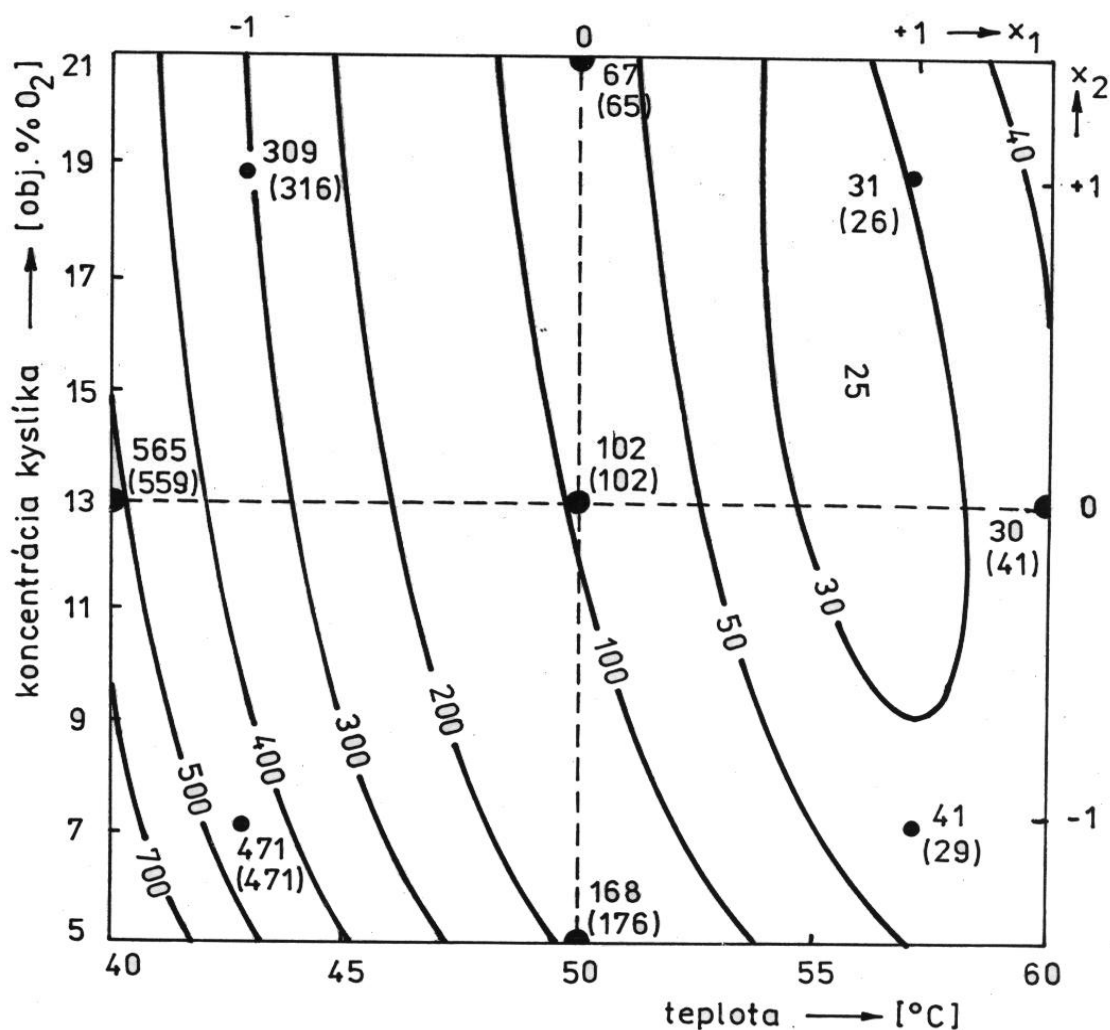
Vo vode sa fosfor nerozpúšťa, a preto sa skladuje pod vodou v uzavretých nádobách. Taktiež jeho mechanické delenie, napr. pre experimentálne účely, sa vykonáva pod vrstvou vody (teplo vzniknuté trením je dostačujúce na jeho iniciáciu). Pre laboratórne účely sa biely fosfor skladuje pod vodou v sklenených nádobách, ktoré sa vkladajú do kovových nádob vyplnených pieskom alebo kremelinou. Skladovacie nádrže a nádoby sa musia chrániť pred sálavým teplom a slnečným žiarením. Fosfor sa rozpúšťa v sírouhlíku a tento roztok sa používal ako zápalná látka.

Biely fosfor je na vzduchu samozápalná látka. Horí žltobielym plameňom na oxid fosforečný. Pri spálení 1 kg bieleho fosforu sa uvoľní 25,1 MJ tepla. Pri nedostatku kyslíka vzniká namiesto oxidu fosforečného oxid fosforitý. Pri styku s halogénmi, oxidačnými činidlami, kyselinou sírovou alebo dusičnou môže dochádzať k chemickému samovznieteniu. Teplota samozapálenia bieleho fosforu udávaná v odbornej literatúre je 30 až 45 °C.

Experimentálna časť

V súčasnosti je ešte stále nedostatok podrobnejších informácií o požiarnotechnických vlastnostiach bieleho fosforu. Výsledky laboratórnych experimentov s bielym fosforom, dokazujú, že nebezpečenstvo tejto látky je veľmi vysoké vzhľadom na to, že je schopná sa zapáliť i pri minimálnych koncentráciách kyslíka a nízkej teplote (obr. 2).

Obr. 2 Závislosť indukčnej periódy samozapálenia bieleho fosforu (s) od teploty okolia ($^{\circ}\text{C}$) a koncentrácie kyslíka v okolitej atmosfére (% obj. O_2).



Na laboratórne skúšky horľavosti bol použitý biely fosfor a experimentálne práce boli vykonané tak, aby umožňovali sledovať proces samozapálenia v závislosti od teploty okolia a koncentrácie kyslíka v oxidačnej atmosfére. Vzorky fosforu pre jednotlivé skúšky boli pripravované pod ochrannou vrstvou vody. Tesne pred skúškou boli odvážené kúsky fosforu (2 až 3 g) vybrané z vody a vložené do testovacieho reaktora, ktorého reakčný priestor bol vyhriaty na požadovanú teplotu. Merania boli vykonané v dynamickej atmosfére s prietokom

2,1 litra za minútu oxidačnej zmesi dusíka a kyslíka. Požadovaná oxidačná zmes potrebná na reakciu fosforu bola predmiešaná a kontrolovaná pomocou paramagnetického analyzátora kyslíka.

Po vložení fosforu do testovacieho priestoru reaktora s oxidačným prúdom bol spustený digitálny časový merač a sledovaný priebeh oxidácie. Po skončení skúšky bol horizontálny reaktor z kremenného skla vyčistený od vzniknutých oxidov fosforu prepláchnutím vodou a pripravený na ďalšie meranie.

Takto získané experimentálne údaje o vplyve teploty reakčného priestoru a koncentrácie kyslíka v oxidačnej atmosfére na priebeh procesu samozapálenia bieleho fosforu umožnili hodnotiť aj kinetiku procesu oxidácie. Experimentálne údaje indukčných periód samozapálenia v intervale teplôt 30 °C až 65 °C pri koncentrácii kyslíka 3 obj. % až 99,6 obj. % sú uvedené v tab. 2. Taktiež boli vyrátané príslušné aktivačné energie procesu samozapálenia podľa rovnice, ktorú odvodil N. N. Semenov.

Tab. 2 Vplyv koncentrácie kyslíka a teploty na indukčnú periódu samozapálenia bieleho fosforu

Teplota (°C)	Koncentrácia kyslíka (obj. %)									
	3	5	10	15	21	30	40	60	80	99,6
	Indukčná perióda samovznietenia (s)									
30					«900	«900	541	315	200	135
35		«900	«900	«900	563	405	304	185	122	66
40		680	611	440	320	280	205	141	80	42
45	«900	420	343	280	210	175	133	88	43	26
50	640	175	115	89	67	60	55	50	30	14
55	180	80	52	41	34	30	26	23	17	6
60	80	41	32	26	24	20	13	7	4	
65	60	29	20	14	6	5				
*E_a kJ/mol	144	127	126	127	128	125	116	111	110	98

Z uvedených hodnôt je zrejmé, že zvyšovaním obsahu kyslíka v oxidačnej zmesi dusíka a kyslíka sa hodnota aktivačnej energie samozapálenia bieleho fosforu znižuje i napriek tomu, že sa znížila teplotná oblasť skúmania. V praxi to znamená, že boli pozorované kratšie časy indukčných periód samozapálenia. Aby bolo možné tento vplyv vyhodnotiť, priebeh procesu samozapálenia bieleho fosforu bol študovaný pomocou ortogonálneho plánovania pokusov.

Tab. 3 Hladiny jednotlivých faktorov ortogonálneho plánu druhého rádu v rozmedzí (35-100) °C a (0-100) obj. % kyslíka

X _i	FAKTOR			X _i H- hladina					l _i
				-√2	-1,0	0	+1,0	+√2	
X ₁	Teplota okolia vzorky (°C)			35	44,5	67,5	90,5	100	23
X ₂	Koncentrácia kyslíka (% obj.)			0	14,6	50	85,4	100	35,4
Č.P.	KÓD	Teplota (°C)	Koncentrácia kyslíka (obj. %)	Indukčná perióda					
				Experimentálna hodnota	Teoretická hodnota				
1.	(1)	44,5	14,6	315	352,7				
2.	a	90,5	14,6	6	6,4				
3.	b	44,5	85,4	32	-0,1				
4.	ab	90,5	85,4	1	31,5				
5.	-A	35,0	50	135	195,2				
6.	+A	100	50	1	-27,4				
7.	-B	67,5	0	190*	227,3				
8.	+B	67,5	100	1	-4,5				
9.	0	67,5	50	2					
10.	0	67,5	50	2					
11.	0	67,5	50	1					
12.	0	67,5	50	1					
13.	0	67,5	50	2					

*pri 3 % obj. kyslíka

V tab. 3 sú uvedené hranice experimentálnych podmienok a stred plánovaného experimentu. Pomocou vypočítaných koeficientov bezrozmernej rovnice boli teoreticky určené hodnoty indukčných períód. Ako vidieť z tab. 3, pri pokuse č. 3, 6 a 8 boli vypočítané hodnoty záporného času a bezrozmernú rovnicu môžeme považovať za neadekvátnu.

Tab. 4 Hladiny jednotlivých faktorov ortogonálneho plánu druhého rádu v rozmedzí (40-90) °C a (0-42) obj. % kyslíka

X _i	FAKTOR			X _i H- hladina					I _i
				-√2	-1,0	0	+1,0	+√2	
X ₁	Teplota okolia vzorky (°C)			40	47,3	65	82,7	90	17,7
X ₂	Koncentrácia kyslíka (obj. %)			0	6,1	21	35,9	42	14,9
Č.P.	KÓD	Teplota (°C)	Koncentrácia kyslíka (obj. %)	Indukčná perióda					
				Experimentálna hodnota	Teoretická hodnota				
1.	(1)	47,3	6,1	320	332				
2.	a	82,7	6,1	14	2				
3.	b	47,3	35,9	80	109				
4.	ab	82,7	35,9	2	6,3				
5.	-A	40	21	345	319				
6.	+A	90	21	3	12,3				
7.	-B	65	0	140*	136,4				
8.	+B	65	42	2	-18,2				
9.	0	65	21	7					
10.	0	65	21	7					
11.	0	65	21	2	5				
12.	0	65	21	7					
13.	0	65	21	2					

*pri 5 % obj. kyslíka

Z tohto dôvodu sa pristúpilo k zmene hladín skúmania. Zmena hladín skúmania vplyvu teploty a koncentrácie kyslíka v oxidačnej atmosfére, ako aj experimentálne výsledky nového ortogonálneho plánu druhého rádu sú uvedené v tab. 4.

Tab. 5 Hladiny jednotlivých faktorov ortogonálneho plánu druhého rádu v rozmedzí (40-90) °C a (5-21) obj. % kyslíka

X _i	FAKTOR			X _i H- hladina					l _i
				-√2	-1,0	0	+1,0	+√2	
X ₁	Teplota okolia vzorky (°C)			40	42,9	50	57,1	60	7,1
X ₂	Koncentrácia kyslíka (obj. %)			5	7,3	13	18,7	21	5,7
Č.P.	KÓD	Teplota (°C)	Koncentrácia (obj. %)	Indukčná perióda					
				Experimentálna hodnota	Teoretická hodnota				
1.	(1)	42,9	7,3	471	471				
2.	a	57,1	7,3	41	28,5				
3.	b	42,9	18,7	309	316				
4.	ab	57,1	18,7	31	26				
5.	-A	40	13	565	559,3				
6.	+A	60	13	30	41,4				
7.	-B	50	5	168	176				
8.	+B	50	21	67	64,5				
9.	0	50	13	97					
10.	0	50	13	96					
11.	0	50	13	106	102				
12.	0	50	13	107					
13.	0	50	13	104					

Vypočítané regresné koeficienty pre tento ortogonálny plán sú významné podľa Studentovho kritéria. Vznikali pochybnosti o adekvátnosti bezrozmernej rovnice, pretože v pokuse č. 8 bol opäť vypočítaný záporný čas indukčnej periódy. Preto sa opäť pristúpilo k zmene hladín skúmania vplyvu teploty a koncentrácie kyslíka. Zmena hraníc experimentálnych podmienok, stred plánovaného experimentu a hladín skúmania vplyvu teploty a koncentrácie kyslíka, ako i experimentálne výsledky tretieho ortogonálneho plánu druhého rádu sú uvedené v tab. č. 5. Získané experimentálne výsledky boli spracované regresnou analýzou, pričom výberové koeficienty regresie boli testované Studentovým kritériom a regresná rovnica v normovanom tvare

$$Y = 7059 - 234,8z_1 - 61,2z_2 + 0,94 z_1z_2 + 1,97z_1^2 + 0,28z_2^2$$

bola adekvátna k experimentálnym hodnotám, pričom z_1 je teplota prostredia v intervale (40 - 60) °C
 z_2 je koncentrácia kyslíka v intervale (5 - 21) obj. %

Záver

Požiarne riziko pri manipulácii s bielym fosforom je mimoriadne veľké, pretože ide o látku na vzduchu samozápalnú a rýchle horiacu. Rozvoj požiaru a prípadné následky pre okolité prostredie závisia od konkrétnych podmienok. Silná afinita bieleho fosforu ku kyslíku spôsobuje množstvo bezpečnostných problémov pri jeho výrobe, preprave, manipulácii a priemyselnom spracovaní. Na základe experimentov v dynamickej oxidačnej atmosfére sme zistili, že kritická teplota samovznietenia bieleho fosforu je 32 °C a príslušný čas do samozapálenia 700 sekúnd pri koncentrácii kyslíka 2 obj. %.

Literatura

1. Semenov, N.N.: O nekotorych problemach reakcionnoj sposobnosti v chimičeskoj kinetike. Izd. Nauka, Moskva 1958.
2. Lewis, D.J. Pyrophoric cargo BLEVE. Hazardous Cargo Bull. 5, No 1, 1984.
3. K. Orliková, R. Valášek, Š. Košík, K. Balog: Preventívne opatrenia pri manipulácii, doprave a prečerpávaní bieleho fosforu, Spravodajca HS Zboru PO 1, 3, 1985.

Summary

A prime cause of fire hazard is the use of flammable materials. Fire risk assessment of chemicals at the workplace has to consider qualitative and quantitative fire safety aspects. Estimating of onset of thermal decomposition and flammability parameters of materials are very important for the fire hazard assessment. Thermal decomposition of white phosphorus is accompanied by generation of heat and toxic smoke, and under certain conditions may lead to the self-ignition. In order to establish the thermal stability of white phosphorus the critical self-ignition temperature examined by means of hot-air furnace. It was found out that not only the temperature, but also the oxygen concentration have crucial influence on the onset of selfignition process.