

Wybuchowość substancji słodzących z grupy polialkoholi cukrowych – materiały informacyjne

Projekt: II.N.8 pn. „Badanie parametrów pożarowych i wybuchowych substancji słodzących z grupy polialkoholi cukrowych oraz identyfikacja toksycznych produktów ich spalania”

Maciej Celiński

Monika Borucka

Agnieszka Gajek

Kamila Sałasińska

NC-4

1. Wprowadzenie

Sacharoza jest najbardziej popularnym disacharydem stosowanym jako środek słodzący w przemyśle spożywczym. Początkowo wytwarzany z trzciny cukrowej w Azji i na bliskim wschodzie, związek ten do Europy został sprowadzony przez Greków w IV wieku p.n.e. Po odkryciu Ameryki przez Europejczyków założono tam wielkopowierzchniowe plantacje trzciny cukrowej, z której pozyskiwano cukier.

Pierwsza metoda otrzymywania sacharozy z buraka cukrowego została opracowana w 1747 roku przez niemieckiego chemika Andreeasa Sigismunda Marggrafa. Natomiast metoda przemysłowa, jak i pierwsza cukrownia, powstała z pomysłu Franza Acharda w Konarach (ówczesne Kunern) na Dolnym Śląsku w 1802 r.

Obecnie sacharoza produkowana jest w każdym rozwiniętym kraju świata. Jej roczna produkcja wynosi ok. 170 milionów ton [1]. Tak duża ilość produkowanego materiału organicznego w sposób naturalny wiąże się z możliwością wystąpienia poważnej awarii przemysłowej z jej udziałem. Amerykańska Rada Bezpieczeństwa Chemicznego (US Chemical Safety Board) w raporcie dotyczącym pożarów i wybuchów odnotowanych na terenach cukrowni stwierdza, że pierwsze doniesienia dotyczące wybuchu pyłu cukrowego pochodzą z 1925 roku. Od tamtego czasu, pomimo wszystkich nowoczesnych technik zapobiegania

awariom, wciąż można zaobserwować wypadki spowodowane zapłonem sacharozy. Zdarzenia te mają najczęściej związek z zapłonem pyłu w silosach (magazynowanie), na pasach transmisyjnych (transport) lub podczas procesu obróbki (produkcja).

Dnia 21 czerwca 2003 roku nastąpiła eksplozja pyłu cukrowego w brytyjskiej fabryce cukru w Cantley (hrabstwo Norfolk) w Wielkiej Brytanii [2]. Pierwotny wybuch miał miejsce w podajniku kubelkowym przenoszącym cukier z podstawy silosu na szczyt. Do zapłonu doszło prawdopodobnie w wyniku prac spawalniczych na pionowych ścianach po zewnętrznej części kolumny podajnika kubelkowego. Spaw przeniósł się do wnętrza obudowy powodując miejscowy wzrost temperatury powyżej 500 °C.

Pomimo opróżnienia systemu podajników i taśmociągów z cukrem, jego pył znajdował się w środku w ilości wystarczającej do zaistnienia powolnego spalania i wytworzenia obłoku pyłu. Obłok palnego pyłu powstawał w wyniku mechanicznych uderzeń w kolumnę w trakcie prac spawalniczych. Pierwszy wybuch unosząc zalegający osiadły pył spowodował serię kolejnych wybuchów wtórnych.

Wybuch z pierwotnego miejsca rozprzestrzenił się poprzez system podajników i taśmociągów do silosów, odpylaczy, punktów rozładunku i załadunku cukru. Zniszczenia były rozległe, a uszkodzenia poszczególnych części infrastruktury zakładu wskazywały drogę rozprzestrzeniania wybuchu.

Do jednej z największych poważanych awarii przemysłowych z udziałem pyłu cukrowego doszło 7 lutego 2008 roku, w zakładach Imperial Sugar Company w miejscowości Port Wentworth, w stanie Georgia.

W wyniku awarii podajnika cukru i głównego pasa transmisyjnego znajdującego się bezpośrednio pod trzema silosami, duża ilość pyłu cukrowego uniosła się tworząc mieszaninę pyłowo-powietrzną. W związku z wcześniejszą modernizacją pasa i instalacją obudowy zapobiegającej zanieczyszczeniu cukru pyłami przemysłowymi, przestrzeń wokół pasa zmniejszyła się blisko 10-krotnie. Takie ograniczenie spowodowało, że uniesiony pył wytworzył mieszaninę o stężeniu przekraczającym wartość dolnej granicy wybuchowości (DGW) i w wyniku kontaktu ze źródłem zapłonu wybuchł. Ze względu na duże zniszczenia, nie ustalono bezpośredniej przyczyny zapłonu mieszaniny pyłowo-powietrznej, patrz rysunek 1.



Rys.1. Skutki wybuchu pyłu cukrowego w Imperial Sugar Company w 2008 roku [3]

Wybuch pierwotny, rozwijający się wzdłuż całej długości pasa transmisyjnego przedostał się do pomieszczeń znajdujących się pod silosami a następnie na pierwsze piętro magazynu gdzie cukier był pakowany, powodując serię wybuchów wtórnych (ok. 5 sekund po wybuchu pierwotnym) i pożarów rozprzestrzeniających się po całym zakładzie. Serie wybuchów trwały około 15 minut. Odłamki zniszczyły instalację tryskaczową co uniemożliwiło automatyczne gaszenie pożarów. Siła wybuchów przenosiła lekkie konstrukcje na duże odległości, dach z obiektu paletyzera został wyrzucony na pobliskie torowisko. Po nich znaczna część zakładu stała w płomieniach. Zniszczeniu uległy taśmociągi, podajniki, budynki, stacje pakowania cukru, silosy, część instalacji rafinacji cukru, zaś oderwane części infrastruktury powodowały zniszczenia wtórne również w innych obiektach. Wstępne straty materialne oszacowano na 15 milionów dolarów. Kolejne 6 milionów zostało nałożone na zarząd zakładu przez amerykańską Agencję Bezpieczeństwa i Ochrony Zdrowia w Pracy (OSHA) za zaniedbania które doprowadziły do awarii. W wyniku tego zdarzenia 14 osób straciło życie a kolejnych 36 zostało rannych.

2. Badanie właściwości wybuchowych

2.1. Aparatura badawcza

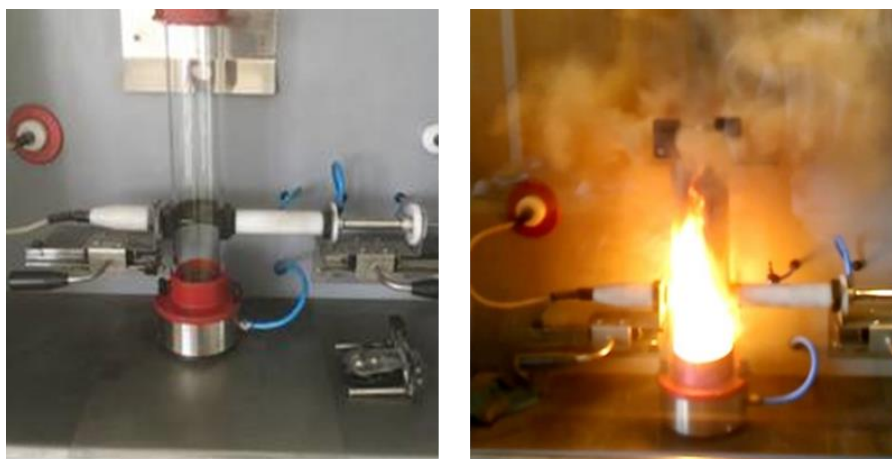
W celu uzyskania porównywalnych wyników badań opracowano znormalizowane metody pomiarów oraz wymagania konstrukcyjne dla urządzeń służących do ich badań. W serii norm PN-EN 14034 [4,5] przedstawiono założenia do budowy komory badawczej oraz opis metody i kryteria wykonania pomiaru. Badania maksymalnego ciśnienia wybuchu (p_{max}),

maksymalnej szybkości narastania wybuchu ($(dp/dt)_{max}$) oraz indeksu deflagracyjnego (K_{ST}) można wykonać w warunkach laboratoryjnych w 20-L komorze sferycznej. Schemat komory wraz z instalacjami elektryczną, wodną i pneumatyczną przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat instalacji elektrycznej, pneumatycznej i wodnej 20-L komory sferycznej

Badania minimalnej energii zapłonu wykonywane zostały za pomocą aparatu MINOR 2. MINOR 2 jest zmodyfikowaną szklaną rurą Hartman'a, w której zapłon w postaci iskry elektrycznej jest generowany w obwodzie elektrycznym zapewniającym stałą i powtarzalną wartość energii. Chmura pyłu jest zapalana iskrą o znanej energii, rys. 3.



Rys. 3. Budowa i zapłon mieszaniny pyłowo-powietrznej w aparacie MINOR 2

2.2. Wyniki badań charakterystyk wybuchu

Wynikiem przeprowadzonych pomiarów było uzyskanie charakterystyk wybuchu pyłu ośmiu związków chemicznych powszechnie stosowanych jako substancje słodzące. W trakcie badań oznaczono następujące parametry:

- maksymalne ciśnienie wybuchu – P_{max} (bar);
- indeks deflagacyjny – K_{ST} (bar·m/s);
- dolna granica wybuchowości pyłu – DGW (g/m³) .

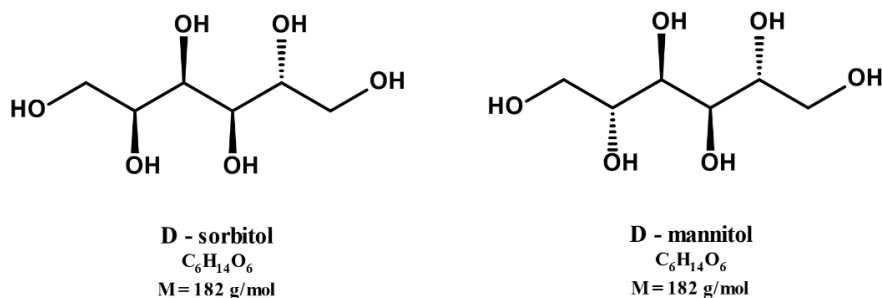
Na podstawie uzyskanych wyników przydzielono poszczególne pyły do klas wybuchowości według OSHA (Occupational Safety and Health Administration) zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyki wybuchu substancji słodzących

Substancja słodząca	P_{max}	Stężenie	K_{ST}	Klasa ST	DGW
	bar	g/m ³	bar · m/s	-	g/m ³
D-mannitol	8.7	1250	124	ST1	90
D-sorbitol	6.8	750	158	ST1	250<
ksylitol	6.8	1250	140	ST1	60
maltitol	7.7	750	93	ST1	140
mezo-erytrytol	7.5	750	176	ST1	90
myo-inozytol	7.0	750	158	ST1	90
sacharoza	7.2	1750	145	ST1	80
aspartam	7.0	500	202	ST2	60

Stwierdzono, że polisacharyd jakim jest sacharoza, wykazuje wartość parametru K_{ST} na poziomie ~150 kW/m², co klasyfikuje ją do klasy wybuchu pyłu ST1. Chociaż sacharoza osiąga wartość P_{max} powyżej 7.0 barów, stężenie mieszaniny pyłowo-powietrznej dla której uzyskano ten wynik jest bardzo wysokie. Przykładowo takie związki jak maltitol, mezo-erytrytol czy aspartam wykazują zbliżone, a nawet większe wartości parametru P_{max} przy znacznie niższym stężeniu. Wartość dolnej granicy wybuchowości dla sacharozy wyniosła 80 g/m³ i choć jest to wartość stosunkowo, niska zarówno dla aspartamu jak i ksylitolu ustalono wartości DGW na niższym poziomie, a dla kolejnych dwóch substancji słodzących tj. mezo-erytrytolu i mio-inozytolu na poziomie tylko nieco wyższym niż dla sacharozy.

Bardzo interesujące wyniki uzyskano dla d-sorbitolu i d-mannitolu. Porównując te dwa związki, które są izomerami, (rys. 4), można było zakładać, że ich parametry zarówno pożarowe jak i wybuchowe będą bardzo zbliżone.



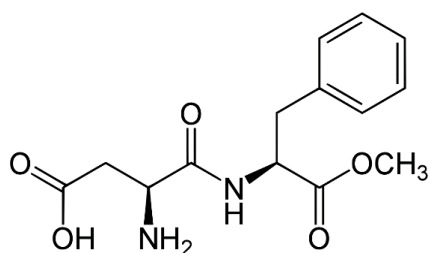
Rys.4. Strukturalne różnice izomerów: D-sorbitol and D-mannitol

O ile w przypadku parametrów pożarowych badanych w pierwszym etapie projektu stwierdzono, że różnica w budowie tych związków ma wpływ przede wszystkim na ich czas zapłonu, a w znikomym stopniu na parametry związane z szybkością wydzielania ciepła, o tyle w przypadku badania charakterystyk wybuchu można stwierdzić, że d-sorbitol i d-mannitol zachowują się całkowicie odmiennie. D-mannitol podczas badania maksymalnego ciśnienia wybuchu wykazał wartość parametru P_{max} najwyższą z zarejestrowanych dla wszystkich badanych związków, podczas gdy D-sorbitol najniższą. Z drugiej strony maksymalna szybkość narostu ciśnienia wybuchu określana za pomocą parametru K_{ST} dla D-sorbitolu wyniosła aż $158 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ i jest trzecią najwyższą wartością spośród badanych substancji. Wartość parametru K_{ST} dla D-mannitolu jest o ok. 20% niższa. Podczas badania dolnej granicy stwierdzono że D-mannitol ulega zapłonowi przy stężeniu na poziomie 90 g/m^3 , natomiast dla d-sorbitolu nie stwierdzono zapłonu nawet przy tak wysokim stężeniu jak 250 g/m^3 .

Maltitol jako związek o największej i jak wynika z badań najtrwalszej strukturze chemicznej w wyniku zapłonu przy stężeniu 750 g/m^3 uzyskał wartość parametru P_{max} na poziomie 7.7 bara. Jest to druga po D-mannitolu najwyższa wartość spośród badanych związków i najwyższa dla tego stężenia. Dobrą stabilność termiczną potwierdza względnie wysoka wartość dolnej granicy wybuchowości oraz niska wartość parametru K_{ST} .

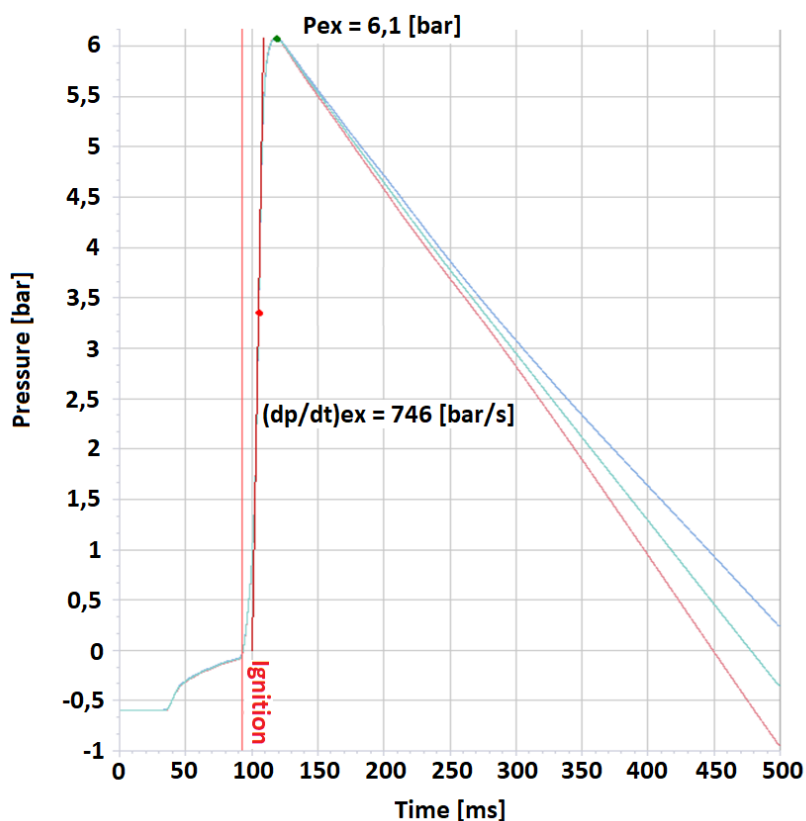
Spośród badanych związków aż cztery wykazały wartość parametru K_{ST} wyższą od sacharozy. Najwyższą wartość spośród polialkoholi słodzących uzyskał mezo-erytrytol. Wartość parametru K_{ST} na poziomie $176 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ choć znacząco wyższa od wartości sacharozy w dalszym ciągu klasyfikuje ten związek do klasy wybuchowości ST1, czyli związków o słabych/średnich właściwościach wybuchowych.

Jedynie aspartam, związek będący estrem metylowym dipeptydu zbudowanego z dwóch reszt aminokwasowych – fenyloalaniny i kwasu asparaginowego (rys. 5) uzyskał wartość przekraczającą $200 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$, co pozwoliło zakwalifikować ten związek do klasy wybuchowości ST2 (silne właściwości wybuchowe).



Rys. 5. Struktura chemiczna aspartamu

Zestawiając tak wysoki parametr K_{ST} , wysoką wartość maksymalnego ciśnienia wybuchu przy stosunkowo niskim stężeniu oraz dolną granicę wybuchowości na poziomie 60 g/m^3 można stwierdzić, że aspartam jest najbardziej wybuchowym związkem spośród wszystkich substancji słodzących badanych w ramach tego projektu. Rysunek 6 prezentuje wykres zmiany ciśnienia wybuchu w funkcji czasu dla mieszaniny pyłu aspartamu z powietrzem.



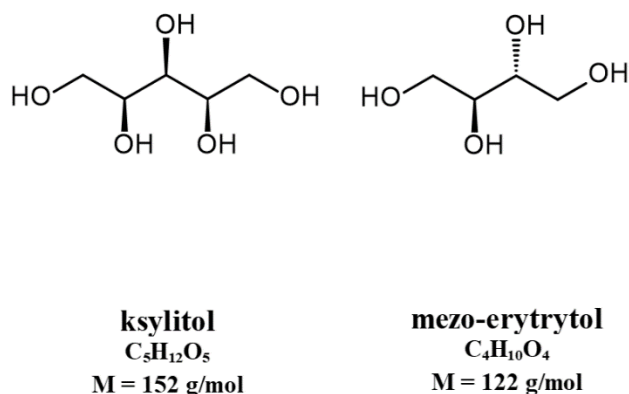
Rys. 6. Wykres zależności ciśnienia wybuchu od czasu podczas badania mieszaniny pyłu aspartamu z powietrzem w 20-L komorze sferycznej (stężenie pyłu 750 g/m^3)

Wynikiem badania minimalnej energii zapłonu jest najmniejsza wartość energii, która w kontakcie z mieszaniną pyłowo-powietrzną powoduje jej zapłon. Wyniki badań przeprowadzonych dla wszystkich ośmiu badanych substancji zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości minimalnej energii zapłonu dla badanych substancji

Substancja słodząca	MEZ
	mJ
D-mannitol	300-1000
D-sorbitol	100-300
ksylitol	30-100
maltitol	1000 <
mezo-erytrytol	30-100
mio-inozytol	300-1000
sacharoza	10-30
aspartam	10-30

Analizując uzyskane wyniki można wnioskować, że zarówno sacharoza, jak i aspartam ulegają zapaleniu od iskry elektrycznej o energii w zakresie 10-30 mJ. Żaden inny związek z grupy polialkoholi cukrowych nie uzyskał tak niskiej wartości MEZ. W zakresie energii iskry 30-100 mJ zapłonowi ulegają dwa inne związki: mezo-erytrytol, ksylitol. Oba związki charakteryzują się bardzo małą masą cząsteczkową i krótkimi łańcuchami węglowymi, rys 7.



Rys. 7. Struktura chemiczna ksylitolu i mezo-erytrytolu

D-mannitol i mio-inozytol charakteryzują się bardzo wysoką wartością dolnej granicy wybuchowości. Zapłon mieszaniny pyłowo-powietrznej tych związków uzyskano dla najwyższej wartości energii iskry tj. 1000 mJ. Ani obniżenie energii ani zmiana indukcyjności obwodu, nie spowodowało zapłonu tych związków w całym zakresie badawczym stężeń. Z pośród badanych związków maltitol charakteryzuje się najwyższą wartością parametru MEZ. Wartość ta wykracza poza zakres pomiarowy urządzenia dla którego najwyższa wartość energii

zapłonu dla której można przeprowadzić próbę zapłonu mieszaniny pyłowo-powietrznej wynosi 1000 mJ.

Wnioski

Spośród badanych związków aż cztery wykazały wartość parametru K_{ST} wyższą od sacharozy. Najwyższą wartość spośród polialkoholi słodzących uzyskał mezo-erytrytol. Wartość parametru K_{ST} na poziomie 176 bar · m/s, choć znacząco wyższa od wartości sacharozy, w dalszym ciągu klasyfikuje ten związek do klasy wybuchowości ST1, czyli związków o słabych/średnich właściwościach wybuchowych. Wartość dolnej granicy wybuchowości dla sacharozy wyniosła 80 g/m³ i choć jest to wartość stosunkowo niska zarówno dla aspartamu jak i ksylitolu, ustalono wartości DGW na niższym poziomie, 60 g/m³ a dla kolejnych dwóch substancji słodzących tj. mezo-erytrytolu i mio-inozytolu na poziomie tylko nieco wyższym niż dla sacharozy, 90 g/m³.

Analizując wyniki uzyskane w trakcie badania minimalnej energii zapłonu można wnioskować, że zarówno sacharoza, jak i aspartam ulegają zapaleniu od iskry elektrycznej o energii w zakresie 10-30 mJ. Żaden inny związek z grupy polialkoholi cukrowych nie uzyskał tak niskiej wartości MEZ. W zakresie energii iskry 30-100 mJ zapłonowi ulegają dwa inne związki: mezo-erytrytol, ksylitol. Oba związki charakteryzują się bardzo małą masą cząsteczkową i krótkimi, łańcuchami węglowymi. Najwyższą stabilność w tym badaniu wykazał maltitol którego parametr MEZ wykracza poza zakres badawczy urządzenia.

Bibliografia

- [1] <https://www.statista.com/statistics/249679/total-production-of-sugar-worldwide/>
- [2] Westran M., Sykes F., Hawksworth S., Eaton G., Dust Explosion in sugar silo tower: investigation and lessons learnt, Hazards XX: process safety and environmental protection: harnessing knowledge, challenging complacency, Symposium series no. 154, Institution of Chemical Engineers, 2008
- [3] OSHA, Investigation Report, Sugar Dust Explosion And Fire, Imperial Sugar Company, Report No. 2008-05-I-GA, September 2009
- [4] Bourbigot S., Le Bras M., Sophie D., Maryline R.: Recent Advances for Intumescent Polymers, Macromolecular Materials and Engineering 2004;289:499-511.

[5] PN-EN 14034-1 2011 - Oznaczanie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu -- Część 1: Oznaczanie maksymalnego ciśnienia wybuchu p_{max} obłoków pyłu

[6] PN-EN 14034-2 2011 - Oznaczanie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu -- Część 2: Oznaczanie maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{max}$ obłoków pyłu

Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy