

Maciej Celiński
Monika Borucka
Agnieszka Gajek
Kamila Sałasińska

**Wybuchowość
substancji słodzących
z grupy polialkoholi
cukrowych**

MATERIAŁY INFORMACYJNE

Materiały informacyjne CIOP-PIB

Wybuchowość substancji słodzących z grupy polialkoholi cukrowych – materiały informacyjne

Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego 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

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

Autorzy:

dr inż. Maciej Celiński, dr inż. Monika Borucka, dr Agnieszka Gajek, dr Kamila Sałasińska – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Bezpieczeństwa Chemicznego

Zdjęcie na okładce: Bigstock

© Copyright by

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2019

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (48-22) 623 36 98, www.ciop.pl

1. Wprowadzenie

Sacharoza jest najbardziej popularnym disacharydem stosowanym jako środek słodzący w przemyśle spożywczym. Początkowo wytwarzany z trzciny cukrowej w Azji i w Afryce, 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. Metoda przemysłowa, jak i pierwsza cukrownia powstały z pomysłu Franza Acharda w Konarach (ówczesne Kunern) na Dolnym Śląsku w 1802 roku.

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 jego udziałem. Amerykańska Rada Bezpieczeństwa Chemicznego (U.S. 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 zdarzają się wypadki spowodowane zapłonem sacharozy. Mają one 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 dostał się do wnętrza obudowy i spowodował miejscowy wzrost temperatury powyżej 500°C.

Pomimo opróżnienia z cukru systemu podajników i taśmociągów 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 poważnych awarii przemysłowych z udziałem pyłu cukrowego doszło 7 lutego 2008 roku w zakładach Imperial Sugar Company w miejscowości Port Wentworth w stanie Georgia [3].

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 dziesięciokrotnie. Takie ograniczenie spowodowało, że uniesiony pył wytworzył mieszaninę o stężeniu przekraczającym wartość dolnej granicy wybuchowości (DGW) i w wyniku kontaktu ze źródłem zapłonu wybuchł. Z powodu dużych zniszczeń nie ustalono bezpośredniej przyczyny zapłonu mieszaniny pyłowo-powietrznej (rys. 1).



Rys. 1. Skutki wybuchu pyłu cukrowego w Imperial Sugar Company w 2008 roku [źródło: OSHA, Investigation Report, Sugar Dust Explosion And Fire, Imperial Sugar Company, Report No. 2008-05-I-GA]

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, i spowodował serię wybuchów wtórnych (ok. 5 sekund po wybuchu pierwotnym) i pożarów rozprzestrzeniających się po całym zakładzie. Serie wybuchów trwały ok. 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 wybuchach 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 36 zostało rannych.

2. Badanie właściwości wybuchowych

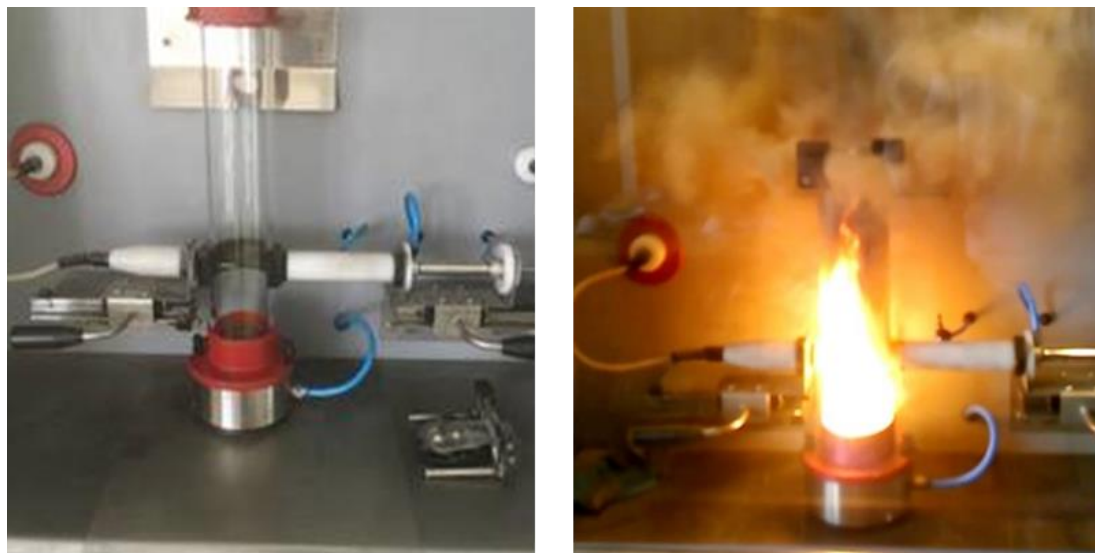
2.1. Aparatura badawcza

W celu uzyskania porównywalnych wyników badań opracowano znormalizowane metody pomiarów oraz wymagania konstrukcyjne dla urządzeń służących do badań. W serii norm PN-EN 14034 [4,5] przedstawiono założenia do budowy komory badawczej oraz opis metody i kryteria 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 [źródło: opracowanie własne]

Badania minimalnej energii zapłonu wykonywano za pomocą aparatu MINOR 2. MINOR 2 jest zmodyfikowaną szklaną rurą Hartmana, w której zapłon w postaci iskry elektrycznej jest generowany w obwodzie elektrycznym zapewniającym stałą i powtarzalną wartość energii. Chmurę pyłu zapala się iskrą o znanej energii (rys. 3).



Rys. 3. Budowa aparatu MINOR 2 i zapłon mieszaniny pyłowo-powietrznej w tym aparacie [źródło: opracowanie własne]

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/m^3).

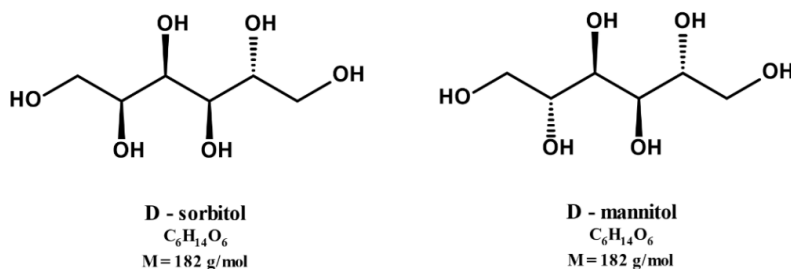
Na podstawie uzyskanych wyników poszczególne pyły przydzielono do klas wybuchowości według OSHA (Occupational Safety and Health Administration) (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyki wybuchu substancji słodzących

Substancja słodząca	P_{\max}	Stężenie	K_{ST}	Klasa ST	DGW
	bar	g/m^3	$bar \cdot m/s$	–	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
mio-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 $\sim 150 \text{ kW/m}^2$, co klasyfikuje go 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/m^3 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.

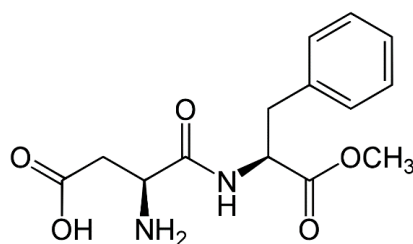
**Rys. 4.** Strukturalne różnice izomerów: D-sorbitol i D-mannitol [źródło: opracowanie własne]

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 najwyższą z zarejestrowanych dla wszystkich badanych związków wartość parametru P_{max} , podczas gdy D-sorbitol najniższą. Maksymalna szybkość narastania ciśnienia wybuchu określana za pomocą parametru K_{ST} dla D-sorbitolu wyniosła aż $158 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ i była 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} .

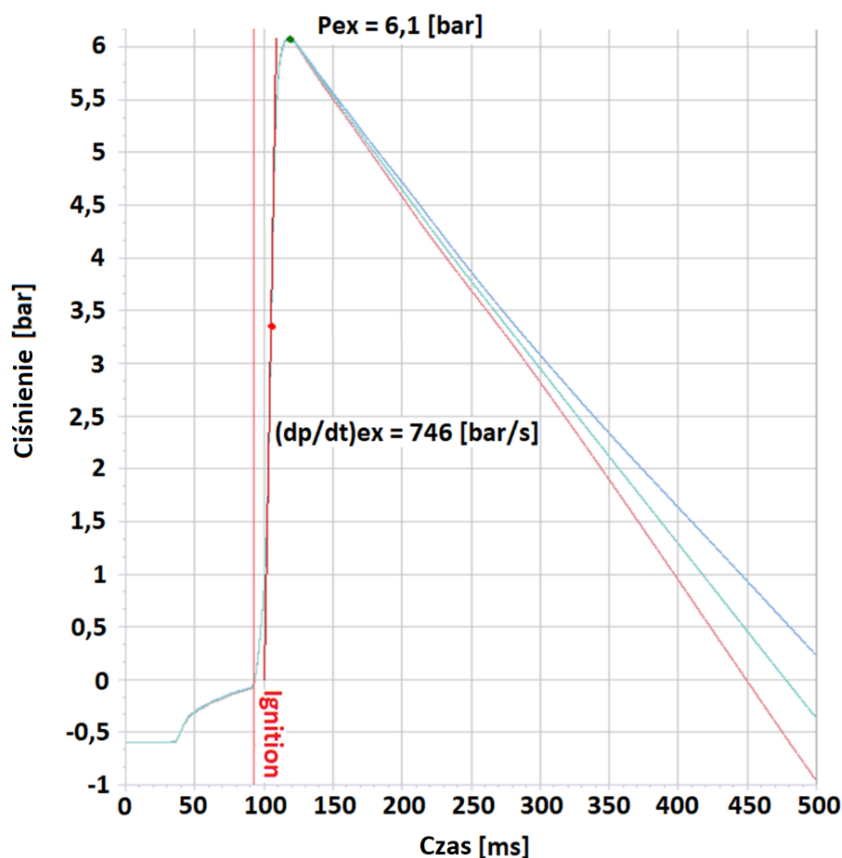
Spośród badanych związków aż cztery wykazały wartość parametru K_{ST} wyższą niż u sacharozy. Najwyższą wartość spośród polialkoholi słodzących uzyskał mezo-erytrytol. Wartość parametru K_{ST} na poziomie $176 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$, choć znacząco wyższa od wartości sacharozy, w dalszym ciągu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

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 związkiem 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) [źródło: opracowanie własne]

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

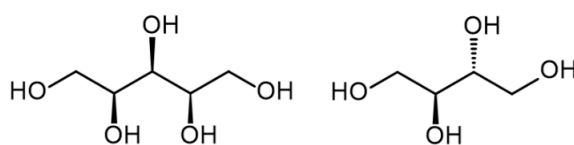
Tabela 2. Wartości minimalnej energii zapłonu dla badanych substancji

Substancja słodząca	MEZ
	mJ
D-mannitol	300-1000
D-sorbitol	100-300

cd. tab. 2

Substancja słodząca	MEZ
	mJ
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 i ksylitol. Oba związki charakteryzują się bardzo małą masą cząsteczkową i krótkimi łańcuchami węglowymi (rys. 7).



ksylitol
 $C_5H_{12}O_5$
 $M = 152 \text{ g/mol}$

mezo-erytrytol
 $C_4H_{10}O_4$
 $M = 122 \text{ g/mol}$

Rys. 7. Struktura chemiczna ksylitolu i mezo-erytrytolu [źródło: opracowanie własne]

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 spowodowały zapłonu tych związków w całym zakresie badawczym stężeń. Spośród badanych związków maltitol charakteryzuje się najwyższą wartością parametru MEZ. Wartość ta wykracza poza zakres pomiarowy urządzenia o najwyższej wartości energii zapłonu, dla której można przeprowadzić próbę zapłonu mieszaniny pyłowo-powietrznej, wynoszącej 1000 mJ.

Wnioski

Spośród badanych związków aż cztery wykazały wartość parametru K_{ST} wyższą niż u 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 lub średnich właściwościach wybuchowych. Wartość dolnej granicy wybuchowości dla sacharozy wyniosła 80 g/m^3 i choć jest to wartość stosunkowo niska, zarówno dla aspartamu, jak i ksylitolu ustalono wartości DGW na niższym poziomie – 60 g/m^3 , a dla kolejnych dwóch substancji słodzących, tj. mezo-erytrytolu i mio-inozytolu, na poziomie tylko nieco wyższym niż dla sacharozy – 90 g/m^3 .

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 i 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 – Oznaczenie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu – Część 1: Oznaczenie maksymalnego ciśnienia wybuchu p_{max} obłoków pyłu.
- [6] PN-EN 14034-2 2011 – Oznaczenie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu – Część 2: Oznaczenie maksymalnej szybkości narastania ciśnienia wybuchu $(dp/dt)_{max}$ obłoków pyłu.