

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E

AMBIENTALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CIVILE

PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO



Regime di esplosione sinergico di miscele di polveri infiammabili

RELATORE

Prof. Almerinda Di Benedetto

CANDIDATO

Alessandro Graziano M67000346

Giovanna Veneruso M67000335

CORRELATORE

Ing. Roberto Sanchirico

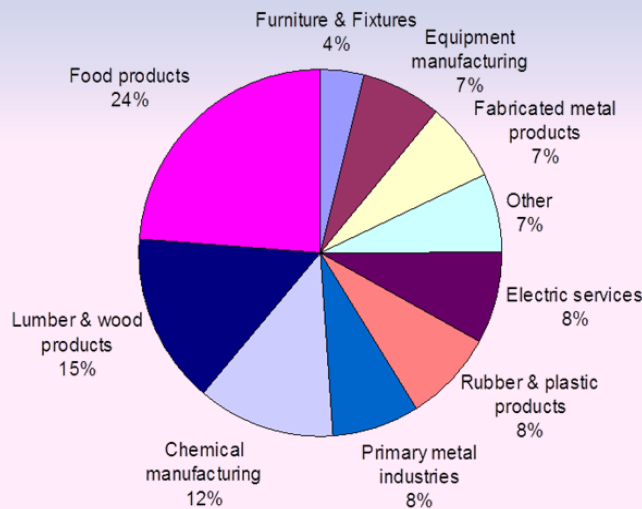
Introduzione

Esplosione

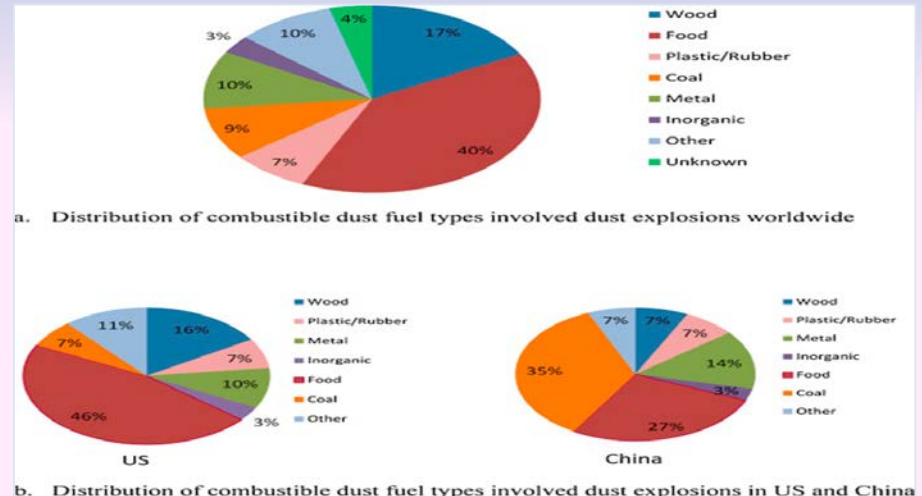
Latin: ex- plaudere «to drive off stage (actor) by clapping or booing, eject by noise»

Esplosione di gas, polveri, solidi

- Sostanze organiche naturali (farina, etc.)
- Sostanze organiche sintetiche (plastiche, etc.)
- Carboni e metalli (Al, Mg, Fe, Zn, etc.)



Incidenti industriali



Incidenti industriali nel mondo, negli USA ed in Cina 2

Eventi incidentali

- Torino (1785) : esplosione magazzino della farina Signor Giacomelli
- USA (1878) : esplosioni in mulini di farina (18 morti)
- Nuova Zelanda (1965) : esplosione di polveri in una fabbrica di materie plastiche (4morti)
- Francia (1982) : esplosione di un silos contenente orzo e malto (12 morti)
- Filippine (2008) : esplosione di un impianto di stoccaggio e macinazione del grano (4 morti e 2 feriti)
- Tennessee (2011) : esplosione di polveri in un impianto di produzione di polveri metalliche



Esplosione nel mulino Cordero di Fossano (CN) - 16 luglio 2007

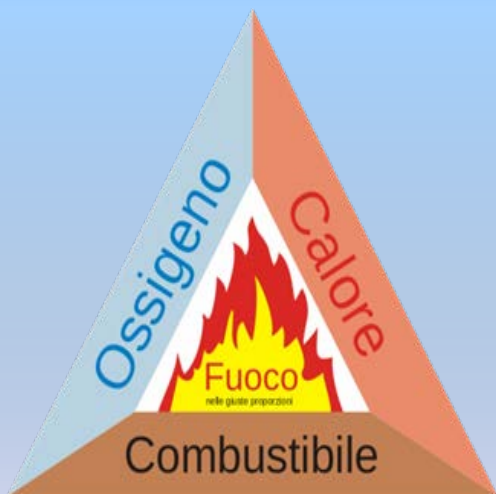


Esplosione da polveri metalliche presso la Nicomax di Gravellona Toce (VB) - 16 giugno 2000

Triangolo del fuoco combustibili gassosi



Pentagono esplosione polveri



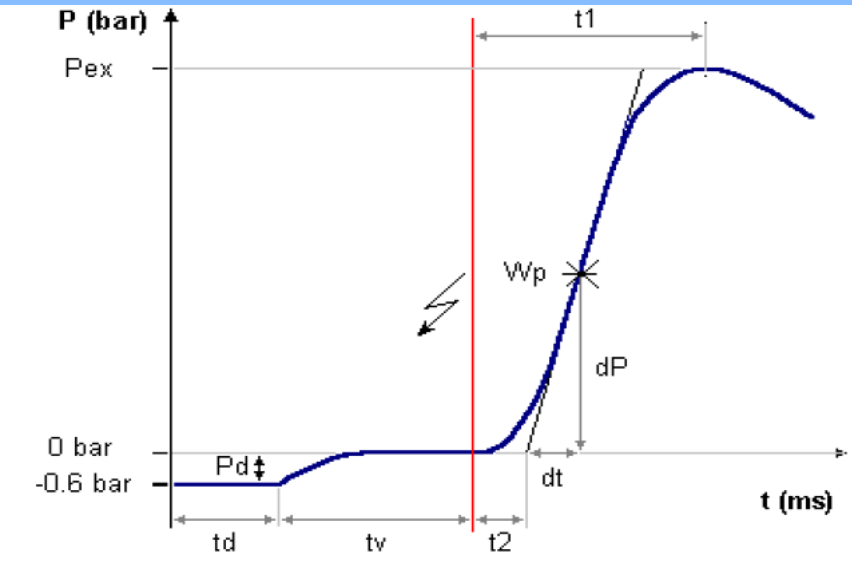
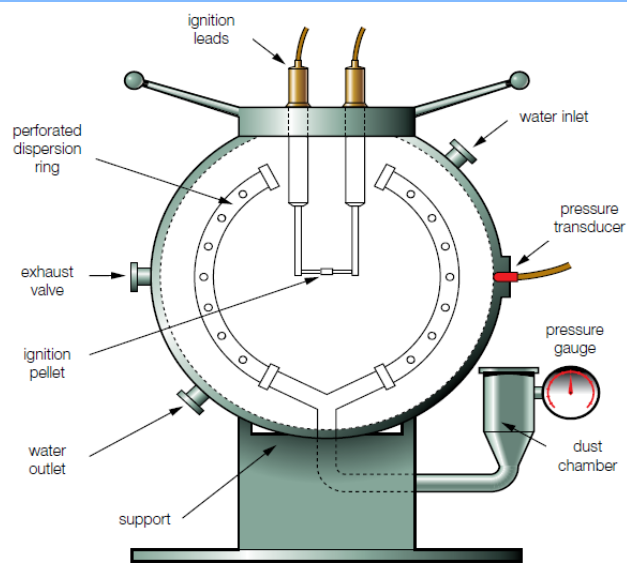
Condizione da esplosione

- ➡ Polvere combustibile
- ➡ Polvere dispersa in aria
- ➡ Polvere con particelle di dimensioni e distribuzione tali da rendere possibile la propagazione della fiamma
- ➡ Concentrazione di polvere (rispetto all'aria) rientrante nel campo della esplosività
- ➡ Polvere in contatto con sorgente di ignizione

Parametri di infiammabilità ed esplosività miscele polveri/aria

P_{max} [bar]	Massima sovrappressione raggiunta durante un'esplosione al momento dell'accensione
K_{st} [bar m s⁻¹]	Massima velocità di aumento della pressione in un volume costante
MEC [g/m³]	Concentrazione in volume di polvere combustibile dispersa in aria che può produrre e sostenere la combustione
LOC [volume%]	Concentrazione limite di O ₂ in atmosfera per la propagazione della fiamma attraverso la nube di polveri
MIT [°C]	Temperatura più bassa di una superficie calda a contatto con una nube di polvere, capace di accenderla e generare un fronte di fiamma
LIT [°C]	Temperatura minima di innesco di uno strato di polveri
MIE [mJ]	Energia minima di accensione

Indice di deflagrazione - KSt



$$K_{St} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} * V^{\frac{1}{3}}$$

Classificazione di Bartknecht (1981)

Indice di deflagrazione <u>Kst</u> [bar m s ⁻¹]	St- <u>class</u>	Tipo di esplosione
0	St-0	Nessuna
1-200	St-1	Debole
200-300	St-2	Forte
>300	St-3	Molto forte

Classi di pericolosità di una polvere.

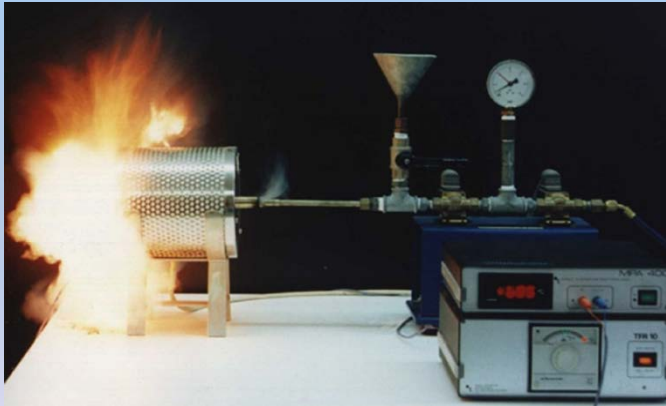
MIT



Temperatura più bassa di una superficie calda che farà sì che una nuvola di polvere accenda e propaghi la fiamma.



Forno BAM



Forno di Godbert-Greenwald (forno GG).



LIT



Temperatura più bassa alla quale uno strato di polvere di spessore specifico (di solito 5 mm), si infiamma su una superficie riscaldata.



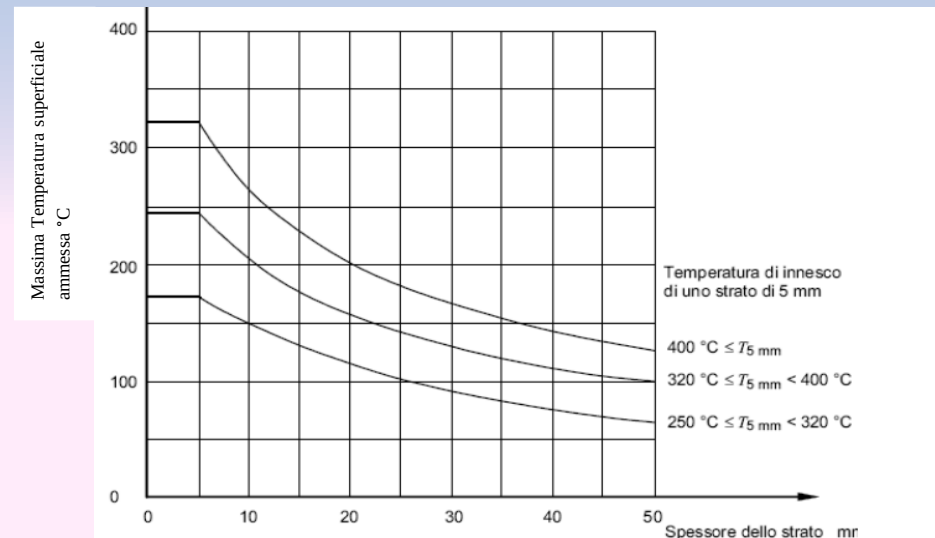
Valori di massima superficie di parete

Polvere	MIT [°C]	LIT [°C]
Niacina	520	N/A
Antrachinone	670	N/A
Licopodio	460	240-250

Temperatura superficiale massima non deve superare la minore tra :

$$(Tmax)_1 = \left(\frac{2}{3}\right) MIT$$

$$(Tmax)_2 = LIT - 75^{\circ}C$$

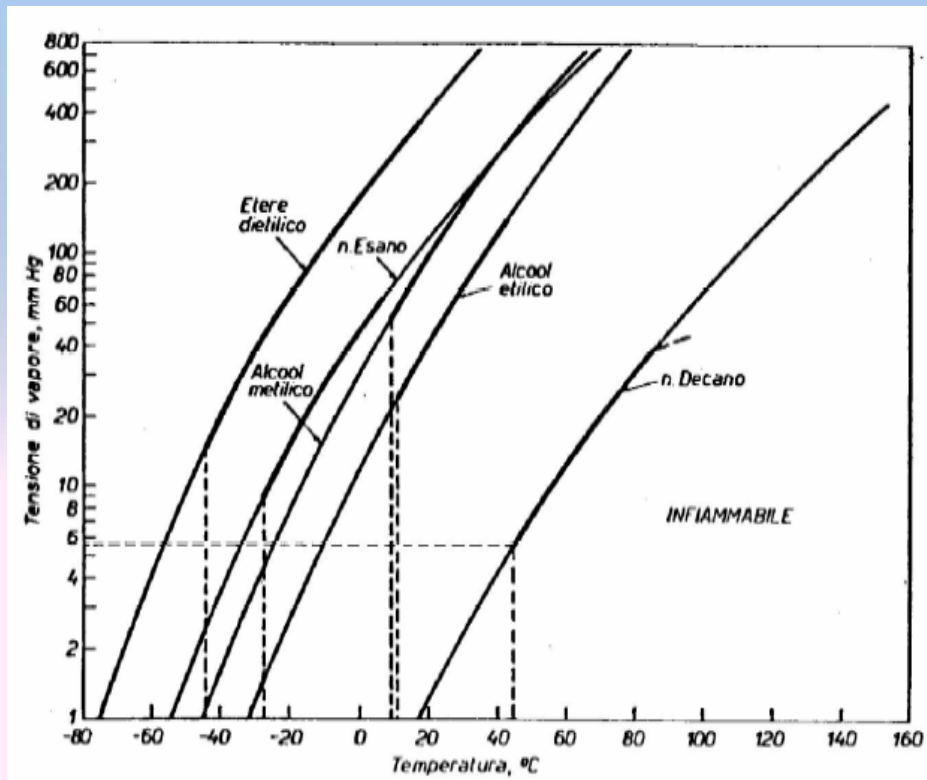


Massime temperature superficiali ammesse in funzione dello spessore dello strato di polvere

Flash Point per liquidi



Temperatura alla quale la tensione di vapore è uguale alla pressione parziale relativa al limite inferiore di infiammabilità



liquidi molto infiammabili
(Cat. A)
 $FP < 21^{\circ}\text{C}$

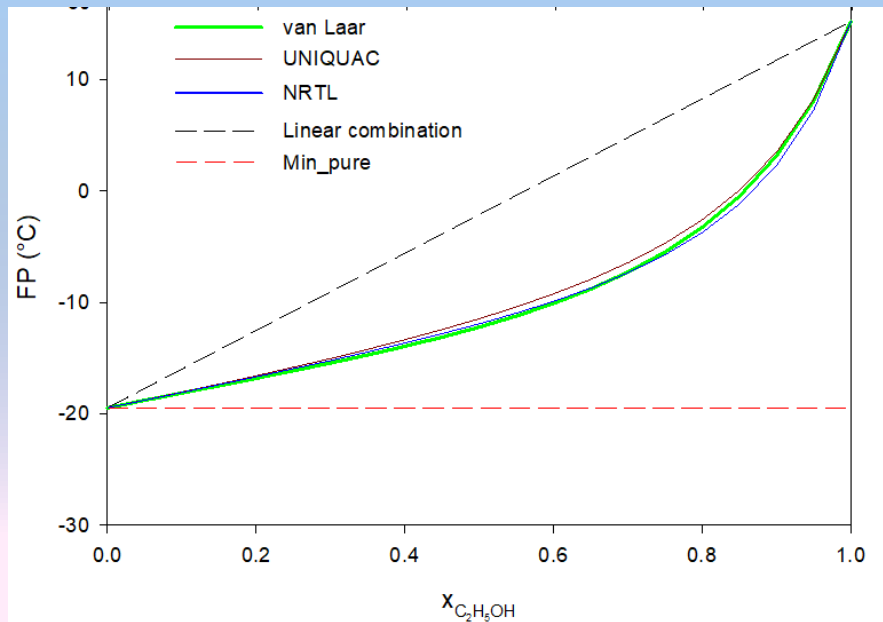
liquidi infiammabili
(Cat. B)
 $21^{\circ}\text{C} < FP < 65^{\circ}\text{C}$

liquidi combustibili
(Cat. C)

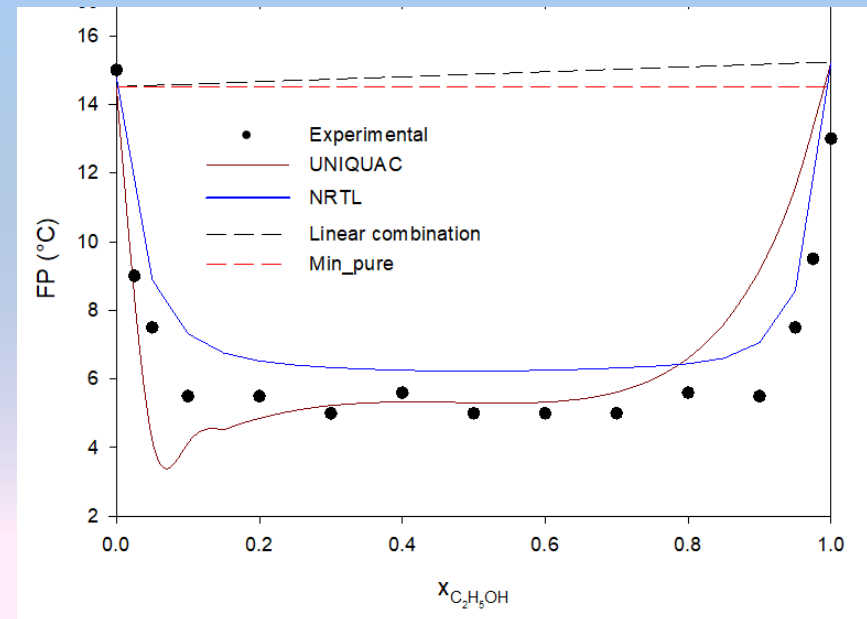
- olii combustibili
 $65^{\circ}\text{C} < FP < 125^{\circ}\text{C}$
- olii lubrificanti
 $FP > 125^{\circ}\text{C}$

Flash Point di miscele liquide

In letteratura i dati sul FP delle sostanze pure sono ampiamente disponibili, mentre i dati sul FP delle miscele sono piuttosto scarsi in quanto dipendono dalla composizione.

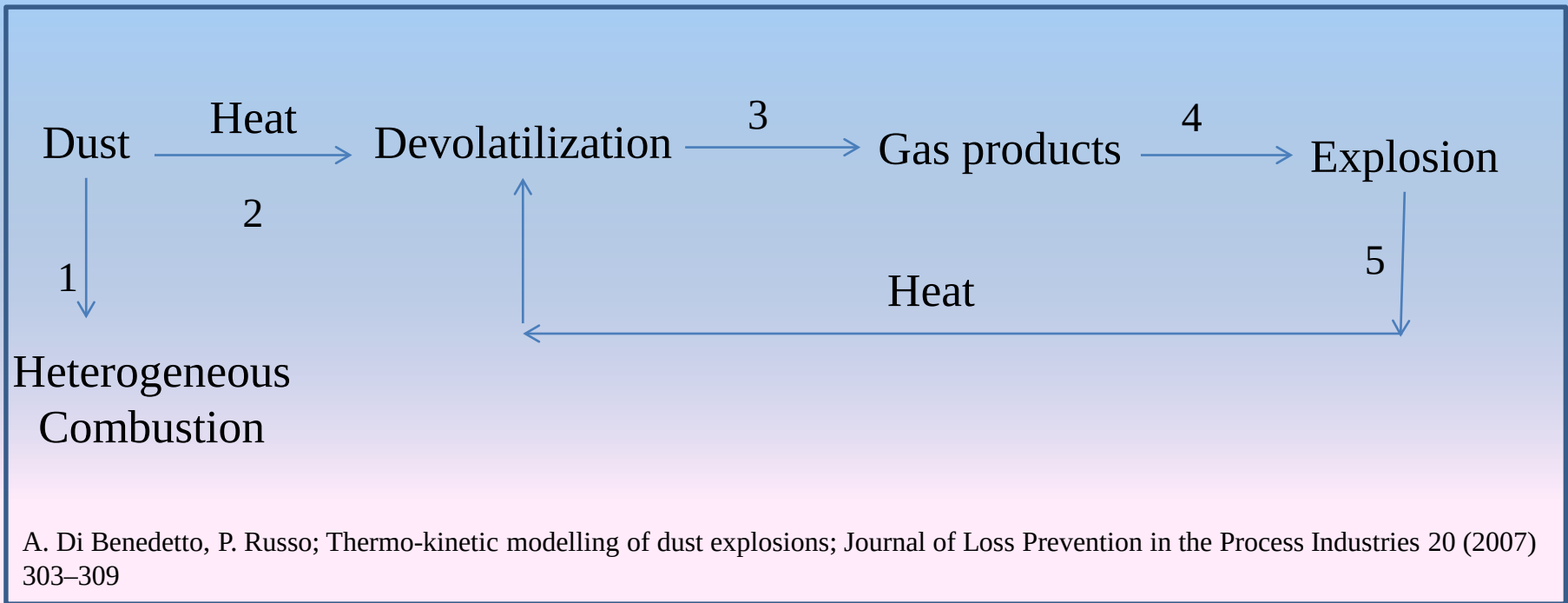


il valore del FP è la combinazione lineare dei FP delle sostanze pure



FP della miscela MINORE del FP dei componenti puri -> **comportamento sinergico**

Flash Point polveri come nuovo parametro di infiammabilità ?



Meccanismo esplosivo polvere ➡ VOLATILIZZAZIONE

Meccanismo esplosivo liquido ➡ EVAPORAZIONE

Stato dell'arte: Flash Point di polveri

scheda dati di sicurezza nel rispetto del regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH) modificato con 2015/830/UE	
Acido nicotinico ≥99 %, for biochemistry	
Denominazione della sostanza	Niacina
Numero CE	200-441-0
Numero CAS	59-67-6
Formula molecolare	$C_6H_5NO_2$
Massa molare	123,1 g/mol
Aspetto	
Stato fisico	solido (polvere cristallina)
Colore	bianco
Odore	inodore
Soglia olfattiva	Non ci sono dati disponibili
Altri parametri fisici e chimici	
(valore) pH	2,7 (acqua: 18 g/l , 20 °C)
Punto di fusione/punto di congelamento	234 - 239 °C
Punto di ebollizione iniziale e intervallo di ebollizione	Questa informazione non è disponibile.
Punto di infiammabilità	193 °C (vaso chiuso)
Tasso di evaporazione	non ci sono dati disponibili
Infiammabilità (solidi, gas)	Nessuna informazione disponibile
Limiti di esplosività	
• limite inferiore di esplosione (LEL)	2,5 vol%
• limite superiore di esplosione (UEL)	questa informazione non è disponibile
Limiti inferiori di esplosione delle nubi di polvere	queste informazioni non sono disponibili
Tensione di vapore	Questa informazione non è disponibile.
Densità	1,47 g/cm^3 a 20 °C
Densità di vapore	4,25 (aria = 1)
Densità apparente	400 - 600 kg/m^3
Densità relativa	Non sono disponibili informazioni su questa proprietà.
MIT	520 °C

KwasiAddai et al. 2015
 ASTM E1491-97
 ASTM E2021-15

Scopo del lavoro

- Flash Point come nuovo parametro che caratterizzi infiammabilità di polveri
- Flash Point per miscele di polveri
- Valutazione comportamento sinergico

Approccio

Misure sperimentali di parametri di infiammabilità/esplosività di polveri e miscele di polveri:

- 1) Flash Point di polveri e miscele di polveri
- 2) MIE
- 3) KSt

Materiali & Metodi - Seta Flash Closed cup

Test per determinare il punto di Flash Point di un campione $0^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$



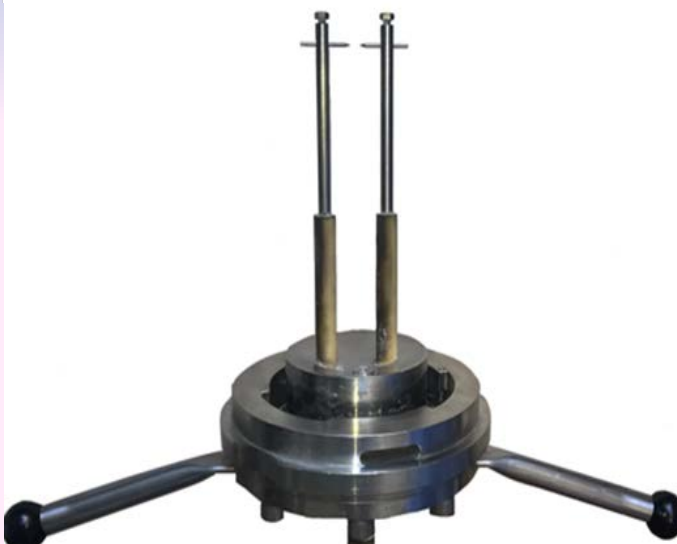
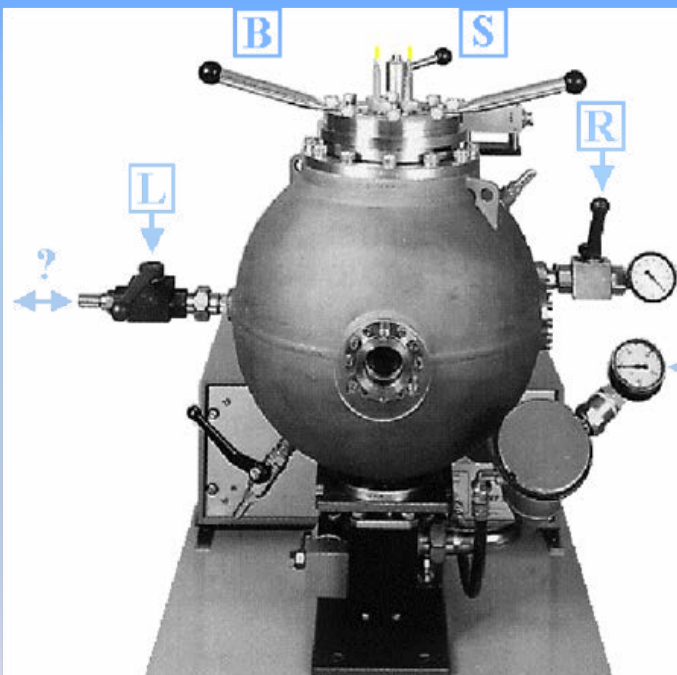
- Utilizzato principalmente per calcolare il FP di sostanze liquide, introducendo nel contenitore del campione di 2 mL per individuare FP fino a 100°C e di 4 mL per FP oltre i 100°C , ma la sua concezione consente anche l'uso per sostanze solide come le polveri.
- Procedura standard ASTM D1655, ASTM D3278, ASTM D3828, ASTM D7236, ASTM E502.
- Sono state condotte prove di misura di FP a diversi tempi di ritardo (delay time) dell'innescio. (0, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 min)

Materiali & Metodi - Tubo di Hartmann modificato



- Tubo verticale di vetro, volume di 1,2 L dove sono posizionati due elettrodi di tungsteno o acciaio inossidabile, diametro 2 mm.
- Il campione di polvere viene posizionato sul fondo del tubo. All'inizio del test il campione viene alimentato soffiando aria compressa
- Nella parte superiore del tubo è presente un coperchio mobile (venting) che si apre in caso di esplosione.

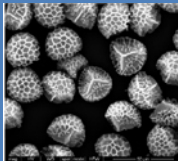
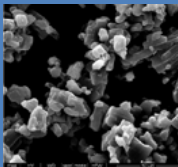
Materiali & Metodi - Sfera 20 L



- Conforme alla norma EN14460 (apparato sperimentale standard ASTM E1226-94 del 1999).
- L'innesco è dato da un accenditore chimico posto al centro della sfera.
- Prima di ogni test viene fatto il vuoto all'interno della sfera, il campione pesato viene mantenuto in pressione con l'aria (20 barg) in un contenitore adiacente di volume 0.6 L.
- Il contenitore del campione è connesso alla sfera tramite una valvola ed un dispositivo in grado di disperdere la polvere all'interno della sfera stessa.
- La sfera è rivestita da una camicia d'acqua con il duplice scopo di mantenere la temperatura costante (regolabile nell'intervallo compreso tra 20 e 60°C) e di dissipare il calore di esplosione.

Materiali & Metodi - Polveri analizzate

Gli esperimenti sono stati eseguiti utilizzando le polveri tipicamente usate come standard, essendo ben caratterizzate in termini di comportamento esplosivo.

POLVERE	FORMULA CHIMICA	CARATTERISTICHE
Licopodio 	$C_{62}H_{103}O_{13}N$	In termini industriali si usa una sostanza detta Polvere di Licopodio ricavata dalle spore del <i>Lycopodium clavatum</i> . E' spesso usata per la realizzazione di fuochi o finte esplosioni a fini didattici o scenografici.
Antrachinone 	$C_{14}H_{10}O_2$	Composto aromatico, la cui molecola si presenta planare. A temperatura ambiente si presenta come una polvere di colore giallo.
Niacina 	$C_6H_5NO_2$	Detta anche Acido Nicotinico o vitamina B3; nutriente essenziale la cui assenza può provocare la pellagra (malattia le cui ricerche hanno portato alla scoperta di tali composti).

Flash Point - polveri pure

Licopodio FP=211°C

Antrachinone FP=194,5°C

Niacina FP=196°C

Licopodio 100%	
T [°C]	Flash Point
190	no
195	no
200	no
205	no
210	no
215	si
211	si

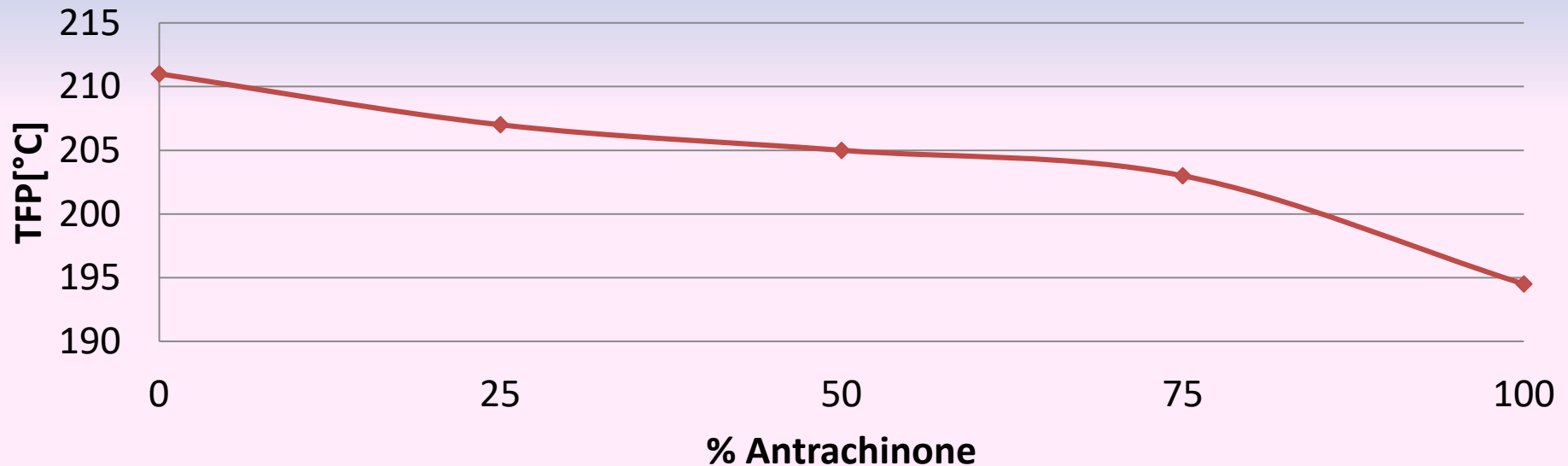
Antrachinone 100%	
T [°C]	Flash Point
185	no
186	no
187	no
188	no
189	no
190	no
191	no
192	no
193	no
194	no
195	si
194.5	si

Niacina 100%	
T [°C]	Flash Point
193	no
194	no
195	no
196	si
197	si

Flash Point - miscele Antrachinone/Licopodio

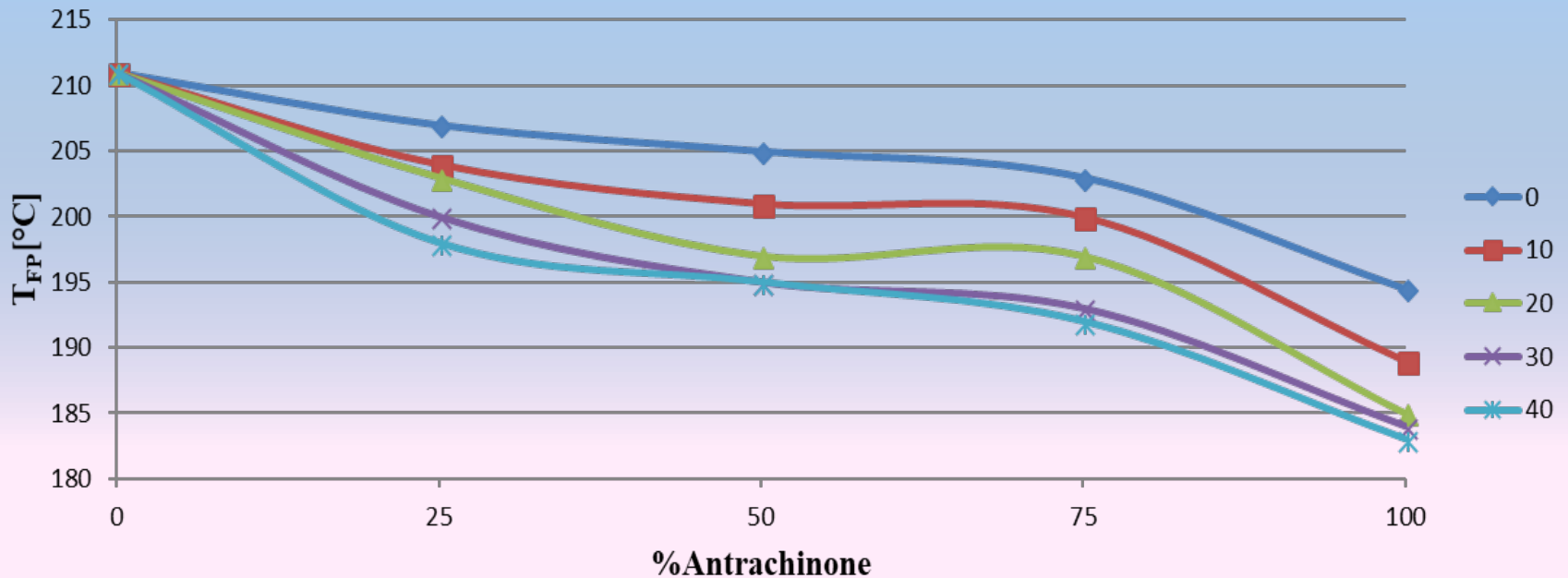
% Antrachinone	% Licopodio	T _{FP} [°C]
0	100	211
25	75	207
50	50	205
75	25	203
100	0	194.5

Temperatura Flash Point (T_{FP}) - %Antrachinone



Effetto del tempo di delay

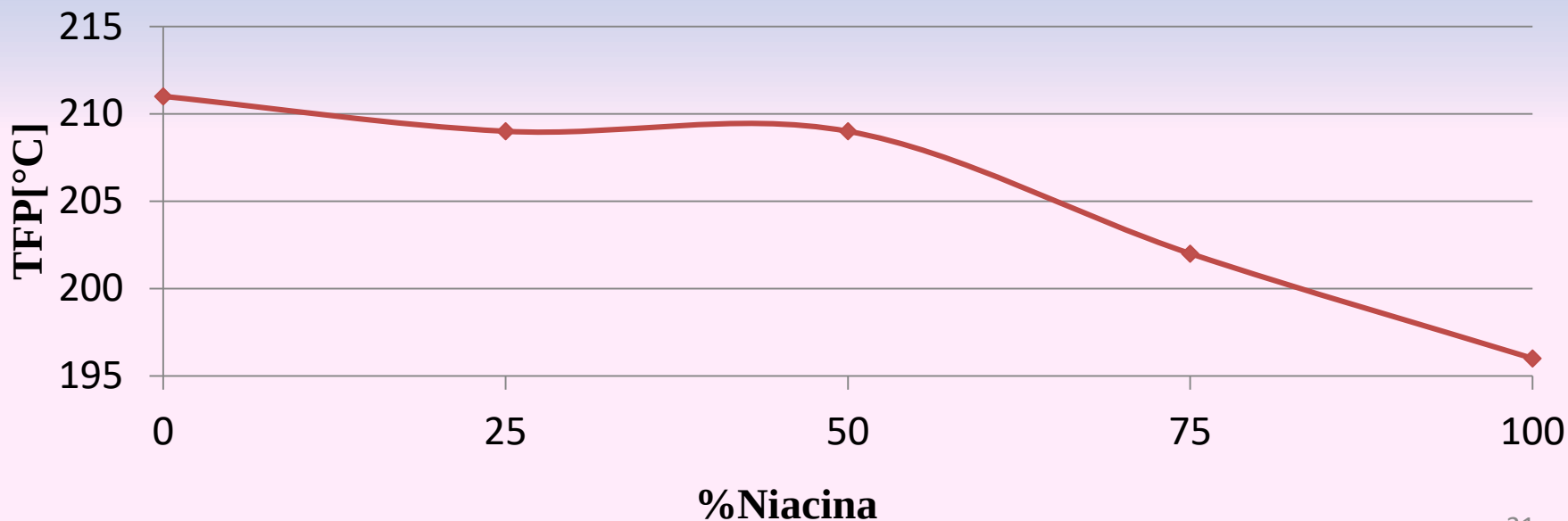
miscela Antrachinone/Licopodio



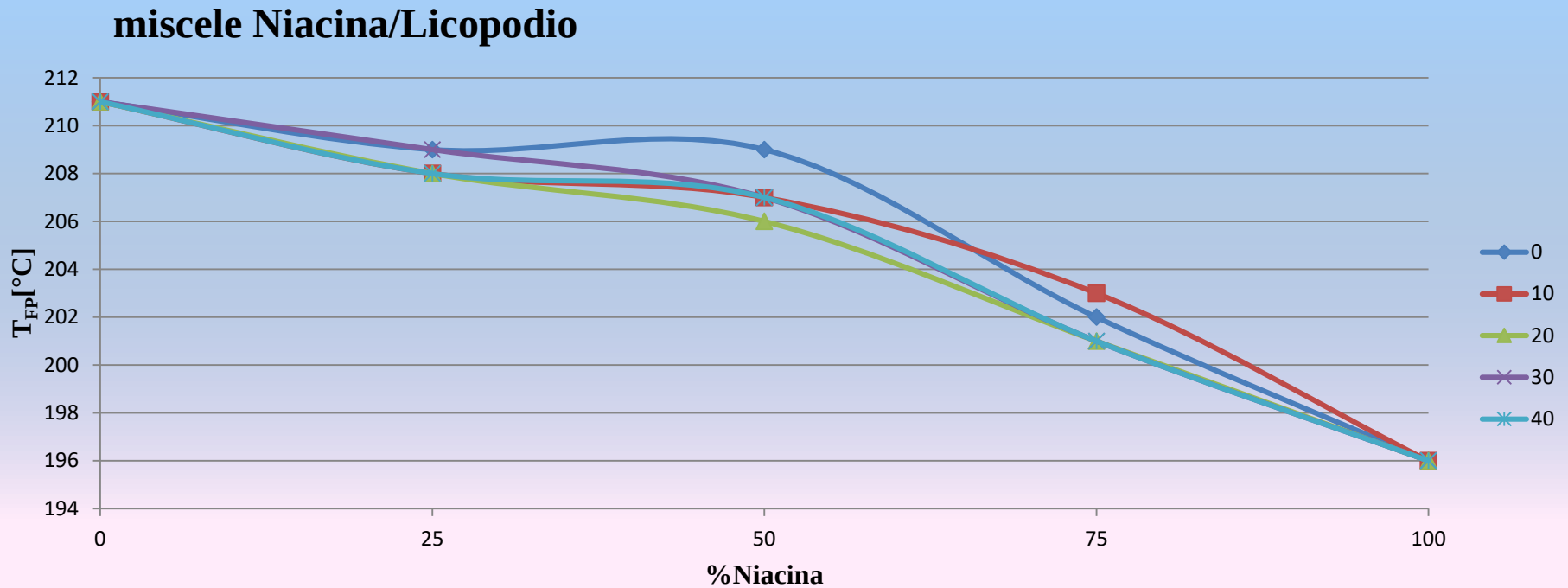
Il FP diminuisce all'aumentare del tempo di delay-> **controllo cinetico**

Flash Point -miscela Niacina/Licopodio

% Niacina	% Licopodio	T _{FP} [°C]
0	100	211
25	75	209
50	50	209
75	25	202
100	0	196



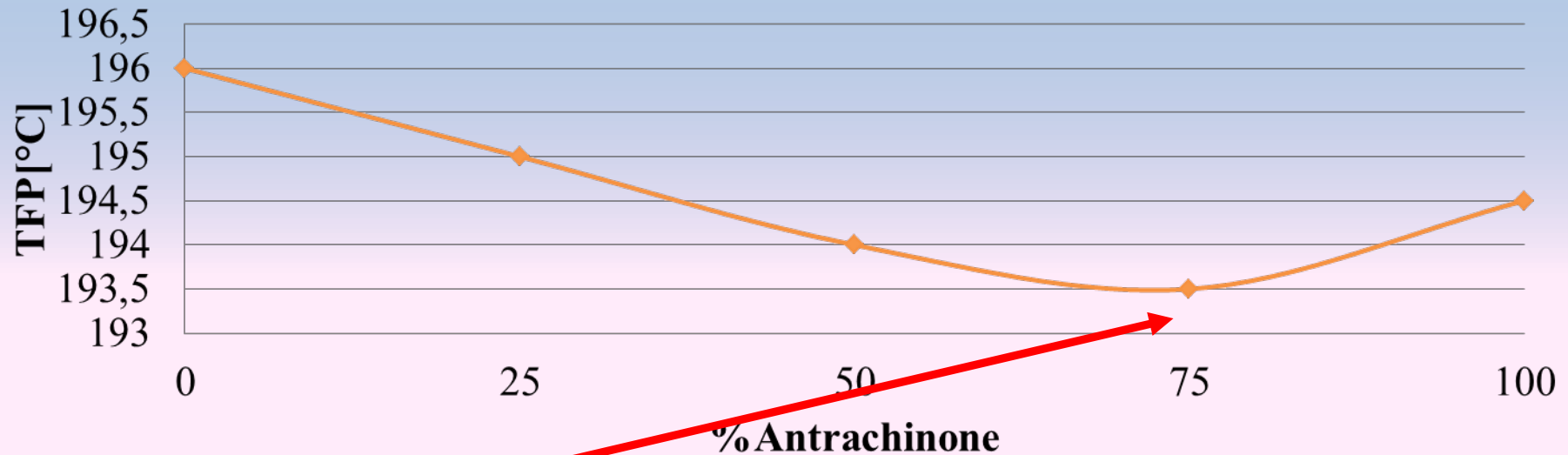
Effetto del tempo di delay



Il FP diminuisce all'aumentare del tempo di delay -> **controllo cinetico**

Flash Point - miscela Antrachinone/Niacina

% Antrachinone	% Niacina	T _{FP} [°C]
0	100	196
25	75	195
50	50	194
75	25	193.5
100	0	194.5

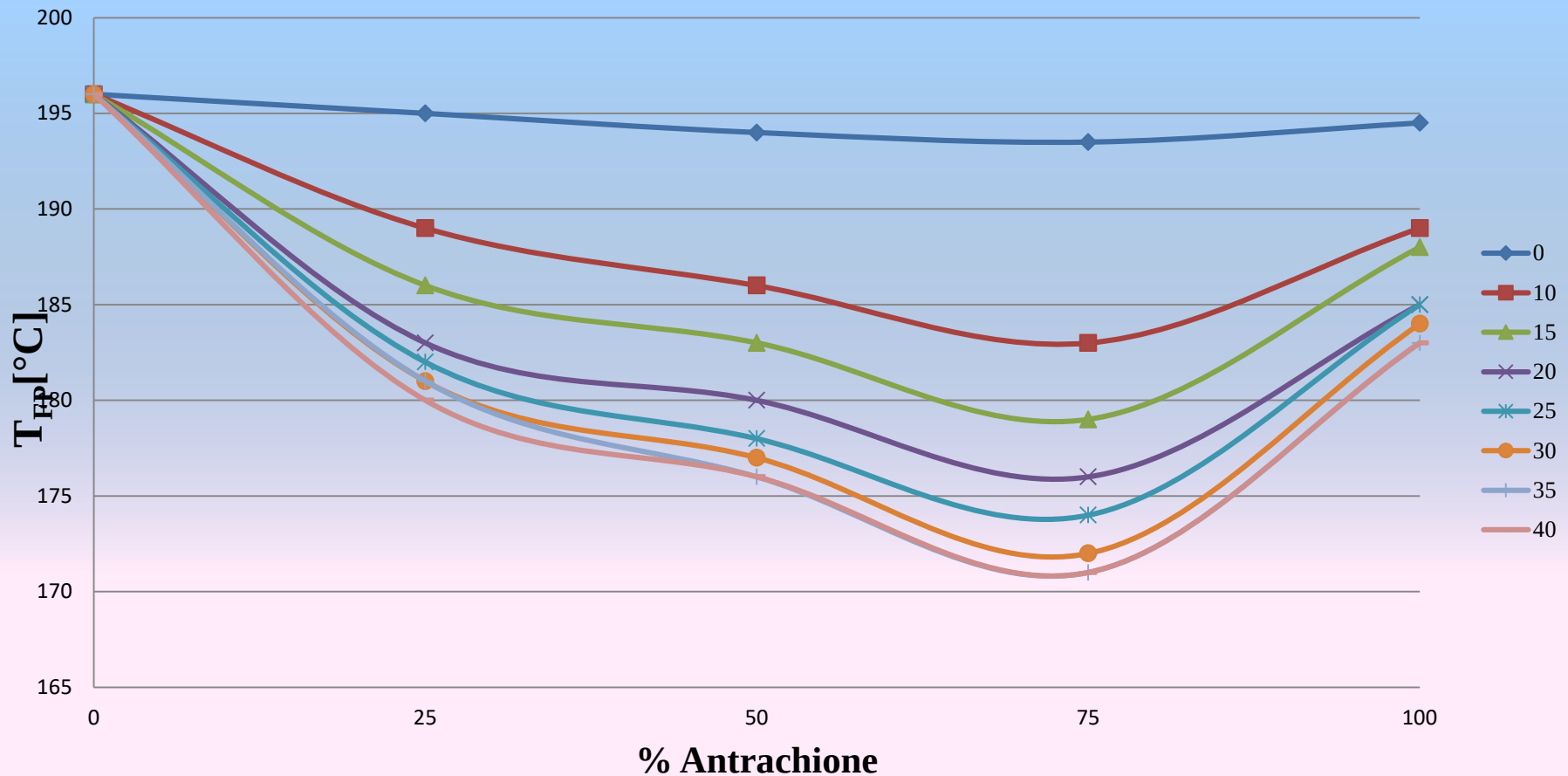


FP miscela < FP puri!



Comportamento sinergico

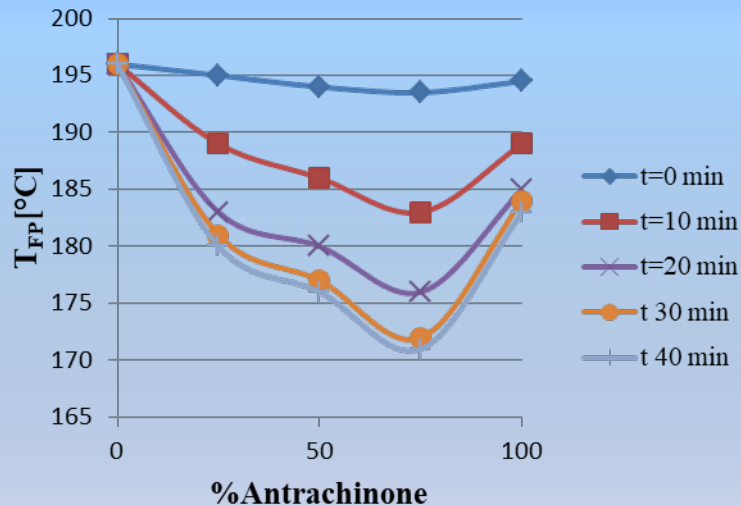
Effetto del tempo di delay



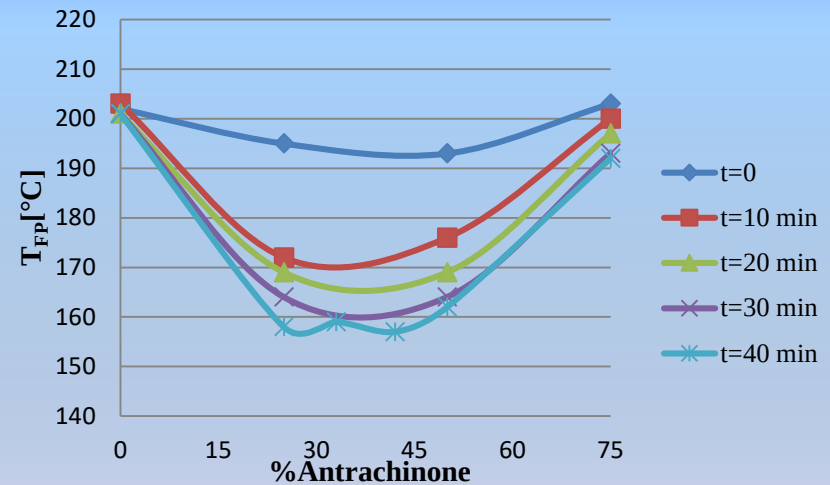
Il valore termodinamico di FP viene raggiunto dopo circa 40 min.

Flash Point - Miscela ternarie

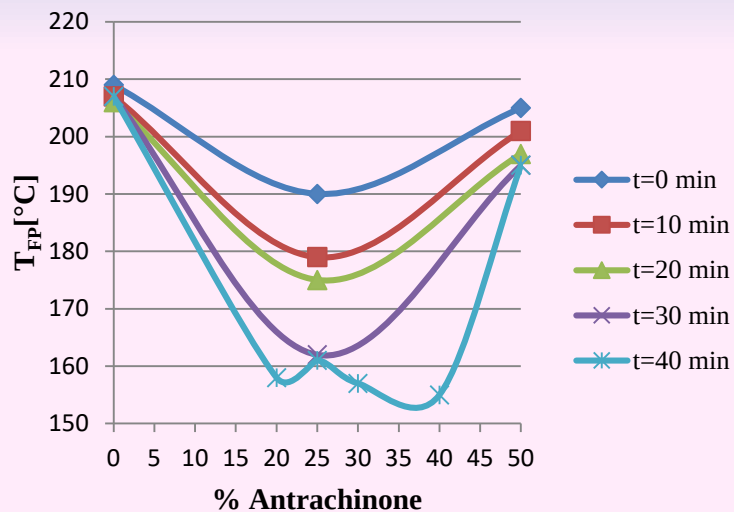
LICOPODIO 0 %



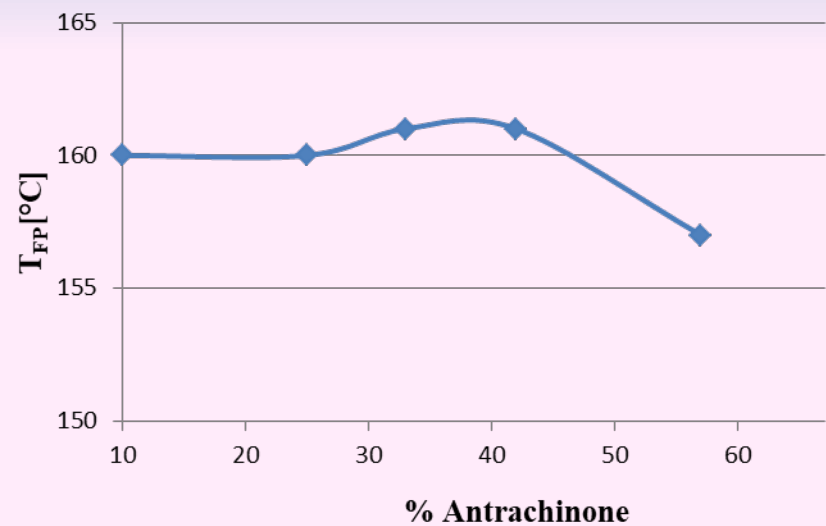
LICOPODIO 25%



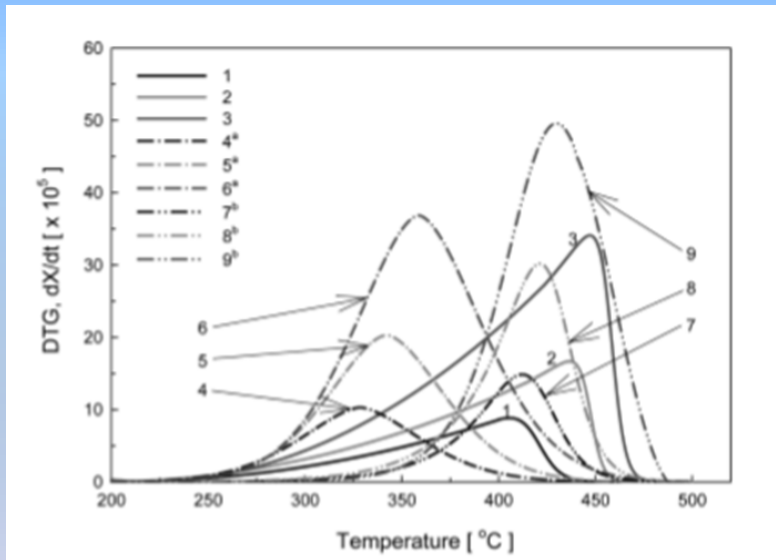
LICOPODIO 50%



LICOPODIO 33%

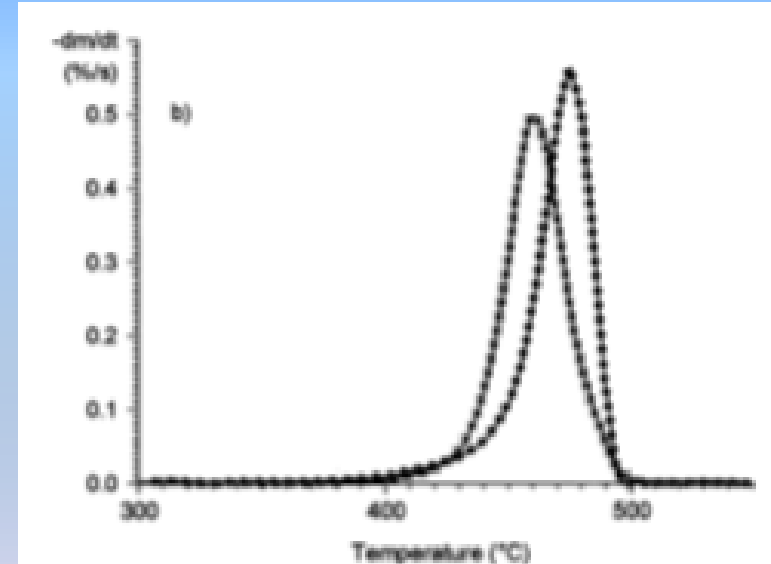


Comportamento sinergico



Curve DTG su una miscela di rifiuti da olio lubrificante (WSLO) e rifiuti di corda da pesca (WFR).

Kim Seung-Ho, Kim Seung-Soo, Chun Byung-Hee and Jong-Ki Jeon
Jong-Ki, Pyrolysis Kinetics and Characteristics of the Mixtures of
Waste Ship Lubricating Oil and Waste Fishing Rope, Korean J.
Chem. Eng., 22(4), 573-578 (2005).



Curve DTG di puro PP e PP in presenza di carbone attivo

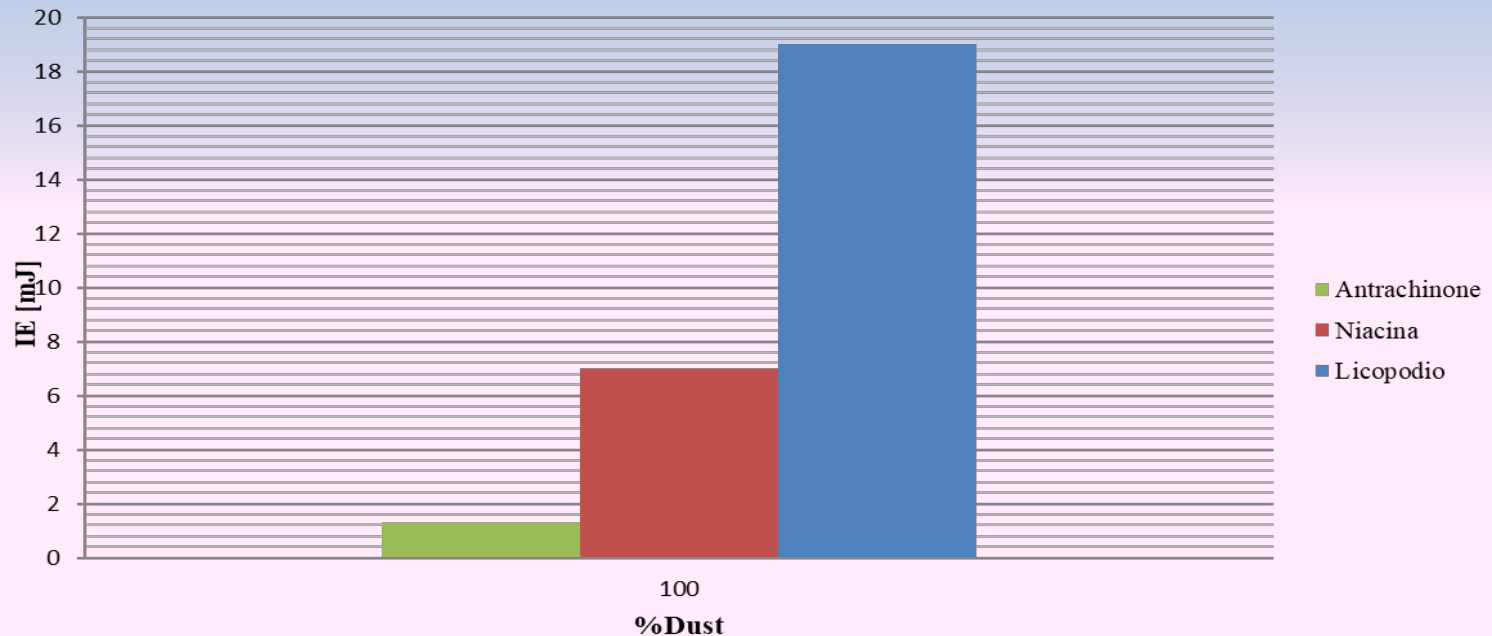
Jakab E., Varhegyi G., Faix O., Thermal decomposition of
polypropylene in the presence of wood-derived materials, Journal of
Analytical and Applied Pyrolysis 56 (2000) 273–285.

ATTIVAZIONE DELLA REAZIONE DI DECOMPOSIZIONE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA

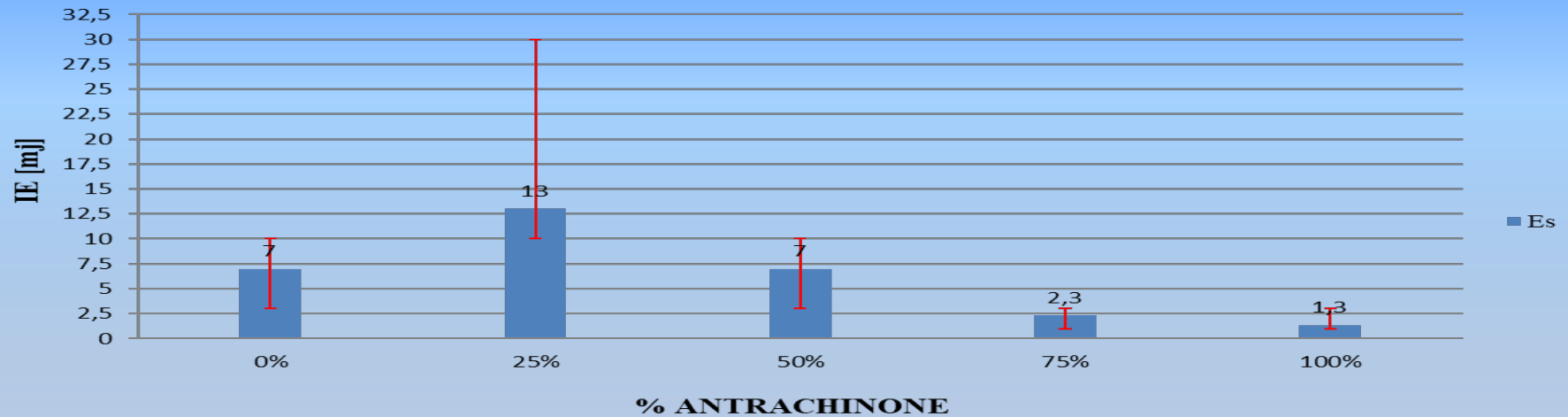
MIE - polveri pure

Valori di energie di ignizione sperimentali per le polveri pure di antrachinone, niacina e licopodio.

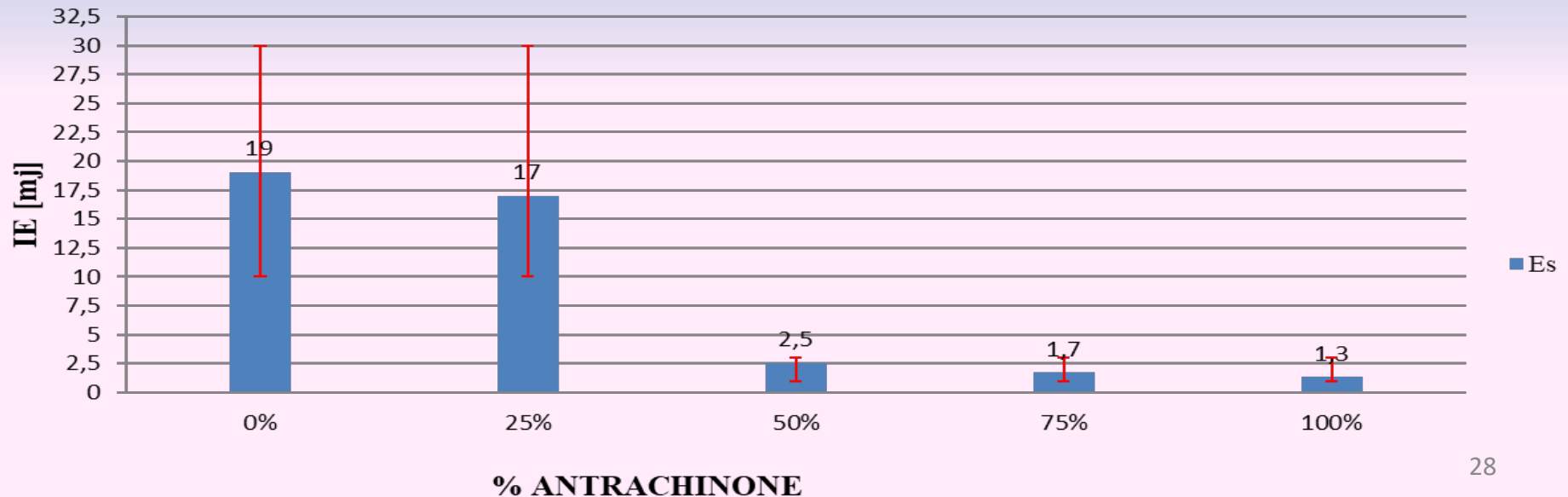
Polvere	E1	Es	E2
Antrachinone	1	1.3	3
Niacina	3	7	10
Licopodio	10	19	30



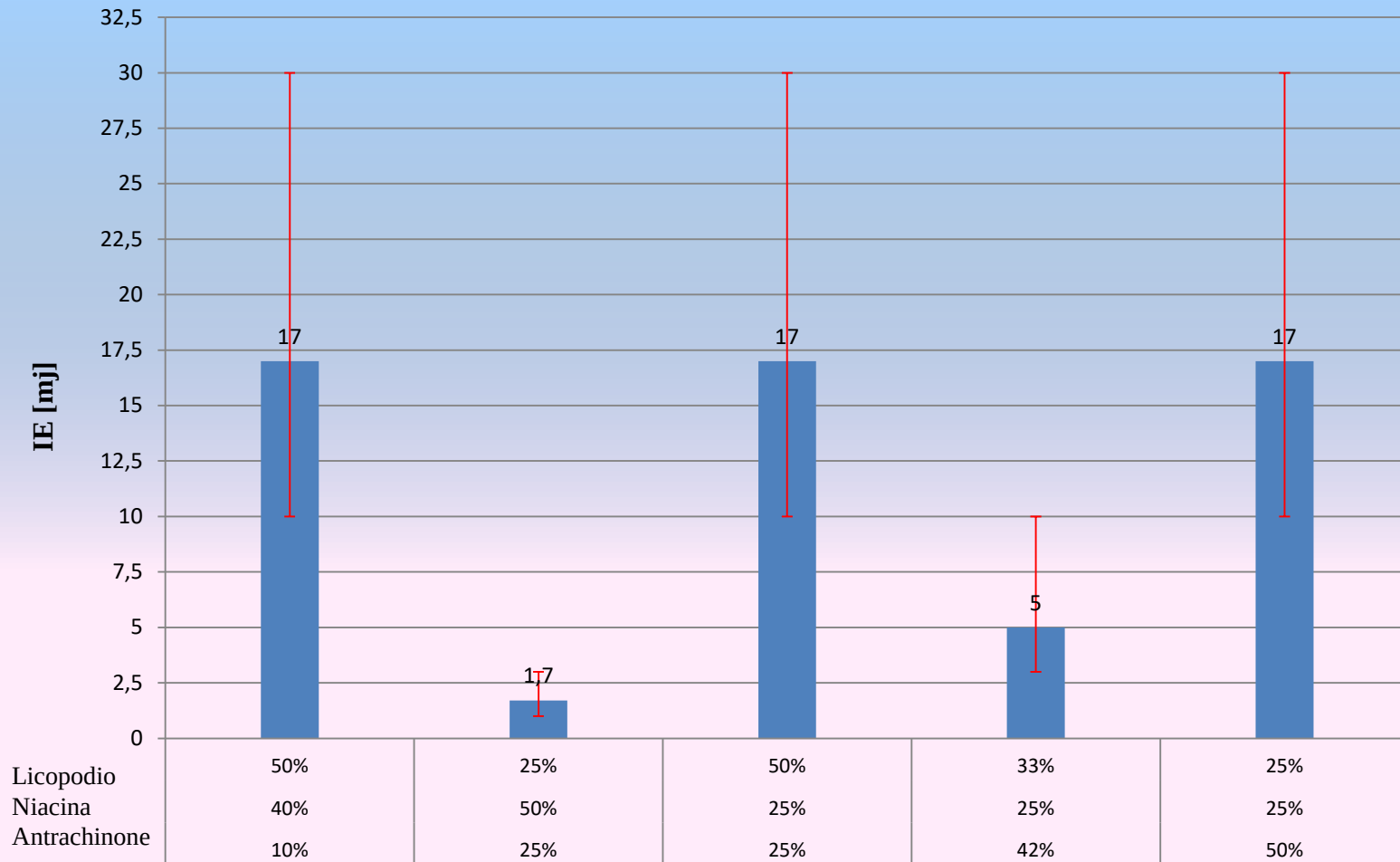
Miscela Antrachinone/Niacina



Miscela Antrachinone/Licopodio



MIE - miscela antrachinone/niacina/licopodio



Comportamento sinergico: Kst

Licopodio



Kst=156 m*bar/sec



St1

Antrachinone



Kst=212 m*bar/sec



St1

Niacina

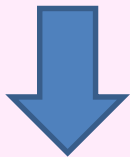


Kst=190 m*bar/sec

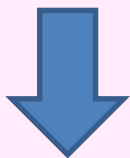


St1

Antrachinone 75%-Licopodio 25%

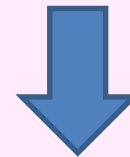


Kst=264 m*bar/sec

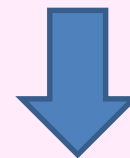


St2

Antrachinone 75%-Niacina 25%



Kst=238 m*bar/sec



St2

Conclusioni

In analogia ai liquidi infiammabili è stato valutato il Flash Point come parametro di infiammabilità di polveri e miscele di polveri

Polveri pure:

- I valori di Flash Point misurati per niacina, licopodio, antrachinone sono significativamente inferiori rispetto ai valori di temperature utilizzati come parametri di infiammabilità (MIT, LIT)

Miscele di polveri:

- In taluni casi il FP della miscela è inferiore al FP dei componenti puri, Tale comportamento sinergico è legato all'interazione dei processi di pirolisi/volatilizzazione tra le polveri
- Il comportamento sinergico si ripropone anche per la violenza dell'esplosione (KSt)



è necessaria la revisione delle linee guida di sicurezza per caratterizzare l' infiammabilità di polveri e miscele di polveri.

Grazie per
l'attenzione