

Modello per la valutazione delle conseguenze derivanti dal rilascio di ammoniaca gassosa in impianto DeNO_x

Per i progettisti, i costruttori di equipaggiamenti industriali e gli operatori è essenziale avere a disposizione modelli per valutare gli effetti di rilasci accidentali di sostanze chimiche pericolose. In questo articolo un modello gaussiano viene applicato per studiare un'emissione di ammoniaca gassosa in una centrale termoelettrica a vapore e prevedere le distanze, alle quali la concentrazione della specie chimica uguaglia il suo valore di IDLH_{NH₃}.

APPLICATION OF A MODEL AIMED AT THE ESTIMATE OF THE CONSEQUENCES DERIVING FROM A RELEASE OF GASEOUS AMMONIA IN A DENO_x PLANT

For designers, manufacturers of industrial equipment and operators it is essential to have models for assessing the effects of accidental releases of hazardous chemicals. In this paper a Gaussian model is applied for studying a release of gaseous ammonia in a steam power plant and predicting the distances, at which ammonia concentration is equal to IDLH_{NH₃}.

INTRODUZIONE

La potenziale pericolosità degli impianti industriali può discendere dall'adozione o dalla formazione, durante l'attuazione di determinati processi produttivi, di composti, che presentano caratteristiche di tossicità, cancerogenicità, infiammabilità, etc. Questi fattori devono essere attentamente valutati durante l'analisi del rischio degli insediamenti produttivi. In generale, il pericolo causato da una sostanza tossica dipende dalla sua natura e dalle modalità di esposizione. Si può infatti passare da un'esposizione molto breve ad alte concentrazioni ad una avente una durata molto lunga (al limite pari a tutta la vita lavorativa) a bassa concentrazione. In entrambi i casi possono insorgere gravi ripercussioni sulla salute dei lavoratori. Nel novero delle sostanze tossiche con effetto immediato abbiamo: il cloro, l'ammoniaca, l'anidride carbonica, il monossido di carbonio, l'idrogeno solforato, etc.. In questo lavoro si presentano i risultati di uno studio, che è stato focalizzato sull'individuazione delle distanze, a cui si potrebbero riscontrare concentrazioni di ammoniaca gassosa pericolose per lo stato di salute degli operatori, che svolgono le loro mansioni nel complesso industriale. Lo scenario ipotizzato si basa sul rilascio di NH₃ da una tubazione in un impianto DeNO_x installato in una centrale termoelettrica a vapore.

TOSSICITÀ DELL'AMMONIACA

Ai sensi del Regolamento CE 1272/2008 l'ammoniaca (allo stato aeriforme) rientra nella categoria 3, caratterizzata dall'indicazione di pericolo H 331 (tossicità acuta se inalata), mentre per quanto concerne la corrosione/irritazione della pelle le viene associata l'indicazione di pericolo H 314 (provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari). Il valore di tossicità acuta, utilizzato come riferimento nelle situazioni di esposizione accidentale ad una sostanza tossica ed adottato in questo studio, è l'IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health), cioè quello immediatamente pericoloso per la vita e la salute. Questo limite è stato definito dall'Ente statunitense NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) e rappresenta la massima concentrazione in aria di una sostanza in presenza della quale un lavoratore sano e

non protetto da autorespiratori, disponga di un tempo di 30 minuti per fuggire senza che si verifichino sintomi di inabilità o effetti irreversibili a carico della salute, tali da impedire la fuga. Per l'ammoniaca l'IDLH (tossicità acuta per inalazione riferita al genere umano) è pari a 300 ppm (228 mg/m³).

IL CASO STUDIO ESAMINATO: RILASCIO DI AMMONIACA GASSOSA DA FORO PRESENTE NELLA TUBAZIONE

L'impianto DeNO_x è installato in un gruppo termoelettrico a vapore e la tubazione esaminata è quella che collega la stazione di vaporizzazione e il miscelatore statico, facente parte della sezione di diluizione. Pertanto in tale tratto di condotto si ha il passaggio di ammoniaca gassosa, la cui pressione e temperatura dipendono dalla richiesta dell'unità DeNO_x. Nel caso analizzato è stata studiata la variazione della distanza, alla quale si registra la concentrazione di 300 ppm (IDLH), considerando una produzione di NH₃ pari al 80%, 90% e 100% della capacità nominale del vaporizzatore e due distinte classi di stabilità atmosferica (D5 e F2). Infatti le nubi di gas e di vapori si disperdono in atmosfera con modalità differenti, dipendenti dalla densità della nube rispetto a quella dell'aria, dall'origine della nube e dalle condizioni meteorologiche. Relativamente al primo aspetto possiamo distinguere nubi:

- a galleggiamento neutrale;
- a galleggiamento positivo o leggero;
- a galleggiamento negativo o pesanti.

Analizzando il secondo punto esse vengono classificate in base alla causa generatrice:

- perdita istantanea di prodotto;
- fuoriuscita continua di prodotto;
- rilascio le cui caratteristiche variano nel tempo.

Considerando il terzo aspetto è importante sottolineare l'influenza delle condizioni meteorologiche e soprattutto della velocità del vento e della classe di stabilità atmosferica, definita sulla base del gradiente termico con l'altezza, sulla dispersione. Infatti il passaggio da condizioni mete-

orologiche instabili a stabili aumenta l'estensione della nube e la dispersione risulta ostacolata. Molto spesso come condizioni di riferimento cautelative si considerano le classi di stabilità D5 (atmosfera neutra e velocità del vento pari a 5 m/s) e F2 (atmosfera stabile e velocità del vento uguale a 2 m/s); la prima è più favorevole alla dispersione della nube rispetto alla seconda. In questo studio è stata esaminata la condizione di rilascio continuo in ambiente rurale da una tubazione posta a livello del suolo. La portata emessa di fluido dipende anche dalla dimensione del foro. Questa può partire da valori minimi, come quelli di un forellino causato da corrosione, fino ad arrivare al diametro dell'intera tubazione. Generalmente si fa riferimento, per la stima del foro, al 10-20% del diametro della condotta. In questa simulazione il diametro della tubazione è di 14" ed è stato assunto un foro avente diametro di 35,6 mm (il 10% del diametro della tubazione).

IL MODELLO ADOTTATO DI DISPERSIONE DELLA NUBE GASSOSA

Le condizioni (pressione e temperatura) di rilascio dell'ammoniaca in atmosfera hanno determinato lo stato di formazione di una nube leggera, cioè il peso molecolare e la densità della sostanza rilasciata sono inferiori a quelli dell'aria. Questa situazione viene generalmente simulata con modelli gaussiani, come quello di Pasquill-Gifford, che considera una dispersione gaussiana lungo l'asse orizzontale e verticale. Si fa riferimento ad un sistema di assi cartesiani, con l'asse x orientato nella direzione sottovento, l'asse y nella direzione ortogonale al vento e z in quella verticale. Questi modelli rinunciano a descrivere l'evoluzione del fenomeno in prossimità della sorgente e si limitano a caratterizzare l'ultima fase della dispersione del composto (il loro raggio di azione inizia a distanze superiori a 100 metri rispetto al luogo del rilascio), cioè quella in cui gli effetti inerziali, di galleggiamento, o comunque legati alle peculiarità della sorgente diventano trascurabili. Per ottenere delle soluzioni analitiche delle equazioni di partenza è necessario introdurre delle assunzioni semplificative. A diverse ipotesi corrispondono diversi modelli gaussiani. Nonostante le assunzioni necessarie per giungere alle formule gaussiane siano molto stringenti e spesso solo parzialmente soddisfatte nella pratica, esse sono ampiamente utilizzate poiché i parametri di dispersione vengono derivati dal confronto tra le previsioni dei modelli gaussiani e i risultati di misure sperimentali, anziché essere calcolati partendo da considerazioni teoriche. Questo conferisce una ragionevole affidabilità a questo tipo di modelli quando sono utilizzati in situazioni analoghe a quelle per cui sono stati sviluppati. In presenza di emissioni continue di prodotto, trascurando l'assorbimento da parte del terreno, la dispersione da una sorgente posta ad una certa altezza dal suolo può essere valutata mediante la seguente equazione:

$$C_{NH_3} = \frac{M_{NH_3}}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \cdot e^{-\left[\frac{y}{\sigma_y}\right]^2} \cdot \left\{ e^{-\left[\frac{z-H}{\sigma_z}\right]^2} + e^{-\left[\frac{z+H}{\sigma_z}\right]^2} \right\} \quad (1)$$

In cui:

- C_{NH_3} (kg/m³) indica la concentrazione dell'ammoniaca nella localizzazione spaziale x, y, z;
- M_{NH_3} (kg/s) rappresenta la portata massica di ammoniaca emessa;
- σ_y (m) è il coefficiente di dispersione nella direzione y;

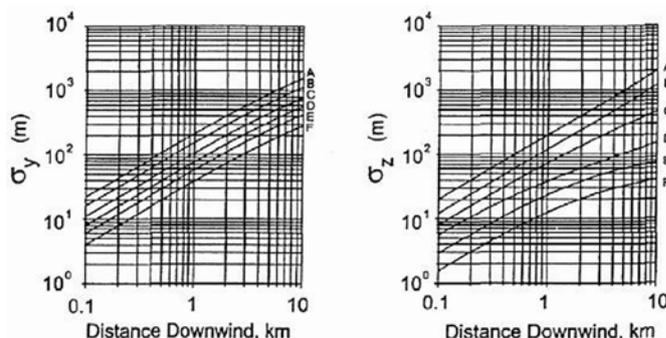


FIGURA 1 - Coefficienti di dispersione per rilascio continuo in ambiente rurale

- σ_z (m) è il coefficiente di dispersione nella direzione z;
- u (m/s) indica la velocità del vento;
- y (m) e z (m) rappresentano rispettivamente la distanza dalla sorgente nella direzione trasversale al vento ed in quella verticale;
- H (m) è l'altezza di emissione rispetto al suolo.

L'andamento dei coefficienti di dispersione (il caso studio riguarda un'emissione continua in ambiente rurale) in funzione della distanza (sottovento) dal luogo del rilascio e delle possibili classi di stabilità atmosferica viene riportato in figura 1.

LA PROCEDURA DI CALCOLO

Le fasi della procedura applicata per il calcolo delle distanze, alle quali si riscontra una concentrazione di NH₃ pari ad IDLH sono le seguenti:

1. definizione delle condizioni del rilascio (diametro del foro, tubazione a livello del suolo, emissione continua e ambiente rurale);
2. individuazione della pressione (p_{NH_3}) e della temperatura (T_{NH_3}) dell'ammoniaca al momento della fuoriuscita al variare della richiesta dell'unità DeNO_x (In tabella 1 si riportano i valori di tali grandezze, considerando la variazione della portata massica di NH₃ prodotta dalla stazione di vaporizzazione);
3. calcolo della densità dell'ammoniaca emessa (equazione dei gas perfetti) → scelta del modello di dispersione della nube.

Capacità nominale (produzione di NH ₃)	T _{NH₃} (K)	p _{NH₃} (Pa)	ρ _{NH₃} (kg/m ³)	ρ _{aria} (kg/m ³) a T=293,15 K
100%	415,15	230000	1,13	1,21
90%	409,15	210000	1,05	1,21
80%	404,15	180000	0,91	1,21

TABELLA 1 - Valori della pressione e della temperatura dell'ammoniaca

Essendo il peso molecolare dell'ammoniaca (PM_{NH₃} = 17,03 kg/kmol) inferiore a quello dell'aria (PM_{aria} = 28,8 kg/kmol) e la densità della prima inferiori a quelle della seconda per le tre condizioni di carico esaminate, la nube gassosa rilasciata è leggera e la sua dispersione viene descritta dal modello gaussiano (equazione 1).

4. Introduzione delle classi di stabilità atmosferica (D5 e F2) e valuta-

zione della variazione della velocità del vento con la quota; questa è stata calcolata alla quota di 1,75 metri (valore comparabile con quello dell'altezza dell'uomo), applicando la seguente legge:

$$u(z) = u_{10} \cdot \left(\frac{z}{10}\right)^p \quad (2)$$

In cui:

- $u(z)$ rappresenta la velocità del vento alla quota z (m/s);
- u_{10} indica la velocità del vento alla quota di 10 metri (m/s);
- z è la quota prescelta (m);
- p è un parametro adimensionale funzione della tipologia di ambiente e delle classi di stabilità (tabella 2).

I valori calcolati della velocità del vento sono i seguenti:

$$D5 \rightarrow u(z=1,75) = 5 \cdot \left(\frac{1,75}{10}\right)^{0,15} = 3,85 \text{ m/s} \quad (3)$$

$$F2 \rightarrow u(z=1,75) = 2 \cdot \left(\frac{1,75}{10}\right)^{0,55} = 0,77 \text{ m/s}$$

- tipologia di efflusso dell'ammoniaca (moto sonico o subsonico): confronto tra la pressione esistente a valle del foro (in questo caso è la pressione atmosferica) e la pressione critica (p_{cr}). Quando $p_{atm} < p_{cr}$ si instaurano condizioni di moto sonico;
- calcolo della portata massica (M_{NH_3}) rilasciata mediante l'applicazione della Norma CEI 31-35;
- ricavare dall'equazione 1 il prodotto $\sigma_y \sigma_z$, considerando la tubazione a livello del suolo ($y=z=H=0$):

$$\sigma_y \sigma_z = \frac{M_{NH_3}}{2\pi \cdot u \cdot C_{NH_3}} \cdot 2 \quad (4)$$

- stima della distanza sottovento (x) in cui $C_{NH_3} = IDLH_{NH_3} = 228 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ (diagrammi riportati in figura 1).

Classe di stabilità atmosferica	Parametro p	
	Ambiente urbano	Ambiente rurale
A	0,15	0,07
B	0,15	0,07
C	0,20	0,10
D	0,25	0,15
E	0,40	0,35
F	0,60	0,55

TABELLA 2 - Valori di p

EFFLUSSO DELL'AMMONIACA GASSOSA

Le condizioni di efflusso (moto sonico o subsonico) dell'ammoniaca vengono determinate mediante il confronto tra la pressione atmosferica (pressione esistente a valle del foro) e quella critica, ricavabile dalla seguente equazione:

$$p_{cr} = p_{NH_3} \cdot \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (5)$$

In presenza di un regime di moto sonico la portata massica emessa viene calcolata per mezzo della seguente espressione (Norma CEI 31-35):

$$M_{NH_3} = A \cdot p_{NH_3} \cdot C_d \cdot \sqrt{\gamma \cdot \frac{PM_{NH_3}}{R \cdot T_{NH_3}}} \cdot \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}} \quad (6)$$

In cui:

- A indica l'area del foro = 10^{-3} m^2 ;
- C_d è il coefficiente di efflusso (parametro adimensionale) = 0,8;
- γ è l'indice politropico dell'espansione adiabatica = c_p/c_v . I calori specifici a pressione ed a volume costante sono riferiti alle condizioni di rilascio dell'ammoniaca;
- R (costante universale dei gas) = $8314 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$.

Qualora si instaurasse un efflusso subsonico ($p_{atm} > p_{cr}$), M_{NH_3} deve essere calcolato con la seguente equazione:

$$M_{NH_3} = A \cdot p_{NH_3} \cdot C_d \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot PM_{NH_3}}{R \cdot T_{NH_3}} \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \left[\left(\frac{p_{atm}}{p_{NH_3}}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{p_{atm}}{p_{NH_3}}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma}} \right]} \quad (7)$$

Le condizioni di efflusso, relative ai tre valori esaminati della potenzialità produttiva della stazione di vaporizzazione, sono riportate in tabella 3. Si può notare che nei tre casi analizzati la variazione dei calori specifici è modesta e pertanto il valore di γ è pressochè costante. Inoltre è stato riscontrato un regime di moto subsonico solamente quando la produzione dei vapori di ammoniaca è pari all'80% della capacità nominale.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le distanze sottovento (x), a cui viene registrato il valore IDLH per l'ammoniaca, sono riportate in tabella 4 e calcolate mediante l'equazione 1, che, nel caso previsto di rilascio continuo da tubazione posta a livello del suolo ($y=z=H=0$), assume la forma semplificata:

$$\sigma_y \sigma_z = \frac{M_{NH_3}}{\pi \cdot u \cdot IDLH_{NH_3}} \quad (8)$$

Negli scenari considerati, passando dalla classe di stabilità atmosferica F2 a quella D5, si nota una netta diminuzione della distanza, alla quale si raggiunge la concentrazione pari a $IDLH_{NH_3}$. Infatti la portata massica di NH_3 rilasciata (M_{NH_3}) dipende solamente dai parametri termodinamici dell'emissione, influenzati a loro volta dalle condizioni di esercizio della stazione di vaporizzazione, e dalla geometria del foro e pertanto risulta costante al variare delle classi. Pertanto un incremento della velocità del vento determina un decremento del prodotto dei coefficienti di dispersione, che sono direttamente proporzionali alla distanza sottovento (figura 1). La classe F2

Classe di stabilità	Produzione di ammoniaca (% capacità nominale)	c_p (J/g K)	c_v (J/g K)	γ	p_{cr} (Pa)	Moto	M_{NH_3} (kg/s)
D5-F2	100%	2,34	1,83	1,28	126765	sonico	0,269
D5-F2	90%	2,32	1,82	1,27	114369	sonico	0,246
D5-F2	80%	2,31	1,81	1,28	99808	subsonico	0,214

TABELLA 3 - Rilascio di NH_3 : regimi di moto

determina il raggiungimento del valore di tossicità $IDLH_{NH_3}$ in zone poste al di fuori del complesso industriale (le distanze sono superiori a 900 m) e pertanto non interessate dalla presenza di operatori. Ciò invece non si verifica considerando la classe D5, poiché le distanze stimate ricadono all'interno dell'area dell'impianto e quindi si potrebbe verificare una potenziale esposizione dei lavoratori alla nube tossica.

CONCLUSIONI

Le assunzioni necessarie per giungere alle semplici formule gaussiane sono molto stringenti e spesso sono solo parzialmente soddisfatte nella pratica. Nonostante questa limitazione, proprio in virtù della loro semplicità applicativa, i modelli gaussiani sono ampiamente utilizzati nell'analisi del rischio.

Il motivo basilare del loro successo risiede nel fatto che essi sono in grado di rappresentare correttamente i principali comportamenti qualitativi (ad esempio la distribuzione gaussiana della concentrazione all'interno del pennacchio o della nube) e che un accordo quantitativo con la realtà viene raggiunto tarando i coefficienti di dispersione (σ_y e σ_z) attraverso il confronto tra le previsioni dei modelli gaussiani e i risultati di misure sperimentali, anziché essere calcolati partendo da considerazioni teoriche come sarebbe viceversa possibile.

Sussistono, però, dei chiari vincoli all'uso dei suddetti modelli, quali la presenza di orografie complesse, condizioni meteorologiche variabili tra la sorgente e il ricettore, calma di vento, regione vicina al punto di rilascio (fino a 100 m). In particolare, il limitare l'impiego di questi modelli a distanze superiori a 100 m dall'emissione consente al flusso scaricato di stabilizzarsi in una nube o in un pennacchio con distribuzione gaussiana della concentrazione. Per ottenere delle stime più accurate è, però, necessario ricorrere a modelli CFD (che generano un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali), i quali sono stati sviluppati all'interno della fluidodinamica computazionale e sono in grado di rappresentare

in modo realistico l'effetto della turbolenza atmosferica sulla dispersione della sostanza rilasciata.

Inoltre possono riprodurre in maniera concettualmente semplice condizioni meteorologiche estreme e varie tipologie di ostacoli o di topografie.

Analogamente, essi sono in grado di considerare la reale densità dei composti emessi così come le effettive condizioni di scarico, ma richiedono elevati tempi di calcolo, sono complicati da utilizzare e richiedono l'intervento di personale particolarmente esperto.

BIBLIOGRAFIA

1. J.J. Erbrink "A practical model for the calculation of σ_y and σ_z for use in an on-line Gaussian dispersion model for tall stacks, based on wind fluctuations", *Atmospheric Environment*, 25A, 1991, pagg. 277-283;
2. Norma CEI 31-35 "Guida alla classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione per la presenza di gas in applicazione della Norma CEI EN 60079-10-1". Maggio 2014;
3. S.R. Hanna, P.J. Drivas "Guidelines for the use of vapor cloud dispersion models", *Center of Chemical Process Safety*, 1987;
4. L. Haar, J.S. Gallagher "Thermodynamic properties of ammonia", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Volume 7, pag.709, 1978;
5. F. Pasquill, F.B. Smith "Atmospheric Diffusion", 3a Edizione, Ellis Horwood, Chichester, 1983;
6. R. Lauri "Atmosfere potenzialmente esplosive: valutazione dei parametri di pericolosità relativi ad un'emissione di vapori di ammoniaca", *La Termotecnica* n°4 Maggio 2015, pagg.67-69;
7. TNO "The Yellow Book: methods for the calculation of physical effects", 3a Edizione, 2005.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia vivamente l'Azienda Algas SDI per la gentile collaborazione.

TABELLA 4 - Risultati

	F2			D5		
	100%	90%	80%	100%	90%	80%
$\sigma_y \sigma_z$ (m ²)	504	457	398	99	91	78
x (m)	1000	950	910	160	150	130
σ_y (m)	40	38	36	12	11	10
σ_z (m)	13	12	11	9	8	7