

Misure di sicurezza per lo stoccaggio della soluzione ammoniacale negli impianti DeNO_x

Negli impianti DeNO_x i serbatoi di stoccaggio della soluzione ammoniacale e le tubazioni possono essere soggetti a rilasci, che potrebbero generare vapori tossici e infiammabili di NH₃. Un bacino di contenimento dotato di una cortina d'acqua costituisce un'affidabile misura per garantire la sicurezza degli operatori. Infatti, essa è un'efficiente tecnica per la mitigazione delle conseguenze derivanti da vapori di ammoniaca, in quanto consente la loro diluizione e il loro assorbimento.

SAFETY MEASURES FOR AQUEOUS AMMONIA STORAGE IN DENO_x PLANTS

In DeNO_x plants aqueous ammonia storage tanks and pipelines can be subjected to releases, that could generate ammonia clouds, which are toxic and flammable. A catch basin equipped with a water curtain is a reliable measure to ensure operators safety. In fact the water curtain is an efficient technique to control and mitigate toxic and flammable ammonia vapors, because it dilutes gaseous cloud by air entrainment and absorbs ammonia, that is soluble in water.

INTRODUZIONE

Gli impianti DeNO_x, deputati all'abbattimento degli ossidi di azoto nelle centrali termoelettriche a vapore, necessitano di considerevoli quantitativi di soluzione acquosa di ammoniaca per poter assicurare delle efficienti performance di rimozione. Questo implica il ricorso a serbatoi di stoccaggio, il cui numero dipende principalmente dalla taglia dell'impianto, dal combustibile impiegato (valori dei fattori di emissione degli NO_x) e dalla gestione dei rifornimenti della soluzione ammoniacale, che solitamente avvengono con un intervallo temporale di 14 - 21 giorni. Tali serbatoi sono fuori terra, cilindrici, ad asse orizzontale e possono essere soggetti a rilasci accidentali della soluzione acquosa di NH₃ nei bacini di contenimento a causa di fessurazioni della loro superficie o di perdite dalle flange di connessione delle tubazioni. Le condizioni di pressione e di temperatura della soluzione stoccata e le sue proprietà chimico-fisiche comportano, in caso di eventuali perdite, la formazione di una pozza nel bacino, dalla quale si può generare una nube tossica e infiammabile di vapori di ammoniaca, che potrebbe costituire un serio pericolo per la salute e la sicurezza degli operatori. Nel presente lavoro vengono descritte delle misure di sicurezza, applicabili all'area di stoccaggio, che hanno la finalità di limitare gli eventi incidentali (esposizione a vapori tossici e rischio di esplosione della nube) derivanti dalla formazione di vapori di NH₃.

PROPRIETÀ DELLA SOLUZIONE AMMONIACALE

Negli impianti DeNO_x, utilizzati nel settore termoelettrico, si opera generalmente con soluzioni acquose di NH₃ aventi una concentrazione in peso pari al 25%. Il valore della concentrazione incide sulla temperatura di ebollizione della soluzione (Figura 1) e considerando un valore di riferimento pari al 25% dal diagramma riportato in Figura 1 si ottiene una temperatura di ebollizione di circa 37 °C (100 F). Le condizioni di stoccaggio della soluzione, caratterizzate da una pressione di 2 - 3 bar e da una temperatura di circa 15 °C, impediscono il flash del liquido (la sua temperatura di stoccaggio è inferiore alla sua

Temperatura di ebollizione della soluzione ammoniacale (F)

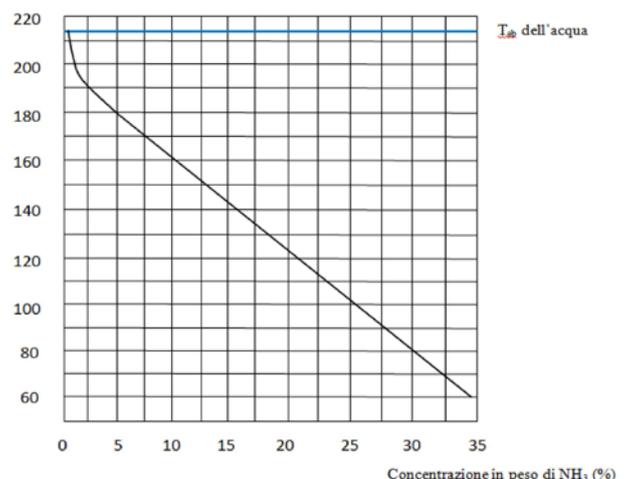


FIGURA 1 - Temperatura di ebollizione della soluzione ammoniacale

temperatura di ebollizione) in caso di rilascio accidentale, generando uno sversamento (pozza) nel bacino di contenimento.

Si riportano in Tabella 1 le principali proprietà chimico-fisiche di una soluzione ammoniacale al 25% in peso.

| Soluzione acquosa al 25% di NH ₃ | |
|---|--------------|
| Temperatura di ebollizione (°C) | 37 |
| Pressione di vapore (kPa) | 52 |
| Densità del vapore | 0,8 (aria=1) |
| Densità (g/cm ³) | 0,9 (T=20°C) |
| Temperatura di autoignizione (°C) | 651 |

TABELLA 1 - Proprietà fisiche e chimiche

RILASCIO DELLA SOLUZIONE AMMONIACALE NEL BACINO: MODALITÀ DI SCAMBIO TERMICO

Il rilascio della soluzione acquosa di ammoniaca nel bacino può discendere da perdite dei serbatoi (rotture, fessurazioni) o delle flange di connessione (causa più probabile). Poiché il liquido rilasciato è una miscela (acqua e ammoniaca), per la stima della portata dei vapori di NH_3 , che evapora dalla pozza, si deve considerare l'evaporazione preferenziale dei composti più volatili. In quest'ottica l'ammoniaca prevale sull'acqua in quanto ha una temperatura di ebollizione a pressione atmosferica nettamente più bassa ($T_{\text{eb,NH}_3} = -33 \text{ }^\circ\text{C}$). Nel caso di liquidi molto volatili, ossia con temperatura di ebollizione inferiore alla temperatura ambiente (ammoniaca), l'evaporazione è dovuta principalmente allo scambio termico fra il liquido nella pozza e l'ambiente circostante (bacino e contributo dell'irraggiamento solare) e non al trasferimento di materia dovuto alla diffusione. La portata massica di ammoniaca liquida, che evapora per unità di superficie della pozza, può essere calcolata mediante la seguente equazione:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{q_B}{\lambda(T_{\text{eb,NH}_3})} + \frac{q_{\text{irr}}}{\lambda(T_{\text{eb,NH}_3})} \quad (1)$$

In cui:

- m_{NH_3} rappresenta la portata massica di ammoniaca per unità di superficie, che evapora dalla pozza (kg/s m^2);
- q_B indica il flusso termico trasmesso dal bacino (W/m^2);
- q_{irr} indica il flusso termico derivante dall'irraggiamento solare (valore massimo pari a circa 1.000 W/m^2);
- $\lambda(T_{\text{eb,NH}_3})$ rappresenta il calore latente di vaporizzazione dell'ammoniaca ($13,7 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$);

Inizialmente il flusso termico verso la pozza di liquido proviene dal bacino di contenimento, ma con il conseguente raffreddamento della sua superficie acquistano maggiore importanza l'irraggiamento solare e lo scambio termico per convezione con l'aria. L'apporto termico proveniente dal bacino (q_B) si può calcolare con la seguente equazione:

$$q_B = \frac{k_B \cdot (T_B - T_{\text{eb,NH}_3})}{\sqrt{\pi \cdot \alpha_B \cdot t}} \quad (2)$$

dove

- k_B = conducibilità termica del bacino ($\text{W/m } ^\circ\text{C}$);
- T_B = temperatura della superficie del bacino ($^\circ\text{C}$);
- $T_{\text{eb,NH}_3}$ = temperatura (di ebollizione) dell'ammoniaca nella pozza ($^\circ\text{C}$);
- α_B = diffusività termica del bacino (m^2/s);
- t = tempo trascorso dall'inizio del rilascio (s).

MISURE DA ADOTTARE IN PRESENZA DI PERDITE DI SOLUZIONE AMMONIACALE

Le perdite possono derivare da serbatoi, tubazioni, accoppiamenti flangiati e apparecchiature di movimentazione (pompe di trasferimento della soluzione ammoniacale nei serbatoi). È necessario ridurre il più possibile la quantità di vapori di NH_3 , che potrebbero generarsi successivamente a un rilascio, sia per diminuire l'esposizione antropica (tossicità dell'ammoniaca) e ambientale sia il rischio di incendio (infiammabilità dei vapori).

Per perseguire questo ultimo obiettivo si deve:

- ridurre il tempo di intervento degli operatori al fine di limitare la quantità rilasciata;
- contenere la superficie di spandimento della soluzione per limitare l'area evaporante;
- immettere schiuma sulla soluzione presente nel bacino per contrastare l'evaporazione dei vapori ammoniacali; tale soluzione è particolarmente utile qualora ci fossero perdite rilevanti o dei tempi di intervento particolarmente lunghi.

Poiché gli spandimenti della soluzione possono verificarsi anche all'esterno del bacino, le flange di connessione dovrebbero essere dotate di collarini di apertura e le tubazioni (di trasferimento della soluzione ai serbatoi di stoccaggio e da questi alla stazione di vaporizzazione) dovrebbero, per quanto possibile, essere in trincea per agevolare la raccolta e il recupero delle perdite.

SPANDIMENTO DELLA SOLUZIONE AMMONIACALE NELL'AREA DI CARICO DEI SERBATOI

Le pompe, asservite ai serbatoi di stoccaggio o comunque impiegate per il trasferimento della soluzione acquosa di NH_3 dai o ai serbatoi, devono essere collocate all'interno di un bacino di contenimento, che deve avere un fondo di adeguata pendenza (>1%) per consentire il convogliamento delle perdite in un pozzetto di raccolta, munito di rilevatori (analizzatori di ammoniaca) in grado di trasmettere degli allarmi in sala controllo qualora fosse rilevata una perdita, in modo da intervenire nel più breve tempo possibile, limitando le conseguenze pericolose (formazione di una nube tossica e infiammabile) del rilascio.

BACINO DI CONTENIMENTO DEI SERBATOI DI STOCCAGGIO: RILEVAZIONE DEI RILASCI E MITIGAZIONE DEI LORO EFFETTI

I serbatoi di stoccaggio della soluzione sono posizionati all'interno di un bacino di contenimento realizzato in calcestruzzo, che svolge una duplice funzione, poiché permette di proteggere il terreno da percolamenti e di captare eventuali rilasci, predisponendo interventi tesi a limitare l'evaporazione dell'ammoniaca liquida. Questo viene attuato dotando la pavimentazione del bacino di un'adeguata pendenza al fine di convogliare rapidamente le perdite in un apposito pozzetto di raccolta. Come descritto nel precedente paragrafo, anche tale pozzetto è provvisto di rilevatori (analizzatori di ammoniaca), che attivano un allarme locale, visivo e acustico in sala controllo. Si installano due rilevatori (uno in funzione e l'altro in stand-by) per fronteggiare eventuali anomalie di funzionamento. Come misura di sicurezza finalizzata a limitare le conseguenze derivanti dalla formazione di una nube di vapori di NH_3 , in seguito a rilasci si installa un sistema per l'immissione di schiuma nel bacino per ricoprire l'area dell'eventuale spandimento, inibendone l'evaporazione. Per ricorrere a questa opzione è necessario dimensionare correttamente la struttura di contenimento. Dal momento che lo stoccaggio della soluzione ammoniacale richiede alcuni serbatoi (ognuno di essi può essere riempito fino al 85% della sua capacità per garantire un sufficiente spazio per i vapori di ammoniaca), il volume del bacino dovrà essere il valore maggiore tra il volume del serbatoio più grande

e il 33% del volume complessivo di tutti i serbatoi impiegati. È buona prassi maggiorare in modo opportuno (circa del 10%) il volume calcolato, per immettere la schiuma nel bacino qualora si verificassero delle perdite.

MISURE DI SICUREZZA APPLICABILI AI BACINI DI CONTENIMENTO: LE LAME DI ACQUA

L'utilizzo di cortine di acqua (lame di acqua) è ampiamente diffuso come dispositivo antincendio a protezione di aree critiche degli impianti. Esse, però, possono essere sfruttate anche per un altro scopo, cioè l'abbattimento di vapori tossici e infiammabili. In particolare possono essere applicate ai bacini, contenenti i serbatoi di stoccaggio della soluzione acquosa di ammoniaca, come misura di sicurezza al fine di mitigare gli effetti sulla salute degli operatori della formazione di una nube di vapori di NH_3 in seguito all'evaporazione di una pozza, derivante da un rilascio non previsto durante il regolare esercizio dell'impianto $DeNO_x$. Le lame di acqua consentono di ridurre le quantità di ammoniaca disperse nell'ambiente, limitando l'estensione delle aree interessate da concentrazioni pericolose per la salute (LC_{50} , IDLH), e la probabilità di accensione della nube. La direzione di erogazione del getto può essere verticale (rivolta verso il basso o verso l'alto) o inclinata (Figura 2).

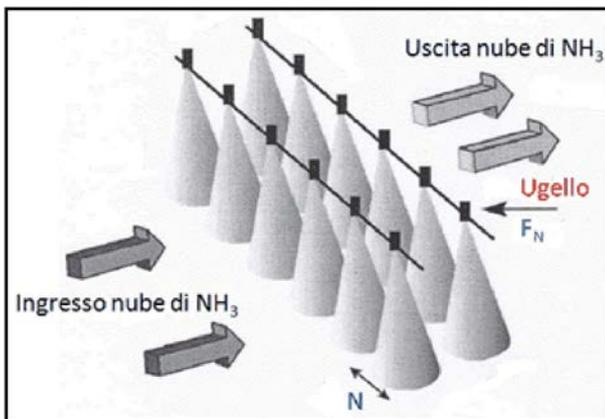


FIGURA 2 - Barriera idrica

L'azione delle cortine di acqua è particolarmente efficace per abbattere i vapori ammoniacali in quanto all'opera di diluizione, dovuta al richiamo di aria, si aggiunge il contributo dell'assorbimento, data la buona solubilità dell'ammoniaca in acqua.

LE CORTINE DI ACQUA: IL MODELLO WATCUR

Diversi modelli sono stati proposti per il dimensionamento delle barriere idriche. Molti di questi, però, sono adatti a simulare l'abbattimento di vapori di sostanze per nulla miscibili in acqua (GPL), invece per l'ammoniaca si deve considerare anche il contributo dell'assorbimento, dovuto alla sua miscibilità con l'acqua. Per questo motivo, il modello più idoneo per dimensionare la cortina di acqua da installare a protezione dell'area di stoccaggio della soluzione ammoniacale è il modello "Watcur" (Water Curtain), che identifica, come parametro fondamentale per determinare

l'efficienza del dispositivo di protezione, la portata di acqua erogata. L'effetto di diluizione è più marcato nella zona più vicina al rilascio, invece si affievolisce, fino ad annullarsi, all'aumentare della distanza. La concentrazione (kg/m^3) dei vapori di NH_3 nella nube (in assenza di cortina), che si potrebbe originare, è data da:

$$C_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{V_a + V_{NH_3}} \quad (3)$$

in cui:

- m_{NH_3} = portata massica di ammoniaca presente nella nube (kg/s);
- V_a = portata volumetrica di aria (m^3/s);
- V_{NH_3} = portata volumetrica di ammoniaca (m^3/s).

La presenza di barriere idriche (cortina d'acqua) comporta un trascinamento di aria aggiuntiva (diluizione dei vapori), che, sensibilmente vicino al punto di rilascio, non è trascurabile rispetto a V_a . Pertanto, considerando la portata volumetrica di aria richiamata (V_{ca}) dalla cortina, l'espressione 3 assume la seguente forma:

$$C_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{V_a + V_{NH_3} + V_{ca}} \quad (4)$$

Il valore di V_{ca} viene influenzato dalla posizione delle lame di acqua rispetto alla direzione in cui spira il vento e nelle applicazioni pratiche si fa riferimento a una portata di $10 m^3/s$ di aria richiamata per litro/s di acqua erogata. Nel modello, il contributo dell'assorbimento viene considerato introducendo un coefficiente $R (<1)$, indicante la frazione di ammoniaca assorbita:

$$C_{NH_3} = \frac{m_{NH_3} \cdot (1-R)}{V_a + V_{NH_3} \cdot (1-R) + V_{ca}} \quad (5)$$

Tale parametro è dipendente dalla portata di acqua erogata dalla cortina e viene desunto da dati sperimentali. L'efficienza della barriera idrica (η_{CA}), data dal rapporto tra la portata massica di aria richiamata e i litri di acqua al secondo erogati dal dispositivo di protezione, può essere calcolata mediante la seguente formula, convalidata da osservazioni sperimentali:

$$\ln \eta_{CA} = A + \frac{A_1}{M_L} + \frac{A_2}{\ln M_L} \quad (6)$$

dove:

- A , A_1 e A_2 sono dei coefficienti empirici, rispettivamente pari a $2 - 2,8 / -0,05 / -0,6$ in caso di barriere idriche aventi ugelli distanziati di circa 3 metri, con pressione del getto pari a 10 bar e angolo di spruzzo di 30° ;
- M_L indica la portata volumetrica di acqua erogata dalla cortina per unità di lunghezza ($l/s/m$).

Gli ugelli erogatori sono caratterizzati da un parametro denominato "indice di flusso" (F_N), espresso in

$$\frac{kg}{s \cdot Pa^{1/2}}$$

che correla la portata massica erogata (m_{H_2O}) alla pressione di esercizio (p):

$$F_N = \frac{m_{H_2O}}{\sqrt{P}} \quad (7)$$

MITIGAZIONE DEGLI EVENTI INCIDENTALI DERIVANTI DALLA FORMAZIONE DI VAPORI AMMONIACALI

Ipotizzando la formazione di una pozza nel bacino in seguito a una perdita, si può calcolare con l'equazione 2 il flusso termico (q_B) trasmesso dalla superficie del bacino e successivamente stimare la portata di ammoniaca evaporante per unità di superficie della pozza (m_{NH_3}) utilizzando l'espressione 1. I dati presenti in letteratura riportano un assorbimento dei vapori ammoniacali pari all'80%, con concentrazioni in aria di NH_3 superiori al 2% in volume, considerando un rapporto portata di acqua/portata di ammoniaca superiore a 70. In questo modo, essendo noto il parametro m_{NH_3} (può essere stimata in via preliminare l'area della pozza), si può calcolare la quantità di acqua erogata dalla cortina per unità di lunghezza (M_1). Inserendo tale grandezza nell'equazione 6 si trova il valore dell'efficienza della barriera idrica. A questo punto, avendo calcolato l'efficienza, è anche possibile ricavare la portata di aria richiamata (V_{cc}), necessaria per valutare la concentrazione dell'ammoniaca nella nube. Durante lo studio di fattibilità dell'applicazione di una cortina d'acqua al bacino, contenente i serbatoi di stoccaggio, si possono scegliere delle soluzioni, che permettano di ottimizzare l'abbattimento dei vapori. Ad esempio, la realizzazione di tamponature laterali lungo i lati maggiori del bacino e di una parziale tettoia costringono la nube dei vapori ammoniacali a uscire solamente dai due lati più corti della struttura di contenimento, sui quali verranno installate le lame di acqua. In questo modo viene ridotta l'entità dell'installazione e il suo ingombro. La presenza della tettoia rende anche più agevole l'installazione di un gruppo schiuma (ugelli) per consentire la copertura del bacino e limitare la portata evaporante. Pertanto per rendere l'area di stoccaggio della soluzione ammoniacale predisposta a ridurre le conseguenze derivanti dalla formazione di una nube di NH_3 si può ricorrere a:

- un sistema di abbattimento dei vapori costituito da una cortina d'acqua, posta sui lati di minore lunghezza del bacino;
- tamponature laterali e una copertura parziale (per non pregiudicare l'aerazione) del bacino mediante una tettoia metallica in modo da indirizzare verso i lati corti del bacino i vapori ammoniacali, che dovessero svilupparsi in seguito a rilasci accidentali;
- sensori per la rilevazione delle fughe di ammoniaca con trasmissione del segnale di allarme direttamente in sala controllo al fine di attivare prontamente l'intervento della barriera idrica;
- impianto per l'immissione diretta di schiuma nel bacino per inibire l'evaporazione della pozza.

CONCLUSIONI

La presenza di un bacino di contenimento dei serbatoi di stoccaggio della soluzione acquosa di ammoniaca, dotato di un'adeguata

pendenza, di un pozzetto di raccolta provvisto di rilevatori e di un sistema di abbattimento dei vapori con lame di acqua, costituisce un intervento concreto per ridurre le aree di impatto, derivanti dalla presenza di nubi pericolose, e la probabilità di ripercussioni sulla salute delle persone (il tempo di permanenza della nube in concentrazioni pericolose si riduce). La combinazione della barriera idrica e dell'impianto schiuma rappresenta un'efficace misura di prevenzione dell'esplosione della nube di vapori di NH_3 . La cortina di acqua è particolarmente indicata ed efficiente come dispositivo di sicurezza dell'area di stoccaggio della soluzione ammoniacale degli impianti $DeNO_x$ in quanto l'ammoniaca ha una marcata solubilità in acqua e in questo modo, all'azione di diluizione dei vapori, dovuta alla portata di aria richiamata, si somma il contributo dell'assorbimento.

BIBLIOGRAFIA

1. Bara A., Dusserre G. "The use of water curtains to protect firemen in case of heavy gas dispersion" - *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, (10):179 - 183, 1997
2. Buchlin J.M. "Water sprays as mitigation means" - *International Workshop on Multiphase and Complex Flow Simulation for Industry*, Ottobre 2003
3. Dandrieux A., Dusserre G., Ollivier J., Fournet H. "Effectiveness of water curtains to protect firemen in case of an accidental release of ammonia: comparison of the effectiveness for two different release rates of ammonia" - *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, (14):349 - 355, 2001
4. Fthenakis V.M. "The feasibility of controlling unconfined releases of toxic gases by liquid spraying" - *Chemical Engineering Commitee*, 83:173 - 189, 1989
5. Gupta J.P. "Dilution with air to minimize consequences of toxic/flammable gas releases" - *International Conference on the 20th Anniversary of the Bhopal Gas Tragedy*, Kanpur, India, Dicembre 2004
6. Hald K., Buchlin J.M., Dandrieux A., Dusserre G. "Heavy gas dispersion by water spray curtains: a research methodology" - *11th International EFCE Symposium*, Praga 2004
7. Hald K., Dandrieux A., Dusserre G., Buchlin J.M. "A methodology to investigate heavy gas dispersion by water-curtains" - *European Safety and Reliability Conference*, Maastricht, Giugno 2003, volume 1, pp. 741 - 746
8. Lauri R. "Centrali termoelettriche: condizioni di processo degli impianti SCR" - *La Termotecnica*, pp. 79 - 82, Gennaio/Febbraio 2012
9. McQuaid J., Fitzpatrick R. D. "Air entrainment by water sprays: strategies for application to the dispersion of gas plumes" - *Journal of Occupational Accidents*, (5):121 - 133, 1983