

RILASCI DI ACIDO FLUORIDRICO: COMPARAZIONE DI MODELLI PER LA SIMULAZIONE DELLA DISPERSIONE DEI VAPORI

M.Concion¹, L.Tomiato¹, D.DeDominicis¹, F.Antonello², F. Zenier²

1 SOMMARIO

Nella pratica industriale non è raro il caso di trafiletti o piccole perdite, le conseguenze delle quali sono risultate in genere contenute, pur se non trascurabili per quanto riguarda la sicurezza dei lavoratori. L'applicazione di molti modelli di simulazione a tali eventi fornisce tuttavia aree di pericolo piuttosto estese, in genere maggiori di quelle osservate. Il fatto che molti dei modelli teorici disponibili siano stati validati in base a sperimentazioni non giustifica tali incongruenze, anche se i risultati possono non dipendere dai modelli, ma dall'applicazione pratica.

Si è ritenuto utile svolgere uno studio su alcuni casi di piccole perdite considerando una sostanza caratterizzata da un comportamento particolare, l'acido fluoridrico, confrontando i risultati di alcune applicazioni, mettendo in luce una serie di aspetti che possono fornire la giustificazione dei risultati non sempre coerenti e sottolineando la necessità di analizzare i risultati in base all'esperienza.

2 LA SIMULAZIONE DI RILASCI DI GAS O VAPORI IN ATMOSFERA

Il caso di fuoriuscita di sostanze con sviluppo di gas o vapori nell'ambiente è un'evenienza non rara nell'esperienza storica ed ha riguardato sia il settore industriale che quello del trasporto; l'esigenza di valutare i rischi connessi con determinate attività ed i casi più eclatanti di incidente hanno dato luogo ad una serie di studi che hanno prodotto svariate teorie di calcolo tradotte poi in modelli matematici.

Alcuni di questi modelli sono ormai entrati nell'uso comune dei tecnici che svolgono l'analisi di rischio per la previsione delle aree che possono essere interessate da concentrazioni pericolose di aeriformi.

Questa prassi, che trova ormai applicazione da alcuni decenni, ha generato anche l'esigenza di avere un riscontro dell'affidabilità di tali previsioni, concretata nello svolgimento di numerose sperimentazioni che hanno permesso l'affinamento della modellistica.

Per ovvi motivi, si è trattato in genere di simulazioni condotte in aree disabitate, spesso desertiche, caratterizzate dall'assenza di ostacoli alla propagazione dei gas o vapori, oppure di test in scala condotti in laboratorio.

Dato che il settore più interessato era quello degli incidenti rilevanti, le simulazioni sono state in prevalenza orientate a verificare le prestazioni dei modelli su rilasci di entità notevole. Così, ad esempio, sono state svolte prove di rilascio di ammoniaca anidra con portate dell'ordine di 100 kg/s (Desert Tortoise Trials nel deserto del Nevada), o di qualche decina di kg/s di gas naturale (Maplin Sands UK) o ancora rilasci di qualche migliaio di m³ di freon (Thorney Island UK).

Uno dei risultati di queste prove è stata la verifica del comportamento particolare di alcune sostanze, quali l'ammoniaca, il gas naturale, l'acido fluoridrico, che nella fase iniziale della dispersione formano miscele con densità maggiore dell'aria.

Risultano invece estremamente rare simulazioni reali su piccole perdite, probabilmente per il fatto che a tali evenienze, non rare nell'esperienza storica, non sono correlati danni o conseguenze di rilievo.

Per queste eventualità si richiede sempre più spesso una valutazione dell'estensione delle aree che possono essere interessate da concentrazioni pericolose, ovvero delle distanze dal punto di rilascio alle quali è stimabile possa essere presente una concentrazione pericolosa.

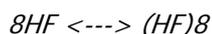
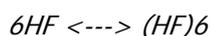
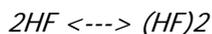
A prescindere dal modello teorico adottato per tali valutazioni, i risultati portano quasi sempre a distanze non trascurabili, anche dell'ordine del km o più, molto spesso non congruenti con le osservazioni riportate nei casi accaduti e registrati sia in banche dati internazionali, sia nella documentazione aziendale.

¹ ARPA Veneto – Servizio Rischi Industriali – Via Lissa 6, 30171 Mestre Venezia (tel. 0415445-687/684 mail:mconcion@arpa.veneto.it)

² ARTES S.r.l. – Via C. Battisti 2/A, 30035 Mirano Venezia (041-5727854 – mail: franco.a@artes.191.it)

2.1 Il caso dell'acido fluoridrico

È abbastanza noto che nel caso di rilascio di acido fluoridrico (HF) in atmosfera si forma inizialmente una nube di vapori più pesanti dell'aria nonostante il peso molecolare del HF sia inferiore a quello dell'aria. Ciò dipende dalla peculiarità del HF di creare dei polimeri, con formazione di molecole (dimeri, tetrameri, esameri) che comportano un aumento del peso molecolare ed una variazione delle proprietà termodinamiche dei vapori. Le reazioni che avvengono possono essere descritte dalle seguenti relazioni



Nella fase successiva, in funzione dell'umidità presente nell'atmosfera, della temperatura e del rateo di diluizione dei vapori in aria, avviene una graduale depolimerizzazione, con conseguente ritorno alla molecola originaria del HF con peso molecolare 20,01.

Questo comportamento influenza la dispersione dei vapori in maniera determinante, sia per il cambiamento della densità della nube, sia per le variazioni di temperatura conseguenti alla polimerizzazione, alla successiva depolimerizzazione ed alla diluizione dei vapori con l'umidità dell'aria. Varie teorie sono state elaborate per descrivere tale fenomeno ed i risultati forniti dai modelli matematici basati su alcune di queste teorie sono stati comparati con sperimentazioni in campo fornendo soddisfacenti approssimazioni.

In particolare, sono state condotte prove di rilascio con portate dell'ordine di 10 kg/s o più di acido fluoridrico anidro, confrontando le misurazioni con svariati modelli di simulazione ed ottenendo risultati abbastanza diversificati. Una delle comparazioni ottenute è riportata di seguito.

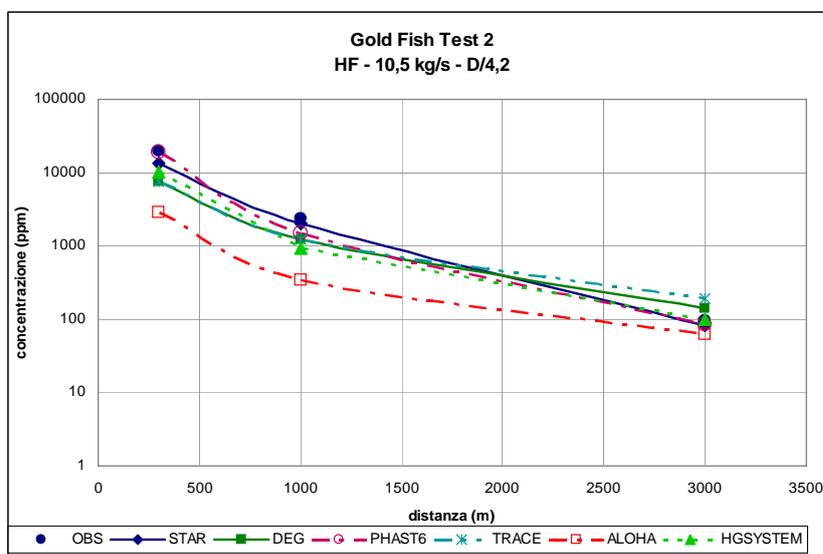


Fig. 1

Gli scenari considerati nella presente relazione, tuttavia, si discostano non poco da tali sperimentazioni, data la bassa portata di rilascio che li caratterizza.

3 DESCRIZIONE DEL CAMPO DI INDAGINE

Nell'ipotesi di perdita di acido fluoridrico da una guarnizione o da un piccolo foro, gli scenari che ne derivano possono essere raggruppati in due tipologie:

- un trafilamento o percolamento di liquido che forma una piccola pozza dalla quale evapora una frazione di vapori;
- un jet di vapori misti ad aerosol.

Le condizioni che determinano l'uno o l'altro degli scenari possono essere molteplici, ma riferendosi a fori o aperture di dimensioni limitate, quali possono essere quelle di un trafileamento, avranno poca influenza sulla dispersione, ovvero possono essere determinanti solo nelle adiacenze del punto di rilascio.

Le condizioni meteorologiche assunte per le simulazioni sono rappresentative di molti siti industriali italiani, in particolare nella pianura padana, ma anche per altre aree in cui le rilevazioni meteorologiche mostrano una prevalenza di venti deboli.

Per eseguire lo studio e la comparazione si sono definiti alcuni scenari rappresentativi sui quali applicare i modelli, basandosi anche su alcuni eventi verificatisi realmente. I dati e le variabili adottate per le simulazioni sono riportate nella tabella 1 in appendice.

Per le simulazioni sono stati utilizzati alcuni noti programmi informatizzati di calcolo.

- ALOHA (Areal LOcation of Hazardous Atmospheres) US-EPA, costituito da una serie di modelli per la simulazione del rilascio, dell'evaporazione conseguente e della successiva dispersione dei vapori o gas sviluppati.
- DEGADIS 2.1 (Dense GAs DISpersion - U.S. Coast Guard, G.R.I. & A.P.I. - US E.P.A.) utilizzato solo per la simulazione della dispersione di gas pesanti.
- EFFECTS, (TNO Nederland) contenente vari modelli di simulazione per trattare le varie ipotesi e scenari di incidente rilevante, nel quale tuttavia non risulta incorporata la trattazione specifica per l'acido fluoridrico. La versione utilizzata, comunque, non è quella attualmente in commercio, nella quale sono state apportate numerose integrazioni.
- HGSYSTEM3, sviluppato specificatamente per l'acido fluoridrico ed oggetto di svariate applicazioni, affinamenti e validazioni per l'applicazione al settore petrolchimico (alchilazioni), divenendo uno standard dell'API (American Petroleum Institute⁴) ed un modello di comparazione per l'EPA⁵ e per altri Enti internazionali⁶.
- HFPlume, modello gaussiano integrato nel programma HGSystem, sviluppato per trattare la dispersione di vapori di acido fluoridrico in maniera alternativa.
- PHAST 6.2 (DNV London) che comprende una serie di modelli per la simulazione dei più comuni scenari di incidente ed incorpora il modello UDM (Unified Dispersion Model) nel quale è considerato il comportamento dell'acido fluoridrico mediante apposite routine di calcolo.
- STAR – Safety Techniques for Assessment of Risk⁷, in cui è stata inserita la trattazione specifica per l'acido fluoridrico⁷ validata attraverso comparazioni con altri modelli e con i risultati delle sperimentazioni denominate Goldfish Trials⁸.

4 RISULTATI

Scenario 1

Si considera una perdita su un circuito di HF liquido, con apertura di efflusso pari ad un foro di diametro equivalente pari a 10 mm, assumendo una pressione all'interno del circuito di 2,2 bar(a) ed una temperatura di 40°C. Il regime del flusso che fuoriesce risulta bifase, sia per effetto della temperatura (maggiore del punto di ebollizione), sia per l'atomizzazione determinata dall'alta velocità di efflusso. La portata calcolata è di 0,15 kg/s.

³ *The HGSYSTEM dispersion modelling package: development and predictions – Puttock, McFarlane, Prothero, Roberts, Rees, Witlox and Blewitt – International Conference and Workshop on modeling .. – New Orleans 1991.*

⁴ *API Publ. 4636 - HGSYSTEM 3*

⁵ *US EPA "Hydrogen Fluoride Study" Report to Congress section 112(n)(6) (doc. 550R93001).*

⁶ *HSE – UK "The implication of dispersion in low wind speed conditions for quantified risk assessment - 1997*

⁷ *The Release of Heavy Gases - Hydrogen fluoride case - 7th Int. Symposium of Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry - EFCE - Taormina, 1992*

⁸ *Conduct of Anhydrous Hydrofluoric Acid Spills Experiment – Blewitt, Yohn (Amoco Corp), Koopman, Brown (LLL) – International Conference on vapor cloud modeling – Boston 1987.*

I risultati delle simulazioni effettuate per questo scenario sono riportati nelle Figg. 2, 3, 4, 5 seguenti.

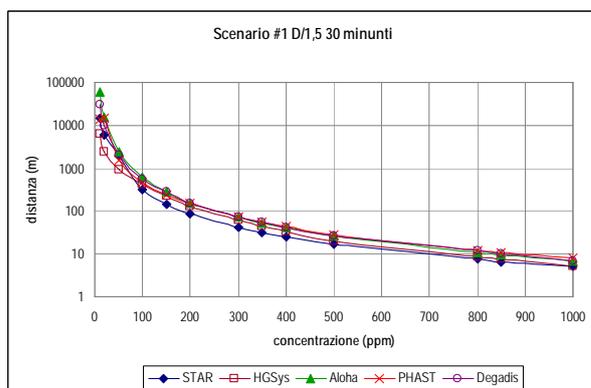


Fig. 2

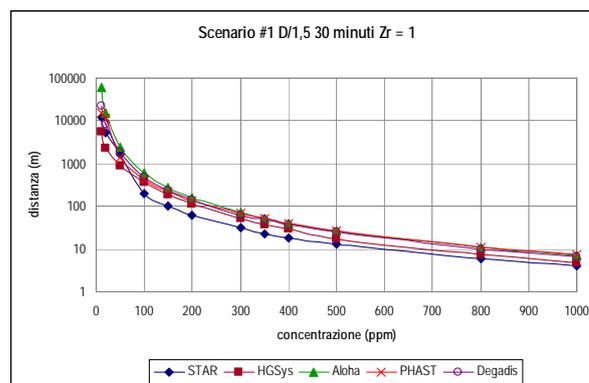


Fig. 3

La trattazione del primo degli scenari predefiniti è stata svolta considerando anche alcune variazioni di parametri meteorologici, al fine di ottenere maggiori indicazioni sulle performances dei modelli. In particolare si sono variate le velocità del vento (da 1,5 m/s a 3 m/s), il parametro di rugosità del terreno (da 0,7 a 1) ed il tempo di campionamento (da 10 minuti a 30 minuti) che può essere correlato al tempo di esposizione. Di seguito si riportano i grafici in cui sono riprodotti i risultati.

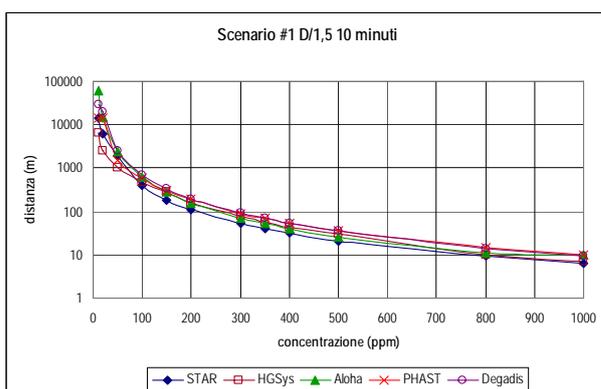


Fig. 4

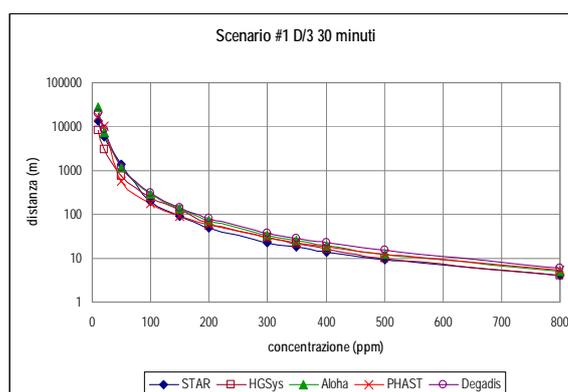


Fig. 5

Dalle risultanze di questa simulazione si rileva una concordanza sostanziale dei risultati dei modelli per le lunghe distanze (a 1000 m le concentrazioni variano da un minimo di 5 ppm indicate da HGSystem e STAR, ad un massimo di 8 ppm fornito da Phast), mentre nelle brevi e medie distanze gli scostamenti sono maggiori, fino a raggiungere anche il 100% (a 100 m i risultati vanno da un minimo di 310 ppm fino al massimo di ca. 610 ppm).

Le indicazioni che si ricavano per questo scenario, che è rappresentativo di alcuni casi storici e rientra in una tipicità abbastanza comune nelle analisi di rischio, anche se riferito a condizioni di temperatura e pressione non usuali per molte delle attività in cui viene impiegato l'acido fluoridrico, appaiono coincidere solo per le grandi distanze, ovvero per le soglie di pericolo correlate a concentrazioni piuttosto basse e relative ad effetti di irritazione o disagio.

I casi successivi, che riguardano scenari più frequenti nell'esperienza storica e nei quali le perdite sono però di minore entità, pur non rappresentando incidenti rilevanti, forniscono indicazioni che possono spiegare meglio le differenze nei risultati per le brevi distanze.

Scenario 2

L'apertura di efflusso in questo caso viene assunta pari ad un foro di diametro equivalente di 5 mm ed il flusso sarà ancora in regime bifase, similmente allo scenario 1. La fuoriuscita è stazionaria, di durata 10 minuti, con portata di efflusso calcolata dell'ordine di 0,09 kg/s.

Questo scenario è rappresentativo di un evento reale accaduto in un impianto di produzione di HF nel 1999, che ha riguardato la foratura di una connessione di un manometro posto su un serbatoio che veniva esercito nelle condizioni adottate per le simulazioni. Gli effetti sono stati stimati sulla base delle segnalazioni degli analizzatori installati nell'area di stoccaggio e delle osservazioni rilevate dal personale che è intervenuto per porre rimedio all'evento. I due analizzatori posti a ca 10 m dall'origine della perdita, con soglie di allarme a 1,5 e 3 ppm, hanno rilevato concentrazioni oltre il fondo scala (3 ppm). Dalle testimonianze del personale intervenuto l'odore del HF veniva percepito fino a distanze di alcune decine di metri; a circa 100 m sottovento non risultava rilevabile l'odore. L'evento si è verificato di notte, con vento molto debole, per cui le condizioni meteo sono state stimate essere F/1,5.

Sulla scorta delle testimonianze del personale intervenuto, le dimensioni iniziali del foro potrebbero essere state leggermente inferiori a quelle adottate per lo scenario di simulazione; infatti, mentre la dispersione dei vapori è stata tempestivamente contenuta mediante l'attivazione delle cortine d'acqua poste a protezione dello stoccaggio, la perdita continuava per il tempo necessario a degasare il serbatoio e ad intervenire sulla connessione, con ulteriore corrosione. I risultati delle simulazioni, eseguite sono riportati nella seguente Figura 6.

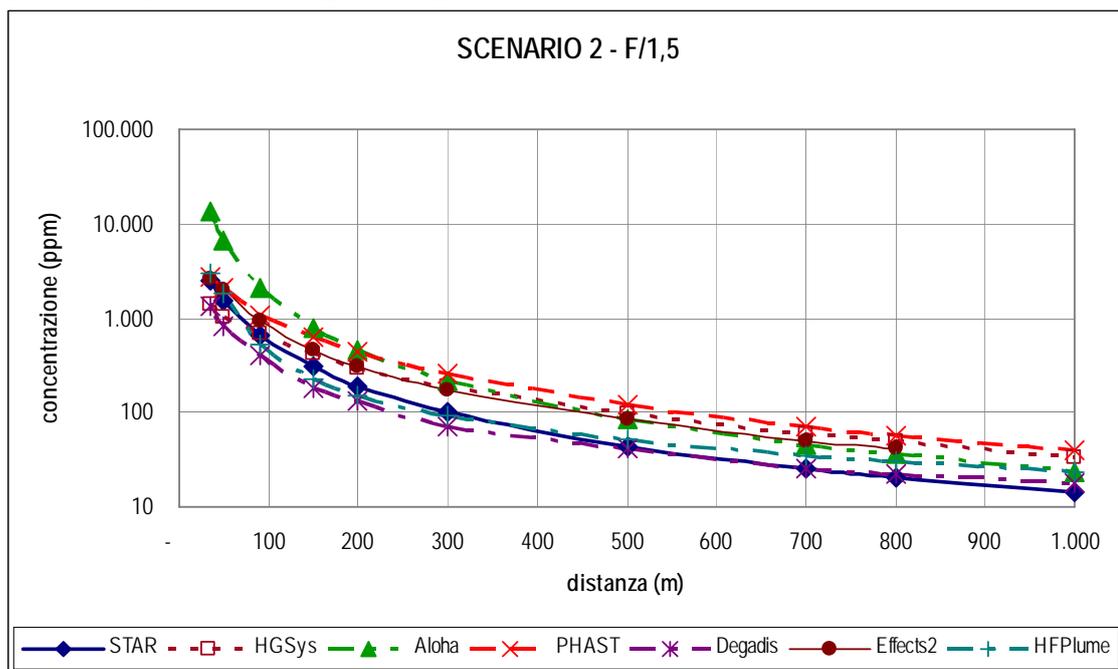


Fig. 6

La comparazione dei risultati con le testimonianze porta alla conclusione che tutti i modelli sovrastimano notevolmente le concentrazioni: alla distanza di 90 m i modelli forniscono l'indicazione di concentrazioni comprese tra 6600 ppm (Aloha) e ca 400 ppm (Degadis). Nella tabella 1 seguente sono riportati i dati forniti.

distanza	STAR	HGSys	Aloha	PHAST	Degadis	Effects2	HFPlume
35	2.500	1.400	13.400	2758	1.343	2.564	2.946
50	1.540	1.040	6.620	2058	829	1.989	1.803
90	662	685	2.100	1089	393	929	531

Tab. 1

Anche in questo caso si rilevano differenze notevoli nelle brevi distanze ed una sostanziale concordanza di risultati nel campo delle distanze maggiori.

Scenario 3

Il caso si riferisce alla perdita di contenimento di una bombola o di un contenitore analogo, con formazione di una nube di circa 500 kg di vapori in pochi secondi.

Questo caso viene simulato come un rilascio istantaneo, per cui diventa importante il tempo per il quale perdurano le concentrazioni, dato che le soglie di tossicità sono definite in funzione del tempo di esposizione. Le condizioni meteorologiche si riferiscono ancora a periodi notturni o transitori con vento lieve (stabilità E, velocità del vento 2 m/s) e ad un ambiente non industriale, con ostacoli di media altezza.

Anche per questa eventualità ci sono esperienze di casi reali verificatisi, tuttavia le testimonianze non sono sufficienti a fornire riscontri con i risultati delle simulazioni che vengono presentati in forma diversa.

Trattandosi di un rilascio istantaneo, infatti, la persistenza delle concentrazioni pericolose, o di soglia, è data dal tempo di passaggio della nube di vapori rispetto ad un determinato punto nello spazio. Per questa rappresentazione, tuttavia, non tutti i modelli forniscono la concentrazione in funzione della distanza dalla sorgente; alcuni forniscono solo dati puntuali, per cui la comparazione risulta più difficoltosa.

Nel grafico di figura 7 seguente sono riportati i risultati forniti da alcuni dei modelli.

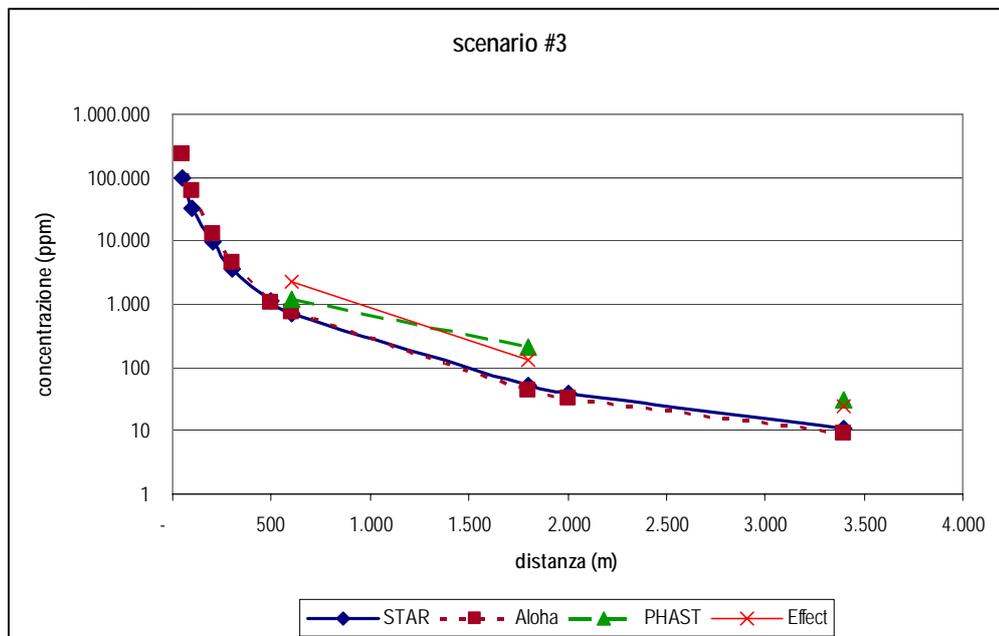


Fig. 7

La difficoltà nella rappresentazione dei risultati deriva dal fatto che in molti casi non viene fornita la durata o persistenza della concentrazione in un dato punto. Nel caso specifico, ad esempio, sia STAR che Aloha indicano una concentrazione a ca 600 m di 725 ppm, ma riferendosi alla soglia di ospedalizzazione per un tempo di esposizione di 5 minuti (180 ppm), il tempo di persistenza fornito da STAR a questa distanza è intorno a 164 secondi, cioè poco meno di 3 minuti, tempo al quale corrisponderebbe una soglia di ca 300 ppm.

In altri termini, se la soglia di 180 ppm viene indicata situarsi nel campo 1200÷2000 m, a seconda del modello utilizzato, occorre anche conoscere il tempo di persistenza di tale concentrazione per avere una indicazione degli effetti attesi.

Gli effetti tossici sono infatti correlati al tempo di esposizione, quindi la soglia di concentrazione sarà maggiore quanto più diminuisce il tempo di persistenza.

Gli effetti connessi allo scenario ipotizzato possono essere valutati correttamente, pertanto, solo se è possibile avere la concentrazione massima e la persistenza di tale concentrazione e di quelle di soglia

in funzione del tempo e comparando tali dati con le indicazioni sugli effetti dell'esposizione in funzione del tempo.

Nel caso specifico, dato che la persistenza delle concentrazioni di soglia risulta al massimo di qualche minuto, occorre riferirsi alle concentrazioni che comportano effetti immediati, cioè per esposizione di pochi secondi, in base alle quali la zona di rischio per ospedalizzazione si può stimare dell'ordine di 500 m.

Scenario 4

Nel quarto scenario si considera una perdita rilevante di acido fluoridrico liquido a temperatura superiore all'ebollizione, con formazione di una pozza confinata ed evaporazione stazionaria. Le condizioni atmosferiche assunte per questo caso, dalla verifica con le registrazioni effettuate nell'arco di 30 anni dalle stazioni dell'Aeronautica Militare e dell'ENEL, sono poco frequenti nel nostro paese, tuttavia rientrano tra quelle suggerite in varie linee guida.

In questo caso la portata di efflusso è ca 1,83 kg/s e la durata dell'evento è assunta intorno ai 30 minuti. I risultati delle simulazioni sono riportati nella seguente figura 8.

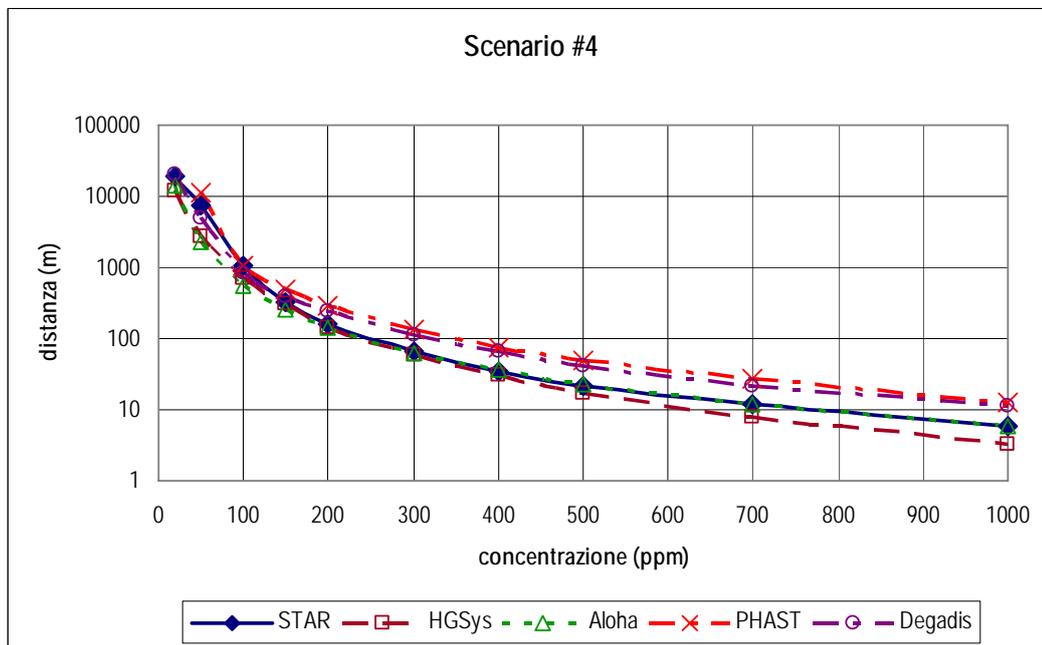


Fig. 8

La prima indicazione che si ricava dall'osservazione dei risultati è quella di uno scostamento che, contrariamente a quanto rilevato negli scenari 1 e 2, aumenta con la distanza, giungendo a fornire concentrazioni comprese tra un minimo di 3,2 ppm (HGSys) ed un massimo di 13 ppm (Phast) alla distanza di 1000 m. Da rilevare come, per distanze superiori ai 150 m i risultati dei modelli Aloha e STAR sono molto concordi.

Queste discordanze appaiono derivare in parte dalla diversa trattazione per velocità del vento un pò spinte, anche se in effetti le teorie su cui si basano i modelli sono piuttosto simili.

5 CONCLUSIONI

Sono stati applicati vari modelli di simulazione a scenari di incidente che considerano perdite di acido fluoridrico. Pur con le ovvie differenze attese nei risultati, si sono riscontrate alcune tendenze che portano ad una sostanziale concordanza nei risultati per alcune condizioni:

nel caso di perdite di limitata entità si osservano scostamenti minori nel campo delle grandi distanze, quanto più aumenta la distanza, tanto più le concentrazioni calcolate tendono ad avvicinarsi, nel caso di rilasci rilevanti ed in condizioni di vento forte l'andamento appare invece invertito, aumentando lo scostamento dei risultati quanto più aumenta la distanza dalla sorgente.

Una ulteriore indicazione riguarda il caso di eventi istantaneo o di breve durata, per la simulazione dei quali sono disponibili svariati modelli, pochi dei quali tuttavia forniscono tutte le informazioni necessarie ad una valutazione oculata degli effetti.

Più interessanti risultano le indicazioni ricavate dalla comparazione dei risultati dei modelli con le osservazioni di eventi realmente accaduti di piccole perdite, dalle quali appare che le simulazioni portano a sovrastimare notevolmente la situazione.

In proposito, può non essere superfluo considerare l'opportunità che i risultati dei calcoli di simulazione siano confrontati con l'esperienza, specie nel caso in cui siano disponibili informazioni su casi realmente accaduti, auspicando che nelle indagini e registrazione degli incidenti e quasi incidenti siano considerate anche le situazioni e condizioni utili per il raffronto con le applicazioni modellistiche.

Appendice

Variabili adottate per le simulazioni

scenario	u.m.	#1	#2	#3	#4
tipo rilascio		continuo	continuo	istantaneo	continuo
fase sostanza		liquido	liquido	vapore	liquido
pressione	bara	2,2	1,2		2
temperatura di rilascio	K	313	298	293	303
diametro foro	m	0,01	0,005		0,016
temperatura ambiente	K	298	298	298	303
temperatura terreno	K	298	298	298	303
vel vento	m/s	1,5	1,5	2	5
stabilità		D	F	E	C
rugosità	m	0,7	1	0,5	0,5
umidità	%	75	70	75	50
diametro serbatoio	m				3
lunghezza serbatoio	m				10
battente liquido	m				2,6
lunghezza tubazione	m	10	10		
diametro tubazione	m	0,05	0,025		
portata di esercizio	kg/s	0,5	0,1		
distanza foro	m	3	0,025		
quota rilascio	m	0,5	0	1	0
dimensioni pozza	m			diam 40 m	7x7
tempo x media conc.	min	30	10		30
quota di calcolo concentraz	m	1,5	1,5	1,5	1
massa rilasciata	kg			500	
portata efflusso	kg/s	0,15	0,09		1,83
durata	min	30	10		30
sensitivity runs					
tempo media concentrazione	min	10			
velocità vento	m/s	3			
rugosità	m	1			