## POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria della Prevenzione e Sicurezza nell'Industria di Processo



## **ESPLOSIONI DA POLVERI**

## ANALISI E CRITICA DI DUE INCIDENTI INDUSTRIALI

Tesi di Laurea Specialistica di: Morigino Laura Rina Matricola: 797779

Relatore: Prof. Marco Derudi

Anno Accademico: 2014 / 2015

## Indice

Capi	itolo 1: Generalità sulle esplosioni da polvere	2
Capi	itolo 2: Meccanismo delle esplosioni	8
Capi	itolo 3: Pericolosità e classificazione delle esplosioni	.12
Capi	itolo 4: Prevenzione e mitigazione	. 38
Capi	itolo 5: Strumenti per lo studio di atmosfere esplodibili	. 39
5.1	SIWEK 20L	. 39
5.2	CFD (Computational Fluid Dynamics)	. 46
5.3	LES (Large Eddy Simulation)	. 49
5.4	FLACS	.51
5.5	CEREALI	. 60
Capi	itolo 6: Casi Studio	. 63
6.1	PHAST	. 63
6.2	IMPERIAL SUGAR	. 65
6.3	SEAL LINE	. 86
Capi	itolo 7: Conclusioni	. 95
Bibl	iografia	. 98

# Indice delle figure

Figura 1: Range di esplosività per polveri disperse in aria	4
Figura 2: Potenziale di pericolosità degli strati di polvere sottili. Uno strato di 1mm di polvere (a) genera un nube di concentrazione media di 100 g/m <sup>3</sup> se dispersa in una camera alta 5 m (b). Con un'altezza di 1 m (c 500 g/m <sup>3</sup>	na c), 5
Figura 3: Il tasso di combustione di una data massa di solidi combustibili aumenta con l'aumentare del suddivisione della stessa.	lla 6
Figura 4: Triangolo del fuoco (a sinistra) e pentagono dell'esplosione (a destra).	9
Figura 5: Test di infiammabilità, schema (a sinistra) e tubo verticale (a destra)	. 20
Figura 6: Fornace di Godbert-Greewald	. 20
Figura 7: Fibra flocculata (a sinistra) e particella sferica di polietilene (a destra)	. 27
Figura 8: Diametro medio in funzione di Kst per le esplosioni ibride.	. 30
Figura 9: vessel di 36 L utilizzato per il calcolo del MEC.	. 33
Figura 10: Contenuto adimensionale di ferro in funzione del contenuto adimensionale di carbonio	. 34
Figura 11: Siwek 20L.	. 37
Figura 12: 20-L Siwek	. 40
Figura 13: Fike 1-m <sup>3</sup>	. 42
Figura 14: Andamento della pressione P in funzione del tempo t, ottenute con la Siwek 20-L.	. 44
Figura 15: Curve pressione-tempo in riferimento all'esperimento di Denkevits	. 48
Figura 16: Curve pressione-tempo in riferimento all'esperimento di De Sarli	. 50
Figura 17: Modellazione della camera in FLACS	. 53
Figura 18: Curve pressione-tempo a livello teorico (Bauwens).	. 53
Figura 19: Andamento della pressione in FLACS	. 54
Figura 20: Effetti dell'esplosione in presenza di ostacoli (a sinistra) e senza (a destra)	. 55
Figura 21: Confronto tra i picchi di pressione P1 e P3 per esplosioni propano-aria.	. 55
Figura 22: Picco di pressione associato alle onde acustiche	. 56

Figura 23: Confronto tra i picchi di pressione P1 e P3 ottenuti dopo le esplosioni di metano	57
Figura 24: Prospetto della stanza	58
Figura 25: Posizione dei trasduttori piezoelettrici	59
Figura 26: Esplosioni di cereali negli USA	61
Figura 27: Produzione ed esplosioni di cereali negli USA	61
Figura 28: Stabilimento Imperial Sugar prima dell'esplosione	65
Figura 29: Pianta dello stabilimento	68
Figura 30: Pianta dei silos, dall'alto	69
Figura 31: Prospetto dei silos.	69
Figura 32: Volume di controllo considerato	72
Figura 33: Grafico relativo al metodo TNT equivalente, per il monossido di carbonio	73
Figura 34: Grafico relativo al metodo TNT equivalente, per l'etano	73
Figura 35: Grafico relativo al metodo Baker Strehlow, monossido di carbonio.	74
Figura 36: Grafico relativo al metodo Baker Strehlow, etano	75
Figura 37: Grafico relativo al metodo Multi Energy, monossido di carbonio ed etano	76
Figura 38: Grafico relativo al modello Fireball, monossido di carbonio ed etano	78
Figura 39: Grafico complessivo, monossido di carbonio.	79
Figura 40: Grafico complessivo, etano	80
Figura 41: Concentrazione massima rilevata per il monossido di carbonio, LFL	82
Figura 42: Concentrazione massima rilevata per il monossido di carbonio, LFL/2	83
Figura 43: Concentrazione massima rilevata per l'etano, LFL.	84
Figura 44: Concentrazione massima rilevata per l'etano, LFL/2	85
Figura 45: Concentrazione massima rilevata per l'etano, UFL	86
Figura 46: Serbatoio contenente metano all'interno dello stabilimento Seal Line	88
Figura 47: Grafico in riferimento al metodo TNT Equivalente, metano	89
Figura 48: Grafico in riferimento al metodo Baker Strehlow, metano.	90
Figura 49: Grafico in riferimento al metodo Multi Energy, metano	91

Figura 50: Grafico complessivo, metano	. 92
Figura 51: Concentrazione massima rilevata per metano, LFL	. 93
Figura 52: Concentrazione massima rilevata per il metano, LFL/2.	. 94

## Indice delle tabelle

Tabella 1: Parametri utilizzati per studiare le esplosioni da polvere.	12
Tabella 2: Valori assunti dal parametro Kst al variare del volume e del differenziale della pressione rispet	to
al tempo per polveri di amido di mais	13
Tabella 3: Reattività di nanopolveri di alluminio.	26
Tabella 4: Valori di pressione massima e Kst per campioni di legno fibroso e campioni di polietilene	28
Tabella 5: Parametri calcolati per microparticelle di titanio	37
Tabella 6: Parametri ottenuti per le sostanze utilizzate da Going e Cashdollars [14]	43
Tabella 7: Criteri proposti da Pasquill per la suddivisione in categorie dell'atmosfera	65
Tabella 8: Concentrazioni di zucchero considerate all'interno del software DESC.	67
Tabella 9: Risultati dei test di campioni raccolti dalla struttura di Port Wentworth	68
Tabella 10: Parametri utilizzati all'interno del software PHAST	71
Tabella 11: Parametri utilizzati all'interno del software PHAST per il modello Fireball.	78
Tabella 12: Distanze minime di rilevamento dei danni, in funzione delle soglie corrispondenti	80
Tabella 13: Valori di LFL e UFL per monossido di carbonio ed etano	81
Tabella 14: Caratteristiche del serbatoio contenente metano all'interno dello stabilimento Seal Line	88

Ai miei genitori,

per avermi regalato gli anni più belli della mia vita con il sudore dei loro sacrifici, e per essere sempre stati presenti in ogni momento e in ogni mia scelta.

### Introduzione

Uno dei problemi fondamentali e di grande importanza all'interno dell'Ingegneria della Sicurezza è quello delle esplosioni da polveri, la cui definizione, molto generica, potrebbe essere la seguente:

" (...) evento dannoso causato da una violenta reazione di combustione di una polvere combustibile, che avviene in presenza di particolari condizioni."

I materiali da cui possono avere origine polveri esplodibili possono essere di origine organica naturale (cereali, zucchero, carbone) o sintetica (pesticidi e materie plastiche), o ancora metalli ossidabili (alluminio, zinco, ferro).

Nei Capitolo 1, 2, 3 e 4 si sviluppano questi temi, andando ad analizzare pericolosità e problematiche appartenenti a questo tipo di esplosioni, facendo riferimento ad alcuni articoli accademici.

Nel Capitolo 5 vengono sviluppati in modo più approfondito le apparecchiature e i diversi modelli sviluppati.

Nel Capitolo 6 ci si è posti l'obiettivo di analizzare due casi studio, Imperial Sugar (Georgia, 2008) e Seal Line (Montegaldella,2007), riguardanti il primo un'esplosione da polveri di zucchero e il secondo di metano, utilizzando un software non *opensource*, PHAST.

### Capitolo 1: Generalità sulle esplosioni da polvere

Il concetto di esplosione non è univoco. Sono facilmente reperibili varie definizioni, le quali rientrano principalmente in due categorie: la prima pone la sua attenzione sul rumore, o "bang", causato del rilascio improvviso di una forte onda di pressione, o onda d'urto; l'origine di quest'onda di pressione, e quindi se il rilascio sia di energia chimica o meccanica, è di preoccupazione secondaria. Questa prima definizione è in accordo con il significato di base del termine ("improvviso scoppio").

La seconda categoria di definizioni è limitata ad esplosioni causate dal rilascio improvviso di energia chimica. Questo include esplosioni di gas e di polveri, e di esplosivi solidi.

L'accento viene spesso messo sul rilascio di energia chimica in sé e un'esplosione viene quindi definita di conseguenza. Una possibile definizione potrebbe essere la seguente:

"An explosion is an exothermal chemical process that, when occurring at constant volume, gives rise to a sudden and significant pressure rise." [1]

Diverso è invece il fenomeno denominato esplosione di polveri, il quale risulta però piuttosto semplice e facile da prevedere in termini di esperienza di vita quotidiana. Qualsiasi materiale solido che può bruciare in aria, lo farà con un violenza e con una velocità che aumenteranno via via con l'aumentare del grado di suddivisione del materiale.

La prima esplosione da polveri di cui si ha traccia si è verificata in Italia nel 1785 in un deposito a Torino a seguito di un esplosione di polveri di farina. [2] Sono seguiti altri incidenti, tra i quali possiamo ricordare:

- Nel 1878 e nel 1887, rispettivamente nel Minnesota e ad Hameln, esplosione in un mulino di farina, con 18 e 30 morti rispettivamente;
- 1965, esplosione di polveri in una fabbrica di materie plastiche a Masterton, 4 morti;

- 1982, esplosione di un silos contenente orzo e malto a Metz (Francia);
- 1995, esplosione di polveri di nylon in un impianto tessile a Methuen;
- 2008, esplosione di un impianto di stoccaggio e macinazione del grano a Lumut, 4 morti e 2 feriti;
- 2011, esplosione di polveri presso Nashville (Tennesee) in un impianto di produzione di polveri metalliche.

Incendi ed esplosioni da polveri accadono frequentemente nelle industrie manifatturiere e nei processi lavorativi che coinvolgono materiali polverulenti; le conseguenze di questi incidenti possono portare all'interruzione dell'attività produttiva per danni agli impianti e infortuni anche molto gravi ai lavoratori.

La legislazione e le norme impongono di rendere sicuri gli ambienti di lavoro, e pertanto la conoscenza dei principali fenomeni e fattori di rischio inerenti le esplosioni da polveri è indispensabile.

In linea generale, le esplosioni possono essere classificate, in ordine di pericolosità decrescente, in:

- Atomiche
- Elettriche
- Fisiche
- Chimiche
- Polveri

Anche se le esplosioni atomiche rappresentano lo stadio ultimo del potenziale distruttivo, non si può non ricordare l'incidente di Krakatoa, isola nell'Oceano Pacifico, durante il quale avvenne un'esplosione di tipo fisico dell'ordine di 1 Gt (corrispondenti a circa 1000 bombe H).

Il rischio di esplosione delle polveri è valutato tenendo conto di due fattori ben noti: la probabilità che avvenga l'esplosione e la gravità dei danni che essa potenzialmente potrebbe causare. Nelle industrie in cui si utilizzano polveri combustibili, la sensibilità dell'esplosione è una misura della probabilità con cui può verificarsi l'evento dannoso e suggerisce una via di prevenire l'esplosione non superando i limiti che delimitano le zone di pericolo (controllo delle sorgenti d'innesco attraverso il parametro MIE (minima energia di ignizione, Minimum Ignition Energy), e successivamente il controllo delle lavorazioni a caldo attraverso il parametro MIT (acronimo che indica la

minima temperatura di ignizione, Minimum Ignition Temperature). Dall'altra parte, vengono utilizzati alcuni parametri che descrivono la gravità dell'esplosione: la rapidità (variazione di pressione nell'unità di tempo, denominato MRPR) e la violenza dell'esplosione (massima pressione raggiunta durante l'esplosione, velocità della fiamma). In questo caso, la via che porta al rischio residuo accettabile è costituita dalle misure di protezione che è possibile utilizzare.

Possiamo classificare le esplosioni in due grandi classi, primarie e secondarie; le prime possono avvenire all'interno di apparecchiature industriali, quando le condizioni del cosidetto 'pentagono del fuoco' sono soddisfatte. Quelle secondarie, invece, avvengono all'esterno dell'apparecchiatura. [2]

L'obiettivo principale è quello di limitare le esplosioni primarie nell'apparecchiatura stessa dove esse avvengono; una preoccupazione fondamentale è quindi di evitare esplosioni secondarie a causa di trascinamento di strati di polvere dallo scoppio dall'onda verso l'esplosione primaria. Come si vede in Figura 1, il range di esplosività di esplosione da polveri in aria, a normali T e P, sono comparati con un range tipico massimo permesso nel contesto dell'analisi di rischio di aree industriali. Si noti che tra uno e l'altro ci siano circa 2 ordini di magnitudo di differenza. [1]



Figura 1: Range di esplosività per polveri disperse in aria.



Figura 2: Potenziale di pericolosità degli strati di polvere sottili. Uno strato di 1mm di polvere (a) genera una nube di concentrazione media di 100 g/m<sup>3</sup> se dispersa in una camera alta 5 m (b). Con un'altezza di 1 m (c), 500 g/m<sup>3</sup>.

La Figura 2 mostra che la semplice relazione tra la densità di massa dello strato di polveri,  $\rho_{bulk}$ , lo spessore dello strato h , l'altezza H della nube di polvere prodotta dallo strato e la concentrazione della polvere, c , è

$$c = \rho_{bulk} * \frac{h}{H}$$

Questa cambia se cambia, ovviamente, la sezione del tubo, o addirittura l'apparecchiatura.

In generale, i livelli di polveri disperdibili in impianti di processo rappresentano un potenziale pericolo per esplosioni di polvere secondarie, che devono essere ridotti per quanto possibile.

La dinamica di un'esplosione, ad un livello divulgativo, può essere descritta brevemente come una rapida combustione delle particelle di polvere combustibile disperse in aria in un ambiente con un certo grado di confinamento, la quale genera come prodotti i gas caldi, che si trovano a temperatura elevata. I gas caldi vorrebbero espandersi per seguire la legge dei gas perfetti, ma se vi è un grado di confinamento del volume in cui avviene il fenomeno, si ha un innalzamento della pressione (generalmente variabile tra i 6 e i 10 bar) che generalmente provoca il cedimento delle strutture circostanti e quindi lo scoppio e l'esplosione.

Quindi possiamo definire l'esplosione come un processo chimico esotermico, che avviene in condizioni di regime transitorio e che, quando avviene in un volume confinato, origina un improvviso e significativo aumento di pressione.

Spieghiamo il tutto meglio con un esempio: immaginiamo di avere un pezzo di legno (Figura 3), il quale, una volta acceso, brucia lentamente, rilasciando il suo calore per un lungo periodo di tempo. Quando questo viene tagliato in piccoli pezzi, il tasso di combustione aumenta, perché la superficie totale di contatto tra legno e aria è aumentata, e così anche il bruciamento del legno stesso è diventato più facile. Se immaginiamo di suddividere i pezzetti di legno in pezzetti ancora più piccoli,

fino ad arrivare ad ottenere piccole particelle di dimensioni dell'ordine di 0,1 mm o meno e le particelle sono sospese in un volume sufficientemente grande di aria, per dare ad ogni particella spazio sufficiente per la combustione senza restrizioni, la velocità di combustione è molto veloce e l'energia necessaria per l'innesco molto piccola. Tale nube di polvere che brucia è un esplosione di polvere.

In generale dobbiamo ricordare che la nuvola di polvere è più facile da accendere e bruciare più violentemente più piccole sono le particelle di polvere, fino a qualche granulometria limitante che dipende dal tipo di polvere.

Ovviamente, se dovesse verificarsi una tale esplosione di una nuvola di polvere all'interno di apparecchiature di processo o di lavoro, la pressione all'interno della zona d'esplosione salirebbe rapidamente, così da poter causare lo scoppio di apparecchiature di processo o di un edificio, e conseguentemente potrebbe essere rischioso e dannoso per gli addetti all'interno dell'impianto. [1]



Figura 3: Il tasso di combustione di una data massa di solidi combustibili aumenta con l'aumentare della suddivisione della stessa.

La granulometria e la superficie specifica della polvere sono fattori molto importanti per il fenomeno in questione; tuttavia, vi sono altri importanti fattori da considerare, tra i quali possiamo ricordare:

- 1. Composizione chimica della polvere, compreso il suo contenuto di umidità;
- 2. Composizione chimica e pressione iniziale e la temperatura della fase gas;
- 3. Le distribuzioni di dimensioni delle particelle e forme in polvere, che determinano la superficie specifica della polvere nello stato completamente disperso;

- Grado di dispersione, o agglomerato di particelle di polvere, che determina l'effettiva superficie specifica disponibile per il processo di combustione nella nube di polvere in un contesto industriale;
- 5. Distribuzione di concentrazione delle polveri in una nube reale;
- 6. Distribuzione della turbolenza iniziale in una nube reale;
- Possibilità di generazione di esplosione turbolenta indotta nella parte ancora non bruciato della nube;
- 8. Possibilità di distorsione del fronte di fiamma, mediante meccanismi diversi di turbolenza;
- 9. Possibilità di significativo trasferimento di calore per irraggiamento (fortemente dipendente dalla temperatura di fiamma, che a sua volta dipende dalla chimica delle particelle).

Questa complessa realtà del settore processo è condivisa anche dalla sperimentazione in laboratorio, e rappresenta una sfida costante nella progettazione di esperimenti e interpretazione adeguati risultati sperimentali.

Le esplosioni da polveri generalmente derivano dal rapido rilascio di calore dovuto alla reazione chimica:

*Combustibile* + *Ossigeno* **Prodotti** ossidati+ Calore

I materiali che hanno una composizione chimica con ossidi stabili non causano esplosioni di polvere.

I materiali che possono causare esplosioni di polveri includono:

- materiali naturali organici (sostanze alimentari, legno);
- materiali organici sintetici (polimeri, resine);
- carbone e torba;
- metalli.

### Capitolo 2: Meccanismo delle esplosioni

Andiamo ora ad analizzare il meccanismo vero e proprio delle esplosioni da polvere. [1][2]

La maggior parte delle polveri organiche (circa il 70%) sono combustibili e, a seconda delle circostanze in cui si verifica il processo di combustione, si possono avere incendi o esplosioni.

Alcune sostanze inoltre si decompongono rapidamente durante il riscaldamento, producendo un grande volume di gas, anche in assenza di condizioni di ossidazione.

Perché si possa verificare un'esplosione da polvere è necessario che in uno spazio ristretto una certa quantità, anche minima, di polvere finemente suddivisa sia dispersa nell'atmosfera in presenza di una sorgente di ignizione (innesco) sufficientemente interna.

Quando avviene l'ignizione, la fiamma si propaga attraverso la nube di polvere rilasciando energia, nei prodotti della combustione, sotto forma di calore. Il calore generato dal passaggio del fronte di fiamma provoca l'espansione dei prodotti della combustione gassosi, principalmente  $CO_2$ e H<sub>2</sub>O<sub>vap</sub>; se l'espansione è impedita da ostacoli, si genera un aumento di pressione.

E' il rilascio nell'ambiente della pressione generata durante il processo di combustione che provoca il fenomeno vero e proprio di esplosione.

Se il processo di combustione non è ostacolato, esso risulterà semplicemente in un "flash fire" che tuttavia potrà causare gravi ustioni al personale coinvolto nella sua sfera.

Perché un'esplosione possa avvenire, è necessario che si verifichino le seguenti condizioni:

- 1. Le polveri devono essere combustibili;
- 2. La polvere deve essere dispersa in aria;
- La polvere deve avere particelle di dimensioni e distribuzione tali da rendere possibile la propagazione della fiamma;
- La concentrazione della polvere (rispetto all'aria) deve rientrare nel campo della esplodibilità;
- 5. La nube di polvere deve entrare in contatto con una sorgente di ignizione sufficientemente energetica;

6. La nube di polvere deve essere contenuta in un'atmosfera capace di sostenere la combustione.

Le condizioni di cui sopra sono tutte riassunte in senso lato nel "*Triangolo del fuoco*" e più specificatamente nel "*Pentagono dell'esplosione*" (Figura 4).

Come noto il triangolo del fuoco o della combustione presuppone i seguenti elementi:

- combustibile
- comburente (o ossidante)
- sorgente di ignizione

Affinché possa verificarsi un'esplosione sono necessarie altre due condizioni oltre alle precedenti:

- il combustibile ed il comburente (o l'ossidante) devono essere mescolati assieme nella giusta proporzione
- la miscela risultante deve essere confinata



Figura 4: Triangolo del fuoco (a sinistra) e pentagono dell'esplosione (a destra).

La maggior parte delle polveri, se sufficientemente fini e secche, sono capaci di formare nubi di polveri infiammabili nell'area di uno specifico processo.

Vi sono ulteriori condizioni in grado di variare il loro campo di sensibilità all'ignizione e la violenza dell'esplosione:

 la dimensione delle particelle, la quale ha un rilevante effetto sulla velocità della reazione dovuta alla superficie reagente disponibile per la reazione stessa: una riduzione di 1/8 della dimensione originaria della particella comporta un incremento di 800 volte dell'area superficiale. Sperimentalmente si è visto che particelle di dimensioni superiori a 500  $\mu$ m non contribuiscono sostanzialmente alla propagazione della fiamma per gli effetti dell'inerzia termica. Il rischio diventa elevato con particelle di dimensioni pari o inferiori a 75  $\mu$ m, che oltretutto rimangono in sospensione in aria per un tempo considerevole;

 il contenuto di umidità: il quale riduce la sensibilità all'ignizione delle polveri infiammabili, e la loro violenza dell'esplosione, in primo luogo perché limita la tendenza della polvere a formare nubi ed in secondo luogo perché l'umidità assorbe una parte del calore di combustione.

La miscela aria-polvere (miscela non omogenea) deve trovarsi entro definite concentrazioni per costituire un rischio di esplosione (range di infiammabilità); pertanto gli impianti devono essere progettati per operare ben al di fuori di questo range.

Il limite inferiore di infiammabilità, LEL, anche se spesso coincide con il MEC, la minima concentrazione esplodibile, varia in funzione del tipo di polvere (granulometria e sostanza), tuttavia se non sono disponibili dati precisi, si considera il valore di 40-50 g/m<sup>3</sup>.

Per assicurare condizioni operative sicure è consigliabile adottare un valore di 10 g/m<sup>3</sup> (25 % MEC).

L'uso del limite superiore di esplodibilità (in analogia ai gas e vapori) non è raccomandabile in pratica poiché è difficile determinare valori specifici e soprattutto per il fatto che le atmosfere di processo passano comunque nel campo di infiammabilità quando varia la concentrazione nelle fasi di carica, nelle fasi di messa in marcia e di arresto.

In generale non ha importanza pratica parlare di limiti di infiammabilità (o di esplodibilità) in quanto le polveri raramente formano una sospensione omogenea e nelle realtà produttive il controllo delle concentrazioni fuori del campo di infiammabilità è difficile da garantire.

Il comburente in un'esplosione, o in generale in un incendio, è generalmente l'ossigeno contenuto nell'aria circostante. La normale concentrazione di ossigeno, pari al 21 % v/v, tende a favorire la combustione, se la si riduce a valori sempre più bassi si ha un decremento della sensibilità all'ignizione della miscela fino a giungere ad una condizione di non infiammabilità della stessa. La concentrazione di ossigeno a cui corrisponde questa situazione è definita LOC (Limiting Oxygen Concentration), il quale corrisponde generalmente ad una concentrazione di ossigeno pari a 9-15 % v/v.

Il rischio di esplosione da polveri non è rappresentato unicamente dalla presenza di miscele infiammabili, in quanto è necessario anche il contatto di una sorgente di ignizione sufficientemente energetica perché la combustione sia innescata.

Le potenziali sorgenti di ignizione dovrebbero essere valutate formalmente come una parte della valutazione dei rischi nello studio del processo sia per quanto riguarda il progetto di nuovi impianti che nella modifica di quelli esistenti.

Un flash fire può essere considerato come un'esplosione di polveri non confinata. Ciò può avvenire all'esterno dell'impianto. Gli effetti del flash fire hanno analogo potere distruttivo delle esplosioni per il rischio dell'incendio secondario o indotto, dovuto all'agitazione dello strato di polvere inizialmente in quiete che può quindi entrare nelle condizioni di esplosione (esplosione secondaria).

Oltre al danneggiamento strutturale dell'impianto, l'energia radiante dei Flash Fires può causare gravi incendi agli impianti posti nelle vicinanze (effetto domino). E' quindi indispensabile il controllo dell'estensione delle polveri trasportate dall'aria in qualunque condizione, soprattutto nei punti di emissione nelle operazioni di carica degli impianti.

## Capitolo 3: Pericolosità e classificazione delle esplosioni

Le grandezze utilizzate per individuare la gravità di un'esplosione di polvere sono:

- $P_{max}$ , massima sovrapressione di esplosione: MEP [bar \* g]
- Massima velocità di crescita della pressione: MRPR  $[bar * s^{-1}]_{MAX}$
- Calore prodotto per mole di O<sub>2</sub> consumata  $\begin{bmatrix} kJ \\ mol \end{bmatrix}$

Il calore prodotto durante la combustione di un materiale è un parametro importante per capire il pericolo durante un'esplosione eventuale, e lo è ancor più se consideriamo la quantità di ossigeno consumata durante la reazione. [3]

Le polveri sono classificate in classi di pericolosità in base all'indice di esplosività  $k_{st}$ .

Possiamo riassumere i parametri utilizzati per studiare le esplosioni da polvere in Tabella 1.

Parametro	Unità di misura	Descrizione
P <sub>max</sub>	bar	Massima pressione di esplosione a volume costante
$\frac{dP}{dt}_{max}$	bar/s	Massima velocità di incremento della pres- sione in esplosioni a volume costante
K <sub>st</sub>	bar m/s	Indice di esplodibilità
MEC	g/m <sup>3</sup>	Concentrazione mi- nima di polvere esplo- dibile
MIE	mJ	Minima energia di ignizione
MIT	°C	Minima temperatura di ignizione

Tabella 1: Parametri utilizzati per studiare le esplosioni da polvere.

LIT	°C	Minima temperatura di ignizione di uno strato di polvere
MOC (LOC)	% V/V	Minima concentra- zione di ossigeno in atm x propagazione di fiamme in nube di pol- vere

Dove il parametro Kst è definito come segue:

$$Kst = \left(\frac{dP}{dt}\right)_{MAX} * V^{1/3}$$

Tabella 2: Valori assunti dal parametro Kst al variare del volume e del differenziale della pressione rispetto al tempo per polveri di amido di mais.

$(dP/dt)_{max}$ (bar/s)	Volume (V) of apparatus $(m^3)$	$K_{\rm St}$ (bar m/s)
680	0.0012	73
612	0.0012	66
220	0.0012	23
413	0.009	86
320	0.020	87
365	0.020	100
10-20	0.026	3-6
60-80	0.026	20-25
272	0.028	83
50	0.33	34
72	0.95	71
20	0.95	20
136	3.12	200
110	6.7	209
55	13.4	131

Table 2. K<sub>st</sub> values measured for clouds of maize starch dust in air in different closed vessels and arranged according to vessel volume.<sup>4</sup>.

Ovviamente, variando il V di controllo utilizzato varierà il Kst corrispondente (Tabella 2).

La violenza con la quale una nube di polveri combustibili esplode aumenta col diminuire del diametro delle particelle. [3]

Se le particelle sono molto piccole, il tasso di esplosione non è proporzionale alla loro conseguente devolatilizzazione in aria, quindi la riduzione ulteriore della dimensione delle particelle non au-

menterà il tasso di combustione generale. Le particelle di molti metalli, come Mg, Al e Si, non producono un gas combustibile omogeneo da devolatilizzazione/ pirolisi, ma tendono a bruciare come entità discrete.

Eckhoff [2] ha sottolineato che molte pubblicazioni su infiammabilità e esplosività di polveri metalliche mancano di informazioni riguardanti le dimensioni delle particelle fini, e, quindi, le informazioni che abbiamo sono limitate. Studi riguardanti particelle aventi diametro più piccolo di 1  $\mu$ m devono essere considerato come una parte indispensabile di future indagini sperimentali di infiammabilità ed esplosività di polveri metalliche.

In accordo con quanto già detto, la misura in cui le particelle di polvere appariranno come agglomerati quando disperse in una nuvola, dipende dall'intensità del processo di dispersione.

Riguardo all'esplosione da polvere di farina a Torino nel 1785, Morozzo [3] era pienamente consapevole della forte influenza dell'umidità nella farina sia sulla sua tendenza a disperdere in nubi esplosive, sia sulla facilità con cui si sarebbe accesa. Weber (1878), uno dei pionieri della ricerca su esplosioni da polveri nel XIX secolo, ha sottolineato il fatto che nella farina di frumento la coesione, causata da aderenza interparticellare, svolge un ruolo importante per quanto riguarda la capacità della farina di disperdersi in nuvole esplosive. Egli ha suggerito che due grandi disastri esplosioni da polvere, una a Szczecin (Stettino) e uno a Monaco, sono principalmente dovuti alla elevata disperdibilità delle farine. Egli aveva anche dimostrato, utilizzando semplici ma convincenti esperimenti di laboratorio, che la disperdibilità di un dato campione di farina aumenti sistematicamente al diminuire del grado di umidità.

Eckhoff e Mathisen [1] hanno analizzato il grado di dispersione dei granuli di mais di diametro 10-15 mm, all'interno di una bomba di 1,2 L. La velocità massima di aumento della pressione di esplosione  $\frac{DP}{dt}_{MAX}$ , che è una misura relativa del tasso di esplosione, aumenta sistematicamente con la diminuzione della dimensione effettiva delle particelle.

Nel contesto della propagazione dell'esplosione di polveri, devono essere considerati due tipi di turbolenza, [4] che differiscono dalla loro origine: la prima è generata dallo stesso processo industriale all'interno delle varie unità di processo in cui si formano nubi di polvere, siano essi dell'aria, mulini a getto, miscelatori, cicloni, filtri a sacco, tubi di trasporto pneumatico, o elevatori a tazze. Questo tipo di turbolenza è chiamato turbolenza iniziale.

La seconda è detta turbolenza da esplosione indotta; essa è generata dall'esplosione stessa, a causa del flusso di espansione indotta dal pulviscolo di incombusti, davanti alla propagazione della

fiamma. I livelli di turbolenze generati ' in situ ' in questo senso dipendono dalla velocità del flusso e dalla geometria del sistema.

Per questo tipo di fenomeno è stato sviluppato un modello numerico, DESC, capace di predire lo sviluppo di esplosioni di polveri turbolente all'interno di geometrie complesse, come in sistemi di mulini, cicloni, silos e filtri.

Molto spesso, al rischio di esplosione della polvere nelle industrie di processo si aggiunge lo studio di misure di prevenzione e mitigazione in riferimento ad impianti di processo esistenti. Tuttavia, le misure tecniche adottate sono spesso costose, e le procedure di sicurezza possono fallire. Intrinsecamente al processo di progettazione 'sicura', vi è un approccio sostanzialmente diverso, che implica che il processo stesso deve essere progettato in modo tale che per nessuna esplosione esista alcun tipo di pericolo; il 'padre' del concetto di progettazione 'sicura' sopracitata è Kletz.

Amyotte e Khan [8] hanno proposto un quadro di riferimento per la progettazione di processi intrinsecamente sicuri, in particolare verso il rischio di esplosione della polvere. Processi per la produzione, il trattamento, il trasporto e quindi lo stoccaggio di combustibili materiali sfusi devono essere progettati per eliminare ogni inutile generazione di nubi di polvere esplosiva. Inoltre, il progetto dovrebbe mirare a eliminare tutti i processi di segregazione potenziali con cui frazioni granulometriche potrebbero accumularsi in determinate aree di processo.

In pratica, le particelle da miscelare potrebbero differire in forma, grandezza, densità, ed elasticità; tutte queste differenze, tra le quali le differenze di forma, sono le più importanti daranno vita a movimenti relativi sistematici di un componente rispetto alle particelle degli altri.

Alcune importanti caratteristiche di base di riarrangiamento sistematico delle particelle sono state esposte grazie ad alcuni esperimenti.

Uno strato di particelle molto piccole viene inizialmente posizionato sopra un letto di quelle considerevolmente più grandi, e facendo vibrare il sistema, le particelle più piccole verranno filtrate sul letto del grande. Durante la prima fase di questo processo, si verificherà la miscelazione, e ad un certo punto le particelle più piccole saranno abbastanza uniformemente distribuite su tutto il letto. Tuttavia, dato che le piccole particelle non aderiranno a quelle più grandi, queste, ulteriormente sollecitate dalle vibrazioni, andranno quindi a depositarsi sul fondo del recipiente. In primo luogo, questo tipo di esperimento chiaramente dimostra il concetto di irreversibilità, che si applica alla miscelazione di gas e liquidi, e che non è generalmente applicabile alla miscelazione di polveri. Il secondo punto importante è che lo stesso meccanismo sistematico di riassetto delle particelle, la percolazione appunto, era operante sia nella fase di miscelazione del processo e durante la successiva separazione. Tuttavia, nel caso in cui le particelle fini andranno a ricoprire totalmente quelle più grossolane, la miscelazione sarebbe l'unico processo di studio in questione.

Un esempio di processo di progettazione intrinsecamente sicura è l'uso di silos di massa di flusso e tramogge, invece di quelli a flusso a imbuto utilizzati più frequentemente.

La pressione massima di esplosione in una esplosione di polvere ventilata,  $P_{red}$ , è il risultato di due processi concorrenti:

- Bruciamento della nube di polvere all'interno del contenitore, che produce calore, e quindi causa un aumento di pressione;
- Flusso di incombusti, brucianti e bruciate nubi di polvere attraverso il foro, che quindi causa una diminuzione della pressione.

I due processi sono spesso accoppiati attraverso la turbolenza indotta dal flusso di sfiato, che può aumentare la velocità di combustione. E' ormai noto che la superficie minima richiesta dell'apertura di sfiato dipende da diversi fattori:

- V, volume interno
- P<sub>red</sub>, massima pressione di pressione
- P<sub>stat</sub>, pressione interna per aprire lo sfiato
- M, massa di copertura dello sfogo
- Tasso di bruciamento della polvere

La sfida più grande è di gran lunga compiere una valutazione adeguata riguardo alla velocità di combustione della nuvola di polvere. In passato, si credeva che questa fosse una proprietà costante di un determinato tipo di polvere, che poteva essere determinata una volta per tutte in un'apparecchiatura chiusa (il parametro Kst). Tuttavia, come è già stato discusso in precedenza, nubi di una data polvere possono avere velocità di combustione molto differenti, a seconda della concentrazione di polvere, del grado di de-agglomerazione e della turbolenza reale della nuvola. L'intensità differente di turbolenza può essere misurata in termini di RMS (Root Mean Square, scarto quadratico medio) della velocità istantanea.

Sono stati compiuti diversi esperimenti all'interno di Silos di 500 m<sup>3</sup> da Eckhoff e Fuhre [10], utilizzando una conduttura con diametro di 200 mm, utilizzata per generare l'esplosione all'interno del silos. In questo esperimento, è stata attivata la fonte di accensione mentre la polvere doveva ancora essere introdotta all'interno del silo. Pertanto, la nuvola nella parte superiore del silo era ancora altamente turbolenta quando la fiamma mano a mano si alzava. In tutti gli altri esperimenti, l'iniezione di polvere è stata chiusa alcuni secondi prima dell'accensione, permettendo alla nuvola di polvere di diventare praticamente quiescente. La pressione massima, di circa 0,6 bar (g) registrata in questo esperimento, è stata raggiunta nel momento in cui la parete del silo è implosa e ed è stata soffiata via dalla violenta esplosione nella parte superiore del silo.

La nuvola di polvere nel silo è stata generata in tre modi diversi: il primo è il metodo tradizionale VDI, il quale ha dato nubi di polvere ben disperse e altamente turbolente, e quindi esplosioni molto violente. Il secondo è stato condotto invece iniettando direttamente la polvere all'interno del silo, mentre nel terzo la polvere è stata iniettata tramite un ciclone nella parte superiore del silo, quindi la nuvola di polvere nel silo è stata generata dalla scarico di polvere dal basso del ciclone tramite un blocco girevole.

Con un'area di sfiato di 1,2 m<sup>2</sup>, il secondo metodo ha un massimo di pressione di esplosione di soli 0,2 bar, mentre con l'iniezione pneumatica diretta la pressione rilevata è stata di circa 0,5 bar. Il VDI - metodo tradizionale (scarico di polveri da bottiglie sotto pressione) ha dato circa 0,75 bar. Di conseguenza, per un dato  $P_{red}$ , l'area di sfiato richiesta è variata sostanzialmente nei tre casi.

E' stato successivamente condotto un altro esperimento, utilizzando il mais, all'interno di un silos leggermente più grosso, 236 m<sup>3</sup>, ma con lo stesso rapporto L/D =6. Il parametro principale da ricavare per questo tipo di esperimento è stata la posizione del punto di accensione lungo l'asse verticale del silo. La nube di polvere era essenzialmente quiescente al momento dell'accensione. Si è osservato un aumento della massima pressione di esplosione quando il punto di accensione è stata spostata verso il basso lungo l'asse silo. Non c'è dubbio che questo è stato causato da una maggiore accelerazione della fiamma a causa di turbolenze - esplosione indotta.

Il meccanismo di base è il seguente: come la nuvola ancora incombusta viene spinta verso l'apertura di sfiato dai prodotti di combustione che si sono espansi nelle parti inferiori del silo, questo moto diventa turbolento, e aumentano così i tassi di combustione, causando un aumento della pressione all'interno del silo. Questo è in completo accordo con quanto è stato trovato nel passato in numerose polvere e gas esplosivi esperimenti in tubi aperti, condotti e gallerie, ad esempio nelle miniere di carbone sperimentali.

Analizziamo ora gli effetti delle esplosioni da polveri. [2]

Le esplosioni di polveri provocano l'insorgere di pressioni di valore anche maggiore di 0,9 bar. Generalmente gli impianti in cui avviene la manipolazione delle polveri non hanno caratteristiche strutturali di particolare resistenza.

La sovrapressione provocata dalle esplosioni di polveri in impianti strutturalmente deboli provocano rischi secondari come l'insorgenza di fireball all'interno dell'edificio, la riaccensione di polveri (esplosioni secondarie), incendi secondari di depositi (residui) di materiale incandescente, rumore, vibrazioni, onde d'urto, fumo, aerosol, proiettili ed altri detriti.

E' pertanto importante valutare gli effetti dell'esplosione in ordine al loro impatto sulle strutture, anche limitrofe.

Fattori importanti al riguardo sono le modalità di "accumulo di pressione" che è proporzionale alla pressione assoluta iniziale; la velocità di esplosione (massima velocità di aumento della pressione, che dipende dal volume).

Per determinare il rischio di esplosione dovuto ai materiali impiegati in un processo è necessario conoscere le loro proprietà di infiammabilità. Pertanto i parametri che regolano i rischi di esplosione sono:

- limiti di infiammabilità
- flash point (punto di infiammabilità)
- temperatura di auto ignizione
- minima energia di ignizione
- severità (drasticità dell'esplosione)
- concentrazione limite di ossigeno (LOC)
- densità del vapore
- conduttività termica del liquido

I rischi associati all'incendio o alle esplosioni di polveri sono generalmente meno conosciuti di quelli dei liquidi e dei gas.

Si stima che il 70 % delle polveri organiche è combustibile e, a seconda delle condizioni in cui avviene il processo di combustione, si possono verificare incendi o esplosioni. Analizziamo quindi di seguito le proprietà che caratterizzano le polveri, alcuni dei quali verranno poi approfonditi successivamente con l'ausilio di articoli precedentemente studiati e approfonditi da terzi; ci limitiamo ora ad elencarli e a delinearne gli aspetti principali.

#### 1. Infiammabilità

Il concetto di *flash point* utilizzato per definire l'infiammabilità dei vapori non è applicabile alle polveri.

L'infiammabilità delle polveri è definita sulla base di due metodi di prova:

- Tubo verticale
- Fornace di Godbert-Greewald (Fornace GG)

Nel test del tubo verticale (Figura 5) si forma una nube di polvere a temperatura ambiente in presenza di una sorgente standard di ignizione. La sostanza è dispersa con un getto d'aria (air-jet). Se avviene l'ignizione e le fiamme si muovono lontano dalla sorgente, la sostanza è considerata infiammabile e classificata come Gruppo A (infiammabile). Se l'ignizione non avviene la sostanza è classificata di Gruppo B ed è considerata non infiammabile a temperatura ambiente. Una sostanza appartenente al Gruppo B tuttavia può divenire infiammabile se manipolata ad elevata temperatura. Le polveri che devono essere manipolate a temperatura elevata sono testate nella Fornace GG (Figura 6). Se avviene una ignizione spontanea ad una temperatura della fornace superiore a 800 °C, il materiale è considerato infiammabile. Se non avviene l'ignizione il materiale si considera non capace di formare nubi di polvere infiammabili nelle condizioni normali dell'impianto. L'infiammabilità delle nubi di polvere è condizionata dalle dimensioni delle particelle di polvere. Se le particelle hanno diametro superiore a 500  $\mu$ m, generalmente non si formano nubi di polvere infiammabilità si verifica con dimensioni delle particelle di 75  $\mu$ m o più piccole Gas e vapori infiammabili aumentano l'infiammabilità di una nube di polvere anche a concentrazioni inferiori al LEL. [2]

## FLAMMABILITY TEST



Figura 5: Test di infiammabilità, schema (a sinistra) e tubo verticale (a destra)



Figura 6: Fornace di Godbert-Greewald.

#### 2. Limiti di infiammabilità

Come i gas e vapori, così le nubi di polvere possono incendiarsi in un determinato range di concentrazione.

In linea di principio, i concetti di LEL (limite inferiore di esplodibilità) e UEL (limite superiore di esplodibilità) possono essere applicabili alle nubi di polveri, ma solo LEL ha un utilizzo pratico. Ciò per le ovvie difficoltà di ottenere nubi di polvere omogenee. Per le polveri LEL è spesso chiamato Concentrazione Minima di Esplodibilità (MEC).

Il MEC per la maggior parte delle polveri è nel range 20-60 g/m<sup>3</sup>, benché alcuni materiali hanno valori molto più alti, raggiungendo 250-300 g/m<sup>3</sup>. La presenza di gas o vapori infiammabili nella miscela polvere-aria (miscela ibrida) riduce il valore del MEC.

La temperatura e la pressione influenzano i limiti di infiammabilità per le polveri in modo simile a quello per i gas e vapori. [2]

#### 3. Temperatura di auto ignizione

Nell'infiammabilità delle polveri si distinguono due temperature di auto ignizione: una è relativa alle nubi di polvere, l'altra è relativa agli strati di polvere.

La temperatura minima di ignizione (MIT = Minimum Ignition Temperature) o la temperatura di ignizione della nube di polvere si misura usando la Fornace GG.

La temperatura di ignizione dello strato (LIT = Layer Ignition Temperature) si misura esponendo uno strato di materiale ad una piastra calda e determinando la temperatura alla quale avviene la combustione.

Il LIT varia con i materiali testati e generalmente si abbassa all'aumentare dello spessore dello strato. In Europa sono condotti test su spessori di 5 mm.

Il LIT non deve essere confuso con la temperatura di decomposizione termica dei depositi di polvere.

Le temperature di ignizione ottenute con i test possono essere influenzate dalla storia termica del materiale e pertanto è importante che il campione in prova sia rappresentativo del processo. [2]

4. Minima energia di ignizione (MIE)

La minima energia di ignizione viene determinata facendo passare scintille di energia nota all'interno di nubi di polvere in un apparecchio simile al tubo verticale. La più piccola quantità di energia delle scintille che provoca l'ignizione della nube di polvere è la minima energia di ignizione del materiale.

La MIE si riduce significativamente a temperatura elevata e in presenza di gas/vapori infiammabili, anche al di sotto del LEL.

I valori di MIE sono usati nella definizione dei rischi elettrostatici. [2]

#### 5. Drasticità (gravità) dell'esplosione

Quando una miscela polvere-aria esplode in un vessel chiuso la pressione aumenta col tempo fino ad un valore massimo, seguendo una tipica curva a S, dopo di che la pressione diminuisce per il raffreddamento dei gas di combustione.

La massima pressione e la velocità con cui essa aumenta, per un dato materiale, sono determinati in un vessel di 1 m<sup>3</sup> o, più comunemente, in una sfera di 20 L. La massima pressione di esplosione, relativa alla più favorevole composizione della miscela, è indipendente dal volume del vessel, tuttavia dipende dalla temperatura iniziale ed è proporzionale al valore (assoluto) della pressione iniziale. La massima velocità di incremento della pressione (dp/dt)<sub>max</sub> tuttavia, dipende dal volume e per convenienza è convertita in una "costante di esplosione" secondo la cosiddetta legge cubica:

$$K_{st} = (dp/dt)_{max} V^{1/3}$$

La velocità di esplosione o il valore di  $K_{st}$  dipende dal grado di turbolenza della miscela. Le condizioni standard di prova sono rappresentative delle condizioni industriali, ma non rappresentano il caso peggiore che può verificarsi. Infatti aumentando il livello di turbolenza aumenta drasticamente la velocità di esplosione. [2]

#### 6. Concentrazione limite di Ossigeno (LOC)

Se si riduce la concentrazione di ossigeno in aria, la reazione diventa più lenta fino ad un valore limite (LOC) al di sotto del quale la propagazione di fiamma non è più auto sostenuta.

Il valore del LOC è importante quando si utilizza l'inertizzazione come misura di sicurezza preventiva. I LOC sono determinati generalmente con gli stessi dispositivi e con le stesse procedure usate per determinare la drasticità dell'esplosione.

Il valore del LOC dipende dalla natura delle polveri, dalla pressione e temperatura iniziali e dal gas inerte utilizzato. [2]

#### 7. Resistività del volume della polvere e tempo di rilassamento della carica (elettrostatica)

Nel trasferimento pneumatico delle polveri, le cariche elettriche si accumulano per contatto e strofinio lungo le condotte, sia nei recipienti intermedi e finali, sia nelle macchine operatrici funzionali all'impianto (ventilatori, coclee).

La resistività del volume della polvere è una misura della resistività attraverso la massa della polvere e indica la capacità della polvere a rimanere carica (elettrostaticamente). E' usata per valutare la tendenza ad accumulare cariche elettrostatiche nella massa di polvere, specialmente quando la polvere è caratterizzata da una valore del MIE basso (< 25 mJ). [2]

#### 8. Tendenza a bruciare dei sedimenti (residui)

Gli strati di polvere e i sedimenti possono essere incendiati con varie sorgenti di ignizione come scintille, particelle incandescenti, superfici calde, ecc. la tendenza a bruciare delle particelle dipende da vari fattori come geometria del deposito e temperatura. Le indicazioni sulla tendenza a bruciare sono utili per la valutazione dei rischi. [2]

#### 9. Instabilità termica delle polveri

La maggior parte delle polveri organiche e alcuni tipi di polveri inorganiche col riscaldamento si decompone esotermicamente e provocando la degradazione del prodotto e talvolta la combustione spontanea.

La valutazione dell'instabilità termica delle polveri è realizzata con test su piccola scala (DSC) anche se poco rappresentativo in quanto la temperatura critica di manipolazione dipende soprattutto dalle condizioni al contorno più che dalle caratteristiche della sostanza. [2] In diverse situazioni industriali, può accadere che una polvere combustibile sia dispersa in un'atmosfera contenente un gas o un vapore infiammabile. Tali miscele sono definite ibride, e l'esplosione ha un decorso combinato (effetto sinergico), coinvolgendo gas e polvere con effetti più violenti che con il solo gas o la sola polvere.

Un aspetto molto importante da non sottovalutare è quando viene aggiunto un gas infiammabile in concentrazioni inferiori al limite di infiammabilità inferiore del gas stesso.

Se l'LFL per il gas è in eccesso, saremo nella situazione peggiore per una esplosione primaria, ossia un'esplosione di un gas puro.

Di solito le esplosioni ibride più conosciute sono quelle metano-carbone, altre meno comuni sono quelle per esempio gas naturale-ceneri disperse e idrocarburi-resine.

Ovviamente, i parametri variano se, oltre alla polvere infiammabile, vi è anche un gas infiammabile: alti valori di P massima di esplosione e massima velocità di aumento di pressione, e valori più bassi della concentrazione minima e energia di ignizione minima.

Atmosfere costituite da gas o vapori infiammabili e polveri sono definite *ibride*, e i relativi fattori di infiammabilità sono difficili da fissare in quanto le polveri restano disperse nell'atmosfera (si usa il termine atmosfera per indicare l'ambiente in cui sono presenti gas, vapori e/o polveri che possono costituire un pericolo di incendio o di esplosione) se ci sono condizioni di turbolenza e le condizioni di esplosività dei gas pressuppongono o generano condizioni di turbolenza. Pertanto un fattore importante da tener presente nelle miscele ibride è che queste possano divenire infiammabili anche quando la concentrazione di tutti i loro componenti è al di sotto dei rispettivi LEL.

E' buona norma, nel caso di miscele ibride, mantenere le concentrazioni di gas o vapori al di sotto del 25% dei rispettivi LEL.

Tornando alla definizione di polvere, essa viene definita come un solido finemente suddiviso con un diametro inferiore a 420  $\mu$ m [5]. Come già accennato sopra, vi sono altre polveri, meglio definite come 'non tradizionali', ed è interessante studiarne le caratteristiche e l'esplosività. Il primo tipo di polvere "non tradizionale" è quella dei nanomateriali, che sono particolato di dimensioni nell'ordine del nanometro, molto più piccole rispetto alle polveri comuni. Il secondo tipo di polvere "non tradizionale" è quello dei materiali flocculati, di forma non sferica e aventi un aspetto più fibroso. Il terzo e ultimo tipo di polvere "non tradizionale" è rappresentato da miscele ibride, poc'anzi appena introdotte, che possono essere definite come la polvere che ha anche un gas miscelato o viene bagnata con un solvente organico. Queste tre categorie di polvere sono meno frequentemente trattate nell'ambito delle esplosioni da polvere, ma è interessante approfondirne alcuni aspetti; infatti, ognuna di queste polveri presenta caratteristiche che sono diverse dalle polveri cosidette 'tradizionali', e queste caratteristiche possono provocare comportamenti diversi da quelli che ci si potrebbe aspettare se le attuali conoscenze riguardo alle polveri tradizionali siano state direttamente applicate a questi tipi di polveri non tradizionali. Nel trattare questo tipo di polveri ci serviremo di alcuni parametri importanti di esplosività, come P<sub>max</sub>, massima pressione di esplosione a V costante, ( $\frac{dP}{dt}$ ), velocità massima di aumento di pressione a V costante e K<sub>st</sub>, volume normalizzato.

Analizziamo dapprima i nanomateriali. [9]

Una nanoparticella può essere vista come un particolato con lunghezze comprese tra 1 e 100 nm in almeno due delle tre dimensioni. I nanomateriali possono essere costituiti da materiali organici, naturali o sintetici o ancora metallo, e possono presentarsi in una varietà molto ampia di forme, tra cui nanotubi, nanofili e strutture cristalline. Essi possono avere una grande area superficiale specifica rispetto ai materiali di dimensioni micrometriche, e con un numero maggiore di atomi sulla superficie delle nanoparticelle, hanno diverse proprietà, quali una maggiore reattività, forza, fluorescenza, e conduzione. Date le piccolissime dimensioni, possono essere respirate, e si ritiene che la loro inalazione possa provocare danni alle vie respiratorie e cardiovascolari. In generale, al diminuire della dimensione delle particelle (e con l'aumento della superficie specifica), si è visto che la gravitò dell'esplosione aumenterà. Seguendo questa logica, ci si aspetterebbe che i nanomateriali dovrebbero presentare valori molto elevati di Kst. Tuttavia, data la dimensione dei grani molto vicina al nanometro, si prevede che l'aumento del pericolo di esplosione a causa della ridotta dimensione delle particelle dovrebbe essere limitato entro un certo range. In un esperimento eseguito utilizzando polvere di alluminio, la pericolosità dell'esplosione cominciò a diminuire quando l'area superficiale specifica delle particelle di alluminio era di circa 2 m<sup>2</sup>/g, e la dimensione delle particelle era di circa 1 µm. Ci sono due processi fisici che si ritiene ridurrebbero la gravità dell'esplosione con particelle di dimensioni nanometriche: la disperdibilità limitata e alti tassi di coagulazione. Le nanopolveri tendono naturalmente a agglomerare; la dispersione di polveri fini e coesive in una nube di particelle individuali non è possibile senza significative sollecitazioni per rompere i legami interparticellari di agglomerati. Dopo la dispersione incompleta, gli agglomerati continueranno a formarsi, come conseguenza della collisione tra particelle. Il tasso di coagulazione iniziale

sarà maggiore per le nuvole di polvere con particelle di dimensioni più piccole iniziali. Come risultato della dispersione incompleta e per la seguente coagulazione, la dimensione effettiva delle particelle sarà maggiore delle particelle iniziali di dimensioni nanometriche. Si è riscontrato che la minima concentrazione di esplosione non è cambiata significativamente al diminuire della dimensione delle particelle. La minima energia di accensione diminuisce al diminuire della dimensione delle particelle. La sperimentazione con nanopolveri metalliche ha dimostrato che esse possono esplodere energie più piccole di 1 mJ, che è la più bassa energia che può essere testato utilizzando un apparato MIKE3 (un apparecchio di prova comune per valori di MIE che è prodotto da Kuhner AG, Svizzera). Questo basso valore di MIE mette queste nanopolveri a un rischio maggiore di accensione simili polveri di dimensioni micrometriche. Le nanopolveri possono incendiarsi a causa di scarica elettrostatica, collisione o attrito meccanico, e le precauzioni devono essere adottate per prevenire tali eventi. La temperatura minima di ignizione, invece, diminuisce al diminuire della dimensione delle particelle, aumentando le probabilità di esplosione di particelle nanometriche sopra particelle più grosse. I nanomateriali hanno proprietà differenti rispetto ai loro rispettivi omologhi di dimensioni micrometriche, a causa delle superfici specifiche molto elevate e reattività. Questi cambiamenti si traducono in temperature di accensione e di fusione più bassi e velocità di combustione più veloci. Per le nanoparticelle di alluminio, per esempio, questi cambiamenti diventano più significativi con una granulometria inferiore a 10 nm. Le reazioni di combustione di particelle micrometriche invece sono controllate dalla diffusione, mentre per particelle nanometriche la reazione è controllata cineticamente. La gravità delle esplosioni dei nanomateriali non sarà controllata dalle dimensioni delle particelle, ma piuttosto dalla combustione della miscela di gas di pirolisi/aria. Si è visto inoltre che i nanomateriali di carbonio (cioè, nubi di polvere nell'aria di particelle di carbonio) non siano tipicamente reattive come i nanomateriali metallici, che sono molto reattivi. La Tabella 3 illustra la reattività di nanopolveri metalliche, dando un esempio di risultati di esplosività confrontando nanopolveri e micropolveri di alluminio. La pressione massima di esplosione sembra aumentare in quanto passa da micrometro a nanorange.

Tabella 3: Reattività di nanopolveri di alluminio.

particle size	P <sub>max</sub> (bar)	K <sub>St</sub> (bar m/s)	$M\!EC~(g/m^3)$	MIE (mJ)
40-µm Al	5.9	77	35	60
100-nm Al	12.5	296	50	<1
35-nm Al	7.3	349	40	<1

Tuttavia, una volta nell'ordine del nanometro, la pressione di esplosione diminuisce. Il tasso massimo di aumento della pressione mostra anche un aumento con la diminuzione delle dimensioni delle particelle. Questa tendenza continua nella gamma delle nanoparticelle. La concentrazione minima esplodibile non cambia in modo significativo su tutta la gamma di campioni testati. Una volta all'interno della nanorange, l'energia minima di accensione è piuttosto piccola, meno di circa 1 mJ per entrambe le particelle nanometriche testate. I nanomateriali presentano un rischio di esplosione da polvere, con nanoparticelle metalliche particolarmente reattive. I nanomateriali sono stati indicati per visualizzare più bassa energia di accensione e i requisiti di temperatura di particelle più grandi. Grazie a questa elevata sensibilità, può esserci rischio di esplosione per molti processi, tra cui, ma non solo, la miscelazione, molatura, foratura, levigatura, e la pulizia. Dati sperimentali per le esplosione dei nanomateriali sono ancora limitati. Sono necessarie ulteriori ricerche per ottenere una migliore comprensione del comportamento di accensione dei nanomateriali, nonché gli effetti di agglomerazione sulla combustione (in particolare per quanto riguarda Pmax e Kst).

Passiamo ora ad analizzare le polveri flocculate [5].

I materiali flocculati non hanno forma sferica, e hanno una forma fibrosa (o soffice, *fluffy*). Questo tipo di particelle non possono essere ben caratterizzate in termini di diametro, ma piuttosto sono meglio descritte in termini di un rapporto lunghezza-diametro. Come si può vedere in Figura 1, sono state confrontate le forme di una fibra flocculata e una sferica di polietilene (Figura 7).



Figura 7: Fibra flocculata (a sinistra) e particella sferica di polietilene (a destra).

Tali fibre possono essere composte da una moltitudine di materiali, compreso il cotone, materiale acrilico, poliestere, e hanno un gran numero di usi come tappezzeria, moquette, giocattoli, carta, riduzione del rumore e materiali isolanti. I materiali flocculati non sarebbero considerati polveri secondo la definizione NFPA di polvere descritto in precedenza; tuttavia, i materiali flocculati possono essere considerate polveri, però "non tradizionali", data la definizione di NFPA una polvere combustibile. In base a questa definizione, una polvere combustibile *è un qualsiasi particolato* 

*combustibile solido che una volta sospeso in aria rappresenta un rischio di incendio o di deflagrazione*. Questa definizione non fornisce alcuna restrizione alla forma o dimensione delle particelle. Così come il modello visto per particelle sferiche, il diametro delle particelle flocculati (determinato mediante analisi al setaccio) diminuisce, la gravità dell'esplosione aumenta. L'entità del tasso di aumento della pressione è influenzata più della pressione di esplosione. Inoltre, P<sub>max</sub> e K<sub>st</sub> sono raggiunti a concentrazioni più basse per le particelle con diametro inferiore (Tabella 4, da prendere come esempio).

sample	P <sub>max</sub> (barg)	K <sub>St</sub> (bar m/s)
fibrous polyethylene (bulk)	5.8	22
fibrous polyethylene (<75 $\mu$ m)	7.2	75
fibrous wood (bulk)	7.2	41
fibrous wood (<500 $\mu$ m)	7.8	80
fibrous wood (<75 $\mu$ m)	8.2	149

Tabella 4: Valori di pressione massima e Kst per campioni di legno fibroso e campioni di polietilene.

Il rischio di esplosione aumenta con granulometria decrescente. La concentrazione minima esplodibile, l'energia minima di accensione, e la temperatura minima di accensione hanno tutte dimostrato di diminuire con una ridotta dimensione delle particelle. Dopo una serie di esperimenti sulla MIE, si è constatato che i campioni con i diametri più piccoli e lunghezze più brevi erano i più facilmente infiammabili, con valori di MIE inferiore a 100 mJ per alcuni campioni. Inoltre, dato che i materiali flocculati hanno generalmente dimensioni maggiori a causa della lunghezza, sono stati trovati per avere valori di MIE superiori rispetto polveri tradizionali. Mentre il parametro MIE si riduce quando, o il diametro o con la lunghezza, o entrambi, diminuiscono, il diametro è il parametro di controllo, e questo presenta un valore minimo di almeno un ordine di grandezza inferiore alla lunghezza. Mentre la lunghezza ha un impatto minore sull'energia minima di accensione del diametro, ha comunque ancora una certa influenza. Ci sono due possibili cause per l'effetto della lunghezza sul MIE. Il primo è il processo di fusione, che provoca la fibra di accorciare e formare una forma più sferica, aumentando così la sua diametro. La temperatura di fusione della fibra di nylon è inferiore alla sua temperatura di accensione, e così il materiale sarebbe probabilmente inizierà a sciogliersi e deformare prima dell'accensione. La seconda ragione possibile potrebbe essere che la lunghezza della fibra aumenta se vi è una maggiore tendenza a coagulare e formare aggregati sferici, che ridurrebbe la dispersione e aumentare MIE [5].

Le fibre di nylon hanno caratteristiche simili di esplosione da polveri organiche, con gravità di esplosione generalmente identificabile con quelle appartenenti alla classe di esplosione della pol-

vere St1, MIE partire da 145 mJ, e MEC nel range di 70-85 g / m<sup>3</sup>. L'esplosività dei materiali flocculati segue le stesse tendenze generali come le polveri sferiche, e non vi è alcun motivo di ritenere tali particelle meno esplosive semplicemente perché sono non sferiche; inoltre, essi presentano rischi di esplosione simile alle polveri sferiche, e dovrebbero essere quindi considerate come polveri combustibili. L'esplosione di fibre di nylon è stata considerata come la causa principale di almeno una esplosione negli impianti di produzione negli ultimi anni. I materiali flocculati sono spesso realizzati con un processo di floccatura elettrostatica, e il pericolo di incendio da una scarica di alta tensione durante un guasto processo non deve essere ignorato. Ad oggi, le polveri flocculanti non sono state ancora ampiamente studiate - in particolare a livello della camera di 20-L.

Analizziamo ora le ultime polveri "non tradizionali", ossia le miscele ibride [5].

Una miscela ibrida, come già accennato prima, è il risultato di una combinazione di una polvere combustibile e di un gas infiammabile o di vapori di solvente. In una miscela ibrida, la polvere può essere presente sotto della concentrazione minima esplodibile, e il gas può essere presente al di sotto del limite inferiore di infiammabilità, diventando così una miscela esplosiva. Una volta che una concentrazione di gas è superiore al limite inferiore di infiammabilità, l'esplosione della miscela polvere / gas non sarebbe più considerata un esplosione ibrida, bensì un'esplosione di gas. Con l'aggiunta di un gas miscelato ad una polvere, si hanno valori di P<sub>max</sub> e K<sub>st</sub> maggiori rispetto alla sola polvere. Per la pressione massima di esplosione, che è un parametro termodinamico, il gas e la polvere apportano le loro entalpia di combustione alla miscela. Tuttavia, ci sono più di effetti additivi per la reazione cinetica riflesso nel tasso massimo della pressione. Questa reazione, che dipende dal rapporto aria-carburante, può essere più difficile da prevedere. Sia Pmax che Kst mostrano un effetto di promozione in quanto i risultati sono superiori sia per le polveri o solo gas, dove l'influenza è più evidente per K<sub>st</sub>. L'aggiunta di un gas infiammabile ha così una maggiore influenza sulla velocità massima di aumento della pressione rispetto alla pressione massima di esplosione. Le reazioni possono verificarsi in miscele ibride sotto della concentrazione minima esplodibile della sola polvere. A concentrazioni pari o inferiore al MEC, la pressione di esplosione è alquanto dipende dalla concentrazione del solvente (pressione parziale del vapore); tuttavia, a concentrazioni più elevate, la pressione di esplosione diventa indipendente del solvente e invece dipende dal contenuto di ossigeno. Tuttavia, il tasso di aumento della pressione è significativamente influenzata dalla concentrazione di solvente, anche al di sopra della MEC; l'influenza del solvente fa diminuire all'aumentare della concentrazione di polvere sopra la MEC.
Un esplosione ibrida può verificarsi se la concentrazione della polvere è inferiore alla concentrazione minima esplodibile e/o il solvente è inferiore al suo limite inferiore di infiammabilità, e queste esplosioni possono essere molto violente. Sembra che ci sia una correlazione tra la velocità di combustione superiore del gas ed esplosioni violente di miscele ibride. L'entità del rischio di esplosione dipende dalla velocità di combustione del gas; ad esempio, in riferimento all'analisi dei campioni di polvere di polietilene, i valori di K<sub>st</sub> erano simili per l'aggiunta di una esano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) o propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), che entrambi hanno una velocità di combustione di circa 46 cm/s. Un valore proporzionalmente superiore di K<sub>st</sub> è stato ottenuto con l'aggiunta di etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), che ha una velocità di combustione di 80 cm/s (Figura 8) [5].



Figura 8: Diametro medio in funzione di Kst per le esplosioni ibride.

Va notato che non tutti i gas mostrano gli stessi modelli per esplosioni ibride; ad esempio, mentre l'aggiunta di ciclopentano alla polvere poliuretano ha comportato una riduzione previsto MEC e MIE, essa non è aumentata né P<sub>max</sub> o K<sub>st</sub>. Inoltre, a causa delle caratteristiche uniche di ossidazione di metano, si è visto che l'accensione è stata più difficoltosa in miscele metano/aria che per altri idrocarburi, anche se sono stati osservati rischi di esplosione in miscele metano/polvere. La difficoltà di accensione metano è dovuta all'elevato livello di energia richiesta per rompere il legame C-H del metano; questo non vuol dire che una miscela ibrida a metano non dovrebbe essere di preoccupazione, come queste esplosioni possono ancora essere abbastanza grave. Un esempio della gravità di esplosioni di metano/polveri è il metano/carbone esplosioni di polvere ibridi nelle miniere di carbone.

L'aggiunta di un gas infiammabile in miscele ibride può essere un maggior rischio di esplosione di polvere. L'aggiunta di gas infiammabili ad una miscela di polvere aumenta la pressione di, oltre a

ridurre la concentrazione di polvere esplodibile minima. Questi effetti possono essere osservati anche se la concentrazione di gas è al di sotto del limite inferiore di infiammabilità e la polvere è sotto la sua concentrazione minima esplosivo. Dato che le miscele ibride sono una classe speciale di esplosioni di polveri, la ricerca sulla polvere corrispondente esistente senza aggiunta di gas non è sufficiente per prevedere gli effetti miscela ibrida. Ulteriori ricerche aiuterebbe a meglio identificare il comportamento di esplosione di miscele ibride.

Come ben sappiamo, senza un adeguato monitoraggio e senza una valutazione adeguata dei rischi, le esplosioni da polveri possono causare ingenti danni; possiamo citare un recente incidente, avvenuto a Kunshan, Jiangsu, in Cina, il 2 agosto 2014, dove un'esplosione di polveri di metallo in una fabbrica ha provocato 146 morti e 95 feriti sono stati ricoverati in ospedale. [6] La squadra investigativa ha riferito che la polvere combustibile coinvolta in questo incidente è stato polvere di alluminio, e l'esplosione della polvere è stata innescata da rilascio di calore da una reazione tra alluminio in polvere e acqua a causa della corrosione dei collettori di polveri. Dopo questo incidente, CSB ha sottolineato l'importanza di prestare attenzione ai pericoli di polvere da combustibile. Negli ultimi due decenni, i nanomateriali hanno attirato l'attenzione molti dei ricercatori per le loro eccellenti proprietà meccaniche o elettriche Tuttavia, i pericoli fisici, vale a dire, i rischi di incendio e di esplosione, sono stati un po' trascurati. Al fine di prevenire e mitigare le esplosioni da polveri delle nanoparticelle, è essenziale avere una migliore comprensione dei comportamenti di esplosione di questi materiali a primo impatto molto promettenti.

L'energia minima di accensione (MIE) delle particelle di polvere tende, come ben sappiamo, a diminuire in modo esponenziale al diminuire della dimensione delle particelle, e la gravità dell'esplosione è spesso significativamente migliorata riducendo le dimensioni delle particelle. Secondo questa teoria, ci possiamo aspettare bassi valori di MIE e una maggiore gravità esplosione di nanoparticelle rispetto ai valori degli stessi parametri per le polveri regolari a causa della granulometria estremamente piccola. Questo concetto è stato supportato da diverse osservazioni sperimentali, per esempio, per le nanoparticelle di titanio, per le nanoparticelle di ferro e per i nanotubi di carbonio a parete singola. Tuttavia, in contrasto con queste osservazioni, si è constatato che una esplosione di 200 particelle di alluminio nm era più forte di quella di 100 particelle nm. Alcune ricerche anche scoperto che la esplosività di nanoparticelle è stata limitata dall'impedita dispersione e alti tassi di coagulazione. Pertanto, gli sforzi più sperimentali dovrebbero essere dedicate alla comprensione dei veri pericoli di questi nanomateriali. Inoltre, i comportamenti esplosione di una

31

miscela di due diversi tipi di nanomateriali non sono stati studiati. Alcune nanoparticelle metalliche sono solitamente contenute in carbonio-nanomateriali durante i processi di sintesi e di applicazione. Nanoparticelle metalliche fungono da catalizzatore a sintetizzare tali nanomateriali di carbonio, e il contenuto di nanoparticelle metalliche nel prodotto può essere molto alta a seconda delle condizioni di sintesi. Anche dopo la purificazione, il contenuto di nanoparticelle metalliche residue può ancora essere circa dell'1% in peso. Le nanoparticelle di metallo, di solito ben dispersi in prodotti di sintesi, possono mostrare comportamenti diversi da un aggregato di nanoparticelle metalliche, anche se il contenuto è basso.

In via sperimentale l'identificazione e l'analisi di diversi MECs e CNFs (nanofibre di carbonio) in termini di dimensioni e di agglomerati di nanoparticelle di ferro (Fe-NP) contenuti, si è deciso quindi di convalidare la "regola del pollice" precedente, quindi di proporre un modello eterogeneo basato su una prospettiva dinamica per valutare le influenze di dimensioni agglomerato e Fe-NP sul processo di trasferimento di calore e in ultima analisi, l'esplosività dei nanomateriali.

Sono stati esaminati nove campioni. Il campione 1 è stato prodotto tramite deposizione di vapore chimico su catalizzatori di ferro. I campioni 2 e 3 sono stati ottenuti dal campione 1 mediante ricottura a 1500 e 3000 ° C, rispettivamente. Tutti i processi di ricottura sono stati fatti sotto vuoto. La densità di campioni 1, 2 e 3 sono state determinate a 21 kg·m<sup>3</sup>. I campioni 4, 5 e 6 sono stati ottenuti rispettivamente da campioni 1, 2, e 3 mediante fresatura meccanica. La qualità del processo di macinazione è controllato dalla densità, che deve essere 125 kg·m<sup>3</sup>. I campioni 7, 8 e 9 sono stati ottenuti dal campione 1, 2, e 3, applicando fresatura più meccanico, con densità apparente ulteriormente aumentata a 190 kg·m<sup>3</sup>.

Dopo aver analizzato il contenuto di ferro nelle nanoparticelle, e la loro morfologia, si è passati al calcolo del MEC, e quindi allo sviluppo del modello. [11]

Per il calcolo del MEC è stata utilizzata un vessel di capienza 36 L (Figura 9).



Figura 9: vessel di 36 L utilizzato per il calcolo del MEC.

E' stato impiegato il metodo di dispersione verticale: l'aria compressa nel serbatoio spurga ad alta pressione, ed il campione di polvere viene mantenuto nel contenitore della polvere. Vi sono tre ugelli di dispersione attualmente e ampiamente utilizzati in camere da 20 L: anello perforato, rimbalzo, e Dahoe.

Al fine di ottenere lo stesso comportamento di dispersione come nella camera da 20 L, è necessario che tre fattori-la forte pressione nel serbatoio d'aria, il livello di vuoto della nave, e il ritardo di accensione tempo- vengano calibrati.

La MEC è identificata da crescenti concentrazioni di polveri passo dopo passo fino a quando il rapporto di pressione (PR) è maggiore di 2. Il rapporto di pressione è definito come:

$$PR = \frac{(P_{ex,a} - \Delta P_{ignitor})}{P_{ignition}}$$

Dove:

- P<sub>ex, a</sub> è la pressione massima di esplosione (pressione assoluta) raggiunta durante una singola deflagrazione;
- P<sub>ignition</sub> è la pressione assoluta quando l'accenditore è attivato;
- ΔP<sub>ignitor</sub> è l'aumento della pressione nella camera a causa dell'energia occupata della accenditore in aria a pressione atmosferica, che è anche il valore di pressione assoluta di Pex, accenditore e misurata innescando un accenditore senza caricare alcun campione di polvere.

Per meglio mostrare l'effetto di ferro su di esplosività CNFs, è stato sviluppato un diagramma (Figura 10), secondo i comportamenti esplosione di miscele gas / polvere.



Figura 10: Contenuto adimensionale di ferro in funzione del contenuto adimensionale di carbonio.

Il contenuto adimensionale di ferro (concentrazione Fe / MEC<sub>iron</sub>) e il contenuto adimensionale di carbonio (concentrazione di carbonio / MEC<sub>carbon</sub>) sono espressi rispettivamente sugli assi X e Y. Il cruscotto nero diagonale indica che le miscele di due componenti hanno effetto indipendente (senza interazione) sull' esplosività. Le miscele nella zona superiore destra hanno un effetto antagonista sull' esplosività, mentre le miscele nella zona a sinistra in basso hanno un effetto sinergico. Per generare la linea di esplosione di CNF-Fe-NP, il MEC del campione 9 è stato trattato come il MEC per puro CNFs. MEC per le nanoparticelle di ferro sono segnalati come 500 g  $\cdot$  m-3 per 15 particelle nm, 125 g m<sup>3</sup>, è stato selezionato come il MEC per le nanoparticelle di ferro puro. I punti rossi e blu sono stati ottenuti in base al risultato sperimentale di campioni 7 e 8. Hanno rispettivamente l'1,4% e 1,2% contenuto di ferro e sono nell'area sinistra inferiore lontano dalla linea tratteggiata. L'effetto sinergico è evidente tra nanoparticelle di ferro e nanofibre di carbonio. Pertanto, si può ipotizzare che il contenuto di ferro riduce le concentrazioni minime di CNFs necessarie per provocare un'esplosione di polvere, e quindi possedere un elevato rischio di esplosione durante il processo di trattamento.

Poiché il ferro è ampiamente usato come catalizzatore nella produzione di CNFs o CNT e non può essere completamente rimosso a causa del costo elevato di ricottura, questa scoperta può essere molto utile per la protezione di sicurezza nelle industrie manifatturiere CNF. Questo studio ha dimostrato che CNFs hanno rischi variabili riguardo a incendi ed esplosioni, a seconda della lavorazione e del trattamento dei metodi. Questi rischi non sono stati sufficientemente valutati prima, e l'abbandono di questo potenziale pericolo può portare al verificarsi di incidenti indesiderati.

Ci sono tre possibili ipotesi nel promuovere l'esplosione della polvere da nanoparticelle di ferro:

#### 1. Ferro come combustibile

Valori MEC di nanoparticelle di ferro sono riportati come 500 g·m<sup>3</sup> per 15 particelle nm, 125 g·m<sup>3</sup> per 35 particelle nm e 500 g·m<sup>3</sup> per 65 nm. Dal momento che la nostra concentrazione Fe- NP nella miscela è solo di circa 1,5 g · m-3, notiamo di come sia di gran lunga al di sotto della nota MEC di pura Fe-NP. Su base percentuale, il ferro non si prevede di influenzare il MEC miscela. Pertanto, la possibilità di particelle di ferro che bruciano direttamente come polvere può essere escluso come causa del miglioramento del ferro di esplosività CNFs.

2. Ferro come catalizzatore per la reazione carbonio-ossigeno

I veri processi coinvolti nella combustione di carbonio sono molto complicati; tuttavia, sono stati sviluppati diversi modelli, strettamente dipendenti dalle ipotesi formulate sia riguardanti la superficie, sia riguardanti le reazioni chimiche in fase gassosa, per fornire una conoscenza delle reali processi: un modello a film, un modello a due film, e il modello a film continuo. In questi modelli, per particelle di carbonio con diverse dimensioni, temperature e pressioni, il passaggio limitante può essere o la diffusione, o la reazione cinetica in superficie, o entrambi. Tuttavia, nessuna ricerca ha trovato che Fe-NP possiedono funzioni di elevare diffusione dell'ossigeno o cineticamente crescente velocità di reazione di superficie per la reazione carbonio-ossigeno. D'altra parte, la piroforicità riferito Fe-NP fornisce una spiegazione per promuovere un'esplosione di polvere come spiegato di seguito.

3. Attivare l'accensione del Fe-NP piroforico e di CNFs e Facilitare la Propagazione della combustione.

Questa assunzione è molto facile da utilizzare, in quanto l'esperienza precedente ha mostrato che i nanotubi di carbonio con il ferro possono infiammarsi circa 300 ° C in aria mentre CNT puri non può. Inoltre, diversi studi hanno discusso l'effetto speciale di nanoparticelle di ferro (Fe-NP): i fenomeni della luce flash della fotocamera accensione SWCNTs sono stati attribuiti alla natura piroforica di particelle fini di Fe all'interno dei fasci di nanotubi; particelle di ferro (in superficie) aiutano a catalizzare l'ossidazione del boro (all'interno), a temperatura ambiente; l'aggiunta di nanoparticelle metalliche (o Ni o Fe) può abbassare la temperatura di accensione di aerosol di ben 150 ° C. Essa mostra che la dimensione dell'agglomerato piuttosto che la dimensione di una singola fibra determina l'esplosività, e il più piccolo agglomerato CNF con nanoparticelle di ferro potrebbero influenzare significativamente l'esplosione. CNF presenta anche un oggetto buono studio di rivelare il meccanismo di esplosione della polvere a causa delle dimensioni agglomerato controllabile e contenuti Fe. È stato inoltre proposto un modello eterogeneo qualitativa basata sullo scambio termico per spiegare l'effetto delle dimensioni agglomerato e Fe-NP sulla combustione: agglomerati più piccoli con grande superficie specifica portare ad aumento di temperatura più veloce; piroforico Fe-NP può essere acceso in remoto con una penetrazione topologia favorevole agglomerati CNF e quindi promuovere il riscaldamento di incombusti CNFs e facilitare il processo di combustione e le esplosioni.

Boylard e Amyotte [12] hanno invece comparato l'esplosività di micro e nano particelle di titanio, sulla base della gravità e sulla probabilità dell'esplosione, utilizzando tre diverse apparecchiature: camera Siwek da 20 L, apparecchiatura MIKE3 e il forno BAM.[7] Ovviamente sono stati calcolati i parametri fondamentali per identificare un'esplosione da polvere, quali P<sub>max</sub>, K<sub>st</sub>, MEC, MIE e MIT.

Analizziamo solamente la camera Siwek da 20L.

Per questo esperimento, l'azoto è stato utilizzato al posto dell'aria come mezzo di dispersione di polveri per tutte le prove nano-titanio (Tabella 5). Questo è stato fatto per evitare una possibile preaccensione della polvere nella camera di stoccaggio di polvere (punto 3 in Figura 11) come osservato precedentemente [13]. Un foro più piccolo del normale è stata quindi creata all'interno della camera 20-L, quindi è stata riempita di ossigeno per creare un'atmosfera di ossigeno elevata (prima dispersione di polveri). Una volta miscelati l'azoto e l'ossigeno, sono state raggiunte le condizioni atmosferiche con il 79% di azoto e del 21% di ossigeno.



Figura 11: Siwek 20L.

Tabella 5: Parametri calcolati per microparticelle di titanio.

Sample	p <sub>max</sub> [bar(g)]	(dP/dt) <sub>max</sub> [bar/s]	K <sub>St</sub> [bar m/s]
-100 Mesh	5.5	84	23
-325 Mesh	7.7	436	118
≤20 μm	6.9	420	114

 $P_{max}$  e K<sub>st</sub> aumentano entrambi in modo significativo (40% e 400%, rispettivamente) al diminuire delle dimensioni da 100 mesh a 325 mesh. Come la dimensione delle particelle è ulteriormente diminuita di  $\leq$  20 mm,  $P_{max}$  diminuisce di circa il 10% e K<sub>st</sub> rimane sostanzialmente costante. I dati micron dimensioni mostrano quindi il previsto aumento  $P_{max}$  e K<sub>st</sub> al diminuire delle dimensioni delle particelle, ma a un limite che può essere imposta da effetti di agglomerazione delle particelle. E 'difficile fare un confronto diretto di esplosione gravità tra il micron- e nano-titanio a causa della pre-accensione delle nano-polveri. Come precedentemente descritto, l'azoto è stato utilizzato come gas di disperdente per prevenire esplosioni nel serbatoio di dispersione esterno Tuttavia, quando la miscela / azoto nano-titanio incontrato l'elevata concentrazione di ossigeno nella camera 20-L (vedi precedente discussione su questo punto), si verifica un accensione immediata.

### Capitolo 4: Prevenzione e mitigazione

Verranno solamente accennate qui le misure di prevenzione e mitigazione a seguito di un'esplosione da polveri, in quanto si è deciso di soffermarsi su altri aspetti. Per un ulteriore approfondimento, si veda l'articolo [2].

Un'esplosione da polvere può essere evitata agendo almeno su uno dei seguenti fattori:

- rimozione del combustibile;
- rimozione o riduzione al di sotto di determinati valori della quantità di comburente;
- evitare la presenza o il contatto di sorgenti di ignizione.

Le prime due condizioni sono usate nella pratica in maniera estensiva, la terza può essere adottata solo in determinate circostanze in quanto è difficile definire o determinare tutte le possibili sorgenti di ignizione, soprattutto nella realtà degli impianti industriali. L'eliminazione delle sorgenti di ignizione, anzichè una misura di sicurezza "assoluta" può essere considerata come una misura "aggiuntiva" agli altri controlli eseguiti per minimizzare il rischio di esplosione.

La classificazione delle aree di rischio mira a identificare quelle zone in cui ci sono le condizioni di formazione di atmosfere infiammabili e permettere quindi di valutare i sistemi di controllo da adottare per le sorgenti di ignizione in quelle aree. Ovviamente, sono richieste misure procedurali di sicurezza, controlli amministrativi, e l'applicazione di norme per la sicurezza e procedure per ridurre il rischio.

Bisogna tenere sempre presente che una nube di polveri combustibili non inizia a bruciare fino a quando non venga accesa da una fonte di calore sufficientemente potente.

Le fonti di ignizione più comuni sono:

- Polvere fumante o che brucia
- Fiamme libere (saldatura, taglio, fiammiferi, ecc).
- Superfici calde (cuscinetti caldi, asciugacapelli, riscaldamento, ecc.)
- Calore da urti meccanici
- Scariche elettrostatiche
- Sorgenti esterne

### Capitolo 5: Strumenti per lo studio di atmosfere esplodibili

### 5.1 SIWEK 20L

Molto ostica è stata nel corso degli anni l'elaborazione di modelli per predire la reale dimensione delle nubi delle polveri e i processi di propagazione delle fiamme. Pur tuttavia, grazie all'innovazione tecnologica, a studi teorici e pratici sulle proprietà fisiche e chimiche delle nubi di polveri, la loro generazione e la successiva combustione, e ai vari software sviluppatisi e aggiornati, lo sviluppo di modelli di simulazione numerici completi per la soluzione di questi problemi è ormai sulla buona strada.

Vi sono diversi articoli riguardanti i nuovi modelli sopracitati, e i fini sono diversi: alcuni sono stati sviluppati per stimarne i coefficienti specifici, altri per stimarne le conseguenze entro una particolare area di interesse, altri ancora al fine di promuovere lo sviluppo di mezzi per la prevenzione e la mitigazione di esplosione di polveri in pratica.

Sotto valori di concentrazioni delle polveri nominali, i periodi di tempo per la stabilizzazione delle polveri sono differenti, il che fa pensare che differenti concentrazioni corrispondano a ritardi di accensioni differenti per misurare con precisone le varie caratteristiche delle esplosioni stesse.

Esplosioni da polveri accidentali causano perdite significative nell'industria di processo; per ottenere una conoscenza approfondita delle caratteristiche delle esplosioni, sono stati condotti una serie di esperimenti all'interno di particolari apparati, tra i quali possiamo citare la bomba da 20L Siwek, la PRL, la ISO e la bomba da 1 m<sup>3</sup> Fike. All'interno di queste camere si viene a creare la nuvola di polvere, disperdendo una certa massa di polvere con l'ausilio di un getto d'aria; si assume in ogni caso, per qualsiasi analisi, che la nube di polvere formatasi sia abbastanza uniforme.

La concentrazione nominale della polvere, che è determinata dividendo la massa di polvere dispersa per il volume della camera, è presa come un valore caratteristico della polvere stessa.

In passato, l'efficacia della dispersione delle polveri in apparecchiature da laboratorio era generalmente valutata usando particolari sonde ottiche progettate dal sopracitato PRL; con l'utilizzo del Siwek 20-L si è visto come i risultati sperimentali dei dati di trasmissione misurati erano in accordo con la legge di Bourgue, seguendo quindi una relazione semilogaritmica. D'altro canto, questo approccio richiede una serie di ripetizioni dell'esperimento stesso per l'analisi dell'uniformità delle polveri e, il moto della nube di povere all'interno della camera non è molto chiaro.



Figura 12: 20-L Siwek.

La bolla da 20-L Siwek (Figura 12) [14] è un apparecchiatura molto semplice: essa consta di una camera trasparente sferica in polimetilmetacrilato, avente in volume interno di 20L e un diametro interno di 34 cm, con un apertura di accesso principale all'equatore del recipiente; oltre alla Siwek 20-L sono presenti anche una videocamera digitale, un sistema di illuminazione e un sistema di elaborazione delle immagini.

La videocamera e il sistema di illuminazione sono collocati sui lati opposti della sfera, all'altezza dell'equatore della stessa; il tutto è controllato grazie ad un sistema di controllo automatizzato.

La legge di Bouguer mette in relazione la trasmissione T, ossia la frazione di luce trasmessa attraverso la nube di polvere con la concentrazione c della polvere, secondo la seguente relazione:

$$T = e^{\left(\frac{-3QcL}{2\rho Ds}\right)}$$

Dove:

- Q è un parametro dimensionale che include la perdita di luce per assorbimento e dispersione
  [-];
- c è la concentrazione media delle polveri [g/m<sup>3</sup>];
- L è la lunghezza del percorso ottico fissato [m];
- ρ è la densità delle particelle di polvere [g/cm<sup>3</sup>];
- Ds è il diametro medio delle particelle [µm].

Il logaritmo naturale della trasmissione è direttamente proporzionale alla concentrazione delle polveri e inversamente proporzionale alla grandezza della particella; la massima trasmissione corrisponde al 100% privo di polvere dispersa.

Nello studio effettuato nel 2014, i risultati sperimentali sono stati registrati con l'utilizzo di immagini in scala di grigio; il valore in scala di grigio, G, rappresenta la sfumatura di ciascun pixel nell'immagine digitale, ed è generalmente espressa in percentuale, con 0 corrispondente al bianco e 100% corrispondente al nero. Il valore di G in questo studio rappresenta la frazione di luce trasmessa attraverso la nube di polveri.

La relazione tra T e G è la seguente:

$$T[\%] = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n} (100 - G_{ij} \cdot 100)$$

Dove m e n sono, rispettivamente, i numeri di riga e colonna della matrice di pixel.

L'aumento della concentrazione di polveri ridurrà la trasmissione e aumenterà la scala di grigio, a causa della perdita di luce per assorbimento e dispersione. [14]

Se la concentrazione di polveri è abbastanza alta in modo che la luce non potrebbe essere trasmessa attraverso la nube di polveri, i valori di grigio dei pixel corrisponderanno al 100% (nero), quindi la trasmissione sarà uguale allo 0%.

Possiamo quindi concludere che, con l'utilizzo della sfera da 20-L, sia il movimento delle particelle di polvere sia la variazione delle nubi di polvere nello spazio e nel tempo possono essere distinte chiaramente.

Si è parlato precedentemente della Siwek 20L e del Fike 1 m<sup>3</sup>; in base all'apparecchiatura utilizzata, ovviamente, variano i limiti di infiammabilità, denominati MEC, Minimum Explosible Concentration e LOC, Limiting Oxygen Concentration.

In un articolo redatto da Going e Cashdollar [15], sono state compiute delle prove utilizzando le due diverse apparecchiature con carbone bituminoso, antracite, gilsonite, RoRo93, lycopodium (pianta vascolare), polvere di ferro e polvere di alluminio (Tabella 6).

Analizziamo ora brevemente il dispositivo di Fike 1-m<sup>3</sup> (Figura 13).



Figura 13: Fike 1-m<sup>3</sup>.

E' un dispositivo sferico avente un diametro interno di 1,22 m e uno spessore delle pareti di 9,5mm, utilizza una pressione nominale di 22 bar e, come per la Siwek 20-L, i dati vengono poi acquisiti e analizzati da un sistema esterno (PC).

Parameter	Gilsonite	Pittsburgh coal	RoRo93	Lycopodium	Iron	Aluminum
Surface mean diameter, D, (μm)	19	30	~12	26	~16	~18
Mass mean diameter, D <sub>w</sub> (μm)	.37	50	~38	28	~22	~24
Mass median diameter, D <sub>med</sub> (µm)	28	44	~29	28	~23	~20
<75 μm (%)	91	81	~89	100	97	100
<20 µm (%)	36	16	~37	1	-	~42
Moisture (%)	1	ľ	0	3	0	0
Volatiles (%)	84	37	100	92	NA	NA

Tabella 6: Parametri ottenuti per le sostanze utilizzate da Going e Cashdollars [14].

Si è osservato che:

- Per RoRo93, i valori di pressione sono nettamente più alti per 20 L, (15 bar), rispetto a 7,8 bar di 1-m<sup>3</sup>;
- Con la Siwek 20L, il MEC rilevato è di 36 g/m<sup>3</sup>, e aumenta all'aumentare dell'energia di ignizione;
- Con la bolla da 1 m3, il MEC rilevato è di circa 35 g/m<sup>3</sup>, e si può notare una dipendenza lineare tra quest'ultima e l'energia di ignizione;
- Per il *Lycopodium*, usando la Siwek 20L, MEC= 45 g/m<sup>3</sup>, dipendente linearmente con l'energia di ignizione;
- Per la *Gilsonite*, stessi risultati ottenuti per *Lycopodium*, e non si hanno sovrapressioni per alte energie di ignizione;
- Utilizzando la bolla 1m<sup>3</sup>, si nota come il MEC sia indipendente da E ignizione, mentre per la Siwek 20L vi è la dipendenza.

Aggiungendo azoto all'aria, la concentrazione di ossigeno diminuisce;

Si può quindi concludere che con la Siwek 20L le esplosioni vengono condotte più rapidamente e con quantità minori di polvere; se invece si vogliono utilizzare alti valori di energia di ignizione, è preferibile la bomba da 1m<sup>3</sup>.

Altro aspetto molto importante da analizzare è la violenza delle esplosioni con le due apparecchiature, la Siwek-20L e la ISO-1m<sup>3</sup>.

E' stata utilizzata dapprima la ISO 1-m<sup>3</sup>, per sopperire al problema della ventilazione (per mitigare le esplosioni da polvere stesse), quindi è stato delineato un nuovo metodo di ventilazione basato su

teorie di fiamma sviluppate da Bartknecht. Nonostante il vessel da 1m<sup>3</sup> sembrava dare risultati coerenti ed accettabili, si è tentato di ridurre le dimensioni del vessel, così da avere un'apparecchiatura più piccola, quindi più maneggevole e facile da utilizzare in laboratorio; si è arrivati quindi a utilizzare la sfera da 20L (Figura 14), che tutt'oggi appare come un'alternativa valida al vessel da 1m<sup>3</sup>.



Figura 14: Andamento della pressione P in funzione del tempo t, ottenute con la Siwek 20-L.

Detta S<sub>c</sub> la velocità di bruciamento, R il raggio del vessel, Po la pressione iniziale, possiamo affermare che:

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{max}} = 3 \frac{P_{\mathrm{max}}}{R/[S_{\mathrm{c}}(P_{\mathrm{max}}/P_{0}+1)^{1/\gamma}]}$$

Il denominatore può essere visto come il tempo di propagazione dalla fiamma dal punto di ignizione alla parete, con una velocità media di espansione di (Sc(Pmax/Po + 1)). Il rapporto tra Pmax e questo tempo di combustione dà quindi un tasso medio di pressione, proporzionale ma più piccolo di  $(dP/dt)_{max}$ .

Ricordando che il volume di un vessel sferico è V= $\frac{4\pi R^3}{3}$ , scriveremo quindi:

$$K_{\rm st} = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)_{\rm max} V^{1/3}$$
$$= 3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} S_{\rm c} \left(\frac{P_{\rm max}}{P_0 + 1}\right)^{1/\gamma} P_{\rm max}.$$

Notiamo che K<sub>st</sub> dipende solamente dai parametri di bruciamento; con una conoscenza approfondita di K<sub>st</sub> quindi, possiamo quindi stimare il massimo tasso di pressione da un vessel ad un altro.

Per il vessel da 1m<sup>3</sup>, utilizzando il primo principio della termodinamica, riusciamo a stimare la quantità di calore effettivamente trasferita in atmosfera considerando un gas perfetto:

$$\begin{split} E_{\rm eff} &= NC_v(T_{\rm i} - T_0), \qquad PV = NRT, \qquad C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \\ \text{so that} \\ E_{\rm eff} &= \frac{(P_{\rm i} - P_0)V}{\gamma - 1}, \end{split}$$

Dove:

- E<sub>eff</sub> è l'energia effettivamente trasferita in atmosfera;
- N è il numero di moli di aria all'interno del vessel;
- V è il volume del vessel;
- C<sub>v</sub> è il calore specifico a volume costante;
- R è la costante universale dei gas;
- γ è il tasso dei calori specifici dell'atmosfera;
- T è la temperatura;
- P è la pressione.

Si calcola quindi che circa 2000J sono effettivamente trasferiti in atmosfera, il 25% dell'energia totale quindi; il resto viene perso come residui solidi, e la temperatura aumenta di circa 2°C.

Probabilmente le condizioni iniziali poste sono state favorevoli per questo test; si noti di come la  $P_{max}$  diminuisca all'aumentare della T iniziale, mentre  $K_{st}$  aumenta o diminuisce indipendentemente dagli altri parametri.

Ripetendo l'esperimento con il vessel da 20L, si nota di come la temperatura aumenti di circa 80 °C; questo spiega il perché, all'interno di questo tipo di vessel, i limiti di esplosività variano significativamente.

Dopo aver effettuato varie prove dell'esperimento in esame, possiamo trarre importanti conclusioni:

- Una proporzione significativa di polvere esplode nel vessel da 20L e non in quello da  $1m^3$ , e una polvere avente  $K_{st} < 45$  bar non esplode nel vessel da 20L, ma esplode in quello da  $1m^3$ ; possiamo quindi concludere che la combustione sia sovrasfruttata dalla sorgente di ignizione in misura significativa all'interno del vessel da 20L. Questo spiega anche il perché alcune polveri bruciano all'interno della bolla da 20L a causa del preriscaldamento, che non si ha nel vessel da  $1m^3$ .
- I valori di P<sub>max</sub> determinati per i vessel da 20L sono nettamente inferiori a quelli calcolati per quello da 1m<sup>3</sup>; questo fa pensare a regimi diversi di combustione all'interno delle due apparecchiature.
- Il valore di K<sub>st</sub> per il vessel da 20L sembra essere conservativo, e sembra essere significativo a un valore di ordinata di 45 bar m/s, suggerendo che polveri aventi k<sub>st</sub> minore di questo valore non potrebbero essere esplosive all'interno del vessel da 1m<sup>3</sup>; possiamo quindi affermare che i valori di questo parametro non sono comparabili, variando esso sia in base al preriscaldamento sia in base alla turbolenza.

## 5.2 CFD (Computational Fluid Dynamics)

Uno studio condotto da Kumar et al. [16] ha proposto, invece, un modello multiscala utilizzando la tecnica CFD; anche per questo esperimento si è utilizzato l'alluminio.

Il problema è stato diviso in due scale, la *particle- scale* e la *cloud-scale*. La prima riguarda le interazioni di trasporto e la cinetica stessa delle reazioni coinvolte, dalle quali si può calcolare la velocità di reazione ed il calore di reazione; la seconda invece ci permette di osservare la miscela di gassolido come una fase quasi omogenea.

Questo tipo di approccio multi-scala è ottimale per un problema come la modellazione di esplosioni da polveri, dal momento che mantiene continuità per la cinetica e per i parametri di trasporto alla *particle-scale*, e incorpora le complesse geometrie della *cloud scale*. Sono stati presentati risultati

della *cloud-scale*, e la validazione sperimentale della stessa per la convalida dei risultati, viene dapprima utilizzato l'idrogeno, quindi vengono utilizzate le polveri combustibili, trattando quindi la miscela di gas solido come una fase quasi omogenea.

Il modello si basa sulle seguenti equazioni:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla . (\rho \vec{v}) = 0$$

Equazione di continuità

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla .(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla .(\bar{\bar{\tau}}_{\rm eff}) + \rho \vec{g}$$

Equazione del momento

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla . (\rho \vec{v} E + p \vec{v})$$
$$= \nabla . \left( k_{\text{eff}} \nabla T - \sum_{j} h_{j} \vec{J}_{j} + (\bar{\bar{\tau}}_{\text{eff}} \vec{v}) \right) + S_{\text{h}}$$

Equazione di conservazione dell'energia

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla ((\rho D_{i,\text{eff}} + \mu_t / \text{Sc}_t) \nabla Y_i) + R_i''$$

Equazione di conservazione della specie

Il trasporto di specie e il modello chimico *finite rate* sono stati utilizzati per la modellazione della combustione. La miscela viene accesa ad una temperatura di 2100K all'interno della bomba da 20-L al centro, e da qui inizia la modellazione. I risultati della simulazione CFD sono mostrati in Figura 1a. Le proprietà in fase gas e la cinetica di combustione sono state prese direttamente dal database FLUENT. Come ci si aspettava, una frazione molare inziale più alta di H<sub>2</sub> porta ad una più rapida combustione e quindi ad una sovrappressione; quando il combustibile H<sub>2</sub> viene consumato, la pressione tende a stabilizzarsi ad un valore finale di stato stazionario.

I risultati di questa simulazione sono stati confrontati con l'esperimento condotto da Denkevits, Figura 15, [17].



*Figura 15: Curve pressione-tempo in riferimento all'esperimento di Denkevits.* 

Si nota come i risultati delle sovrappressioni siano pressochè simili, mentre il tempo di combustione risulta più breve rispetto a quello di Denkevits [17].

La mancanza di parità quantitativa tra le due figure sembra indicare che sia la cinetica sia gli effetti diffusivi considerati siano in errore, oppure che ci siano altri mezzi di trasporto o di miscelamento che non sono stati considerati; questo spiegherebbe le differenti scale temporali tra le due figure.

È stata quindi effettuata una regressione lineare per ovviare a questi errori; sono stati scelti per questa regressione il numero di Arrhenius, A, e la energia di attivazione, E. È stato anche ipotizzato che questi due parametri non variano il meccanismo di combustione di H<sub>2</sub>-aria, viene alterato solamente

il tempo di combustione, a causa delle diverse proporzioni stechiometriche. Questi due parametri vengono valutati seguendo tre fasi:

- Ricerca casuale di parametri cinetici in un grande dominio di A ed E per il 18% della concentrazione volumetrica di H<sub>2</sub>
- Selezionare i valori di A ed E in base al valore del coefficiente di correlazione (COC) ed all'ispezione visiva delle curve
- Analisi di sensitività dei valori di A ed E

I valori di A ed E sono stati verificati ripetendo l'esperimento per diverse concentrazioni di H<sub>2</sub> all'interno della stessa apparecchiatura Siwek 20-L.

Per la simulazione della combustione è stato scelto un modello del prim'ordine implicito, per modellare la turbolenza in fase gas è stato utilizzato un modello k- $\epsilon$ .

Sono stati trovati i seguenti valori:

- $A=9,87 \times 10^{6} \text{ m}^{1.5} \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $E=3,2 \times 10^7 \text{ J kmol}^{-1}$

Si è passato quindi alla modellazione della combustione Al-aria all'interno della Siwek 20-L. La miscela viene accesa ad una temperatura di 3500K, con una concentrazione di Alluminio di 500 gm<sup>-</sup><sup>3</sup>, il tutto poi è stato confrontato coi dati sperimentali di Ogle [1].

Possiamo quindi concludere che, un approccio CFD, oltre che avere una maggior precisione e maggiori informazioni, è da preferire rispetto ai precedenti modelli anche a causa di un costo ridotto, ma non nullo, ed a una maggior efficienza nella risoluzione del problema.

### 5.3 LES (Large Eddy Simulation)

Come ben sappiamo, l'instabile propagazione delle fiamme, la geometria e il moto turbolento portano alle esplosioni di gas diversi meccanismi e fenomeni, così da variare le condizioni operative e i parametri geometrici delle stesse. Diversi ricercatori hanno voluto utilizzare dei modelli matematici e dei software specifici, quali CFD (Computational Fluid Dynamics) e URANS (Unsteady Reynolds-Averaged Navier Stokes), al fine di capire al meglio la dinamica dell'esplosione da polveri a partire dalle equazioni di questi modelli.

Nell'esperimento di Di Sarli e Di Benedetto [18], sono state scelte due diverse configurazioni, quella della ventilazione canalizzata e quella della palificazione della pressione; in entrambi i casi, sono state eseguite delle simulazioni ad hoc, al fine di rilevare i meccanismi più interessanti e importanti, in particolare quelli che influenzano l'accumulo di pressione durante la propagazione della fiamma. Inoltre, per la palificazione della pressione ci si è serviti di numeri adimensionali per quantificare il ruolo e il peso di ciascun meccanismo identificato.

Per l'esperimento in esame si è utilizzata una camera 150mm x 150mm x 500mm di volume, chiusa alla sua estremità inferiore e aperta su quella superiore, e a 100 m a valle dell'estremità inferiore è posto un ostacolo.



Figura 16: Curve pressione-tempo in riferimento all'esperimento di De Sarli.

Osservando le curve sovrapressione- tempo (Figura 16), possiamo notare la presenza di due picchi: il primo si è verificato quando le due fiamme si uniscono tra loro a valle dell'ostacolo, il secondo corrisponde al processo di combustione della miscela fredda che rimane all'interno della camera, dopo il ricongiungimento delle due fiamme. Inoltre, possiamo osservare il verificarsi di due fenomeni: la combustone laterale rispetto all'ostacolo e quella pseudo confinata. Il primo fenomeno si è verificato quando la fiamma attraversa le costrizioni tra ostacolo e pareti laterali della camera, accelerando rapidamente, quindi facendo uscire una miscela incombusta dalla zona a monte dell'ostruzione; questo fenomeno si traduce in una diminuzione del tasso di sfiato da questa porzione della camera, in cui la combustione è così costretta a procedere come se fosse all'interno di un recipiente quasi chiuso. Il secondo fenomeno corrisponde alla fase di combustione della miscela che rimane intrappolata nella zona della camera a valle dell'ostacolo, quando la fiamma esce dalla camera. Si porta così il sistema verso un aumento della sovrappressione, con la diminuzione del tasso di sfiato verso l'ambiente esterno.

Si è inoltre dimostrato che la miscela fredda accumulatasi vicino alla camera ha avuto un effetto molto significativo per la combustione pseudo-confinata, e quindi sul relativo picco, che la miscela presenta appena dietro l'ostacolo. Inoltre, è stato appurato che il numero di picchi aumenta al diminuire della velocità laminare di bruciamento, e con l'aumentare dell'altezza dell'ostacolo. Ovviamente, con questo tipo di software non possiamo studiare e simulare, e quindi osservare graficamente, l'evoluzione di un'esplosione da polvere, quanto piuttosto possono aiutarci a identificare e quantificare i meccanismi e i fenomeni che guidano la pressione all'interno di un flusso di fiamma, spesso incontrati nelle esplosioni di gas.

Esplosioni accidentali confinate, invece, possono essere efficacemente mitigate grazie a pannelli a rilievo di pressione. Il processo di sfiato permette ai prodotti della combustione di espandersi senza sottoporre la struttura principale a sovrapressioni distruttive. Tuttavia, il cambiamento della pressione nel tempo sarà il risultato di diversi fenomeni fisici, a seconda di alcuni importanti parametri quali le dimensioni sfiato, la posizione di accensione, la pressione di apertura del pannello, il pannello di sfiato massa per unità di area, la presenza di ostacoli, la disposizione della camera, e le proprietà di combustione del combustibile. Data la complessità del problema, è difficile produrre una linea guida sfiato universale per tutti i casi.

#### 5.4 FLACS

Come abbiamo visto precedentemente, le simulazioni CFD consentono di gran lunga una buona rappresentazione di tutti i processi fisici che riguardano le esplosioni ventilate, consentendo così una previsione coerente dei carichi di sovrapressione previsti. Una serie di esperimenti eseguiti in FM Global (Bauwens et al,[19]) sono stati simulati utilizzando uno strumento CFD chiamato FLACS.

Le esplosioni ventilate sono comunemente utilizzate nell'industria di processo come una soluzione di prevenzione per le perdite, al fine di proteggere le apparecchiature o gli edifici contro eccessive

pressioni interne provocate dall'esplosione. Essa implica l'uso di "bocchette" che "sfiatano" quando la sovrapressione in seguito ad un'esplosione supera un certo valore, o comunque non superi il carico di progetto. Questo tipo di esplosioni sono state ampiamente studiate, sia teoricamente che sperimentalmente; possiamo citare, per esempio, sperimentalmente su larga scala, Van Wingerden [20] per i modelli analitici e correlazioni empiriche. Recentemente, la FM Global ha effettuato una serie di esperimenti per studiare l'effetto della posizione di accensione, delle dimensioni dello sfiato e della presenza di ostacoli in una serie di esplosioni ventilate ravvicinate propano-aria, effettuate in camera da 64 m3 senza pannello di sovrappressione (Bauwens et al. [19]). Sono stati osservati tre picchi di pressione: il primo picco è causato dall'esplosione esterna che segue l'accensione del gas incombusti sfiatato, coinvolgendo instabilità Rayleigh-Taylor e oscillazioni Helmholtz. Con l'accensione, domina l'effetto dell'esplosione esterna, poiché una maggiore quantità di gas non bruciato viene spinta all'esterno della camera prima di essere accesa. Bauwens [19] ha chiamato questo picco P1. Il picco di pressione che si verifica dopo P1, corrispondente al tempo in cui le onde acustiche aumentano l'area della fiamma, è indicato con P2. Questo picco diventa sempre più importante quando la distanza tra il punto di accensione e lo sfiato diminuisce. L'inserimento di otto ostacoli quadrati introduce un terzo picco distinto, P3, corrispondente al tempo in cui la zona di fiamma massima viene raggiunta all'interno della camera, e questo si verifica normalmente dopo P1 - ma prima di P2 (vedi figura 2, sinistra). La presenza di ostacoli smorza notevolmente la grandezza di P2. Una riduzione dell'area di sfiato aumenta l'ampiezza di tutti i picchi di pressione. Si è cercato, quindi, di riprodurre risultati sperimentali grazie all'utilizzo di FLACS. [21] Il codice FLACS viene utilizzato principalmente per simulare la dispersione di gas infiammabile in aree di processo, quindi le successive esplosioni di miscele di gas con aria. Importanti validazioni sperimentali hanno contribuito l'ampia accettazione di FLACS come uno strumento affidabile per la previsione di esplosioni di gas naturale in aree di processo reali sia offshore che onshore. FLACS risolve inoltre le equazioni di Navier-Stokes su una griglia cartesiana 3-D utilizzando il metodo dei volumi finiti. Il codice FLACS utilizza un "concetto porosità distribuita", che permette la rappresentazione di geometrie complesse utilizzando una griglia cartesiana. FLACS utilizza un modello standard K-e per la turbolenza.

I dati sperimentali utilizzati qui per la convalida del modello sono stati ottenuti da FM Global in una camera di prova di 64 m<sup>3</sup> (Figura 17), con dimensioni totali di  $4,6 \times 3,0 \times 4,6$  m<sup>3</sup>. La camera aveva uno sfiato quadrato di 5,4 m<sup>2</sup> in un caso, 2,7 m<sup>2</sup> nell'altro, situato sulla parete anteriore, corrispondente al 39% o 19,5% della superficie totale parete frontale. Quattro trasduttori di pressione sono montati sulle pareti della camera per misurare i dati di pressione-tempo. Tre diverse posizioni di accensione sono stati utilizzate negli esperimenti: al centro della camera, a 0,25 m dal centro della

parete opposta sfiato e a 0,25 m dal centro della bocchetta. Sono infine stati posizionati otto ostacoli quadrati  $0.40 \times 0.40$  m<sup>2</sup>, uniformemente distribuiti in due file di quattro ostacoli ciascuna, con 0,75 m di spaziatura tra gli ostacoli.



Figura 17: Modellazione della camera in FLACS.

Nelle figure sottostanti, possiamo vedere lo sviluppo della pressione a livello teorico, di Bauwens et. Al. [19] (Figura 18), e lo sviluppo con FLACS (Figura 19).



Figura 18: Curve pressione-tempo a livello teorico (Bauwens).



Figura 19: Andamento della pressione in FLACS.

L'incertezza iniziale associata a P1 e P3 era del 25%; con FLACS sono state utilizzate due griglie, 0.20 m e 0.10 m. Bauwens [19] aveva ritrovato una velocità turbolenta iniziale di 0.1 m/s, ma non erano state date informazioni circa la dissipazione iniziale; questa è stata assunta in FLACS. Questa è una potenziale fonte di incertezza per i risultati simulati, poiché il flusso turbolento può migliorare significativamente il tasso di combustione.

Nelle immagini sottostanti possiamo osservare invece gli effetti dell'esplosione con e senza ostacoli (Figura 20).



Figura 20: Effetti dell'esplosione in presenza di ostacoli (a sinistra) e senza (a destra).

Le sovrapressioni sono più elevate quando sono presenti otto ostacoli, poiché la turbolenza generata quando il flusso interagisce con essi migliora la combustione.

E' stato poi effettuato un confronto delle osservazioni sperimentali e simulazioni per i picchi di pressione indicati con P1 e P3 per esplosioni propano-aria (Figura 18).



*Figura 21: Confronto tra i picchi di pressione P1 e P3 per esplosioni propano-aria.* 

Le oscillazioni che si possono vedere nei FLACS risultati dopo P1 in Figura 20 possono essere più pronunciati rispetto per l'esperimento a causa di fattori di smorzamento non presenti in FLACS (ad esempio, gli effetti strutturali). La sovrastima delle pressioni minori (Figura 21, a sinistra) diventa meno significativo con un aumento di scala, dovuti alla modellizzazione della sottogriglia di turbo-lenza e combustione.

Il secondo picco di pressione nella Figura 18, chiamato P3, corrisponde al tempo in cui la zona di fiamma massima si ottiene nella camera. Questo è solo discernibile negli esperimenti con ostruzioni. Negli esperimenti con accensione prematura, P1 e P3 sono accoppiate. In Figura 20, il tempo di superficie massima fiamma viene raggiunta FLACS dopo P1, ecco, i picchi di pressione sono separati. Tuttavia, il picco dominante è ben riprodotto.

Il picco di pressione associato alle onde acustiche non è ben riprodotto da FLACS (Figura 22).



Figura 22: Picco di pressione associato alle onde acustiche.

Questo picco è causato dall'interazione delle onde di fiamme e pressione che viaggiano avanti e indietro all'interno della camera, portando così ad una maggiore velocità di combustione e l'ingrandimento della ampiezza della pressione. Questi effetti non sono modellate in FLACS. Di conseguenza, quando gli effetti acustici dominano drasticamente le sovrapressioni (per l'accensione anteriore, e in qualche misura accensione centrale - soprattutto per le custodie vuote con piccole aperture per la ventilazione) FLACS può prevedere solamente i valori sottostimati. Una corretta rappresentazione di questo fenomeno richiederebbe una maggiore risoluzione spaziale e temporale, e un accoppiamento tra il flusso reattivo e la risposta strutturale della camera.

Un'altra potenziale fonte di incertezza è l'uso del k-ɛ modello. Nonostante i suoi limiti conosciuti, è un modello potente per le applicazioni industriali. L'utilizzo di questo modello all'interno di FLACS è ben validato e ragionevolmente robusto. Si potrebbe quindi pensare di sperimentare modelli di turbolenza alternativi sarà una parte dello sviluppo FLACS futuri. E' stata quindi effettuata una serie

di esplosioni di metano con una corrispondente configurazione sperimentale (Chao et al., [22]). I risultati per FLACS presentano picchi di pressione P1 e P3 (Figura 23), i quali risultano entro i limiti  $\pm$  30% di discordanza con i dati sperimentali, e sono pertanto considerati soddisfacenti.



*Figura 23: Confronto tra i picchi di pressione P1 e P3 ottenuti dopo le esplosioni di metano.* 

Possiamo quindi concludere che le simulazioni sembrano essere in linea con gli esperimenti, e possono essere utilizzate per stimare carichi di pressione per le esplosioni ventilate. I risultati sono considerati soddisfacenti quando la sovrapressione di picco e la durata è in ragionevole accordo con i valori sperimentali. Inoltre, il picco di pressione dovrebbe essere causato dal meccanismo fisico appropriato. Dove ci sono notevoli divergenze per P1 e P3, i risultati sono in genere conservativi. FLACS può prevedere solamente dei valori sottostimati quando dominano gli effetti acustici (rappresentati da P2). Tuttavia, P2 è notevolmente attenuata in presenza di ostacoli o superfici irregolari.

All'interno di aree chiuse, come già detto, l'installazione di pannelli supplementari di pressione (o meglio definiti come pannelli di sicurezza contro le esplosioni) possono fornire una mitigazione efficace contro le conseguenze di una esplosione di gas. Tuttavia, per ragioni di costo e per motivi estetici, di solito non è pratico da installare questo tipo di pannelli di pressione in edifici adibiti ad uffici o per l'alloggio. Quando si verificano esplosioni accidentali in tali edifici, la struttura è spesso dotata di uno 'sfiato', come ad esempio una finestra, consentendo così la fuoriuscita del gas attraverso le aperture, al fine di diminuire la pressione all'interno dell'edificio e limitare i danni alla costruzione. L'efficacia di queste aperture dipende da diversi parametri, quali ad esempio, le proprietà fondamentali del carburante, la dimensione dell'apertura rilievo (*vent*), la pressione di apertura di sfiato, la posizione di accensione e la presenza di ostacoli.

In questo esperimento, di Hisken e Tomlin [23], sono state utilizzate miscele gas / aria naturali di varia concentrazione e distribuzione, in una camera di scoppio che consisteva di due stanze di 22 m<sup>3</sup> collegate da una porta. Le dimensioni di ogni stanza sono 2,4 m  $\times$  3,6 m  $\times$  2,4 m, con ciascuna stanza avente una apertura di sfiato, di dimensione variabile, montato sulla parte superiore della sua faccia frontale (Figura 24).



Figura 24: Prospetto della stanza.

Le pressioni generate nelle esplosioni sono state misurate mediante otto trasduttori piezoelettrici situato nel soffitto e frontale delle casse (Figura 25).



Figura 25: Posizione dei trasduttori piezoelettrici.

Durante l'analisi dei risultati sperimentali, si è constatato che il meccanismo di generazione di sovrapressione è largamente dipendente dalla configurazione delle aperture di sfiato. Di conseguenza, era comodo per categorizzare esperimenti come segue:

- Tipo A in cui entrambe le stanze sono state dotate di pannelli di sfogo di dimensioni identiche, e le pressioni di rottura, di conseguenza, quasi identiche.
- Tipo B dove la stanza sinistra è dotata di un grande pannello di sfiato di pressione relativamente bassa di guasto, mentre la stanza destra è dotata di un pannello di sfiato minore di maggiore pressione guasto.
- Tipo C dove la stanza sinistra è stata dotata di un piccolo pannello sfiato di pressione relativamente alta guasto, mentre la stanza destra è dotato di un pannello di sfiato pressione maggiore di fallimento inferiore.

In riferimento ai grafici e alle analisi per ogni tipo di esperimento contenuti nell'articolo (Hisken et. Al.,[24]), possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- FLACS sovrastima il tasso di sviluppo di esplosione nelle primissime fasi dell'esplosione, cioè nel periodo in cui la propagazione della fiamma reale è in modalità di propagazione laminare, e questo alimentato attraverso ai tempi precedenti di successivi eventi importanti e picchi di pressione. Questo suggerisce che il modello di combustione laminare all'interno del codice deve ulteriore sviluppo.
- Il modello del pannello di protezione per la pressione nelle simulazioni FLACS mostrano che i tentativi di modellare l'apertura e la chiusura della porta comunicante era probabilmente non sufficiente per riprodurre accuratamente i risultati osservati negli esperimenti.

- Gli esperimenti di tipo B, che si pensavano essere i più sensibili, data la presenza della porta, sono sono risultati sottostimati.
- La modellazione delle turbolenze attraverso le porosità parziali rappresentate dalla porta ha prodotto un profilo di sovrappressione-tempo corretto e in linea per diverse configurazioni.

### 5.5 CEREALI

Altro aspetto molto interessante riguardante le esplosioni da polveri può essere l'analisi delle polveri di cereali negli impianti di stoccaggio; questa analisi è basata su dati USA, ma applicabile agli impianti soggetti alla direttiva ATEX. [24]

In una tonnellata di cereali, tenendo presente che le produzioni si misurano in milioni di tonnellate, sono presenti normalmente da 1 a 5 kg di polvere. La polvere di cereale, in determinate condizioni, peraltro raggiungibili durante le normali lavorazioni, origina una atmosfera potenzialmente esplosiva, come definita nella direttiva ATEX. Diversi studi hanno mostrato che la polvere è pericolosa anche se depositata, per il fatto che si solleva facilmente. In particolare nelle gallerie e nei tunnel ha mostrato di essere in grado di produrre esplosioni devastanti: l'esplosione solleva la polvere e la polvere alimenta l'esplosione. Con l'aumento dei raccolti e la conservazione e lavorazione dei cereali negli stabilimenti industriali, avvenuta sistematicamente dal 1800 circa, si manifestarono le prime esplosioni significative documentate, come ad esempio nel mulino Washburn (1878, USA) [24]. Negli Stati Uniti, a partire dal 1970, il numero di esplosioni e delle vittime aumentò progressi-vamente fino a raggiungere un picco: 5 esplosioni, 59 morti e 49 feriti fra il 21 ed il 28 dicembre 1978. A fronte di questi eventi il governo federale incaricò l'Accademia Nazionale delle Scienze USA di studiare e risolvere il problema. [24]

Per valutare l'andamento delle esplosioni sono stati adoperati dati storici ricavati da database ufficiali del governo degli Stati Uniti e da pubblicazioni ufficiali americane governative ed universitarie. Le produzioni dei cereali sono state invece ricavate mediante interrogazioni multiple dei database governativi pubblicati online da *United States Department of Agriculture, National Agricultural Statistics Servic*e, abbreviato in USDA-NASS. La prima analisi eseguita ha messo in rapporto il numero di tutte esplosioni rispetto alla quantità di tutti i cereali. L'analisi ha evidenziato come l'andamento del rapporto fra le esplosioni (Figura 26) e le tonnellate di cereali prodotte (Figura 27) risulti comunque diminuito a fronte dell'aumento della produzione media di cereali.



Figura 26: Esplosioni di cereali negli USA.



Figura 27: Produzione ed esplosioni di cereali negli USA.

Si è deciso quindi di compiere un'analisi statistica, analizzando vari parametri, tra i quali la frequenza attesa, l'incidenza media, la quantità di ritorno, il tempo di ritorno e la percentuale di ripartizione delle esplosioni per tipo di attività. La determinazione della probabilità media di esplosione negli stoccaggi di cereali ha evidenziato delle differenze fra le varie specie di cereali. È risultato che vi sono dei cereali maggiormente soggetti ad esplosione di altri, come l'avena ed il riso, ed altri in misura minore, come ad esempio il frumento ed il sorgo. I valori trovati, ricavati su dati USA, non possono essere attualmente confrontati con analoghi valori europei per via della mancanza di una base dati analoga a quella disponibile negli USA. Per quanto riguarda la significatività dei numeri trovati si osserva che gli USA rappresentano da soli il 42% della produzione mondiale di mais.

L'analisi delle normative dei due paesi fa ritenere che si possano adoperare in Europa come riferimento i valori trovati per gli USA, in attesa di analoghe ed auspicate rilevazioni e determinazioni europee. Un'amara considerazione da fare riguarda il fatto che è risultato più facile conoscere le produzioni agricole del 1905 di un singolo cereale USA che una qualunque produzione sarda degli anni 2000. Per l'industria molitoria in Sardegna, alla luce di quanto esposto, dei quantitativi trattati nelle unità produttive isolane, e del fatto che i valori di frequenza attesa trovati per gli stoccaggi sono senz'altro quelli più elevati nell'industria molitoria, si può ritenere che, negli stabilimenti che rispettino la normativa vigente, l'accadimento di una esplosione da polvere di cereale sia ragionevolmente prevedibile come "improbabile". [24]

### Capitolo 6: Casi Studio

Nella seconda parte di questo lavoro di Tesi, si è deciso, con l'aiuto del software PHAST 6.42, analizzare due casi studio specifici: il caso dell'Imperial Sugar (Georgia) e quello di Seal Line (Montegaldella). Per ciascuno di essi, dopo averli analizzati ed estrapolato i dati, è stato studiato il fenomeno dell'esplosione da polvere, utilizzando diversi modelli: TNT Equivalente, Baker Strehlow, Multi Energy, e, solamente per il caso dell'Imperial Sugar, è stato studiato anche il modello del Fireball.

I risultati ottenuti sono quindi stati confrontati con quelli di due modelli già esistenti, per il caso dell'Imperial Sugar un modello DESC, per il caso di Seal Line un modello TNO.

### 6.1 PHAST

PHAST è un software che consente di modellare tutte le possibili conseguenze derivanti da un potenziale evento incidentale.

PHAST esamina i possibili sviluppi di un potenziale incidente, dal rilascio iniziale alla dispersione, compresa la modellizzazione della pozza, e quindi la sua successiva diffusione ed evaporazione, quindi gli effetti tossici ed infiammabili.

I risultati ottenuti con questo software sono ritenuti affidabili, in quanto i modelli vengono costantemente verificati e convalidati, la sua applicabilità è molto ampia, infatti possono essere modellati vari tipi di rilascio e fonti (ad esempio, perdite, tubazioni, condutture, rotture, dispositivi di sicurezza, rotture di vasi e molto altro), il tutto convalidato e costantemente aggiornato a livello mondiale.

Per fare ciò, il software si serve di vari sottomodelli tra loro interconnessi (es. incendio da pozza, BLEVE, TNT Equivalente, Multi Energy, Fireball, rilascio da serbatoio, tossicità, ecc..), tenendo inoltre conto dei dati atmosferici e del loro effetto sull'evento.

Riguardo ai dati atmosferici, è necessario un approfondimento. [25]

La dispersione di inquinanti si basa sulla capacità dell'atmosfera di diluire la specie inquinante fino a livelli di concentrazione non più pericolosi. Questa capacità dell'atmosfera è in gran parte basata sulla turbolenza che caratterizza le circolazioni d'aria, già a bassi valori di velocità. [26] Il concetto di stabilità dell'atmosfera ha un'importanza chiave per la dispersione degli inquinanti. Esso trae origine dalla possibilità o meno di instaurarsi di moti di circolazione verticali nell'atmosfera; questo può essere previsto con riferimento al profilo di temperatura potenziale, cioè del profilo di temperatura che si avrebbe a seguito di una trasformazione adiabatica di un volumetto di aria secondo l'andamento della pressione atmosferica con la quota. La ragione di questo riferimento nasce da una semplice considerazione: spostando una porzione di aria verticalmente (a causa per esempio di un vortice turbolento) questa viene a trovarsi istantaneamente a una pressione diversa (la propagazione della pressione è immediata), ma risulta circondata da aria a una temperatura diversa. Infatti, per adeguarsi alla temperatura circostante è necessario un scambio termico, tipicamente lento per gas. Quindi la porzione di aria si porta alla temperatura corrispondente ad una trasformazione adiabatica, dalla pressione a cui si trovava inizialmente alla nuova. A seconda che la variazione di temperatura (adiabatica, quindi) della porzione d'aria sia stata maggiore o minore di quella dell'atmosfera circostante, si può avere una tendenza a riacquisire la quota iniziale ovvero a variarla ulteriormente. In altri termini, a seconda del gradiente reale di temperatura rispetto al gradiente adiabatico una porzione di aria si può trovare in condizioni di equilibrio stabile (nel qual caso qualsiasi allontanamento dalle condizioni iniziali viene impedito) o instabili (in cui a una perturbazione infinitesimale delle condizioni iniziali corrisponde un allontanamento dalla posizione iniziale non correlato in alcun modo all'entità della perturbazione). In condizioni instabili si innescano moti di circolazione verticale, che sono viceversa impediti in condizioni stabili.

Le possibili situazioni di stabilità dipendono da diversi altri fattori quando si considera un'atmosfera non in quiete. Una quantificazione del grado di stabilità può essere fatta attraverso diversi parametri, ma nessuno di questi è facilmente misurabile. Per questa ragione si è imposta una classificazione delle condizioni di stabilità proposta da Pasquill, secondo il quale le condizioni di stabilità dell'atmosfera possono essere ricondotte a sei macro categorie (indicate con le lettere da A a F, da "Estremamente instabile" a "Moderatamente stabile", rispettivamente).

Successivamente diversi autori hanno convenuto sulla importanza pratica di questa classificazione (che consente tra l'altro di racchiudere in un numero finito di "classi" le infinite possibili situazioni con diverse tendenze dell'atmosfera a disperdere un inquinante immesso in essa), e hanno proposto diversi criteri per stimare la classe di stabilità sulla base di fenomeni macroscopici facilmente misurabili. La Tabella 7 riporta i criteri proposti da Pasquill.

Velocità del vento a 10 m [m/s]	Irraggiamen	to solare [W/	Frazione di copertura notturna del cielo		
	>700	350-700	<350	>1/2	<3/8
<2	А	A-B	В		_
2-3	A-B	В	С	E	F
3-5	В	B-C	С	D	E
5-6	С	C-D	D	D	D
> 6	С	D	D	D	D

Tabella 7: Criteri proposti da Pasquill per la suddivisione in categorie dell'atmosfera.

Questa classificazione tornerà utile successivamente, nel momento in cui verranno discussi i grafici relativi alla concentrazione, in funzione della distanza, delle sostanze in esame, in riferimento ai valori di LFL e UFL.

# 6.2 IMPERIAL SUGAR



Figura 28: Stabilimento Imperial Sugar prima dell'esplosione
Il 7 Febbraio 2008, alle 7.15 circa, una serie di esplosioni di polvere di zucchero all'interno degli stabilimenti dell'Imperial Sugar (Figura 28) in Georgia ha causato la morte di 14 persone. Otto lavoratori sono morti istantaneamente, mentre gli altri sei sono deceduti in ospedale, e oltre 36 persone hanno rilevato danni, anche permanenti, a causa di questo incidente. [27]

Le esplosioni, e i conseguenti incendi, hanno distrutto totalmente i silos dove erano contenuti, le stanze dove erano ubicati questi ultimi, i vetri e parte dei muri, e hanno danneggiato in maniera importante una zona notevole dell'area di carico e scarico merci e parte dell'impianto di raffinazione dello zucchero.

La raffineria dell'Imperial Sugar si occupa principalmente di trasformare la canna da zucchero in zucchero granulato; un sistema di nastri trasportatori e di ascensori trasportano lo zucchero granulato all'interno di tre silos di diametro 12m e altezza 30m. Lo zucchero viene così confezionato all'interno di un edificio di imballaggio distribuito su quattro piani, sito intorno ai silos, per poi essere trasportato verso i vari magazzini.

La U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board (CSB) ha stabilito che la prima esplosione, causata da una sorgente sconosciuta, ha avuto origine sul nastro trasportatore di acciaio localizzato al di sotto dei silos; quindi si è verificata una seconda esplosione, nei pressi dell'edificio di imballaggio. Le onde di pressione provocate dalle esplosioni hanno sollevato gli spessi pavimenti in cemento e hanno fatto crollare interi muri di mattoni, il blocco di scale e altre vie di uscita. Gli incendi hanno distrutto gli edifici di imballaggio, i silos, e sono state danneggiate parti importanti della raffineria e della zona di carico.

La CSB ha individuato per il suddetto episodio le seguenti cause:

- 1. Il convoglio di raccolta dello zucchero e dell'amido di mais non è stato progettato o mantenuto a norma, così da non poter minimizzare il rilascio di zucchero nella zona di lavoro;
- Le pratiche di pulizia si sono rivelate inadeguate, e hanno causato accumuli significativi di combustibile e di polveri di zucchero sui pavimenti e superfici elevati in tutti gli edifici di imballaggio;
- La quantità di polvere di zucchero combustibile accumulatasi è risultata maggiore rispetto al limite consentito;
- 4. L'esplosione primaria è stata causata, molto probabilmente, da un cuscinetto del nastro trasportatore sottostante i silos;

- 5. Quest'ultima ha quindi causato massicce esplosioni di polveri secondarie e incendi in tutti gli edifici di imballaggio;
- 6. I 14 incidenti mortali sono stati molto probabilmente il risultato delle esplosioni secondarie e degli incendi;
- 7. I piani di evacuazione della raffineria si sono rivelati inadeguati: infatti, le notifiche di emergenza all'interno degli edifici della raffineria e di imballaggio sono pervenute solamente per il personale che utilizzava le radio a 2 vie e i telefoni cellulari. Molti lavoratori hanno dovuto fare affidamento sugli avvisi verbali dei colleghi; inoltre, la società non ha mai effettuato prove di evacuazione di emergenza.

Per maggiori dettagli riguardanti questo incidente, si consiglia la visione del report in allegato. [26]

E' stato quindi analizzato il caso dell'Imperial Sugar (da Figura 29 a Figura 31), con l'ausilio del software PHAST.

Questo caso era già stato studiato da Amyotte et. Al. [28], utilizzando il software DESC, considerando come volume di controllo la Siwek 20 L; sono state quindi prese in considerazione le approssimazioni utilizzate per questo studio, in particolare la Tabella 8, riguardante i dati di esplodibilità dello zucchero all'interno della Siwek 20 L, e la Tabella 9, riguardante i risultati dei test di campioni raccolti dalla struttura di Port Wentworth, con particolare attenzione al diametro medio del singolo granello di zucchero [26].

Concentration [g/m <sup>3</sup> ]	P <sub>m</sub> [bar(g)]	(dP/dt) <sub>m</sub> [bar/s]
125	2.2	51
250	4.3	71
500	6.7	210
750	7.2	344
1000	7.0	305
1250	6.6	237
1500	6.1	166

Tabella 8: Concentrazioni di zucchero considerate all'interno del software DESC.

#### Tabella 9: Risultati dei test di campioni raccolti dalla struttura di Port Wentworth.

	Moisture Content	Mean Particle Size	P <sub>max</sub>	K <sub>st</sub>	MEC	MIE
Material	(wt.%)	(µm)	[bar]	[bar m/s]	[g/m³]	[mJ]
Cornstarch	11.5	10	8.5	189	105	10 < MIE < 30
Powdered Sugar	0.5	23	7.5	139	95	10 < MIE < 30
Granulated Sugar (as received)	0.1	Not determined	5.2	35	115	MIE >1000
Granulated Sugar (sieved to < 500µm)	0.1	286	6.0	56	115	MIE >1000



Figura 29: Pianta dello stabilimento.



Figura 30: Pianta dei silos, dall'alto.



Figura 31: Prospetto dei silos.

Questo caso è stato studiato utilizzando, e quindi confrontando, quattro diversi modelli:

- TNT Equivalente
- Baker Strehlow
- Multi Energy
- Fireball

Si vanno quindi ad analizzare, per ogni metodo, le principali caratteristiche, le eventuali formule utilizzate e le semplificazioni eseguite per questo caso specifico, al fine di ottenere delle curve Sovrapressione-Distanza per ciascun metodo; in seguito, con l'ausilio di un ulteriore grafico, si confronteranno i modelli utilizzati con quello già effettuato da Amyotte et. Al. [28].

Il metodo del TNT equivalente approssima gli effetti della deflagrazione di una nube di gas con quelli di una detonazione ideale di un esplosivo solido. La detonazione di un esplosivo solido viene solitamente chiamata ideale in quanto ben approssimabile con un'esplosione puntiforme; l'onda d'urto viene generata dall'espansione praticamente istantanea dei gas generati dalla decomposizione dell'esplosivo solido.

Questo metodo, inoltre, si basa sull'assunzione che esplosioni che coinvolgono il rilascio di una certa quantità di energia abbiano effetti analoghi, almeno nel campo lontano dal centro dell'esplosione (cioè laddove l'esplosione possa essere effettivamente considerata puntiforme).

L'applicazione di questo metodo al caso di una UVCE richiede quindi la valutazione della quantità di TNT equivalente, dal punto di vista dell'energia immessa nell'esplosione, con la relazione:

$$M_{TNT} = M_{gas} \frac{\Delta H_{c,gas}}{\Delta H_{c,TNT}} E$$

Il rapporto tra le energie rilasciate dalla combustione di 1 kg di gas infiammabile e da 1 kg di TNT (4377-4765 kJ/kg) è pari a circa 10 per molti idrocarburi. La principale incertezza nell'utilizzo di questo metodo risiede nella stima della massa di gas e dell'efficienza dell'esplosione, E. Quest'ultimo parametro racchiude tutte le differenze tra un'esplosione ideale e una UVCE e può essere stimato solo sulla base di esperienze storiche. Per tali dati non è solitamente disponibile la massa di gas presente all'interno dei limiti di infiammabilità e quindi il valore dell'efficienza dell'esplosione viene solitamente stimato sulla base dell'intera massa rilasciata; quest'ultimo risente di numerosi parametri tipici del singolo episodio (condizioni meteorologiche, orografiche, del rilascio, ...) che si riflettono su una grande variabilità dell'efficienza di esplosione. [25]

Con l'utilizzo del software PHAST si è ovviato a questo problema, in quanto esso calcola automaticamente la massa di TNT equivalente a partire dalla massa iniziale del gas in esame.

Nel nostro caso specifico, lo zucchero è stato approssimato a due sostanze, CO e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Si osservi la Tabella 10 che racchiude i dati iniziali e quelli considerati all'interno del software.

Parametro	Simbolo utilizzato	Grandezza	Unità di Misura
Diametro silos	Dsilos	12	m
Altezza silos	H <sub>silos</sub>	30	m
Densità zucchero	pzucchero	1590	$rac{kg}{m^3}$
Massa zucchero nel primo silos	Msilos1	5,39* 10 <sup>6</sup>	kg
Massa zucchero nel secondo silos	M <sub>silos2</sub>	4,49 *10 <sup>5</sup>	kg
Massa zucchero nel terzo silos	Msilos3	0	kg

Tabella 10: Parametri utilizzati all'interno del software PHAST.

Nel caso studio considerato, il primo silos era pieno, il secondo a metà, il terzo era vuoto.

Per l'analisi modellistica, si è considerato che lo zucchero fosse contenuto solamente nel primo silos, in un volume cilindrico di diametro 12 m e di altezza 1 m (Figura ...); quindi è stata calcolata la massa proporzionale rispetto a un volume di 20 L. Si è optato per questa soluzione in quanto, inserendo i dati reali all'interno del software PHAST, questo non restituiva valori corretti e veritieri, da

un lato perché si è assimilato lo zucchero prima con CO e poi con  $C_2H_6$ , sostanze di gran lunga ben diverse dallo zucchero, sia per densità che per proprietà termodinamiche.

E' a questo punto che si è considerata la Tabella 8, riferita al caso studio di Amyotte et. Al, considerando la concentrazione più alta, quindi quella di 1500  $\frac{g}{cm^3}$ .



Figura 32: Volume di controllo considerato

Per il calcolo della massa sono stati considerati i seguenti dati:

- V <sub>Siwek</sub> = 20 L = 
$$0.02 \text{ m}^3$$

- V <sub>cilindrico</sub> = 
$$(\pi^* r^2)^* h = [(\pi^* 6^2)^* 1] m^3 = 113,04 m^3$$
 (Figura 32)

- M zucchero = Czucchero\* V Siwek =  $1500 \frac{g}{m^3} * 0.02 \text{ m}^3 = 30 \text{ g}$ 

Impostando la proporzione:

$$M_{\text{zucchero}} : V_{\text{Siwek}} = M_{\text{modello}} : V_{\text{cilindrico}}$$

E sostituendo i dati, si ottiene la massa utilizzabile per il modello, M modello, pari a 169,56 kg.

Sia per il CO (Figura 33) che per il  $C_2H_6$  (Figura 34) sono stati studiati tre casi, corrispondenti a diversi valori di efficienza: 0,1, 0,5 e 1.



Figura 33: Grafico relativo al metodo TNT equivalente, per il monossido di carbonio



Figura 34: Grafico relativo al metodo TNT equivalente, per l'etano

Si può osservare come, all'aumentare dell'efficienza, la curva si alzi, e quindi aumentino i valori di sovrapressione; inoltre, il valore di sovrapressione massima, per tutti i casi sia pari a 1000 kPa circa, denotando un'esplosione di violenza media. I danni alle infrastrutture sono percepibili fino a una distanza di circa 35m (a una pressione di ca 200 kPa), e, considerando la pianta dello stabilimento

(Figura 29, circa 80x72 m<sup>2</sup>), questo tipo di approccio ben approssima anche i danni rilevati a seguito dell'indagine.

Passiamo ora ad analizzare il secondo approccio utilizzato, il Baker Strehlow.

Questo metodo riprende l'idea di Wiekema di utilizzare una reattività dei composti combinandola con l'approccio del metodo Multi – Energy (che vedremo successivamente), che considera la deflagrazione solo di quella parte di nube presente in zone congestionate dell'impianto, per definire la velocità caratteristica della deflagrazione e quindi un diagramma di sovrappressione in funzione della distanza, come è stato fatto per il metodo TNT [25]. Con questo metodo possono essere considerate altre tre variabili:

- La reattività della miscela (considerata bassa per CO e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>);
- Il grado di congestione dell'area considerata (considerati i due casi per entrambe le sostanze, quindi grado di congestione *media* e *bassa*)

Si noti come per entrambi i casi, Figura 35 e Figura 36, in situazioni di bassa congestione (una stanza vuota, per esempio), la sovrapressione diminuisca drasticamente.

Nel nostro caso, considereremo le curve rappresentative di una media congestione (in quanto la stanza dei silos non era vuota al momento dell'incidente).



Figura 35: Grafico relativo al metodo Baker Strehlow, monossido di carbonio.



Figura 36: Grafico relativo al metodo Baker Strehlow, etano.

L'idea di base del modello Multi-Energy è che perché una nube di gas infiammabile possa originare una UVCE è necessario che l'innesco avvenga in un'area sufficientemente congestionata da causare un significativo aumento della velocità del fronte di fiamma secondo i meccanismi discussi in precedenza. Di conseguenza non tutto il gas rilasciato partecipa all'esplosione, e nemmeno tutto il gas presente nel campo di infiammabilità, ma solo quello appunto all'interno di aree congestionate (o, in aggiunta, in regioni con turbolenza particolarmente elevata, come per esempio quelle in prossimità di un rilascio ad alta velocità). La violenza dell'esplosione dipende infine, secondo un approccio analogo a quello di Wiekema discusso in precedenza, sia dal tipo di gas sia dal grado di congestione dell'area.

Ne consegue che la nube di gas rilasciata solitamente non origina una sola esplosione ma più esplosioni, i cui effetti devono essere considerati separatamente, localizzate nelle diverse aree congestionate dell'impianto [25].



Figura 37: Grafico relativo al metodo Multi Energy, monossido di carbonio ed etano.

Si noti come le sovrapressioni (Figura 37) siano molto diminuite, e di come per il  $C_2H_6$  queste sovrapressioni abbiano valori molto bassi.

Si potrebbe quindi concludere che questo metodo non risulta soddisfacente, e quindi non può essere utilizzato per questo tipo di approccio; dobbiamo però considerare alcuni aspetti:

- Questo metodo considera diverse aree congestionate, e PHAST pone un limite: infatti per poterle parametrizzare, esse devono avere un volume minimo di almeno 1 m<sup>3</sup>;
- Le indicazioni riguardanti il grado di congestione all'interno del software (valori da 1 a 9, dove 1 indica congestione nulla e 9 congestione massima) non sono molto chiare, in particolare nel caso in esame è stato considerato un grado di congestione 8, e nonostante ciò i valori di sovrapressione sono risultati molto bassi;

La formazione di un fireball può essere la conseguenza più importante di un BLEVE [25]. La modellazione degli effetti di una palla di fuoco seguono solitamente i seguenti passi sequenziali: determinazione del diametro della sfera di fuoco; determinazione della durata dell'incendio; determinazione dell'innalzamento della sfera di fuoco; calcolo dell'irraggiamento; determinazione degli effetti sulle persone esposte. In particolare, prima si determina la geometria della fiamma e poi si calcola l'irraggiamento su di un dato ricettore. Gli effetti termici del fireball sono stati investigati essenzialmente solo per idrocarburi. Sono disponibili diversi modelli, tutti di origine empiriche, che forniscono la geometria del fireball e delle linee guida per la stima dell'irraggiamento.

Il modello proposto dal CCPS (1994) consente il calcolo del diametro massimo, *d*, e della durata del fireball, *t*, sulla base della massa coinvolta nel fenomeno, *m*:

$$d = 5.8m^{1/3}$$

$$t = \begin{cases} 0.45m^{1/3} & se & m < 30000 \, kg \\ 2.6m^{1/6} & se & m > 30000 \, kg \end{cases}$$

L'irraggiamento viene poi valutato con un modello a fiamma solida utilizzando l'usuale relazione:

$$I = E \tau_A F \quad [kW/m^2]$$

L'emissività superficiale, invece, viene calcolata con la seguente relazione:

$$E = \frac{f_{S^*} M_{Bleve^*} H_{Comb}}{4 * r_{flame}^2 * t_{Flame}} \left[ W / m^2 \right]$$

Dove:

-  $f_s$  è la frazione di calore irradiato dalla superficie della fiamma, calcolabile come:

$$fs = 0,27 * \left(\frac{P_{sat}}{10 * P_{atm}}\right)^{0,32} [/]$$

Dove:

- P <sub>sat</sub> è la pressione di vapore specifica per la sostanza (nel nostro caso specifico, pari a  $35*10^5$  Pa per il CO e  $48*10^5$  Pa per il C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), P<sub>atm</sub> è la pressione atmosferica (pari a  $10^5$  Pa);
- M<sub>bleve</sub> è il valore della massa utilizzata nelle formule precedenti (quindi, 169,56 kg);
- H<sub>comb</sub> è l'entalpia di combustione (pari a 283 kJ/mol per il CO e 1560 kJ/mol per il C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>);
- r<sub>flame</sub> è semplicemente il diametro d calcolato prima diviso due;

- t<sub>flame</sub> è il tempo di durata del *fireball*, calcolato prima.

Ovviamente, il diametro massimo e il tempo di durata del fireball sono uguali per entrambe le sostanze, non dipendendo dalle proprietà termodinamiche di esse (Tabella 11).

Grandezza	Simbolo utilizzato	СО	C2H6	Unità di mi- sura
Diametro del fireball	d	27,06	27,06	m
Durata del fireball	t	2,1	2,1	sec
Frazione di calore ir- radiato	fs	0,40	0,45	/
Emissività superficiale	Е	12482,32	77408,04	$W/_{m^2}$

Tabella 11: Parametri utilizzati all'interno del software PHAST per il modello Fireball.



Figura 38: Grafico relativo al modello Fireball, monossido di carbonio ed etano.

Si può notare (Figura 38) come i valori di sovrapressione, pur essendo molto più bassi rispetto a quelli dei grafici precedenti del TNT Equivalente e del Baker Strehlow, ben modellano l'incendio divampato prima dell'esplosione all'interno dello stabilimento. Ci si aspettava valori più alti, ma, date le semplificazioni e le assunzioni fatte sin dall'inizio, possono essere ritenuti accettabili.

Andiamo ora ad analizzare il grafico totale per le due sostanze **Errore. L'origine riferimento non** è stata trovata. per CO e **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** per  $C_2H_6$ ), così da avere una visione di insieme di tutti i metodi studiati.



Figura 39: Grafico complessivo, monossido di carbonio.





Sono stati inseriti in entrambi i grafici i limiti di sovrapressione per vetro, calcestruzzo e legno (rispettivamente, 6 kPa, 20 kPa e 35 kPa).

Si noti come, in entrambi i casi, la curva corrispondente al metodo Multi Energy abbia valori di sovrapressione non confrontabili con gli altri, essendo molto più piccoli di qualche ordine di grandezza; le curve corrispondenti al modello del Fireball, invece, rispondono entrambe a valori di sovrapressione accettabili, non presentandosi con questo modello un'esplosione.

Si osservi la Tabella 12 in cui sono riportate le distanze minime in corrispondenza delle quali sono stati rilevati i danni, in funzione delle soglie corrispondenti.

Sostanza	Modello	Vetro	Calcestruzzo	Legno
CO	TNT Equivalente	90 m	40 m	30 m
	Baker Strehlow	150 m	55 m	40 m
	Multi Energy	80 m	38 m	18 m

Tabella 12: Distanze minime di rilevamento dei danni, in funzione delle soglie corrispondenti.

	Fireball	15 m	/	/
C2H6	TNT Equivalente	130 m	65 m	45 m
	Baker Strehlow	150 m	80 m	50 m
	Multi Energy	/	/	/
	Fireball	40 m	22 m	18 m

Si è deciso, infine, di confrontare i grafici relativi alle concentrazioni di sostanza rilevata, in funzione della distanza, in riferimento ai valori di LFL e di UFL delle sostanze in esame, che ricordiamo essere i limiti inferiore e superiore di infiammabilità (Tabella 13).

### Tabella 13: Valori di LFL e UFL per monossido di carbonio ed etano.

Sostanza	LFL	UFL	Unità di misura
СО	12	75	% vol
C2H6	3	12,4	% vol

Sono stati rilevati dei grafici interessanti per valori in riferimento al LFL (Figura 41) e al LFL/2 (Figura 42).



Figura 41: Concentrazione massima rilevata per il monossido di carbonio, LFL.



Figura 42: Concentrazione massima rilevata per il monossido di carbonio, LFL/2.

Non è stata inserito il grafico relativo all'UFL in quanto il CO viene completamente consumato, e raggiunge il suo massimo con il valore relativo all' $\frac{LFL}{2}$ . Possiamo osservare come, in corrispondenza dell'LFL, esso raggiunga una distanza di circa 8 m (Figura 41), mentre con l' $\frac{LFL}{2}$  raggiunga una distanza di circa 23 m (Figura 42).

Study Folder: zuccheronew Audit No: 3328 Model: C2H6cerchi Material: ETHANE Averaging Time: Flammable(18,75 s) Height: 0 m Concentration: 0,03 fraction Weathers



-Category 1.5/D

— Category 5/D



Figura 43: Concentrazione massima rilevata per l'etano, LFL.

Study Folder: zuccheronew Audit No: 3328 Model: C2H6cerchi Material: ETHANE Averaging Time: Flammable(18,75 s) Height: 0 m Concentration: 0,0145 fraction Weathers

Category 1.5/F

— Category 5/D







Figura 45: Concentrazione massima rilevata per l'etano, UFL.

Come possiamo notare, l'etano viene consumato completamente fino al limite di esplodibilità superiore (UFL, Figura 45), fino ad una distanza di circa 7 m; con l' $\frac{LFL}{2}$ , invece, si raggiunge una distanza di circa 70 metri (Figura 44), dato conforme in riferimento alla larghezza dello stabilimento, di circa 80 m (Figura 43).

### 6.3 SEAL LINE

Alle ore 9:00 circa del 31/07/2007 mentre il sig. M P, su una piattaforma sviluppabile, stava utilizzando una mola-flessibile per rimuovere dei bulloni dalla flangia-porta livello di un serbatoio di acqua, si è determinata un'esplosione che lo ha proiettato a oltre 30 m, causandone il decesso. Il serbatoio era destinato all'accumulo di acqua di pozzo, prelevata da due perforazioni distinte. Un impianto con misuratore redox determinava l'ingresso di limitati quantitativi di ipoclorito di sodio.

Le analisi post-incidentali hanno riscontrato una presenza di metano naturale (inodore) nell'acqua emunta.

Secondo i referenti aziendali nessuna precedente analisi dei pozzi o di altri nella stessa zona aveva evidenziato la presenza di metano nelle acque sotterranee della zona.

Si tratta di un serbatoio verticale a fondo piatto in PRVF (vetroresina), avente un volume di 30 m<sup>3</sup>, diametro 2,5 m e altezza totale 6,4 m.

Sono state analizzate le probabili sorgenti di innesco: per quanto riguarda le scintille da proiezione a mola flessibile e quelle da contatti livellostato, si ha una bassa probabilità, in quanto per la prima è difficile raggiungere la temperatura di autoaccensione del metano, pari a 600° C, per la seconda invece l'impianto è risultato elettricamente disattivato al momento dell'incidente. Sono state riscontrate basse probabilità di innesco anche per un possibile riscaldamento per attrito del bullone della flangia, e a causa di un motore della mola flessibile; altamente possibile invece l'innesco a causa delle scariche elettrostatiche: il bullone metallico e la flangia possono, infatti, essere stati 'caricati' dalla mola e la PRVF non conduttiva ha consentito l'accumulo fino alla scintilla. Inoltre, le tracce di annerimento sul boccaporto indicano un'esplosione originatasi all'interno.

Per maggiori dettagli riguardanti questo incidente, si consiglia la visione dell'articolo. [29]

E' stato analizzato il caso della Seal Line sempre con l'ausilio del software PHAST.

Questo caso era già stato studiato dall'Ing. Gianandrea Gino [29], utilizzando il modello TNO; il volume di controllo considerato, in questo caso, è quello del serbatoio presente nello stabilimento al momento dell'incidente, un serbatoio verticale a fondo piatto in PRVF (Vetroresina) (Figura 46, Tabella 14).



Figura 46: Serbatoio contenente metano all'interno dello stabilimento Seal Line.

Grandezza	Simbolo utilizzato	Valore	Unità di misura
Diametro	d	2,5	m
Mantello cilindrico	Α	5,72	m
Cielo	В	0,67	m
Altezza totale	Н	6,39	m
Volume	V	30	m <sup>3</sup>
Peso	W	800	kg
Sfiato libero	Slibero	0,1	m

Tabella 14: Caratteristiche del serbatoio contenente metano all'interno dello stabilimento Seal Line.

Anche per questo caso, sono stati studiati in PHAST tre diversi metodi:

- TNT Equivalente
- Baker Strehlow
- Multi Energy

Il Fireball non è stato studiato in quanto non si è verificato un incendio prima dell'esplosione, come era avvenuto invece per il caso dell'Imperial Sugar.

Il primo caso analizzato è stato quello del TNT Equivalente (Figura 47).



Figura 47: Grafico in riferimento al metodo TNT Equivalente, metano.

Si noti come, all'aumentare dell'efficienza (come per il caso dell'Imperial sugar), la curva si alzi, e quindi aumenti il valore di sovrapressione a parità di distanza.

Si è analizzato quindi il modello Baker Strehlow, facendo variare il grado di congestione: *medio*, quindi nel nostro caso (l'area dove era ubicato il silos non era vuota), e *basso*, quindi valutando e osservando gli effetti che ci sarebbero stati se l'area fosse stata vuota. (Figura 48).



Figura 48: Grafico in riferimento al metodo Baker Strehlow, metano.

Come per il caso dell'Imperial Sugar, al diminuire della congestione diminuisce proporzionalmente la sovrapressione.

Per il metodo Multi Energy, invece, sono stati analizzati tre casi:

- Esplosione confinata, all'interno di un volume V pari al volume del serbatoio;
- Esplosione confinata, definendo la frazione di massa rilasciata, prima pari al 10% e poi pari al 50%.

Tenendo conto del fatto che questo metodo è molto limitante e impreciso per questi due casi in esame, da un lato per la definizione dei volumi di confinamento, dall'altro per le dimensioni 'limitate' dei due stabilimenti considerati, ci si aspettano valori di sovrapressione molto bassi, o comunque insignificanti e non confrontabili coi valori ottenuti con gli altri due metodi. (Figura 49).



Figura 49: Grafico in riferimento al metodo Multi Energy, metano.

All'aumentare della frazione rilasciata (Figura 49), e quindi della concentrazione, la curva si abbassa (curva arancione in Figura 49), in quanto diminuisce la quantità di polvere esplodibile ed aumenta quella depositata all'interno dell'area considerata.

Andiamo ora a confrontare, con l'ausilio di un grafico, questi metodi con la curva riferita al metodo TNO (curva gialla, Figura 50) utilizzato precedentemente nell'articolo di Gino [29].



Figura 50: Grafico complessivo, metano.

Possiamo concludere che, dato che PHAST approssima il metodo TNO al metodo Multi Energy, la curva non risulta soddisfacente in termini di sovrapressione (i valori di sovrapressione sono simili a quelli ritrovati con PHAST con il metodo Multi Energy, curva grigia in Figura 50); quindi quelle che meglio lo approssimo rimangono quelle ottenute con TNT e Baker Strehlow.

Come per l'Imperial Sugar, osserviamo ora i grafici relativi alle concentrazioni di metano rilevate, in funzione della distanza, in riferimento ai valori di LFL e di UFL, che per la sostanza in esame risultano essere rispettivamente di 5 (%vol) e 15 (%vol).



Figura 51: Concentrazione massima rilevata per metano, LFL.



*Figura 52: Concentrazione massima rilevata per il metano, LFL/2.* 

Come per il CO, anche il metano non raggiunge il limite di esplodibilità superiore: infatti raggiunge la massima distanza con il valore di  $\frac{LFL}{2}$  (Figura ...), pari a 16,7 metri circa, mentre in corrispondenza dell'LFL esso raggiunge una distanza di circa 2,8 metri. Entrambe le curve sono appartenenti ad una categoria di atmosfera di tipo D (Pasquill, Figura 51 e Figura 52), ad una velocità di circa 5m/s.

# Capitolo 7: Conclusioni

Il fenomeno delle esplosioni da polveri è un fenomeno molto interessante, ed è stato studiato nel corso degli anni con l'ausilio di molte apparecchiature, di cui le due più importanti rimangono la Siwek-20 L e la Fike-1m<sup>3</sup>. A seguito di una serie di esperimenti, utilizzando le polveri più classiche (alluminio, gelsonite), quelle derivanti dal mercato alimentare (zucchero, farina) fino ad arrivare ai cereali, si è appurato che l'apparecchiatura migliore per studiare questo tipo di fenomeno, tanto interessante quanto complesso, rimane la bomba da 20 L, la Siwek-20 L, appunto.

A seguito di una serie di incidenti, a volte anche letali, sono stati sviluppati diversi modelli, utilizzando diversi software e diverse tecniche, tra le quali possiamo ricordare FLACS, DESC, e gli approcci LES e CFD. Il migliore software in grado di studiare in maniera approfondita questo tipo di esplosioni rimane DESC, pur essendo molto costoso e non *opensource*.

Si è provato ad analizzare due casi studio specifici, Imperial Sugar (Georgia, 2008) e Seal Line (2007, Montegaldella), con l'ausilio di un software PHAST.

Dopo aver simulato i diversi casi, si è visto come due dei modelli proposti da PHAST per studiare le esplosioni, TNT Equivalente e Baker Strehlow, riportavano valori accettabili, mentre il terzo modelli utilizzati, il Multi Energy, è risultato limitativo per la simulazione di questo tipo di fenomeno, e quindi non ha restituito valori di sovrapressioni in linea con quelli dei due incidenti.

Questo lavoro di Tesi potrebbe essere di spunto per una seconda fase di analisi critica, focalizzando l'attenzione sul metodo Multi Energy, quindi proponendo un nuovo modello che permetta di simulare il fenomeno delle esplosioni da polvere in maniera più approfondita e precisa.

## Ringraziamenti

In primis vorrei ringraziare il prof. Marco Derudi, per la fiducia accordatami accettando il ruolo di Relatore per questo lavoro di Tesi, e per avermi preparata ad affrontare gli alti e i bassi, con costanza ma senza eccessivi affanni.

Un doveroso ringraziamento va ai miei genitori, Giovanni e Rosa, senza i quali non avrei mai neppur cominciato questa carriera: questa mia ultima fatica 'scolastica' e il mio diploma di Laurea va a loro, in segno di riconoscimento per avermi sempre supportata, non solo finanziariamente.

Le mie sorelle, Monica e Simona, sono state fantastiche in tutti questi anni, dandomi ottimi consigli per la vita universitaria e non; e a loro va un ringraziamento speciale, dalla loro sorellina minore: spero di riuscire a fare quello che voi avete sempre fatto per me.

Un ringraziamento speciale ai miei nipoti, Gabriele, Mattia e Giulia, per avermi fatto divertire nei momenti più difficili di questa carriera universitaria, tra un Bionicle e una partita a Pes (dove, ovviamente, perdevo), e spero che un giorno, anche voi, riuscirete a raggiungere questo traguardo, seguendo l'esempio della, seppur giovane, Zia Laura.

Ringrazio il mio fidanzato Alessandro, che con amore, pazienza (tanta) e fiducia mi ha sostenuto durante gli ultimi tre anni, incitandomi a non mollare e ad andare avanti, e a credere in me stessa, facendomi così diventare una persona migliore. A te devo tanto, davvero.

Alla mia migliore amica Alessandra che, dai tempi dell'adolescenza, non se ne è mai andata e, soprattutto, ha sempre creduto in me; dicono che se un'amicizia dura più di sette anni, allora è destinata a durare per sempre: direi che ormai io e te siamo a cavallo!

Grazie anche a Francesco, Sarah, Stefano e Marianna, che hanno dato il loro contributo nel rendere piacevoli gli ultimi tre anni di studio passati insieme, e non solo: come dimenticarsi di Mena e di Igero!

Grazie agli ambientali, che ho 'abbandonato' dopo la Triennale: Ludovica, Simone e Lapo. Pur avendo cambiato indirizzo di Laurea Magistrale, non vi ho mai persi di vista, e ho coltivato rapporti di amicizia meravigliosi, tra un 'alloro scaduto' e una 'forza-direzione-verso'. Grazie.

Alla mia compagna di studi in quel di Bonola, Elena: nonostante le chiacchiere tolte allo studio (perché a Bonola, ovviamente, non si studia), sei sempre riuscita a tirarmi su di morale, tra un caffè e una corsetta.

A Erika, compagna fedelissima di una vacanza bellissima e di serate fantastiche durante le giornate un po' 'no': grazie di esserci, ancora, nonostante tutto.

Infine ringrazio tutti i miei amici, in particolare Mario, Federica, Laura e Roberta, che in un modo o nell'altro hanno avuto un peso (più o meno determinante) nel conseguimento di questo risultato, che è un punto d'arrivo e contemporaneamente di ripartenza per la mia vita: nominarli tutti sarebbe impossibile.

Laura

## Bibliografia

[1] Eckoff R., Dust Explosions in the process industries, Third Edition, 2003

[2] Michela Saracino, Esplosioni da polvere, Direzione Regionale VV.F.-Puglia

[3] Eckhoff R., Amyotte P., *Dust explosion causation, prevention and mitigation: An overview.* Journal of Chemical Health & Safety, 15-28, 2010

[4] Eckhoff R., *Understanding dust explosions. The role of powder science and technology*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **22**, 105-116, 2008

[5] Worsfold S., Amyotte P., *Review of the explosibility of Nontraditional Dusts*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **51**, 7651-7655, 2012

[6] Zhang J., Chen H. Liu Y., Elledge H., Mashuga C., Mannan M., Dust Explosion of Carbon Nanofibers Promoted by Iron Nanoparticles, Industrial & Engineering Chemistry Research, 54, 3989-3995, 2015

[7] Boilard S., Amyotte P., Khan F.I., Dastidar A.G., *Explosibility of micron- and nano-size titanium powders*, Journal of loss Prevention in the Process, **26**, 1646-1654, 2013

[8] Amyotte P., Khan F., Worsfold S., *Review of the explosibility of Nontraditional Dusts*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **51**, 7651-7655, 2012

[9] Eckhoff R., *Does the dust explosion risk increase when moving from µm-particle powders to powders of nm-particles?*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **25**, 448-459, 2011

[10] Eckhoff R., Fuhre K., *Venting of turbulent gas explosions in a 50 m<sup>3</sup> chamber*, Fire Safety Journal, 7, 191-197, 1984

[11] Zhang J., Chen H., Elledge H., *Dust explosion of Carbon Nanofibers Promoted by Iron Nanoparticles*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **54**, 3989-3995, 2015

[12] Boilard S., Amyotte P., Khan F., *Explosibility of Micron- and Nano-Size Titanium Powders*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **26**, 1646-1654, 2013

[13] Wu H., Peng Jr D., *Dust Explosions characteristics of agglomerated 35 nm and 100 nm Aluminium particles*, Int. J. Chem. Eng., 2010 [14] Bing D., Huang W., Liu L., *Visualisation and analysis of dispersion process of combustible dust in a transparent Siwek 20-L chamber*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **33**, 213-221, 2015

[15] Going J., Cashdollar K., Chatrathi K., *Flammability limit measurements for dosts in 20-L and 1-m<sup>3</sup> vessels*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **13**, 209-219, 2000

[16] Kumar V., Roy S., Rajagopal C., *CFD modelling of dust explosions: Rapid combustion in a 20 L apparatus,* The Canadian Journal of Chemical Engineering, **89**, 663-670, 2011

[17] Denkevits, A., *Dust explosion experiments e measurement of explosion indices of graphite dusts in hydrogen-containing atmospheres*, Report on EFDA, 2004

[18] Di Benedetto A., Di Sarli V., Russo G., *Using Large Eddy Simulation for understanding vented gas explosions in the presence of obstacles,* Journal of Hazardous Materials, **169**, 435-442, 2009

[19] Bauwens C.R., Chaffee J., *Effect of ignition location, vent size and obstacles on vented explosion overpressures in propane-air mixtures,* Composites Science and Technology, **182**, 1915-1932, 2010

[20] Van Wingerden C., *On the venting of large-scale methane-air explosions*, Symposium of Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, **25**, 1-16, 1989

[21] Pedersen H., Middha P, *Modelling of Vented Gas Explosions in the CFD tool FLACS*, Chemical Engineering Transaction, **26**, 357-362, 2012

[22] Chao J., Bauwens C.R., *An analysis of peak overpressures in vented gaseous explosions,* Proceedings of the Combustion Institute, **33**, 2367-2374, 2011

[23] Pedersen H., Tomlin G., Middha., Phylaktou H., Comparison of FLACS Simulations against Large-Scale Vented Gas Explosion Experiments in a Twin Compartment Enclosure, Conference Paper, 2012

[24] Demontis G., *Statistiche delle esplosioni nei cereali e valutazione del rischio*, lulu.com, 13-22,2011

[25] https://www.dnvgl.com/services/hazard-analysis-phast-1675

[26] Busini V., Rota R., Modellazione delle Conseguenze di Incidenti Industriali, 2011

[27] Investigation Report, Sugar Dust Explosion and Fire, Imperial Sugar Company, Port Wentworth, Georgia, February 7, 2008, Report No. 2008-05-I-GA, September 2009 [28] Abuswer M., Amyotte P., Khan F., *A quantitative risk management framework for dust and hybrid mixture explosions,* Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2012

[29] Report, Gianandrea Gino, Seal Line, Infortunio mortale, Esplosione serbatoio con infortunio mortale del 31/01/07