

# AUTOREFRIGERAZIONE DI SERBATOI PER GAS COMPRESSI : ASPETTI DI SICUREZZA

Ing. Gianni Petrangeli, Via Costantino Maes, 53 - 00162 ROMA (RM)

## SOMMARIO

### 1. GENERALITÀ SUL PROBLEMA E OBIETTIVI DELLO STUDIO

Il problema qui considerato è quello delle conseguenze termiche e strutturali di un efflusso accidentale di gas (fase liquida, se esistente, o gassosa) da un serbatoio in pressione. Si prendono in considerazione in particolare i Gas di Petrolio Liquefatti (GPL) ed il Gas Naturale (GN, metano) in recipienti di acciaio. L'espansione del gas dalla pressione del serbatoio alla pressione atmosferica avviene, nella maggior parte dei casi in modo sostanzialmente adiabatico, con raffreddamento del gas fuoruscito e del gas/liquido contenuto nel serbatoio. Questo raffreddamento raggiunge facilmente valori importanti, se si tiene conto del fatto che la temperatura di ebollizione di molti gas industriali è piuttosto bassa (circa -45 °C per il propano, circa 0 °C per il butano e circa -162°C per il metano). Le strutture d'acciaio a contatto del gas o del liquido bollente a queste temperature tendono a raffreddarsi (autorefrigerazione) ed a perdere le loro caratteristiche di duttilità. Si ricorda che, nella pratica corrente, la temperatura di transizione duttile-fragile per i recipienti è scelta pari a -10 °C per motivi di comodità costruttiva e che, per effetto di impurezze nelle saldature, del processo di saldatura stesso, dell'invecchiamento e di altre azioni in casi particolari, tale temperatura può salire fino a 0 °C [1] o più in alto [2,12/3 e A65]. Molti fattori tendono a rendere la situazione meno drammatica di quanto non suggerirebbe il semplice confronto fra le basse temperature raggiunte dal gas nell'espansione fino alla pressione atmosferica e le temperature di transizione sopra elencate: primo fra tutti è l'inerzia termica del recipiente di acciaio combinata con il generalmente basso coefficiente di trasmissione del calore del gas uscente; in secondo luogo gioca a favore della stabilità strutturale l'abbassamento della pressione del gas nel recipiente a mano a mano che esso si svuota e che la temperatura dell'acciaio diminuisce. I casi concreti esaminati nel seguito renderanno più chiare e quantitative queste affermazioni.

In questo studio si esaminano gli aspetti tecnici di alcuni casi tipici con l'uso di considerazioni di meccanica della frattura per la determinazione della pericolosità delle varie situazioni. Si intendono inoltre ricordare e sottoporre all'attenzione degli interessati alcuni provvedimenti di prevenzione degli incidenti e di mitigazione delle loro conseguenze. Una rassegna degli incidenti accaduti e documentati è utile per inquadrare l'argomento.

### 2. INCIDENTI ACCADUTI

Fra gli incidenti dovuti a raffreddamento di contenitori d'acciaio per espansione di gas, quello di gran lunga più grave e più documentato è quello avvenuto a Beek, Olanda, nel Novembre del 1975 [1] [2]. Esso avvenne nell'impianto di produzione di etilene della DSM (10000 tonnellate per anno) durante l'avviamento di una unità di "cracking" di nafta. Alle 10 circa di mattina si notò una fuoruscita di gas vicino ad un depropanizzatore; poco dopo il gas trovò una sorgente di ignizione e ne seguì una violenta esplosione. L'esplosione fece molti danni e provocò incendi che si propagarono ad un parco-serbatoi che si incendiò a sua volta e venne distrutto. L'esplosione provocò 14 morti e 106 feriti nello stabilimento più tre feriti all'esterno. Le indagini tecniche che seguirono accertarono che la perdita di gas si era prodotta in un serbatoio intermedio (serbatoio di alimentazione del depropanizzatore) nella linea di separazione dei vari idrocarburi leggeri. La Figura 1 illustra sinteticamente i componenti di impianto coinvolti. La perdita di gas si verificò nella zona di saldatura della linea da 40 mm che collegava il serbatoio alla sua valvola di sicurezza. Fu accertato che al momento della perdita la zona superiore del serbatoio era stata occupata da circa mezz'ora da un liquido, essenzialmente etano, ad una temperatura stimata di -10°C, ben inferiore alla temperatura normale di 65 °C. Questa situazione fu creata dalla concomitanza di due circostanze incidentali:

- il malfunzionamento del riscaldatore (R) del deetanizzatore a monte (DE),
- l'interruzione temporanea della corrente del condensato più calda (C).

Fu inoltre stimato che furono rilasciati almeno 800 kg di gas con un contenuto energetico pari a 2,2 tonnellate di TNT e che la massima pressione sviluppata dall'esplosione nella nube fu di almeno 0,1 Mpa e che al bordo di essa (sala controllo) fu di 0,02 - 0,03 Mpa. I danni esterni consistettero essenzialmente

nella rottura di vetri, che provocarono tra l'altro i tre feriti esterni, estesa fino a 4,5 km (pressioni stimate di circa 5 cm di colonna d'acqua).

La DSM, a seguito dell'evento, adottò, fra l'altro, le seguenti misure:

- per nuovi impianti:
  - guide più restrittive per la scelta dei materiali strutturali, tenuto conto delle possibili deviazioni del processo,
  - linee di processo realizzate in massima parte usando acciaio calmato con temperatura di transizione fino a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
  - tutte le connessioni a T o gli ugelli realizzati in forgiato o con equivalenti misure cautelative,
- per impianti esistenti:
  - ripetizione dell'analisi HAZOP degli impianti avente lo scopo di trovare punti deboli e relative soluzioni migliorative, tenendo conto di deviazioni di processo possibili durante l'avviamento degli impianti (ad esempio, dell'inaffidabilità delle indicazioni di portata e di livello all'avviamento),
  - aggiornamento dei diagrammi P&ID,
  - aggiornamento delle guide operative,
  - responsabilità per le modifiche (incluse le sostituzioni di componenti non identici) affidata al direttore di stabilimento assistito da un gruppo multidisciplinare,
  - studio per la diminuzione del pericolo dovuto alla rottura di vetri delle finestre.

E' importante cogliere questa occasione per trascrivere qui di seguito le parole con cui il Dott. Eijnatten, Direttore, al tempo, del dipartimento tecnologico della DSM-Divisione Idrocarburi e membro della commissione di inchiesta sull'incidente, conclude il suo articolo[1] sull'evento: " Come altre organizzazioni, noi pensavamo che le nostre analisi di operabilità (HAZOP), come pure le nostre procedure di sicurezza e le guide di costruzione fossero adeguate. Fu provato che avevamo torto. Ma i disastri non dovrebbero solo scuotere il nostro autocompiacimento; noi dobbiamo imparare da essi e l'uno dall'altro. Questo è stato lo scopo della scrittura di questo articolo. Di più è necessario, tuttavia. Specificamente, una banca di incidenti che contenga la storia di catastrofi, di piccoli incidenti, di quasi-incidenti ecc., potrebbe fare molto per migliorare la sicurezza nell'industria chimica. Tale risorsa potrebbe far risparmiare centinaia di milioni di dollari e innumerevoli vite umane consentendo a molte ditte di imparare dalle penose e costose esperienze di altre."

Purtroppo, le parole del Dottor Eijnatten sembrano non aver trovato seguito, almeno per quanto riguarda gli incidenti dovuti ad autorefrigerazione in quanto, mentre se ne sente molto parlare e si citano casi accaduti e noti per "sentito dire", esistono ben pochi casi ben documentati.

Un caso tipico citato da T. Kletz [3] riguarda scambiatori di calore a tubi per la refrigerazione di idrocarburi caldi mediante circolazione di acqua. Kletz cita almeno due casi di incidente nati durante la fase di arresto dell'impianto e conseguente arresto della circolazione d'acqua nei tubi dello scambiatore, Figura 2. In tali casi, la continuazione dell'evaporazione dell'idrocarburo dal lato del mantello provocò l'autorefrigerazione di tutto il recipiente, il formarsi di cricche passanti nel circuito dell'acqua, la penetrazione dell'idrocarburo in esso e la sua conseguente esplosione in un punto di emissione lontano. In questi casi il danno ai tubi può essere stato dovuto alla formazione di ghiaccio con aumento di volume. In questi casi il flusso d'acqua sarebbe dovuto continuare durante la depressurizzazione dell'impianto. In almeno uno dei casi citati, fu visto formarsi ghiaccio sulla superficie esterna dello scambiatore, ma non fu intuiva la situazione di potenziale pericolo che tale sintomo indicava.

Un altro evento catastrofico dovuto ad infragilimento dell'acciaio ma riferibile a insufficienza dei controlli durante la fabbricazione (e quindi non ad autorefrigerazione per efflusso incontrollato) fu lo scoppio di un serbatoio di ammoniaca a Potchefstroom, Sudafrica, 1973 [2, A65]. Lo scoppio avvenne senza ragione apparente all'improvviso e fece rilasciare circa 38 tonnellate di ammoniaca che provocarono 18 morti, sei dei quali fuori dello stabilimento. Il serbatoio era stato costruito nel 1965 seguendo la normativa inglese (BS 1515), ma probabilmente, come sopra accennato, con qualche carenza nei controlli. La rottura avvenne in uno dei fondi bombati del recipiente. Le indagini successive all'incidente mostrarono che la temperatura di transizione duttile-fragile risultava di  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nella zona della rottura e di  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  nella restante parte del fondo che era stata formata completamente a freddo. Il recipiente lavorava quindi al di sotto della temperatura di transizione in condizioni normali. Il serbatoio era stato riparato nel 1971 a causa della scoperta di saldature difettose e di una cricca.

### 3. NOTE DI MECCANICA DELLA FRATTURA DI RECIPIENTI IN ACCIAIO

Un modo semplificato, sostanzialmente corretto ma poco discriminante di affrontare il rischio di rottura di un recipiente di acciaio in pressione sottoposto a basse temperature è il seguente: il recipiente è al sicuro se, sollecitato entro i limiti ammissibili, si trova a temperatura superiore a quella di transizione duttile-fragile

(RTNDT) del materiale; il recipiente rischia la rottura se invece si trova a temperatura inferiore e se la sollecitazione non è molto inferiore a quella di progetto (pari cioè al 10-40% di quella di progetto a seconda delle norme di riferimento).

Secondo tale linea di ragionamento, si trascura però che la rottura di un recipiente, al di sotto delle tensioni di progetto, avviene per la concomitanza di tre fattori:

- la presenza di tensioni non trascurabili (anche se comprese in quelle di progetto)
- la presenza di un difetto nel materiale (solitamente una cricca in una saldatura o nel metallo base, pensabile come un taglietto di dimensioni finite nel materiale e che può assumere una forma circolare, ellittica, semiellittica o molto allungata, interno al materiale o emergente su una delle sue superfici)
- l'insufficiente tenacità (opposto di fragilità) del materiale (dipendente da caratteristiche intrinseche del materiale, dalla temperatura di esercizio e da altri parametri).

La meccanica della frattura fornisce oggi i mezzi per analizzare in modo più penetrante e completo le condizioni di pericolo di un recipiente in pressione, o più in generale di una struttura sollecitata, in presenza di una data cricca nel materiale.

Gli esempi di calcolo qui illustrati nella sezione 4 utilizzano la forma più semplice e consolidata di metodologia di meccanica della frattura e cioè la Meccanica della Frattura Lineare Elastica (LEFM). Tale metodologia è valida in realtà solo per i casi in cui la frattura avvenga senza importanti deformazioni plastiche del complesso della struttura attorno alla cricca e quindi nei casi di comportamento fragile del materiale e di marcata triassialità dello stato di sollecitazione attorno alla cricca, condizione che si verifica per membrature estese e di forte spessore nella regione della cricca. Nei casi che non soddisfano a tali requisiti, di solito comunque il metodo è prudenziale.

La LEFM si basa sulla definizione del Fattore di Intensità di Sforzo ( $K_{IC}$  per trazione prevalente della cricca secondo una direzione normale alle sue facce) e del Fattore Critico di Intensità di Sforzo,  $K_{IC}$ . Il primo è legato alla distribuzione delle tensioni nel materiale attorno alla cricca) ed il secondo è una proprietà del materiale, dipendente dalla temperatura, del quale rappresenta la tenacità.

Il concetto di  $K_I$  deriva dall'osservazione che la distribuzione delle tensioni calcolate elasticamente attorno alla punta della cricca è rappresentata dal prodotto di due termini geometrici che dipendono dalla distanza e dalla posizione del punto considerato rispetto alla cricca e di un termine, detto  $K_I$ , che dipende dallo stato di sollecitazione nel materiale (distribuzione delle tensioni), dalla forma e dimensione della cricca e da caratteristiche dimensionali della struttura sollecitata. Ad esempio, nel caso di un recipiente in pressione cilindrico con una cricca assiale di lunghezza indefinita sulla parete interna,  $K_I$  dipende dall'andamento delle tensioni nella parete in funzione del raggio, dalla profondità della cricca e dal rapporto fra questa profondità e lo spessore della parete del recipiente.

$K_{IC}$  rappresenta invece il valore massimo ammissibile di  $K_I$  per un certo materiale e ad una certa temperatura. In particolare,  $K_{IC}$  dipende dal materiale e dalla differenza (positiva o negativa) fra la temperatura sulla punta della cricca (cioè sulla posizione al bordo della cricca nella cui direzione essa tende ad avanzare per effetto della stato di trazione del materiale) e la temperatura di transizione duttile-fragile del materiale, RTNDT. In un certo senso i concetti di  $K_I$  e di  $K_{IC}$  sono una generalizzazione dei concetti di tensione di lavoro e di tensione ammissibile nel caso di un provino meccanico sottoposto a trazione monoassiale.

I valori di  $K_I$  sono ricavati col calcolo o col calcolo e le misure di tensioni per i vari casi tipici di interesse (forme di strutture e di cricche), mentre i valori di  $K_{IC}$  sono ricavati sperimentalmente con l'uso di appositi provini di meccanica della frattura o con correlazioni con altre prove di duttilità del materiale (ad esempio prove Charpy V).

In ogni caso pratico di valutazione della criticità di una cricca in condizioni date, si dovrà determinare il valore di  $K_I$  relativo alla cricca nella struttura data e per le sollecitazioni imposte, facendo generalmente riferimento a compilazioni tecniche specializzate; si dovrà quindi determinare il valore di  $K_{IC}$  in base al materiale e alla temperatura di lavoro sul fronte di avanzamento della cricca, facendo anche qui riferimento a dati disponibili nella letteratura; a questo punto, se  $K_I$  è minore di  $K_{IC}$  si è in condizioni di sicurezza e la cricca non è instabile (si apre però il problema della velocità di estensione della cricca nel caso in cui si decida di continuare a tenere in servizio il recipiente senza procedere alla riparazione della cricca stessa); se invece  $K_I$  è maggiore di  $K_{IC}$  si è in condizioni di pericolo immediato e si deve procedere alla sostituzione del recipiente o alla sua riparazione.

Descrizioni dello stato delle conoscenze sulla meccanica della frattura di recipienti in pressione, dati di riferimento (in particolare su  $K_I$  e su  $K_{IC}$ ) ed esempi di applicazione sono contenuti nei riferimenti bibliografici [4], [5], [6], [7], [8], [9].

#### 4. DESCRIZIONE DEI CASI ANALIZZATI ED INDICAZIONI PRATICHE

Nel seguito vengono descritti alcuni casi pratici analizzati allo scopo di definire in termini generali alcune tipiche situazioni di pericolo e di discutere degli eventuali provvedimenti preventivi o mitigativi disponibili.

La valutazione di casi specifici pratici richiede naturalmente l'applicazione personalizzata dei metodi esposti o di metodi equivalenti.

Sono stati presi in esame due tipi di situazioni: recipienti cilindrici di immagazzinamento di GPL (propano) e recipienti cilindrici di GN (Metano) con una cricca longitudinale sulla superficie. Si è considerato sia l'effetto generale della refrigerazione, indotta da una perdita incidentale nel serbatoio, su tutto l'involucro cilindrico per la diminuzione di temperatura del gas interno dovuta alla depressurizzazione, sia l'effetto di refrigerazione locale, attorno al punto di fuoriuscita del gas e dovuto all'espansione del gas uscente lungo il percorso offerto dalla luce di efflusso. Anche in quest'ultimo caso si è supposta l'esistenza di una cricca, eventualmente coincidente con l'apertura di efflusso, assimilabile ad una cricca ellittica allungata e quindi ad una cricca longitudinale equivalente.

Sono state prese in considerazione luci di efflusso incidentali abbastanza piccole (dell'ordine dei 10 mm di diametro) e molto grandi (dell'ordine dei 100 mm di diametro).

La scelta del propano come rappresentativo del GPL in generale è alquanto prudente poiché il propano ha una temperatura di ebollizione piuttosto bassa rispetto al butano e quindi tende a portarsi, nel corso dell'efflusso, a temperature più basse rispetto al butano stesso ed alle miscele propano-butano.

L'andamento della pressione e temperatura nel gas interno al recipiente durante lo svuotamento è stato calcolato con l'uso di uno dei programmi correnti per PC del tipo di EFFECT. L'andamento di temperatura nella parete metallica è stato parimenti calcolato con i metodi usuali esposti in [9], [10] ed [11] o direttamente col metodo alle differenze finite su EXCEL.

Le tensioni di origine termica sono state calcolate con la soluzione per il caso di cilindro allungato con variazione di temperatura lungo il raggio (stato di deformazione piano) e con la corrispondente soluzione per un disco sottile con foro centrale e variazione di temperatura lungo il raggio (stato di tensione piano) [9],[11] e [12].

I valori di  $K_I$  sono stati rilevati da [7] e [8], mentre i valori di  $K_{IC}$  sono stati tratti da [6].

Le sigle adottate per identificare i casi nel seguito discussi sono formate da una prima lettera che indica lo spessore del recipiente (H=alto; I=intermedio), da una seconda lettera che indica il tipo di sostanza contenuta (G=propano; N=Metano) e da un numero d'ordine del caso studiato.

##### 4.1. Caso IP1: Serbatoio del volume di circa 300 m<sup>3</sup> con efflusso di propano in fase vapore da un foro di 30 mm di diametro

Si suppone che sulla superficie interna del mantello cilindrico sia presente una cricca longitudinale di varia profondità. Con il progressivo svuotamento del serbatoio, la temperatura del propano all'interno diminuisce e così pure diminuisce la pressione e la temperatura del metallo del recipiente. Anche se il serbatoio non è isolato termicamente, l'apporto di calore dall'esterno è trascurabile ed il fenomeno è sostanzialmente adiabatico. L'andamento della pressione e della temperatura nel recipiente, come pure una sintesi dei dati di ingresso e dei risultati dei calcoli, sono mostrati nella Figura 3. Nonostante la presenza del foro abbastanza grande ed in fase vapore, la depressurizzazione è piuttosto lenta: per ridurre la pressione al 30% di quella iniziale sono necessarie circa 13 ore. Si può dire, in generale, che, salvo per luci di efflusso enormi, c'è almeno qualche ora di tempo per realizzare interventi di emergenza (travasamento del contenuto del serbatoio, interruzione dell'efflusso mediante interventi di emergenza ecc.). Se l'efflusso avvenisse in fase liquida, la depressurizzazione sarebbe ancora più lenta, come avviene per ogni stoccaggio di liquido saturo in presenza del suo vapore. La ragione di ciò può essere intuita considerando che, per le sostanze di interesse nella sicurezza industriale, il rapporto fra portata ponderale di efflusso da un dato foro in fase liquida e corrispondente portata in fase vapore è di circa 16 [13], mentre i volumi specifici di propano gassoso e liquido variano fra 30 e 250 a seconda della pressione: quindi il peso di sostanza che occorre evaporare nell'unità di tempo per le condizioni di equilibrio nel recipiente è molto maggiore nel caso di foro in fase vapore (per un fattore compreso fra 2 e 15): corrispondentemente è molto maggiore l'entalpia persa e la diminuzione di pressione nell'unità di tempo.

Lo studio delle condizioni di stabilità strutturale del recipiente in presenza di una cricca longitudinale profonda 1,6 centimetri danno, ad esempio al tempo di 2,5 ore quando la pressione è ancora abbastanza alta e la temperatura si è già sensibilmente abbassata:

- per temperatura di transizione di -10°C,  $K_I=70 \text{ Mpa m}^{0,5}$  e  $K_{IC}=100 \text{ Mpa m}^{0,5}$ ;
- per temperatura di transizione di 0°C,  $K_I=70 \text{ Mpa m}^{0,5}$  e  $K_{IC}=90 \text{ Mpa m}^{0,5}$ ,

In ambedue queste condizioni, quindi, non c'è preoccupazione di instabilità del recipiente, mentre invece, se si ipotizza una temperatura di transizione eccezionalmente alta di +10°C, allora  $K_I=70 \text{ Mpa m}^{0,5}$  e  $K_{IC}=55$

Mpa m<sup>0,5</sup> e la conclusione è, invece, opposta. Parimenti, si avrebbe un risultato preoccupante se si assumesse una profondità di cricca ancora superiore.

Per tempi minori di quello considerato la temperatura è più alta, mentre per tempi maggiori la pressione è più bassa e le conclusioni sono simili.

Quindi, nel caso di efflusso da un foro in fase vapore non c'è preoccupazione salvo che per profondità di cricca o per temperature di transizione molto elevate.

Può avere interesse valutare, più che altro come prova di credibilità dei metodi di meccanica della frattura usati, quale sarebbe la profondità di cricca critica per condizioni normali di temperatura e pressione (ad es. 20 °C e 0,83 Mpa e per una temperatura di transizione di -10°C. Il risultato è una cricca di 1,8 cm di profondità, pari al 90% dello spessore. Tenuto anche conto del carico di rottura di questi acciai, tale valore non è irragionevole, trattandosi pur sempre di valutazioni di prima approssimazione.

#### **4.2. Caso IP2: Serbatoio a pressione costante con efflusso di propano in fase liquida da un foro nella parete**

Questo caso è stato studiato per esplorare un fenomeno diverso da quello del caso precedente. Infatti, mentre in quello si è voluto controllare l'effetto meccanico della diminuzione globale di temperatura del contenuto del recipiente, in questo si vuole studiare l'effetto della diminuzione locale di temperatura attorno al foro di efflusso. Infatti, il gas o il liquido in ebollizione, nel percorso lungo il foro dall'interno all'esterno del recipiente, si raffredda progressivamente passando dalla temperatura originaria dentro al recipiente alla temperatura di espansione adiabatica fino alla pressione atmosferica esterna (fuoriuscita di vapore, cioè in fase aeriforme) oppure alla temperatura di ebollizione alla pressione atmosferica (fuoriuscita di liquido). Poiché, come già detto, sia l'una che l'altra temperatura, nelle condizioni incontrate normalmente, è molto bassa, ne consegue che il metallo circostante il foro può essere portato anch'esso a temperature basse ed eventualmente può infragilirsi. Questo pericolo è tanto più forte quanto più bassa è la temperatura del fluido che fuoriesce e quanto più alto è il coefficiente di trasmissione del calore dal fluido al metallo. Per questo motivo, in questo caso si è scelto un efflusso dalla fase liquida del serbatoio allo scopo di mettere maggiormente in evidenza il fenomeno. La Figura 4 contiene le ipotesi principali fatte ed i principali risultati. Il coefficiente di trasmissione fra fluido uscente e parete del foro è stato assunto pari a 3000 W / m<sup>2</sup> °C (circa 2500 kCal / m<sup>2</sup> h °C o 500 Btu / ft<sup>2</sup> h °F). Si è ipotizzato inoltre che per qualche centimetro attorno all'uscita esterna del foro, la temperatura assuma valori intermedi fra quella del fluido e quella dell'aria esterna circostante.

Come si vede dal diagramma di Figura 4, la temperatura nel punto più freddo del metallo raggiunge un valore praticamente asintotico di -13 °C. Se in vicinanza esiste una cricca, essa potrebbe diventare critica ed iniziare ad estendersi rapidamente. Anche se in una situazione di questo tipo la cricca potrebbe successivamente arrestarsi in una zona del metallo a temperatura e quindi a tenacità più alta ed eventualmente a tensione più bassa, qui si assume, in via prudenziale, come situazione di rottura quella in cui il K<sub>I</sub> supera il K<sub>IC</sub> nel punto più freddo. Sempre per via di semplificazione, si è fatto riferimento ad una cricca assimilabile ad una longitudinale diretta lungo l'asse del recipiente; alcuni controlli fatti usando una cricca ellittica hanno dato, comunque, risultati simili. Si nota che in [6] è fornita anche una curva di K<sub>a</sub> (Coefficiente di intensità di sforzo per l'arresto di una cricca) in funzione della temperatura del metallo (o meglio della differenza fra temperatura e temperatura di transizione) che permetterebbe di eseguire un calcolo a passo a passo della possibilità di arresto di una cricca, una volta che essa si stia già propagando nel materiale.

In questo caso, a differenza del precedente, è necessario tenere conto della presenza di tensioni di origine termica dovute alla variazione di temperatura nello spessore del metallo e lungo l'asse del cilindro vicino al foro.

I risultati mostrano che la situazione è qui più pericolosa che nel caso IP1 precedente, in quanto per temperatura di transizione di -10°C è già critica una cricca della profondità di 12 mm. Ovviamente la situazione peggiora se la temperatura di transizione è ancora più alta.

Quanto sopra dimostra che è estremamente importante rivelare eventuali difetti, in particolare cricche, presenti nel materiale e fughe nel modo più tempestivo possibile mediante ispezioni e strumentazione adatta ed

adottare immediatamente le necessarie misure. Infatti, il fenomeno qui studiato è insidioso in quanto una perdita relativamente piccola potrebbe non essere facilmente rivelata per qualche tempo e, d'altra parte, essa potrebbe dar luogo a tutta la fenomenologia sopra trattata e provocare uno stato di grave pericolo.

#### **4.3. Caso IP3: Serbatoio a pressione costante con efflusso di propano in fase liquida da un foro nella parete irrorato esternamente con acqua su superficie sverniciata**

Questo caso è identico al precedente, salvo che per il fatto che si suppone di irrorare la superficie esterna del recipiente attorno al foro con acqua a 15 °C e si suppone inoltre che la superficie del serbatoio sia stata sverniciata vicino al foro in modo da aumentare il coefficiente di trasmissione termica. Per simulare questo effetto, il coefficiente di convezione sulla parete esterna è stato portato a 6000 W /m<sup>2</sup>°C.

La Figura 5 fornisce una sintesi dei dati e dei risultati. La temperatura di partenza scelta è pari a 70 °C ma il risultato sarebbe lo stesso anche partendo da una temperatura inferiore.

In effetti la situazione risulta migliorata rispetto al caso precedente: la cricca di 12 mm di profondità con temperatura di transizione di -10 °C, che era critica prima, ora è abbondantemente sottocritica ( $K_I = 53 \text{ Mpa m}^{0.5}$  contro  $K_{IC}$  pari a  $71 \text{ Mpa m}^{0.5}$ ). E' da notare che la sola irrorazione con acqua a 15 °C senza sverniciatura non sarebbe stata altrettanto efficace, fornendo risultati non molto dissimili dal caso precedente IP2. L'aumento della temperatura dell'acqua a 40 °C provocherebbe, invece, risultati analoghi a quelli della sverniciatura.

#### **4.4. Caso HN1: Serbatoio di metano di circa 10 m<sup>3</sup> a pressione di 10 MPa con efflusso da un foro di 10 cm di diametro**

Questo caso si riferisce ad un tipo di recipiente di processo usato nell'industria petrolifera e mette in evidenza le differenze con il caso di un serbatoio di gas liquefatto (ad es. caso precedente IP1). La Figura 6 mostra dati e risultati. Qui la depressurizzazione è rapida perchè non c'è una massa di liquido che tende a mantenere alta la pressione. Il risultato è che non esiste pericolo di instabilità globale del recipiente, cioè di instabilità causata dalla diminuzione globale di temperatura del fluido contenuto, nemmeno per il caso estremo di una temperatura di transizione di +10 °C, a differenza del precedente caso IP1 ove in tali condizioni si poteva avere instabilità. Il calcolo tiene conto del transitorio di temperatura nella parete metallica.

#### **4.5. Caso HN2 : Serbatoio di metano di circa 10 m<sup>3</sup> a pressione costante di 10 MPa con efflusso da un foro di 1 cm di diametro**

In questo caso si è voluto indagare circa la pericolosità del raffreddamento del metallo attorno ad un foro di efflusso in un serbatoio di metano, similmente al caso IP2 precedente. Si è assunta la presenza di un piccolo foro nel recipiente e si è assunto inoltre che la pressione del recipiente non diminuisca (rifornimento di gas dal processo). Come già ricordato, il metano tende a portarsi a temperatura bassissima nell'espansione adiabatica che si verifica in un foro di efflusso fino alla pressione atmosferica (circa -160 °C). D'altra parte, a differenza del caso IP2, ove l'efflusso era di propano in rapida evaporazione, il coefficiente di trasmissione del metano gassoso è piuttosto basso. Quale dei due effetti (temperatura più bassa e coefficiente di trasmissione più alto) è prevalente? I dati riportati in Figura 7 possono rispondere a questo interrogativo e, forse sorprendentemente, indicano che anche per il caso del metano può esserci pericolo di instabilità per cricche abbastanza profonde, dell'ordine del 30-40 % dello spessore di parete.

### **5. CONCLUSIONI**

Un modo semplificato di vedere il problema della stabilità delle strutture in acciaio a bassa temperatura è quello di considerare la struttura al sicuro se la temperatura è superiore alla cosiddetta temperatura di transizione duttile-fragile (RTNDT) e di considerare la struttura in pericolo in caso diverso. La Meccanica della Frattura ci consente di affrontare il problema in un modo più accurato. Infatti la curva di tenacità dell'acciaio in funzione della temperatura non presenta un gradino che raggiunge lo zero appena al di sotto della RTNDT, bensì ha un andamento graduale, come in genere avviene in natura. In questo breve studio si è voluto introdurre il metodo della Meccanica della Frattura in una sua versione semplificata ma significativa, nella valutazione di recipienti contenenti idrocarburi leggeri, GPL o Gas Naturale.

I risultati non sono senza sorprese e possono essere così riassunti in termini generali:

- salvo casi di temperature di transizione eccezionalmente alte (> +10 °C) o casi di presenza nel recipiente di cricche eccezionali (> 80% dello spessore di parete), i recipienti sono al sicuro per perdite o efflussi di gas in fase aeriforme con depressurizzazione contemporanea del recipiente (assenza di rifornimento di gas da parte del processo);
- nel caso in cui si generi un efflusso anche di piccola dimensione in presenza di cricche dell'ordine di dimensione del 40% dello spessore di parete e senza contemporanea sensibile depressurizzazione del recipiente, si può avere instabilità strutturale per refrigerazione locale attorno al foro; questa conclusione sembra valere anche per il caso di certi recipienti di processo contenenti metano; nel caso di gas liquefatti, essa è valida specialmente se il foro è nella fase liquida;

- nei casi in cui sia dato il tempo di intervenire, fra i provvedimenti che migliorano le condizioni di stabilità del recipiente si deve anche includere l'irrorazione esterna con acqua, specialmente in assenza di vernice esterna (termicamente isolante) nell'intorno del foro di efflusso.

Gli insegnamenti che risultano confermati anche da questo breve studio sono comunque i seguenti:

- cricche e difetti vanno evitati con il massimo impegno e rivelati per tempo mediante ispezioni e strumentazione (ad es. per le piccole perdite);
- è consigliabile predisporre mezzi di intervento di emergenza, quali la possibilità di travaso da recipienti incidentati e la possibilità di tappamento di eventuali perdite dagli stessi;
- un'analisi sistematica di sicurezza in ogni caso concreto può rivelare i modi migliori per garantire la stabilità dei recipienti a fronte di possibili fenomeni di raffreddamento per efflusso, ad esempio mettendo in rilievo la possibilità di impulsi di pressione (colpi di ariete ecc.) e le localizzazioni più probabili di perdite di contenuto da sorvegliare con particolare cura;
- in alternativa (almeno parziale) a quanto sopra, la scelta di particolari materiali o processi per la costruzione dei recipienti può ovviamente fornire una garanzia basilare di sicurezza a fronte del fenomeno esaminato.

### **RINGRAZIAMENTO**

Si ringraziano vivamente il Prof. Sergio Di Cave, Direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" e gli Ingg. dell'ANPA Giorgio Macchi, Pietro Paolo Milella e Alberto Ricchiuti per le illuminanti discussioni ed i preziosi suggerimenti forniti durante la preparazione di questo studio.

### **ELENCO DEI SIMBOLI**

DSM, Dutch State Mines

GN, Gas Naturale

GPL, Gas di Petrolio Liquefatto

HAZOP, Hazard and Operability Analysis

$K_I$  [Mpa m<sup>0.5</sup>], Fattore di Intensità di Sforzo

$K_{IC}$  [Mpa m<sup>0.5</sup>], Fattore di Intensità di Sforzo Critico

LEFM, Meccanica della Frattura Lineare Elastica

P&ID, Process and Instrumentation Diagrams

RTNDT (Reference Non Ductility Transition Temperature), temperatura di transizione duttile-fragile di riferimento

TNT, trinitrotoluolo, tritolo

### **BIBLIOGRAFIA**

[1] A.L.M. van Eijnatten, Dutch State Mines, Beek, The Netherlands, *Explosion in a naphta cracking unit*, Chemical Engineering Progress, Sept. 1977

[2] F.P. Lees, *Loss Prevention in the Process Industries*, 2nd Edition 1996, Butterworth Heinemann

[3] T. Kletz, *What went wrong ?*, Gulf Publishing Company, Houston, London, Paris, Zurich, Tokyo

[4] OCDE/GD(96)6 - NEA/CSNI/R(95)1, *State of the art report on key fracture mechanics aspects of integrity assessment*, OECD, Issy-les-Moulineaux(France)

[5] NUREG/CR-6540- BMI 2196, G.M.Wilkowski, R.J.Olson and P.M.Scott, *State of the art report on piping fracture mechanics*, USNRC Washington D.C. U.S.A.

[6] ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section XI, *Inspections*, 1992

[7] Basic Fracture Mechanics for Nuclear Applications, Westinghouse Seminar, 1974

[8] P.P. Milella, A. Pini, *Stress intensity factor solutions for semi-elliptical surface flaws of any aspect ratio and depth longitudinally oriented in cylinders subjected to arbitrary loadings*, ENEA-DISP, ACO/ATEM DT 2 (88)

[9] P.P. Milella, G. Petrangeli, *Thermomechanical effects of a postulated spurious actuation of a Core Rescue System (SSN)*, ENEA RT/DISP(83)5

[10] W.M. Rosenhow, H.Y. Choi, *Heat, mass and momentum transfer*, Prentice Hall

[11] B.A. Boley, J.H. Weiner, *Theory of thermal stresses*, Dover Publications 1997

[12] S. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of elasticity*, Mc Graw Hill

[13] Canvey: an investigation of potential hazards from operations in the Canvey Island/Thurrock area, London HMSO

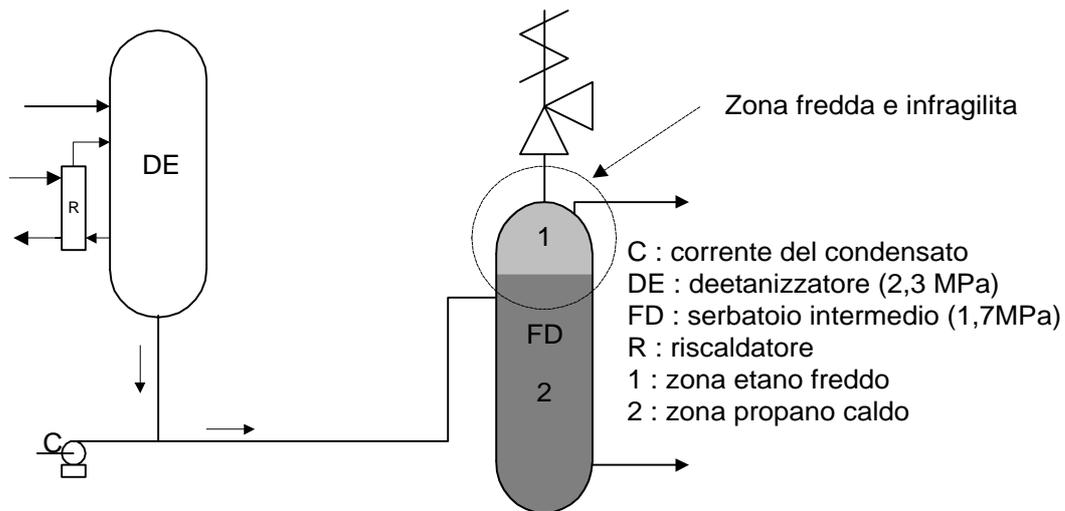


Figura 1 . Schema dell'incidente di Beek

- C : corrente del condensato
- DE : deetanizzatore (2,3 MPa)
- FD : serbatoio intermedio (1,7 MPa)
- R : riscaldatore
- 1 : zona etano freddo
- 2 : zona propano caldo

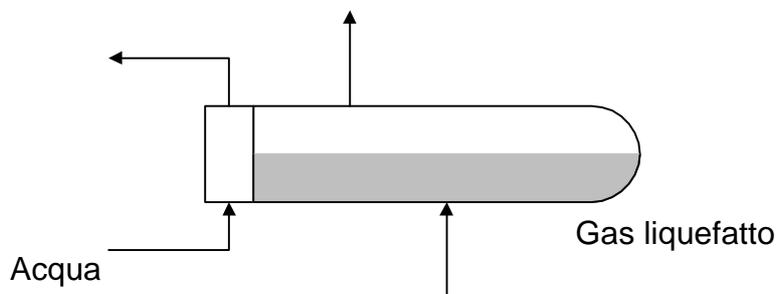


Figura 2 . Situazione tipica di possibile infragilimento per bassa temperatura

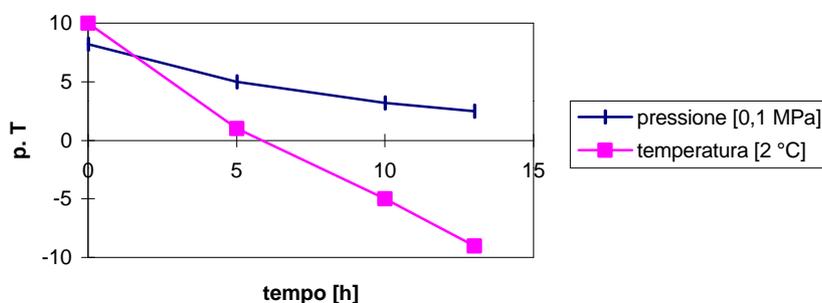
## CASO IP1

**Serbatoio cilindrico, del volume di circa 300 m<sup>3</sup>, contenente propano a pressione di circa 0,8 Mpa e a temperatura di 20°C con cricca longitudinale sulla parete interna ed efflusso da un foro di 3 cm di diametro in fase vapore**

Altri dati di ingresso e simboli:

- t, spessore di parete, 2 cm
- a, profondità della cricca (cm)
- h, coefficiente di trasmissione termica gas-parete, 15 W/m<sup>2</sup> °C (circa uguale a 10 kcal/m<sup>2</sup> hr °C)
- C<sub>d</sub>, coefficiente di contrazione efflusso, 0,6
- Modello termico : cilindro sottile, praticamente adiabatico
- Temperatura di transizione duttile - fragile dell'acciaio, RTNDT= - 10 °C, 0°C e +10 °C

### Andamento di pressione e temperatura del gas



### RISULTATO TIPICO:

A circa 2,5 ore dall'inizio dell' efflusso, quando la pressione è ancora abbastanza alta, e per una profondità di cricca di 1,6 cm ( $a/t=0,8$ ), si ha  $K_I= 70 \text{ Mpa m}^{0,5}$  contro un valore di  $K_C$  ancora pari a  $100 \text{ Mpa m}^{0,5}$ . Anche assumendo una temperatura di transizione di 0°C, si avrebbe un  $K_{IC}$  di  $90 \text{ Mpa m}^{0,5}$  e la conclusione è la stessa.

Quindi, non esiste pericolo di cedimento salvo che per cricche ancora più profonde.

Tuttavia, assumendo una temperatura di transizione eccezionale di +10°C, i valori di K sono rispettivamente pari a 70 e 50  $\text{Mpa m}^{0,5}$  e la conclusione è opposta.

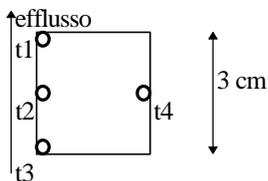
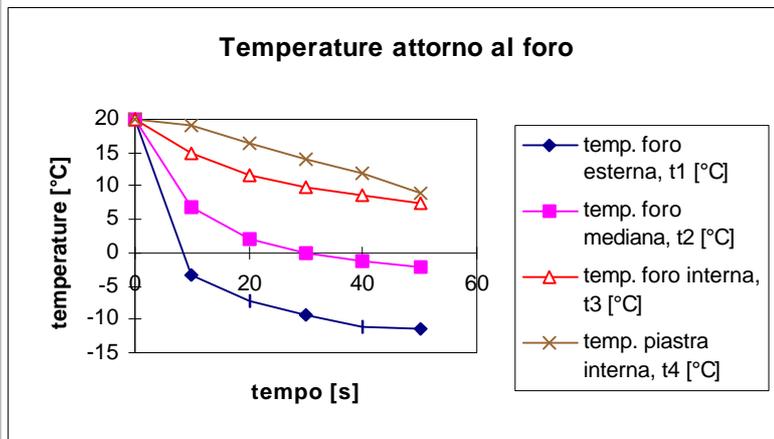
Figura 3. Caso IP1 : Serbatoio di propano con foro da 3 cm

## CASO IP2

**Serbatoio cilindrico contenente propano a pressione costante di 0,82 Mpa e a temperatura di 20°C con efflusso da un foro in fase liquida**

Altri dati di ingresso e simboli:

- t, spessore di parete, 3cm
- a, profondità della cricca (cm)
- $h_1$ , coefficiente di trasmissione termica liquido bollente-parete del foro, 3000 W/m<sup>2</sup> °C (circa uguale a 2500 kcal/m<sup>2</sup> hr °C)
- h, coefficiente di trasmissione termica su parete esterna ed interna del serbatoio, 12 W/m<sup>2</sup> °C (circa uguale a 10 kcal/m<sup>2</sup> hr °C)
- temperatura esterna attorno al foro uguale a -12,5 °C fino a 2,5 cm di distanza
- rapporto fra calori specifici, k = 1,13
- temperatura di transizione duttile - fragile dell'acciaio, RTN<sub>DT</sub> = - 10 °C
- temperatura di espansione adiabatica a pressione atmosferica, T<sub>e</sub> = -45 °C, uguale alla temperatura di ebollizione del propano a pressione atmosferica



### RISULTATO TIPICO:

Dopo qualche decina di secondi, quando le temperature nel sistema hanno praticamente raggiunto i loro valori asintotici, la situazione è questa: il livello di temperature nella parete è quello rappresentato dai due diagrammi soprariportati; la tensione media nella parete vicino al foro (originariamente di circa 100 N/mm<sup>2</sup>) varia fra 170 N/mm<sup>2</sup> all'esterno e 110 N/mm<sup>2</sup> all'interno; per cricche longitudinali (equivalenti ad ellittiche allungate) nella zona di massima trazione (faccia esterna) con profondità fino a 0,1 volte lo spessore del cilindro si ha un  $K_I$  di 18 Mpa m<sup>0,5</sup> contro un valore critico di K ( $K_{IC}$ ) di 50 Mpa m<sup>0,5</sup>, mentre la situazione cambia per cricche profonde 0,4 volte lo spessore di parete (12 mm): in tal caso si hanno per K rispettivamente i valori di 63 contro valori ammissibili di 60. Per cricche abbastanza profonde, quindi, esiste un pericolo di stabilità del recipiente.

Per temperatura di transizione duttile-fragile eccezionalmente alta e pari a 10°C la conclusione è simile, salvo che si ha un più netto superamento del  $K_{IC}$  per il caso di cricca profonda ( $a/t=0,4$ )

Figura 4. Caso IP2 : Serbatoio di propano liquefatto con efflusso da un foro in fase liquida

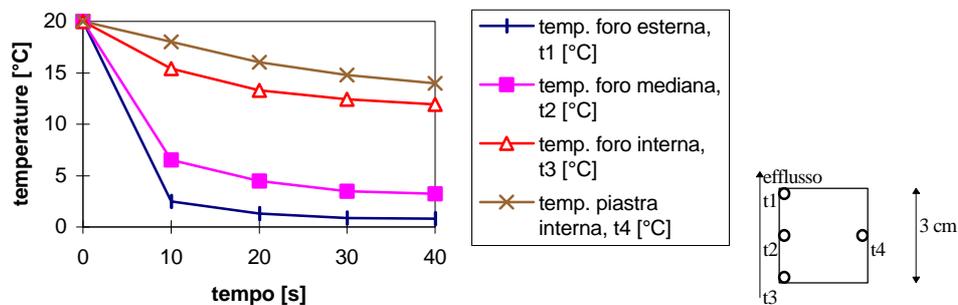
### CASO IP3

**Serbatoio cilindrico contenente propano a pressione costante di 0,82 Mpa e a temperatura di 20°C con efflusso da un foro in fase liquida, irrorato esternamente con acqua a 15°C su superficie sverniciata**

Altri dati di ingresso e simboli:

- t, spessore di parete, 3cm
- a, profondità della cricca (cm)
- $h_1$ , coefficiente di trasmissione termica liquido bollente-parete del foro, 3000 W/m<sup>2</sup> °C (circa uguale a 2500 kcal/m<sup>2</sup> hr °C)
- h, coefficiente di trasmissione termica su parete esterna del serbatoio, 6000 W/m<sup>2</sup> °C (circa uguale a 5000 kcal/m<sup>2</sup> hr °C)
- h, coefficiente di trasmissione termica su parete esterna ed interna del serbatoio, 12 W/m<sup>2</sup> °C (circa uguale a 10 kcal/m<sup>2</sup> hr °C)
- temperatura esterna attorno al foro uguale a 15°C
- rapporto fra calori specifici, k = 1,13
- temperatura di transizione duttile - fragile dell'acciaio, RTNDT = - 10 °C
- temperatura di espansione adiabatica a pressione atmosferica, T<sub>e</sub> = -45 °C circa ( uguale alla temperatura di ebollizione del propano a pressione atmosferica)

#### Temperature attorno al foro



#### RISULTATO TIPICO:

Dopo qualche decina di secondi, quando le temperature nel sistema hanno praticamente raggiunto i loro valori asintotici, la situazione è questa: il livello di temperature nella parete è quello rappresentato dai due diagrammi soprariportati; la tensione media nella parete vicino al foro (originariamente di circa 100 N/mm<sup>2</sup>) varia fra 140 N/mm<sup>2</sup> all'esterno e 106 N/mm<sup>2</sup> all'interno; per cricche longitudinali (equivalenti ad ellittiche allungate) nella zona di massima trazione (faccia esterna) con profondità pari a 0,4 volte lo spessore di parete ( 12 mm) si hanno per K rispettivamente i valori di 53 contro valori ammissibili di 71. La situazione è quindi migliorata rispetto al caso precedente, soprattutto a causa della sverniciatura: infatti la sola irrorazione esterna con acqua non produce sensibili effetti. Lo stesso risultato della sverniciatura si ottiene con irrorazione esterna con acqua a 40°C. Per temperatura di transizione duttile-fragile eccezionalmente alta e pari a 10°C la conclusione è diversa in quanto il valore di K<sub>IC</sub> è in questo caso di 53 Mpa m<sup>0,5</sup> ed pari al valore di K<sub>I</sub> sopra riportato per il caso di cricca profonda (a/t=0,4).

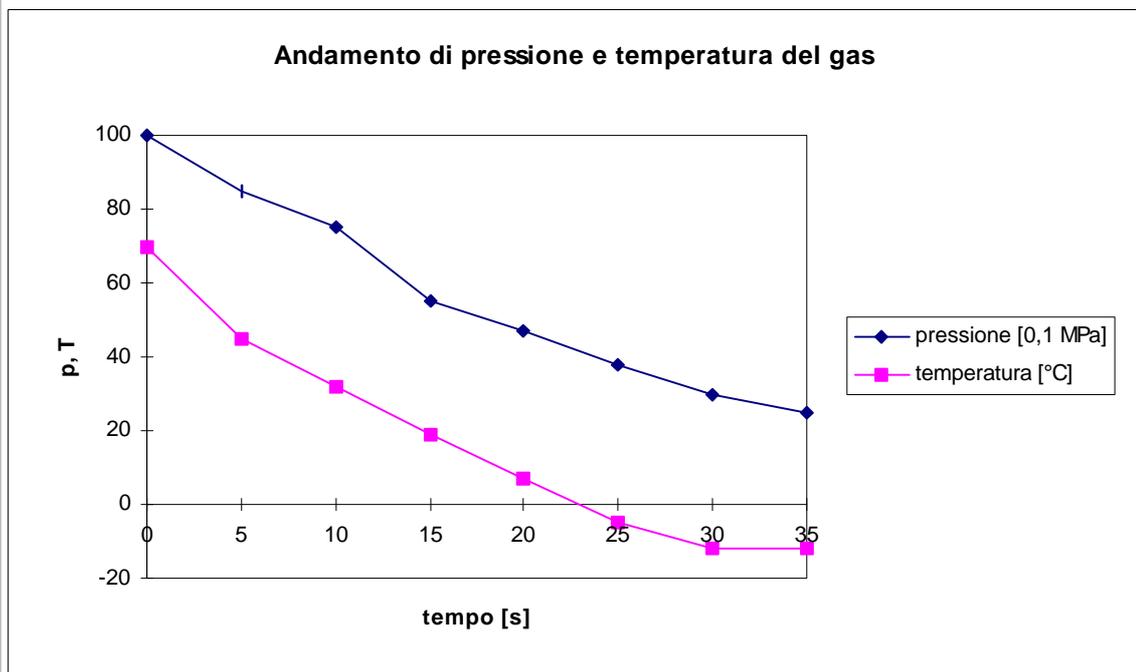
Figura 5. Caso IP3 : Serbatoio di propano liquefatto con efflusso da un foro in fase liquida irrorato esternamente con acqua

## CASO HN1

**Serbatoio cilindrico, del volume di circa  $10 \text{ m}^3$ , pieno di metano a pressione di 10 Mpa e a Temperatura di  $70^\circ\text{C}$  con cricca longitudinale sulla parete interna ed efflusso da un foro di 10 cm di diametro**

Altri dati di ingresso e simboli:

- t, spessore di parete, 10 cm
- a, profondità della cricca (cm)
- h, coefficiente di trasmissione termica gas-parete interna,  $300 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$  (circa uguale a  $200 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ )
- $C_d$ , coefficiente di contrazione efflusso, 0,6
- Modello termico : piastra indefinita con una faccia esposta al metano e l'altra isolata
- Temperatura di transizione duttile - fragile dell'acciaio,  $\text{RTNDT} = -10^\circ\text{C}, +10^\circ\text{C}$



### *RISULTATO TIPICO:*

*A 35 secondi dall'inizio dell' efflusso, quando la pressione comincia ad essere sufficientemente bassa da non preoccupare, e per una profondità di cricca di 1 cm ( $a/t=0,1$ ), si ha  $K_I = 21 \text{ Mpa m}^{0,5}$  contro un valore di  $K_C$  ancora pari a  $220 \text{ Mpa m}^{0,5}$ .*

*Quindi, non esiste pericolo di cedimento salvo che per cricche di profondità eccezionale.*

*Anche assumendo una temperatura di transizione di  $+10^\circ\text{C}$ , i valori di  $K$  sono rispettivamente pari a 21 e 170  $\text{Mpa m}^{0,5}$  e la conclusione è la stessa.*

*Figura 6. Caso HN1 : Serbatoio di metano con foro da 10 cm*

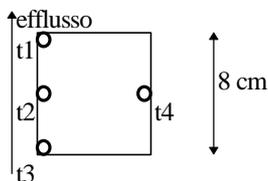
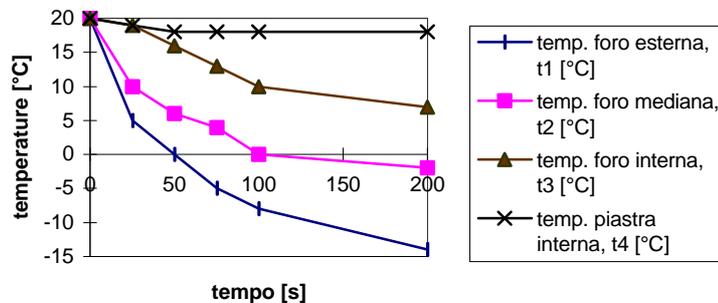
## CASO HN2

**Serbatoio cilindrico, del volume di circa  $10 \text{ m}^3$ , pieno di metano a pressione costante di 10 Mpa e a Temperatura di  $20^\circ\text{C}$  con cricca longitudinale sulla parete esterna ed efflusso da un foro di 1 cm di diametro**

Altri dati di ingresso e simboli:

- t, spessore di parete, 8 cm
- a, profondità della cricca (cm)
- $h_1$ , coefficiente di trasmissione termica gas-parete del foro,  $300 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$  (circa uguale a  $250 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ )
- h, coefficiente di trasmissione termica su parete esterna ed interna del serbatoio,  $12 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$  (circa uguale a  $10 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ )
- rapporto fra calori specifici,  $k = 1,36$
- Modello termico : piastra con una faccia esposta al metano e l'altra all'aria esterna
- Temperatura di transizione duttile - fragile dell'acciaio,  $\text{RTNDT} = -10^\circ\text{C}$
- Temperatura di espansione adiabatica a pressione atmosferica,  $T_e = -162^\circ\text{C}$  circa (praticamente uguale alla temperatura di ebollizione del metano a pressione atmosferica)

### Temperature attorno al foro



### RISULTATO TIPICO:

Dopo qualche centinaio di secondi, quando le temperature nel sistema hanno praticamente raggiunto i loro valori asintotici, la situazione è questa: il livello di temperature nella parete è quello rappresentato dai due diagrammi soprariportati; la tensione media nella parete vicino al foro (originariamente di circa  $150 \text{ N/mm}^2$ ) varia fra  $200 \text{ N/mm}^2$  all'esterno e  $130 \text{ N/mm}^2$  all'interno; per cricche longitudinali (equivalenti ad ellittiche allungate) nella zona di massima trazione (faccia esterna) con profondità fino a 0,1 - 0,2 volte lo spessore del cilindro si ha un  $K_I$  di  $20\text{-}40 \text{ Mpa m}^{0,5}$  contro un valore critico di  $K$  ( $K_{IC}$ ) di  $50\text{-}60 \text{ Mpa m}^{0,5}$ , mentre la situazione cambia per cricche profonde 0,3 - 0,4 volte lo spessore di parete (25 - 30 mm): in tal caso si hanno per  $K$  rispettivamente i valori di 85 - 110 contro valori ammissibili di 50 - 65. Per cricche abbastanza profonde, quindi, esiste un pericolo di stabilità del recipiente.

Figura 7. Caso HN2 : Serbatoio di metano con foro da 1 cm a pressione costante