

# ANALISI DEL RISCHIO NELL'INDUSTRIA GALVANICA: MODELLO SORGENTE PER LO SVILUPPO ACCIDENTALE DI ACIDO CIANIDRICO

Angelo Robotto\*, Pier Franco Ariano\*, Gian Nicola Ruggiero\*\*, Giancarlo Baldi\*\*, Micaela Demichela\*\*

## 1 SOMMARIO

L'obiettivo di questo studio è quello di suggerire una procedura di calcolo utile per la determinazione quantitativa dell'acido cianidrico che può liberarsi in aria dalle soluzioni acquose di cianuri in situazioni anomale, quali lo sversamento accidentale di acidi in una soluzione di cianuri, oppure la dissoluzione di cianuri in una vasca di decapaggio.

La stima dei quantitativi di acido cianidrico emessi è basata sulle condizioni termodinamiche della reazione, a prescindere da considerazioni di cinetica chimica, presupponendo il raggiungimento istantaneo delle condizioni di equilibrio.

Il procedimento è stato articolato in quattro fasi: calcolo delle concentrazioni all'equilibrio delle specie in fase liquida; risoluzione dell'equilibrio liquido-vapore; determinazione del coefficiente di scambio di materia all'interfaccia liquido-vapore. Poiché la temperatura di esercizio e la composizione dei bagni galvanici variano da processo a processo, come esempi significativi di applicazione del modello sono state scelte le lavorazioni di argentatura e di ramatura.

Dall'esame dei risultati ottenuti, si può affermare che le fonti di maggiore rischio si identificano con le vasche di volume minore e che operano a temperatura più elevata, ma il raggiungimento di concentrazioni letali in aria è condizionato dal valore che assume il coefficiente di scambio di materia, che dipende a sua volta dalle condizioni fluidodinamiche e dalla geometria delle vasche.

Sono attualmente in corso di svolgimento prove sperimentali per il confronto dei risultati ottenuti per via teorica e l'eventuale ritaratura del modello di calcolo.

## 2 PROCESSI DI ELETTRODEPOSIZIONE

La *galvanostegia* è un metodo elettrochimico usato per ricoprire un oggetto con un sottile strato metallico, con l'obiettivo di modificarne le proprietà di superficie, migliorandone ad esempio le caratteristiche estetiche, meccaniche, elettriche, ottiche e di resistenza alla corrosione.

L'elettrodeposizione di metalli e leghe avviene nel corso dell'elettrolisi di una soluzione acquosa di elettroliti, i cui componenti principali sono sali oppure altri composti solubili (complessi) del metallo impiegato per il ricoprimento. Nella cella elettrolitica, gli oggetti da ricoprire sono collegati al polo negativo di una sorgente di corrente continua e costituiscono il catodo, mentre al polo positivo è collegato l'anodo, generalmente costituito da lastre del metallo che si desidera depositare, che durante l'elettrolisi sono consumate per rifornire la soluzione degli ioni che si sono scaricati sul catodo.

L'utilizzo dei sali dell'acido cianidrico nell'industria galvanica ha un'importanza rilevante, in quanto consentono di ottenere depositi sottili e costituiti da cristalli fini, buona dissoluzione anodica e alto potere coprente. Il ruolo fondamentale dei cianuri è di mantenere in soluzione acquosa e in concentrazione sufficiente i cationi del metallo da depositare, sotto forma di complessi.

## 3 CONDIZIONI PER LA FORMAZIONE DELL'ACIDO CIANIDRICO

Gran parte delle disposizioni di sicurezza previste all'interno di un reparto galvanico in cui si svolgono operazioni di elettrodeposizione che impiegano cianuri hanno l'obiettivo comune di concorrere a scongiurare ogni possibile contatto accidentale tra sali di cianuro e soluzioni acide: ciò condurrebbe infatti alla formazione di acido cianidrico in seguito alla reazione chimica di idrolisi del sale.

Come tutti i cianuri, l'acido cianidrico è un veleno protoplasmatico, poiché negli esseri viventi si combina con gli enzimi che a livello cellulare permettono il trasporto dell'ossigeno dal sangue verso i tessuti. Inibendo l'attività cellulare, lo ione cianuro pregiudica ogni funzione vitale: il miocardio può arrestarsi, la funzione respiratoria può essere paralizzata, il fegato e i reni possono subire danni irreversibili.

Le norme internazionali prevedono [7, 8, 15] per la concentrazione di HCN in aria: LC50 = 135 ppm; IDLH = 50 ppm; TLV-STEL = 4,7 ppm; TLV-TWA = 10 ppm.

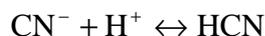
Benché, da parte delle industrie del settore galvanotecnico, un evento simile sia stimato avere una frequenza di accadimento modesta, non può essere esclusa la possibilità che esso si verifichi, in seguito a un errore umano da parte degli operatori addetti all'aggiunta di acidi nel corso del reintegro delle soluzioni

\* Regione Piemonte - Assessorato Ambiente e Protezione Civile – Settore Grandi Rischi Industriali  
Via Principe Amedeo, 17 (10123) Torino - e-mail: [angelo.robotto@regione.piemonte.it](mailto:angelo.robotto@regione.piemonte.it)

\*\* Politecnico di Torino - Dipartimento Scienza dei Materiali Ingegneria Chimica  
C.so Duca degli Abruzzi, 24 (10129) Torino

fortemente acide contenute nelle vasche di decapaggio, che, per ragioni logistiche, si trovano spesso molto vicine a quelle che contengono i bagni di cianuri.

Tale eventualità può dare origine a una condizione di serio pericolo per i lavoratori preposti alle operazioni di elettrodeposizione, in seguito alla formazione di acido cianidrico per reazione tra gli ioni cianuro e quelli  $H^+$ :



Preliminarmente, la ricerca è stata orientata alla definizione di due scenari incidentali, derivanti da un errore umano:

- a) sversamento di acidi in una vasca contenente cianuri in seguito a un errore umano nel corso del reintegro delle soluzioni acide contenute nelle vasche di decapaggio.
- b) introduzione di cianuri in un bagno acido di decapaggio, in seguito ad errore umano nel corso della preparazione delle soluzioni di cianuri.

Non si è ritenuto necessario, invece, considerare la possibilità di miscelazione del contenuto di una vasca di decapaggio con quello di una vasca contenente cianuri in seguito a traboccamento contemporaneo oppure rottura di entrambi i recipienti, la cui probabilità di accadimento è estremamente bassa; inoltre, tale eventualità può essere esclusa anche per ragioni costruttive, poiché le vasche dovrebbero avere un'intercapedine di contenimento e poiché i canali di raccolta dei reflui da queste vasche dovrebbero essere isolati reciprocamente e permettere il rapido deflusso verso l'impianto di depurazione.

Il presente lavoro sviluppa, pertanto, l'ipotesi a), prendendo in considerazione le due seguenti situazioni possibili:

- condizioni di regolare funzionamento del dispositivo di aspirazione, indisponibilità dell'impianto di lavaggio ("abbattimento") dei gas inviati al camino e conseguente emissione di acido cianidrico all'esterno; la determinazione delle distanze di danno è stata fatta con il codice di calcolo proposto dal TNO (EFFECTS 2.1);
- indisponibilità del sistema di aspirazione localizzato e conseguente dispersione dell'acido cianidrico nella zona immediatamente circostante alla sorgente di emissione.

#### 4 MODELLO SORGENTE

La procedura di calcolo sviluppata si articola nei seguenti stadi:

- a) calcolo delle concentrazioni all'equilibrio in fase liquida;
- b) risoluzione dell'equilibrio liquido-vapore;
- c) determinazione del coefficiente di scambio di materia all'interfaccia liquido-vapore;
- d) calcolo della concentrazione di acido cianidrico nell'aria aspirata.

Dato che la temperatura di esercizio e la composizione dei bagni galvanici sono piuttosto variabili, il modello è discusso per due casi: l'argentatura, come esempio di processi che si svolgono a temperature vicine a quella ambiente, e la ramatura, come esempio di processi condotti a temperature superiori. La temperatura è evidentemente un parametro molto importante, in quanto influisce marcatamente sull'equilibrio liquido-vapore tra acido cianidrico e acqua (si ricorda che la temperatura di ebollizione dell'acido cianidrico puro a pressione atmosferica è di 25,7°C).

##### 4.1 Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio delle specie in fase liquida

In seguito al versamento accidentale di un certo volume di soluzione acida in una vasca contenente cianuri, si instaura un trasporto diffusivo di ioni  $H^+$  dal volume aggiunto verso quello del bagno galvanico; gli ioni  $H^+$  reagiscono con gli ioni  $CN^-$  che diffondono in direzione opposta, verso il volume di soluzione aggiunta, formando acido cianidrico; quest'ultimo diffonde quindi in seno alla soluzione e nell'aria sovrastante il bagno.

La concentrazione delle specie in equilibrio in fase liquida si ottiene risolvendo un sistema di equazioni che comprende quelle di bilancio di materia, le espressioni delle costanti di equilibrio e il bilancio di carica. Combinando le prime con le seconde, si esplicitano le concentrazioni delle sostanze considerate in funzione di quella degli ioni  $H^+$  e, sostituendo tali relazioni nel bilancio di carica, si ottiene un'equazione risolubile numericamente, in cui l'unica incognita è la concentrazione degli ioni  $H^+$ .

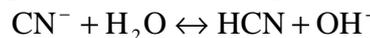
Poiché ritenere tutti gli ioni cianuro effettivamente liberi in soluzione è un'ipotesi che descrive la condizione di maggiore pericolo per quanto concerne la formazione di acido cianidrico, si sono considerati i complessi in soluzione acquosa tra gli ioni cianuro e i cationi metallici come completamente dissociati.

Per il calcolo delle concentrazioni delle specie in equilibrio in soluzione, occorre definire le seguenti ipotesi di lavoro.

- Natura della sostanza acida introdotta - Generalmente è acido cloridrico, oppure acido solforico. In funzione dell'acido considerato, il modello va corretto, in modo da considerare i relativi equilibri di

dissociazione e le concentrazioni degli anioni corrispondenti nel bilancio di carica. Negli esempi successivi verrà trattato il caso dell'acido cloridrico.

- Concentrazione e quantitativo di soluzione acida introdotta. Per quanto riguarda la concentrazione, si può prevedere l'aggiunta di HCl al 37% in massa, oppure di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98%, come valori limite; l'aggiunta di acidi più diluiti ha evidentemente conseguenze meno rilevanti. Per quanto riguarda il quantitativo, le Norme più recenti prescrivono che i fusti di sostanze acide movimentati manualmente non possano superare i 25 kg di peso.
- Volume di soluzione al quale fare riferimento per il calcolo delle concentrazioni. In seguito all'introduzione accidentale di un certo volume di soluzione acida in una vasca contenente cianuri, si instaura un trasporto diffusivo di ioni H<sup>+</sup> dal volume aggiunto verso quello del bagno galvanico; gli ioni H<sup>+</sup> reagiscono con gli ioni CN<sup>-</sup> che diffondono in direzione opposta, verso il volume di soluzione aggiunta, formando acido cianidrico; quest'ultimo diffonde quindi in seno alla soluzione e nell'aria sovrastante il bagno. Nelle situazioni esaminate, ipotizzare che la miscelazione dell'acido minerale aggiunto coinvolga l'intero volume di soluzione, riferendo ad esso tutte le concentrazioni calcolate per le specie in equilibrio nella fase liquida, è la condizione rappresentativa della situazione di massimo pericolo. Si è verificato infatti che, considerando volumi confinati di soluzione dopo lo sversamento, benché in essi la concentrazione dell'acido cianidrico risulti superiore, ciò dà origine a portate emesse minori, poiché in questo caso la corrispondente area di emissione è minore.
- Volume delle vasche. Nelle realtà industriali, il volume delle vasche può essere estremamente variabile: da poche decine di litri nel caso di lavorazioni a carattere artigianale (argentatura), fino a decine di migliaia di litri nel caso ad esempio della zincatura. In seguito all'equilibrio di idrolisi:



e per la presenza di carbonati, la soluzione è tamponata a un valore di pH basico, poiché l'acido debole HCN è in presenza di un suo sale con una base forte (cianuro alcalino). In queste condizioni, la quantità di HCN in equilibrio con le altre specie è modesta. Se l'aggiunta dell'acido al bagno non è sufficiente a modificarne in misura sensibile il pH, la concentrazione di acido cianidrico nella soluzione non raggiunge valori tali da comportare situazioni di pericolo. Pertanto, a parità di quantità di acido versato accidentalmente, si può affermare quindi che, per quanto riguarda il possibile sviluppo in aria di acido cianidrico, le fonti di rischio maggiore all'interno di un impianto galvanico si identificano con le vasche di volume minore.

In Appendice I, si riporta la procedura di calcolo delle concentrazioni all'equilibrio in fase liquida, sviluppata nel caso dell'*argentatura*.

#### 4.2 Risoluzione dell'equilibrio liquido-vapore per l'acido cianidrico

Determinata la concentrazione dell'acido cianidrico nella fase liquida, per calcolarne la concentrazione in aria si è applicata la legge di Raoult alla miscela binaria HCN-acqua, trascurando quindi la presenza in soluzione di altre specie (p.es. elettroliti).

Tale ipotesi è risultata essere ragionevolmente conservativa. Infatti, per confronto con il diagramma di stato sperimentale del sistema binario HCN-H<sub>2</sub>O [17], si è verificato che la legge di Raoult fornisce una stima in leggero eccesso rispetto alla concentrazione di acido cianidrico effettivamente presente all'equilibrio in fase vapore.

#### 4.3 Determinazione del coefficiente di scambio di materia

Le vasche che contengono cianuri in soluzione acquosa devono essere munite di un sistema di aspirazione, realizzata preferibilmente mediante fessure disposte lateralmente lungo il bordo delle vasche, che consentono così di mantenere libero lo spazio al di sopra dei bagni, senza ostacolare le operazioni di immersione ed estrazione dei pezzi. È auspicabile che l'aspirazione sia permanente, cioè mantenuta anche quando i bagni sono a riposo.

Nel caso accidentale in cui si renda indisponibile il sistema localizzato di aspirazione, risulta necessario calcolare il coefficiente di scambio di materia, che è riconducibile alla convezione naturale da superfici piane orizzontali.

Oltre all'aria, i componenti presenti in fase vapore sono l'acido cianidrico e l'acqua; la stima del coefficiente di scambio di materia è stata fatta considerando il componente più leggero tra i due, cioè l'acqua, impiegando la seguente correlazione [4]:

$$St = 0,54 \cdot (Gr_L \cdot Sc)^{1/4} \quad (1)$$

Le grandezze che vi compaiono sono così definite:

$$St = \frac{K_c \cdot L}{D_{H_2O}} \quad (2)$$

$$Gr_L = \frac{L^3 \cdot r^2 \cdot g \cdot z \cdot (x_{H_2O}^i - x_{H_2O})}{m^2} \quad (3)$$

dove

$$z = -\frac{1}{r} \left( \frac{\partial r}{\partial x_{H_2O}} \right)$$

Applicando la legge dei gas perfetti, si ottiene la (4):

$$\left( \frac{\partial r}{\partial x_{H_2O}} \right) = \frac{P \cdot M_{H_2O}}{R \cdot T} \quad (4)$$

Si assume per  $x_{H_2O}^i$  il valore corrispondente all'aria satura e si pone  $x_{H_2O} = 0$ ; i valori di  $D_{H_2O}$ , stimati con una correlazione empirica [3], possono variare tra 2,00E-5 m<sup>2</sup>/s e 3,00E-5 m<sup>2</sup>/s.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente Tabella 1.

**Tabella 1.** Coefficienti di scambio di materia in condizione di indisponibilità del sistema di aspirazione localizzato, per diversi valori di L (lunghezza caratteristica della vasca, rapporto tra superficie e perimetro).

L [m]	T [°C]	K <sub>c</sub> [m/s]
1/6	20	2,77E-3
	70	6,17E-3
1/5	20	2,65E-3
	70	5,89E-3
1/4	20	2,51E-3
	70	5,57E-3
1/3	20	2,33E-3
	70	5,19E-3

materia è la seguente [4]:

$$St \cdot Pr^{0,4} = 0,0287 \cdot Re_x^{-0,2} \quad (5)$$

Ipotizzando che l'aspirazione sia bilaterale, considerando due casi limite di vasche larghe 0,5 m (quindi x=0,25 m) e 1 m (quindi x=0,50 m), adottando  $u_\infty$  rispettivamente uguale a 0,25 m/s ed a 0,50 m/s, si ottengono valori di  $K_c$  inferiori a quelli ricavati con il modello precedente. Infatti, dalla teoria sulla convezione, è noto che i coefficienti di scambio previsti per la convezione naturale sono sempre minori di quelli calcolati nel caso della convezione forzata.

Viene, pertanto, giustificata l'adozione di un valore di  $K_c$  ragionevolmente cautelativo, pari a 3,00E-3 m/s, sia per il caso di convezione forzata, che per quello di convezione naturale.

#### 4.4 Calcolo della concentrazione di acido cianidrico nell'aria aspirata

La concentrazione (C) di acido cianidrico nell'aria aspirata si ottiene dividendo il flusso di acido cianidrico che si sviluppa dalla vasca per la portata di aria aspirata per metro quadrato di superficie libera della vasca stessa:

$$C = \frac{K_c}{Q} \cdot C_i \quad (6)$$

**Tabella 2.** Portata minima di aria da aspirare Q.

y	$u_\infty$ [m/s]	Q [m <sup>3</sup> /s m <sup>2</sup> ]
1	0,25	0,6
	0,50	1,2
0,05	0,25	0,4
	0,50	0,8

Il flusso di acido cianidrico si ricava moltiplicando il coefficiente di scambio di materia ( $K_c$ ) per la concentrazione di equilibrio all'interfaccia in fase vapore ( $C_i$ ).

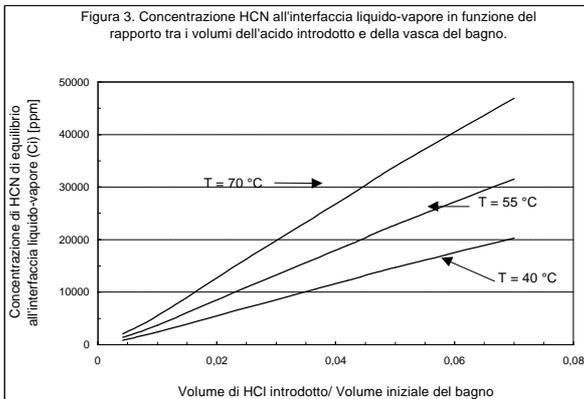
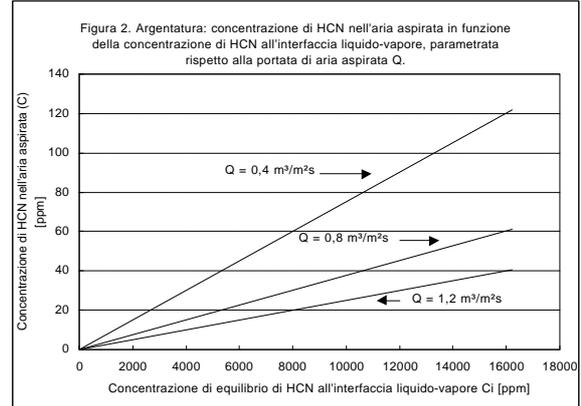
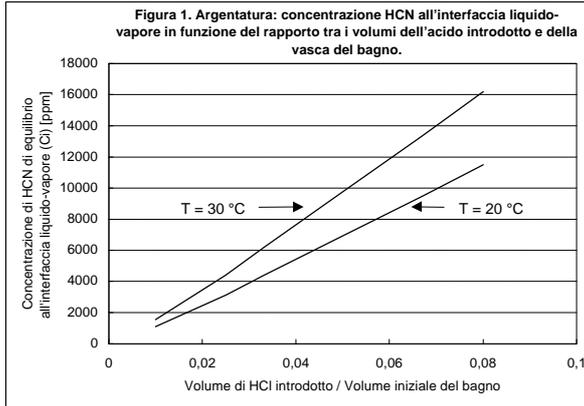
In tabella 2 sono raccolti i valori della minima portata d'aria (Q) da aspirare per metro quadrato di superficie libera del bagno, ricavati dalla letteratura

[1], corrispondenti a due valori del parametro adimensionale  $\gamma$ , definito dal rapporto tra larghezza e lunghezza della vasca, e a due valori di velocità dell'aria aspirata.

## 5 ESEMPI DI RISOLUZIONE

Come esempio di un processo condotto a temperature vicine a quella ambiente, si è considerata l'argentatura, mentre come esempio di processo condotto a temperature superiori, si è considerata la ramatura.

In figura 1 e 2 si riporta una coppia di nomogrammi, dai quali ricavare la concentrazione di HCN nell'aria aspirata, in seguito all'aggiunta accidentale di un volume di HCl al 37% a un bagno concentrato di argentatura, la cui composizione è la seguente: 80 g/l di AgCN, 100 g/l di KCN e 20 g/l di  $K_2CO_3$ ; per il loro impiego, è necessario conoscere la portata di aria aspirata per metro quadrato di superficie, la temperatura di processo, il volume iniziale della soluzione di cianuri e il volume aggiunto di HCl.

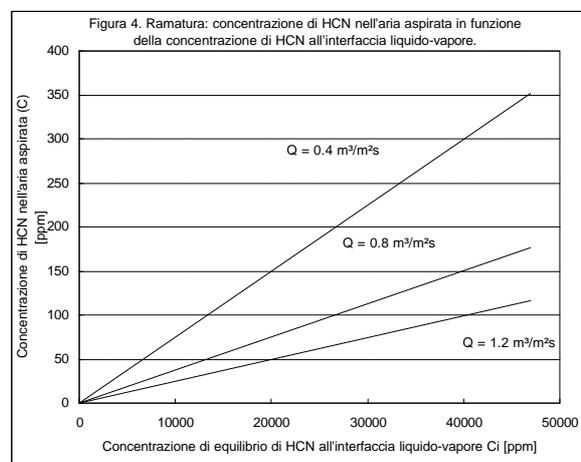


Sull'asse delle ascisse del primo nomogramma (figura 1) è stato riportato il rapporto adimensionale tra il volume aggiunto di acido cloridrico e quello iniziale della soluzione di cianuri. In funzione della temperatura di processo ( $20^{\circ}\text{C}$  e  $30^{\circ}\text{C}$ ), si ottiene la corrispondente concentrazione di acido cianidrico di equilibrio all'interfaccia in fase vapore ( $C_i$ ). Riportando questo dato sull'asse delle ascisse del secondo nomogramma (figura 2), in funzione della portata di aria aspirata per metro quadrato di superficie libera del bagno ( $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ,  $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$  e  $1,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ), si ricava la concentrazione di HCN nell'aria aspirata ( $C$ ).

Analogamente a quanto è stato fatto per l'argentatura, è stata tracciata una coppia di nomogrammi (figura 3 e figura 4) che permette la stima della concentrazione di HCN nell'aria aspirata, considerando lo sversamento accidentale di un certo volume di HCl al 37% in una soluzione di cianuri, la cui composizione è la seguente: 50 g/l di CuCN, 30 g/l di KCN e 10 g/l di  $K_2CO_3$ .

### 5.1 Indisponibilità dell'aspirazione localizzata

Determinata la concentrazione di acido cianidrico all'interfaccia liquido-vapore, ipotizzando l'indisponibilità del sistema localizzato di aspirazione, la sorgente di emissione è la vasca stessa e inizialmente la contaminazione da acido cianidrico si limita ad interessare soltanto il locale chiuso sede dell'incidente, in cui è collocata la vasca.



Un approccio rigoroso al problema richiederebbe l'impostazione dell'equazione differenziale multidimensionale di bilancio di materia per la diffusione in aria dell'acido cianidrico in condizioni dinamiche, che però comporterebbe ingenti difficoltà per la sua risoluzione, analitica oppure numerica, anche ricorrendo a geometrie molto semplificate del volume in cui l'acido cianidrico si disperde.

Si è deciso perciò di rendere monodimensionale il problema, considerando l'emissione continua da una superficie piana verticale in uno spazio semiinfinito, invece che da una superficie piana orizzontale, come avverrebbe nella realtà; gli autori ritengono che si tratti di un'ipotesi conservativa. Si suppone inoltre che la concentrazione all'interfaccia con la superficie piana verticale sia mantenuta costante nel tempo.

Da cui, risolvendo l'equazione differenziale [2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

che soddisfa la condizione al contorno:

$C = C_i$ , per  $x = 0$  e per  $t > 0$ ; la condizione iniziale:  $C = 0$ , per  $x > 0$  e per  $t = 0$ , si ottiene la seguente equazione integrale:

$$C = C_i \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (8)$$

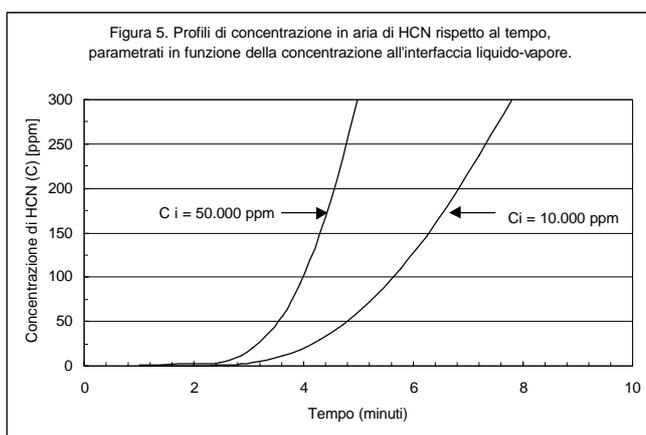
essendo:  $D$  la diffusività dell'acido cianidrico in aria,  $x$  la coordinata spaziale,  $t$  il tempo,  $C_i$  la concentrazione di acido cianidrico all'interfaccia liquido-vapore,  $C$  la concentrazione in fase vapore ed  $\operatorname{erfc}(Z) = 1 - \operatorname{erf}(Z)$ .

Il coefficiente di diffusione ( $D$ ) è stato stimato [14] pari a  $1,73E-5$  m<sup>2</sup>/s; nei calcoli si è utilizzato il valore di  $2,00E-4$  m<sup>2</sup>/s, in quanto si considera un coefficiente globale di dispersione, per tenere conto della diffusione molecolare e anche della convezione naturale.

La (8) permette di stimare localmente, cioè fissata la distanza dalla sorgente di emissione ( $x$ ), il profilo di concentrazione dell'acido cianidrico in funzione del tempo.

Si osservi che, per tempi lunghi, il modello presuppone il raggiungimento della  $C_i$  ovunque nello spazio, per cui è significativo solo il profilo di concentrazione previsto nei primi minuti, a partire dall'istante in cui all'interfaccia liquido-vapore si è raggiunta la condizione di equilibrio.

I calcoli, che presuppongono il raggiungimento della condizione di equilibrio chimico in fase liquida, prescindendo da ogni considerazione sulla cinetica della reazione, sono stati fatti considerando la distanza di 1 m, in quanto il rilascio di acido cianidrico in situazioni anomale coinvolgerebbe per primo l'operatore che avesse introdotto accidentalmente l'acido nella vasca dei cianuri e che si potrebbe trovare quindi ancora nelle immediate vicinanze della vasca stessa.



La figura 5 mostra i profili di concentrazione in aria quando quella di acido cianidrico all'interfaccia liquido-vapore è pari a 10000 ppm (processo a temperatura ambiente) e a 50000 ppm (processo condotto a temperatura superiore). Nel secondo caso si osserva che si raggiunge la concentrazione pari all'IDLH (cioè 50 ppm) dopo circa tre minuti, mentre dopo circa cinque minuti si è superata la concentrazione letale; quest'ultima si raggiunge invece solo dopo otto minuti se la concentrazione all'interfaccia liquido-vapore è di 10000 ppm.

Si può concludere che l'evento incidentale considerato origina inizialmente una situazione di grave pericolo solo nelle immediate vicinanze della vasca in cui dovesse verificarsi. Su tempi più lunghi, ove non vi si ponesse rimedio, e su distanze maggiori, la previsione fornita dal modello è meno attendibile.

## 5.2 Indisponibilità dell'impianto di abbattimento

Determinata la concentrazione di acido cianidrico nell'aria in uscita dall'impianto di aspirazione regolarmente funzionante, come possibile scenario di accadimento si considera l'indisponibilità dell'impianto di lavaggio e neutralizzazione dell'aria inviata al camino.

Al fine di *visualizzare* meglio i risultati ottenuti relativamente al modello sorgente utilizzato, sono state altresì stimate le distanze di danno dalla sorgente di emissione, usando il modello di calcolo proposto dal

TNO. Per alcune simulazioni, si è impiegata la prima versione di questo programma (Effects 1.4, TNO Department of Industrial Safety, Apeldoorn, The Netherlands, 1989), mentre per altre simulazioni si è utilizzata la versione più recente (Effects 2.1, 1996).

Nelle simulazioni, si è supposto come termine sorgente un'emissione continua e costante nel tempo.

La portata di acido cianidrico si esprime evidentemente come prodotto del coefficiente di scambio di materia per la superficie di emissione e per la concentrazione di acido cianidrico all'interfaccia in fase vapore. Si è osservato in precedenza come quest'ultima possa variare, a seconda della temperatura di processo e del rapporto tra il volume della soluzione acida aggiunta e quello iniziale del bagno, tra circa 10000 ppm e circa 50000 ppm.

Inoltre, si può realisticamente considerare una vasca di 2 m<sup>2</sup> di superficie e impiegare per  $K_C$  il valore di 3,00E-3 m/s, stimato in precedenza.

**Tabella 3.** Concentrazioni di HCN in aria risultanti dalle simulazioni effettuate per  $z=1.5$  m, per diversi valori di portata di acido cianidrico.

Portata [kg/s]	x, m	C [ppm] per y=0m	C [ppm] per y=2m
7,20E-5	10		
	20	15	4
	40	11	7
	80	6	4,5
	150	2	2
	300	0,8	0,7
7,20E-4	10	79	4
	20	149	40
	40	116	70
	80	56	45
	150	24	20
	300	8,3	7
7,20E-5	10	42	0,4
	20	29	7
	40	14	9,6
	80	5,6	5
	150	2,2	2
	300		0,7
7,20E-4	10	420	4
	20	285	73
	40	141	96
	80	58	50
	150	22	21
	300		7

In alcuni casi la portata di acido cianidrico assume valori inferiori a quello minimo accettato come dato iniziale dal programma di calcolo, nella sua versione più recente, cioè 1,00E-3 kg/s, per il calcolo del *concentration contour*, cioè il perimetro dell'area in cui la concentrazione di inquinante, si mantiene maggiore o uguale a un certo valore. In queste situazioni, si è impiegata una routine contenuta nella versione 1.4 di Effects, che consente la risoluzione puntuale del problema, stimando le concentrazioni di acido cianidrico nella direzione del vento e ad altezza d'uomo.

Si è osservato che in tutti i casi esaminati il profilo di concentrazione ha un massimo collocato a una distanza di circa 20 metri dalla sorgente di emissione.

In tabella 3 si riportano i risultati ottenuti ipotizzando una velocità del vento pari a 0,1 m/s,

due altezze della sorgente dal piano di calpestio (4 m e 6 m) e due valori di portata, che sono tra loro nel rapporto di 1:10. Si nota che sono nello stesso rapporto anche le concentrazioni stimate localmente, avendo indicato con x, y e z le tre coordinate spaziali.

Si può concludere che, nelle condizioni più critiche tra quelle esaminate, ivi compresa l'adozione della classe di stabilità atmosferica più sfavorevole, si raggiungono concentrazioni di acido cianidrico superiori all'IDLH a una distanza dalla sorgente, nella direzione del vento, cioè per  $y=0$ , pari a circa 100 m; collocandosi a  $y=2$  m, le concentrazioni previste sono minori.

## 6 CONCLUSIONI

L'esigenza di ricavare un modello sorgente ragionevole è emersa dalla constatazione che la maggior parte delle analisi di rischio effettuate in attività galvaniche prendono in considerazione l'ipotesi che il quantitativo di acido cianidrico sviluppato in caso incidentale è pari a quello determinabile per via stechiometrica.

In realtà, i risultati ricavati con la metodologia proposta in questo studio hanno consentito di dimostrare che quelle condizioni sono, in genere, eccessivamente conservative e, pur essendo ancora necessario un approfondimento sperimentale dei dati ottenuti, peraltro in corso di svolgimento, le ricadute sulla pianificazione dell'emergenza esterna e sul territorio possono risultare di modesta entità. Infatti, anche con le ipotesi più pessimistiche, le simulazioni hanno fornito distanze alle quali si raggiungono concentrazioni dannose (IDLH) rispetto alla sorgente inferiori ai 100 m.

## 7 SIMBOLOGIA

C	= concentrazione in fase vapore, ppm;
C <sub>i</sub>	= concentrazione all'interfaccia liquido-vapore, ppm;
D	= coefficiente di diffusività dell'acido cianidrico in aria, m <sup>2</sup> /s;
D <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	= coefficiente di diffusività dell'acqua vapore in aria, m <sup>2</sup> /s;
g	= accelerazione di gravità, m/s <sup>2</sup> ;
Gr	= numero di Grashof;
K <sub>c</sub>	= coefficiente di scambio di materia, m/s;
L	= lunghezza caratteristica, rapporto tra l'area della superficie e il suo perimetro, m;
M	= peso molecolare dell'acqua, g/mol;
P	= pressione del sistema, atm;
Pr	= numero di Prandtl;
Q	= portata d'aria da aspirare per metro quadrato di superficie libera del bagno, m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s
Q'	= portata di acido cianidrico fuoriuscente dal bagno, kg/s;
R	= costante universale dei gas, Pa m <sup>3</sup> /mol K
Re	= numero di Reynolds
Sc	= numero di Schmidt;
St	= numero di Stanton;
t	= tempo, s;
T	= temperatura assoluta del sistema, K;
u <sub>∞</sub>	= velocità di controllo, m/s;
x	= coordinata spaziale, m;
$x_{H_2O}^i$	= frazione molare dell'acqua in fase vapore all'interfaccia liquido-vapore;
$x_{H_2O}$	= frazione molare dell'acqua nella fase vapore;
y	= rapporto tra larghezza e lunghezza della vasca;
μ	= viscosità, Pa s;
ρ	= densità dell'aria, kg/m <sup>3</sup> ;

## 8 BIBLIOGRAFIA

- [1] Bertorelle E., *Trattato di galvanotecnica*, IV ed., Milano, Hoepli, 1974
- [2] Crank J., *The mathematics of diffusion*, II ed., Oxford, Clarendon Press, 1975
- [3] Daubert. T. E., Danner R. P., *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation*, AIChE, 1989
- [4] Kays W. M., Crawford M. E., *Convective heat and mass transfer*, Singapore, McGraw-Hill, International Editions, 1993
- [5] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, IV ed., New York, John Wiley & Sons, 1991
- [6] Lainer V. I., *Modern electroplating*, Israel program for scientific translations Ltd., Jerusalem, 1970
  
- [7] Lewis R. J., *Hazardous chemicals desk reference*, II ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1991
- [8] Mahn W. J., *Academic laboratory chemical hazards guidebook*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1991
- [9] Milazzo G., *Elettrochimica. Principi teorici e applicazioni*, Roma, Studium ed., 1963
- [10] National Institute of Occupational Safety and Health, *Registry of toxic effects of chemical substances*, febbraio 1996
- [11] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Paris, Massou et C<sup>ie</sup> edituers, 1968
- [12] Pletcher D., *Industrial electrochemistry*, London, Chapman and Hall, 1982
- [13] Raub E., Muller K., *Fundamentals of metal deposition*, Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1967
- [14] Reid R. C., *The properties of gases and liquids*, IV ed., New York, McGraw Hill, 1987
- [15] Sitting M., *Handbook of toxic hazardous chemicals and carcinogens*, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications, 1991
- [16] Thompson M. R., *The constitution and properties of cyanides baths*, Trans. Electrochem. Soc., **79**, pag 417-437, 1941
- [17] *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, V ed., Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft ed., 1987

**CALCOLO DELLE CONCENTRAZIONI ALL'EQUILIBRIO IN FASE LIQUIDA  
ARGENTATURA**

Il primo stadio della procedura è il calcolo delle concentrazioni all'equilibrio in fase liquida; nei seguenti bilanci, le concentrazioni delle specie tra parentesi quadre sono intese come concentrazioni molari.

Il bilancio di carica per il sistema studiato è il seguente:

$$[\text{Ag}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] \quad (\text{I.1})$$

Il bilancio di massa per lo ione  $\text{Ag}^+$ :

$$[\text{Ag}^+] = C_1 \quad (\text{I.2})$$

Il bilancio di massa per lo ione  $\text{CN}^-$ :

$$C_1 + C_2 = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] \quad (\text{I.3})$$

Il bilancio di massa per lo ione  $\text{K}^+$ :

$$[\text{K}^+] = C_2 + 2C_3 \quad (\text{I.4})$$

Il bilancio di massa per lo ione  $\text{CO}_3^{2-}$ :

$$C_3 = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (\text{I.5})$$

In soluzione si considerano i seguenti equilibri chimici:

$$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad K_0 = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = 7,20E - 10 \quad (\text{I.6})$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,30E - 7 \quad (\text{I.7})$$

$$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,61E - 11 \quad (\text{I.8})$$

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00E - 14 \quad (\text{I.9})$$

Combinando la (I.3) con la (I.6) si esprimono le concentrazioni di HCN e di  $\text{CN}^-$  in funzione di quella degli ioni  $\text{H}^+$ :

$$[\text{HCN}] = \frac{(C_1 + C_2) \cdot [\text{H}^+]}{K_0 + [\text{H}^+]} \quad (\text{I.10})$$

$$[\text{CN}^-] = C_1 + C_2 - \frac{(C_1 + C_2) \cdot [\text{H}^+]}{K_0 + [\text{H}^+]} \quad (\text{I.11})$$

Analogamente, da (I.5), (I.7) e (I.8) si ottengono le concentrazioni  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  e  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , le cui espressioni, sostituite nel bilancio di carica (I.1), consentono di giungere all'equazione (I.13), mediante la quale è possibile ricavare [HCN].

$$[\text{H}^+] + \frac{(C_1 + C_2) \cdot [\text{H}^+]}{K_0 + [\text{H}^+]} + \frac{K_1 C_3 \cdot [\text{H}^+] + 2 \cdot C_3 \cdot [\text{H}^+]^2}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = [\text{Cl}^-] \quad (\text{I.13})$$

Solo seguendo una procedura rigorosa di questo tipo, pur tenendo conto delle ipotesi semplificative adottate, è possibile stimare correttamente la concentrazione all'equilibrio in fase liquida dell'acido cianidrico.