

EVAPORAZIONE DA POZZA DI FORMALDEIDE IN SOLUZIONE ACQUOSA: INDAGINI SPERIMENTALI PER LA CONVALIDA DEL MODELLO SORGENTE

A. Robotto, G.N. Ruggiero, M. Scrivanti

ARPA Piemonte, Unità Operativa Autonoma di Coordinamento Rischio Tecnologico
via Principessa Clotilde 1, 10144 Torino
ucrt@arpa.piemonte.it

SOMMARIO

La formaldeide in soluzione acquosa costituisce un sistema complesso di equilibri, in cui la concentrazione della specie libera è trascurabile; caratterizzare i fenomeni di evaporazione risulta perciò un elemento di criticità. La contraddittorietà dei pochi dati di letteratura, riferiti solitamente a temperatura maggiore di quella ambiente, deriva essenzialmente dalle differenti tecniche analitiche impiegate.

Per verificare la consistenza del rateo evaporativo assunto nella valutazione dei rischi, sono state condotte due campagne di prove, finalizzate alla misura della tensione di vapore all'equilibrio e del rateo evaporativo, su campioni di formaldeide al 40% wt stabilizzata con circa il 0.2% wt di metanolo a temperatura ambiente, impiegando una tecnica analitica di tipo spettrofotometrico.

I risultati ottenuti, generalmente superiori a quelli sperimentali reperiti in letteratura, ma inferiori al valore che si può calcolare con correlazioni semiempiriche, evidenziano l'impatto che una definizione più accurata e meno incerta del termine sorgente ha sulle successive valutazioni.

1 PREMESSA

Nel 2001 il Comitato Tecnico Regionale del Piemonte ha svolto l'istruttoria tecnica del Rapporto di Sicurezza di due stabilimenti che producono e utilizzano rilevanti quantità di formaldeide per la sintesi di resine fenoliche e polialcoli.

Nell'ambito degli approfondimenti condotti, si è prestata particolare attenzione alla valutazione dei rischi presentata dal gestore, in considerazione del fatto che i requisiti minimi di sicurezza in materia di pianificazione territoriale e urbanistica per le zone interessate dalla presenza di stabilimenti a rischio di incidente rilevante, introdotti nell'ordinamento italiano dal D.M. Lavori Pubblici del 9 maggio 2001, orientano verso una definizione più realistica, ragionata e critica delle distanze di danno attese, le quali peraltro concorrono anche all'attività di pianificazione dell'emergenza.

In generale, l'analisi delle conseguenze degli scenari incidentali non può prescindere da un'accurata caratterizzazione del termine sorgente che, nel caso della formaldeide in soluzione acquosa, costituisce un elemento di incertezza. Questa soluzione è infatti un sistema complesso con diverse specie in equilibrio chimico, in cui la concentrazione della formaldeide libera è trascurabile, rispetto a quella che si trova allo stato di polimero. Per tale motivo, i modelli di simulazione richiedono l'adozione di cautele particolari se applicati ai fenomeni di evaporazione da miscele e soluzioni liquide come quella in esame, che presentano forti scostamenti dall'idealità.

Infine, una ricerca preliminare ha evidenziato la carenza di dati specifici in letteratura e la contraddittorietà dei pochi reperiti. Quest'ultima deriva dalle differenti tecniche analitiche e dalle diverse concentrazioni delle soluzioni, solitamente a temperatura maggiore di quella ambiente.

1.1 Produzione e principali applicazioni industriali

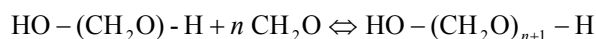
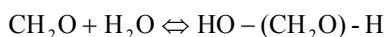
La formaldeide è prodotta per ossidazione catalitica del metanolo con aria in reattori continui multitubolari che contengono generalmente ossidi di ferro e molibdeno ($\Delta H = 1970 \text{ kcal/Nm}^3$ di metanolo). Il gas di reazione è inviato ad una colonna di assorbimento, alimentata con acqua in quantità tale da ottenere al fondo una concentrazione generalmente variabile tra il 30% e il 40% wt.

La formaldeide trova applicazione principalmente per la produzione di resine fenoliche, ureiche, alchiliche e melamminiche. È anche utilizzata come intermedio nell'industria chimica per la sintesi di 1,4-butandiolo e 4,4'-difenilmetano diisocianato (per poliuretani e pannelli truciolari), esametilentetrammina (per resine ed esplosivi), agenti chelanti (es. EDTA e NTA), polioli e polialcoli (per resine, vernici, inchiostri, plastificanti, esplosivi e lubrificanti). In soluzione acquosa diluita (formalina) è impiegata come disinfettante, antibatterico e conservante.

1.2 Caratteristiche delle soluzioni acquose di formaldeide

In soluzione acquosa, la formaldeide tende a polimerizzare, dando origine a poliossimetilenglicoli. Le soluzioni commerciali sono normalmente stabilizzate con metanolo, per inibire la formazione di questi polimeri insolubili ad alto peso molecolare che precipitano a bassa temperatura, in particolare durante il trasporto e lo stoccaggio per lunghi periodi.

Infatti, essendo una molecola polare, in fase liquida la formaldeide ha una forte tendenza ad idratarsi, secondo le seguenti reazioni di equilibrio:



Le soluzioni acquose di formaldeide costituiscono perciò un complesso sistema di equilibri fra monomero e altre specie oligomere, in cui la quasi totalità della formaldeide si trova in forma mono e poli-idrata. Ciò influisce sulla composizione d'equilibrio della fase vapore: infatti, per trasferirsi dalla fase liquida verso quella vapore la formaldeide deve prima disidratarsi. Secondo alcuni studi sulla reazione di formazione del metilenglicole per idratazione della formaldeide, la cinetica della reazione inversa può essere fino a 6000 volte più lenta di quella diretta [1].

Questo fenomeno influisce notevolmente sulla precisione di alcuni dati di equilibrio pubblicati in letteratura: poiché la cinetica delle reazioni di disidratazione è più lenta dell'evaporazione mediante ebollizione, con un approccio sperimentale di questo tipo si rischia di misurare valori di concentrazione di formaldeide in fase vapore minori di quelli effettivi di equilibrio. Essendo la concentrazione di formaldeide libera in fase liquida modesta e la cinetica di disidratazione più lenta di quella dell'evaporazione, possono realizzarsi condizioni di carenza di formaldeide libera in fase liquida, registrando discrepanze significative nella misura della sua tensione di vapore, a causa di tale situazione di non equilibrio.

1.3 Classificazione, aspetti normativi e tossicità

In soluzione acquosa in concentrazione superiore al 25% wt la formaldeide è classificata tossica con frasi di rischio R23/24/25 (Tabella 1).

In base alle soglie stabilite dall'Allegato I al D.Lgs. 17 agosto 1999 n.334, la presenza di quantitativi superiori a 200 tonnellate rende perciò uno stabilimento soggetto alla presentazione del Rapporto di Sicurezza (art.8), mentre si è in regime di notifica semplice (art. 6) per quantità maggiori di 50 tonnellate; la soglia per la relazione (art. 5 comma 3) è di 10 tonnellate.

Gli effetti tossici della formaldeide sull'organismo umano, derivanti da esposizione acuta per inalazione, sono prevalentemente a carico delle vie respiratorie e del sistema nervoso centrale. Le conseguenze possono variare da mal di testa e nausea fino alla perdita di coscienza, a seconda della concentrazione, del tempo di esposizione e della vulnerabilità del soggetto, in relazione con i valori limite di esposizione attualmente indicati da normativa e letteratura specialistica (Tabella 2).

I vapori di formaldeide sono irritanti per gli occhi e le vie respiratorie, mentre il contatto con la pelle può provocare irritazioni e bruciature; se ripetuto e prolungato, si possono determinare anche dermatiti ed allergie (frasi di rischio R34 e R43). L'esposizione a lungo termine determina in generale una diminuzione della funzionalità polmonare, che si può manifestare per esempio con asma e bronchite cronica.

La formaldeide è infine un sospetto cancerogeno per l'uomo (frase di rischio R40): secondo la classificazione IARC (1995), appartiene al gruppo 2A, che ricomprende le sostanze per le quali le evidenze di cancerogenicità sono limitate nell'uomo e sufficienti negli animali. Secondo alcuni studi epidemiologici, nell'uomo l'esposizione a formaldeide sarebbe correlata ad un aumento del rischio di tumore faringeo e rinofaringeo; sarebbe stato altresì evidenziato un aumento del rischio di leucemia e tumore al pancreas e al cervello. Occorre comunque precisare che ad oggi tali relazioni di causa-effetto sono state evidenziate sulla base di un esiguo numero di casi riscontrati tra le popolazioni oggetto di studio.

Tabella 1. Frasi di rischio e classificazione della formaldeide per C>25% wt [2]

Frasi di rischio	Descrizione	Classificazione
R23/24/25	Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione	T
R34	Provoca ustioni	C
R40	Possibilità di effetti irreversibili	Carc. cat. 3
R43	Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle	

Tabella 2. Parametri tossicologici per l'esposizione a formaldeide

LC ₅₀ (inal. uomo, 30 min)	IDLH	TLV STEL	Fonte
400 mg/m ³ (325 ppm)	25 mg/m ³ (20 ppm) 20 ppm	2 ppm	D.M. 20 ottobre 1998 NIOSH OSHA

(fattore di conversione: 1 ppm = 1.23 mg/m³)

2 OBIETTIVI

Allo scopo di acquisire elementi significativi per la valutazione critica delle distanze di danno che risultano in funzione del termine sorgente utilizzato, l'Unità di Coordinamento Rischio Tecnologico di ARPA Piemonte ha finalizzato uno studio teorico e sperimentale, già promosso nel 1998 dall'Unità Flessibile della Regione Piemonte, per verificare la consistenza del rateo evaporativo assunto nell'analisi delle conseguenze derivanti da spandimenti accidentali di formaldeide in soluzione acquosa, ad esempio durante operazioni di travaso da serbatoi oppure di carico di reattori.

La sperimentazione è stata condotta con due apparecchiature distinte, con l'obiettivo di ricavare, dal confronto tra i rispettivi risultati, elementi a supporto delle ipotesi allo studio e per indirizzare eventuali approfondimenti futuri, rivolti anche alla formalizzazione di una metodologia per la caratterizzazione del comportamento di altri preparati pericolosi e di miscele liquide multicomponenti.

Con la prima campagna di prove si è cercato di misurare la concentrazione di equilibrio in fase vapore. Le prove successive hanno avuto invece l'obiettivo di misurare direttamente il rateo evaporativo, simulando l'evaporazione da una pozza di superficie nota, in condizioni fluidodinamiche e al contorno rappresentative della situazione reale.

3 MATERIALI E METODI

La soluzione campione utilizzata ha la seguente composizione: formaldeide 39.9% wt, metanolo 0.2374% wt; la % wt di formaldeide è stata determinata con il metodo ASTM D2194 al solfito sodico, quella di metanolo per via gas-cromatografica.

Il contenuto di formaldeide nelle soluzioni di assorbimento è stato determinato invece per via spettrofotometrica con il metodo all'acetilacetone, eseguendo le misure alla lunghezza d'onda di 410 nm con uno spettrofotometro UV-Vis *CECIL CE1011*.

4 MISURA DELLA TENSIONE DI VAPORE

Il dispositivo sperimentale di seguito descritto è stato allestito con l'obiettivo di misurare la tensione di vapore di una soluzione acquosa di formaldeide a temperatura ambiente in un sistema chiuso, in presenza di aria, in condizioni di equilibrio termodinamico.

4.1 Apparecchiatura

Lo schema dell'apparecchiatura è riportato in Figura 1. Essa si compone della drexler portacampione A da 500 ml e delle drexler B e C, entrambe da 1000 ml, la prima vuota e la seconda riempita con acqua demineralizzata. Completano l'apparecchiatura una pompa a membrana con portata di 20 ml/s e quattro valvole. I collegamenti tra i componenti sono realizzati con tubi in vetro e raccordi in gomma silconica, in accordo con il metodo EPA 8520 per misure continue di formaldeide in aria ambiente.

Nell'apparecchiatura si individuano due circuiti interconnessi, i cui elementi comuni sono la pompa e la drexler B, rispettivamente per la ricircolazione e il campionamento dei vapori. La combinazione delle valvole *e* ed *a* in posizione aperta e/o chiusa consente di isolare il circuito per il raggiungimento della condizione di equilibrio tra A e B da quello per l'assorbimento dei vapori raccolti in B nell'acqua contenuta in C.

Nella fase di raggiungimento dell'equilibrio liquido-vapore, le valvole *e* sono aperte, mentre quelle *a* sono chiuse: in questa configurazione del circuito, la pompa permette di far gorgogliare attraverso la soluzione di formaldeide in A la fase vapore contenuta in B.

Nella successiva fase di assorbimento, le valvole *a* sono aperte, mentre quelle *e* sono chiuse: in questa configurazione del circuito, la pompa permette di far gorgogliare la fase vapore raccolta in B nella soluzione acquosa contenuta in C.

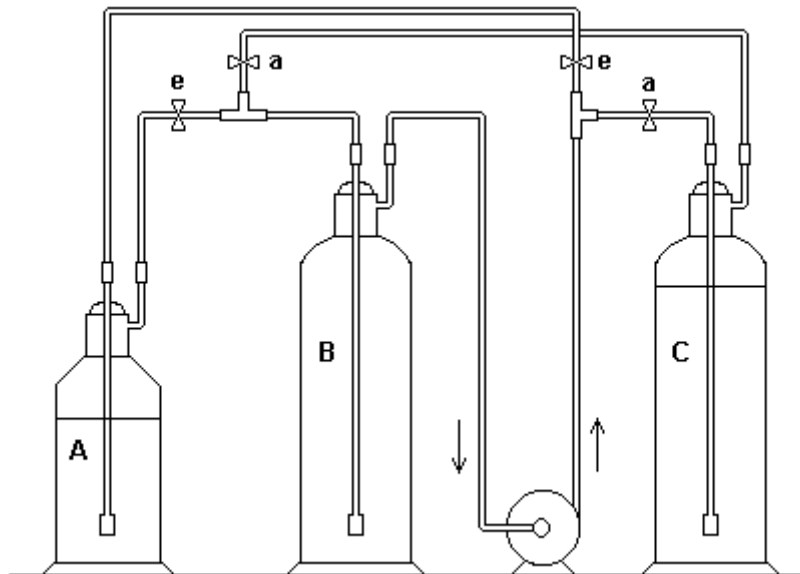


Figura 1. Schema dell'apparecchiatura per la misura della tensione di vapore

4.2 Procedura di misura

Mantenendo le valvole *e* ed *a* chiuse, si riempie A con la soluzione campione e C con acqua demineralizzata. Quindi, dopo aver aperto le valvole *e*, si aziona la pompa per far gorgogliare in A l'aria contenuta in B, favorendo il raggiungimento dell'equilibrio liquido-vapore nel circuito. Trascorso il tempo stabilito, si ferma la pompa, si chiudono le valvole *e* e si aprono quelle *a*, mettendo C, contenente l'acqua di assorbimento, in comunicazione con B, contenente la fase vapore supposta in equilibrio termodinamico con quella liquida in A. Si aziona quindi la pompa per un tempo di almeno 30 minuti, consentendo, attraverso il gorgogliamento, l'assorbimento in acqua dei vapori di formaldeide.

Terminata questa fase, si ferma la pompa e si procede alla determinazione analitica della concentrazione di formaldeide nella soluzione C, da cui, noto il volume di B, si ricava la tensione di vapore della soluzione campione.

4.3 Risultati

In Tabella 3 si presentano i risultati di tre prove condotte a temperatura ambiente, variando i tempi di equilibrio e assorbimento. Determinata analiticamente la concentrazione di formaldeide nella soluzione di assorbimento C_{CH_2O} , si calcola la tensione di vapore della soluzione campione p_{CH_2O} :

$$p_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O}}{M_W} \frac{RT}{V} \quad (1)$$

essendo $M_W = 30 \text{ g/mol}$ il peso molecolare della formaldeide, R la costante dei gas perfetti, $T = 298 \text{ K}$ la temperatura assoluta del sistema e $V = 1.2 \text{ l}$ il volume di gas in B che ricircola attraverso la soluzione di assorbimento.

Si osserva che, pur aumentando in modo significativo la durata delle prove, la concentrazione misurata non varia apprezzabilmente: se ne deduce che nel sistema si raggiungono piuttosto rapidamente condizioni stazionarie, favorite dall'efficace dispersione dei vapori attraverso il setto poroso utilizzato come gorgogliatore.

Tabella 3. Risultati sperimentali della misura di tensione di vapore a 298 K

Prova	Durata equilibrio <i>s</i>	Durata assorbimento <i>s</i>	C_{CH_2O} misurata in B <i>g/l</i>	p_{CH_2O} calcolata in A <i>mmHg</i>
1	1800	1800	0.0199	10.26
2	3600	3600	0.0197	10.18
3	5400	5400	0.0202	10.42

4.4 Discussione

Per la stima della tensione di vapore della formaldeide in equilibrio con la soluzione acquosa, oltre ad alcuni dati sperimentali, in letteratura sono disponibili sia correlazioni empiriche, sia metodi di calcolo teorici.

Dati di letteratura di tensione di vapore

Alcuni studi condotti sul sistema ternario acqua/formaldeide/metanolo indicano che, per una soluzione al 37% wt contenente il 1% wt di metanolo, il valore della tensione di vapore è pari a 0.2 mmHg alla temperatura di 40 °C e a circa 1 mmHg a 60 °C [3].

I risultati di determinazioni sperimentali condotte per soluzioni acquose di formaldeide in concentrazione variabile tra il 10 e il 70% wt in un intervallo di temperatura compreso tra 60 e 97 °C indicano, per una soluzione al 40% wt a 60 °C, una tensione di vapore pari a 20.9 mmHg [4].

Infine, altri dati [5] riferiti a concentrazioni comprese tra 10 e 80% wt in un intervallo di temperatura da 20 fino a 110 °C forniscono, per una soluzione al 40% wt, valori di tensione di vapore pari a 1 e 2 mmHg rispettivamente a 25 e a 30°C; risultati simili si ottengono impiegando la seguente correlazione [1]:

$$p(kPa) = 0,1333 \cdot w \cdot \exp\left(-w^{0,0876}\left(-12,0127 + \frac{3451,72}{T} + \frac{248257,3}{T^2}\right)\right) \quad (2)$$

essendo w la frazione in massa della formaldeide in fase liquida espressa come % wt e T la temperatura assoluta.

Correlazioni empiriche per la stima della tensione di vapore

Per la stima della concentrazione di formaldeide in fase vapore in equilibrio con la soluzione acquosa, è stato proposto il seguente set di correlazioni [6]:

$$y_0 = \frac{0,4462 \cdot x \cdot (0,7649 + x)}{0,4462 \cdot x \cdot (0,7649 + x) + (1 - x)(0,1448 + x)} \quad (3)$$

$$A_0 = \ln\left(\frac{y_0}{1 - y_0}\right) \quad (4)$$

$$A = A_0 - (1686 + 3013 \cdot x - 6184 \cdot x^2)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{393,2}\right) \quad (5)$$

$$y = \frac{\exp A}{1 - \exp A} \quad (6)$$

essendo x e y la frazione molare della formaldeide in fase liquida e in fase vapore, T la temperatura assoluta.

L'utilizzo di tali correlazioni, che offrono un buon accordo con i risultati di prove sperimentali condotte a temperature comprese tra 60°C e 130°C, è stato suggerito per il calcolo di dati all'equilibrio in condizioni isoterme anche a temperature inferiori a 60 °C. Applicando le (3)-(6) alla temperatura di 298 K per una soluzione al 40% wt, si ricava $y = 0.09$, a cui corrisponde $p_{CH_2O} = 68$ mmHg.

Calcolo teorico della tensione di vapore

Assumendo ideale il comportamento della fase gas e reale quello della fase liquida, l'equilibrio gas-liquido di una miscela multicomponente può essere descritto dalla (7):

$$p_i = \gamma_i x_i H_i \quad (7)$$

essendo γ_i e x_i rispettivamente il coefficiente di attività e la frazione molare in fase liquida e H_i la costante di Henry.

Applicando il modello UNIFAC per il calcolo dei coefficienti di attività a un sistema binario di acqua e formaldeide al 40% wt, si ottengono i seguenti valori: $\gamma_{H_2O} = 1.07$ e $\gamma_{CH_2O} = 1.38$. Il calcolo teorico fornisce quindi valori di γ di maggiori di 1, come se le interazioni in fase liquida fossero di segno opposto a quelle che invece l'osservazione diretta del sistema reale fa supporre.

Peraltro, la legge di Henry è valida per i gas che hanno una solubilità nel liquido molto bassa e che non formano specie complesse con il solvente: ne consegue che è inapplicabile al caso in esame. La forza delle interazioni tra le specie in fase liquida sembra quindi poter giustificare l'impiego della legge di Raoult, sostituendo nella (7) alla costante H_i la tensione di vapore del componente puro p_i^0 . Assumendo per la formaldeide una tensione di vapore $p_i^0 = 5.0664$ kPa a 298 K [7], dalla (7) per una soluzione di formaldeide al 40% wt si ottiene $p_{CH_2O} = 1494$ mmHg, valore chiaramente stimato in eccesso e poco realistico, come prevedibile utilizzando una legge limite che trascura la presenza in soluzione delle specie oligomere.

Confronto dei valori teorici e di letteratura di tensione di vapore con quelli misurati

Da quanto esposto in precedenza, si possono dedurre le seguenti conclusioni. I modelli teorici semplificati abitualmente impiegati per caratterizzare gli equilibri liquido-vapore forniscono risultati non significativi. Occorrerebbe considerare nei calcoli anche le specie oligomere, per ottenere previsioni più attendibili, come proposto ad esempio in [8].

I dati sperimentali disponibili a temperatura ambiente sono rari e non univoci, mentre l'utilizzo di correlazioni semiempiriche è piuttosto incerto. Infatti il dato ricavato ($p_{CH_2O} \cong 10$ mmHg) si colloca in una posizione intermedia tra quelli proposti da [5] ($p_{CH_2O} = 1$ mmHg) e quelli che si possono calcolare impiegando correlazioni semiempiriche ($p_{CH_2O} = 68$ mmHg).

Ne è conseguita perciò la decisione di condurre anche una serie di misure del rateo evaporativo per confermare indirettamente la validità dei valori osservati.

5 MISURA DEL RATEO EVAPORATIVO

Il dispositivo sperimentale di seguito descritto è stato allestito con l'obiettivo di misurare il rateo evaporativo, fissate le altre variabili, riproducendo le condizioni che caratterizzerebbero l'evaporazione da una superficie libera di formaldeide all'aperto e a temperatura ambiente, come ad esempio una pozza nel bacino di contenimento di un serbatoio di stoccaggio, oppure presso un'area di travaso.

5.1 Apparecchiatura

Lo schema dell'apparecchiatura utilizzata è riportato in Figura 2. Essa si compone di un recipiente cilindrico portacampione A di raggio $l = 0.027$ m e di un imbuto di diametro maggiore collegato a due drexler B e C da 500 ml ciascuna poste in serie, riempite con acqua demineralizzata e collegate all'aspirazione di una pompa a membrana avente portata pari a 62.5 ml/s, munita di contalitri. Le connessioni tra i componenti sono realizzate mediante tubi in gomma siliconica.

La cella portacampione è stata riempita fino all'orlo per minimizzare eventuali effetti di bordo indotti dalle pareti verticali non bagnate sul moto dei vapori aspirati. L'impiego di una quantità di campione piuttosto consistente (circa 100 g) fa sì che la sua inerzia termica si opponga a brusche variazioni di temperatura all'interfaccia a seguito del trasporto di materia dalla fase liquida verso quella vapore. Nei calcoli successivi si assume che la temperatura all'interfaccia sia uguale a quella nel bulk e che resti costante nel corso della prova.

La cella portacampione è stata posizionata su un supporto di cui è possibile variare l'altezza con un vite di precisione per regolarne la distanza dall'imboccatura del condotto di aspirazione. Fissata la portata di aspirazione e agendo sul meccanismo, si può modificare l'altezza della fessura e di conseguenza la velocità dell'aria. Il collettore di aspirazione è costituito da un imbuto, la cui sezione più estrema è maggiore della superficie libera del campione, per contrastare la diffusione dei vapori all'esterno.

5.2 Procedura di misura

Dopo aver posizionato l'imbuto a distanza ravvicinata dal bordo del recipiente cilindrico A riempito con la soluzione campione, si aziona la pompa per circa 5 minuti. Misurando la distanza, nota la portata aspirata, si determina la velocità in corrispondenza del bordo. I vapori che si liberano dalla soluzione campione sono convogliati in aspirazione in B e C, in cui la formaldeide è assorbita in acqua.

Terminata l'aspirazione, si procede alla determinazione analitica del contenuto di formaldeide nelle due soluzioni di assorbimento. Quella in C ha rivelato una concentrazione di formaldeide trascurabile: ciò lascia ragionevolmente supporre che la formaldeide trascinata in fase gassosa sia stata assorbita quantitativamente in B. Dal dato analitico di concentrazione nella soluzione di assorbimento in B si calcola la quantità di formaldeide evaporata e quindi il rateo evaporativo.

5.3 Risultati

In Tabella 4 si presentano i risultati di tre prove condotte alla temperatura di 303 K. Per ciascuna sono stati registrati la durata dell'aspirazione t , il volume di aria aspirato e il peso dei gorgogliatori, prima e dopo l'assorbimento.

Assumendo che la temperatura all'interfaccia sia uguale a quella nel bulk, determinata analiticamente la concentrazione di formaldeide C_{CH_2O} nella soluzione di assorbimento in B e misurata la massa di quest'ultima M_{sol} , si calcola il rateo evaporativo q_{CH_2O} :

$$q_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O} M_{sol}}{1000 t} \quad (8)$$

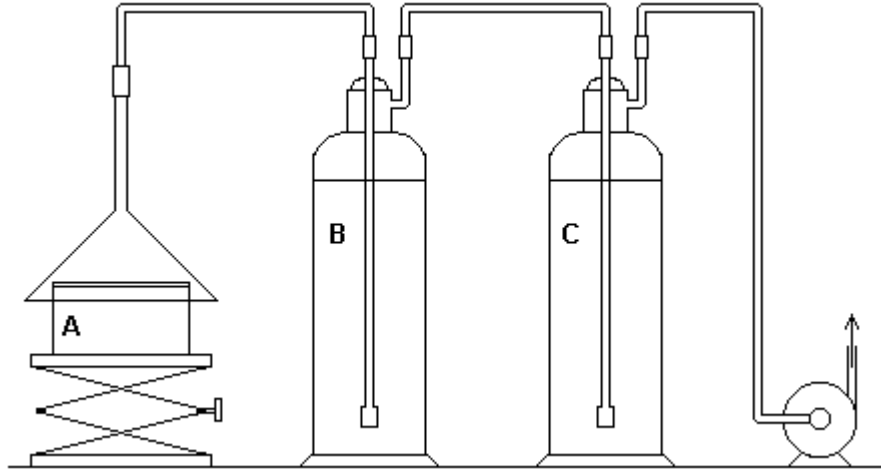


Figura 2. Schema dell'apparecchiatura per la misura del rateo evaporativo

Tabella 4. Risultati sperimentali della misura del rateo evaporativo a 303 K

Prova	t s	M_{sol} g	C_{CH_2O} misurata in B g/l	q_{CH_2O} calcolato da A g/s
1	300	288.72	0.0251	2.42E-5
2	360	263.20	0.0328	2.88E-5
3	300	292.23	0.0274	2.67E-5

5.4 Discussione

Caratterizzazione della fluidodinamica

Regolando la distanza tra il bordo della cella portacampione e l'imboccatura del condotto di aspirazione, si determinano le condizioni di moto all'interfaccia, da cui dipendono le correlazioni impiegate per la stima del coefficiente di scambio di materia.

Le tre prove sono state condotte con un valore di velocità pari a circa 0.4 m/s, che è ragionevolmente conservativo assumere a livello del terreno e compatibile con il campo di velocità del vento usualmente utilizzate dai modelli di simulazione per la stima della dispersione di nubi di vapori tossici in associazione alle classi di stabilità atmosferica. Nel caso di condizioni di maggiore calma di vento al suolo, il termine sorgente sarebbe evidentemente ridotto in ragione di un coefficiente di scambio di materia più modesto a parità di altre condizioni.

Per il moto tangenziale lungo una piastra piana seminfinita con trasferimento di materia verso la corrente fluida, il passaggio da moto laminare a moto turbolento avviene per $Re_l > 100.000$, essendo:

$$Re_l = \frac{u_\infty \rho l}{\mu} \quad (9)$$

Assumendo per l'aria la velocità tangenziale $u_\infty = 0.4$ m/s, la densità $\rho = 1.17$ kg/m³, la viscosità $\mu = 18.64E-6$ Pa s e il raggio della cella portacampione $l = 0.027$ m, dalla (9) si ottiene un valore di $Re_l = 678$, indicativo di flusso in regime di moto laminare.

Calcolo teorico del coefficiente di scambio di materia

Per il trasporto di calore nello strato limite laminare, si impiega la seguente correlazione [9]:

$$Nu_l = 0.332 Pr^{1/3} Re_l^{1/2} \quad (10)$$

essendo:

$$Nu_l = \frac{l h}{K} \quad Pr = \frac{\mu C_p}{K}$$

dove h è il coefficiente di scambio di calore, K la conducibilità termica e C_p il calore specifico. Nell'ipotesi che temperatura e concentrazione all'interfaccia siano costanti, ovvero per basse velocità di trasferimento di materia, dalla correlazione per il trasporto di calore si può ottenere per analogia quella per il trasporto di materia, sostituendo Nu_k a Nu_l e Sc a Pr :

$$k = \frac{0.332}{l} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{1/3} (D_{AB})^{2/3} (Re_l)^{1/2} \quad (11)$$

essendo:

$$Nu_k = \frac{l k}{D_{AB}} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

dove k è il coefficiente di scambio di materia e D_{AB} la diffusività di materia in aria. Assumendo per ρ e μ i valori impiegati in precedenza, $D_{AB} = 1E-5 \text{ m}^2/\text{s}$ e $Re_l = 678$, dalla (11) si ottiene $k = 4E-3 \text{ m/s}$.

Nell'ipotesi di condizioni isoterme all'interfaccia liquido-aria, è stata proposta per il calcolo di k la seguente correlazione [10]:

$$k = 0.0025 (u_\infty)^{0.78} \left(\frac{18}{M_W} \right)^{1/3} \quad (12)$$

Assumendo ancora $u_\infty = 0.4 \text{ m/s}$ e $M_W = 30 \text{ g/mol}$, dalla (12) si ottiene $k = 1E-3 \text{ m/s}$, in relativo accordo con il precedente.

Calcolo della tensione di vapore dal rateo evaporativo misurato

Per la stima del rateo evaporativo si può applicare la seguente equazione:

$$q_{CH_2O} = k A C_{CH_2O}^i \quad (13)$$

essendo k il coefficiente di scambio di materia, A la superficie della pozza e $C_{CH_2O}^i$ la concentrazione della formaldeide all'interfaccia, nell'ipotesi che sia trascurabile quella nell'aria sovrastante.

Noti k , q_{CH_2O} e A , dalla (13) è possibile ricavare la $C_{CH_2O}^i$, da cui calcolare la tensione di vapore p_{CH_2O} :

$$p_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O}^i}{M_W} RT \quad (14)$$

Assumendo per k i due diversi valori calcolati in precedenza, si ottengono i risultati riportati in Tabella 5. L'obiettivo prioritario della misura sperimentale del rateo evaporativo è finalizzato al confronto della relativa tensione di vapore calcolata con i dati sperimentali misurati all'equilibrio. Confrontando questi ultimi (Tabella 3) con la prima serie di risultati in Tabella 5, si può ragionevolmente concludere che essi siano complessivamente in buon accordo. I valori della seconda serie, ancorché in ottimo accordo con [5], si ritengono invece sottostimati, in ragione dell'approssimazione per eccesso introdotta nel calcolo di k dal maggior numero di parametri fluidodinamici che compaiono in (11) rispetto a (12).

Pertanto, tale scostamento risulta ragionevole se si considera che, in un dispositivo sperimentale relativamente semplice come quello descritto (Figura 2), i fenomeni dinamici del trasporto di materia sono, per loro natura, difficilmente valutabili e controllabili: infatti, questo approccio sperimentale ha necessariamente introdotto alcune incertezze, derivanti dall'interazione tra tali fenomeni di trasporto e i valori di equilibrio che caratterizzano il sistema.

Tabella 5. Tensione di vapore calcolata dal rateo evaporativo a 303 K

Prova	A m ²	q g/s	k = 1E-3 m/s	k = 4E-3 m/s
			p _{CH₂O} mmHg	p _{CH₂O} mmHg
1	2.29E-3	2.42E-5	6.7	1.7
2	2.29E-3	2.88E-5	7.9	2.0
3	2.29E-3	2.67E-5	7.3	1.8

6 RICADUTE SULL'ANALISI DEI RISCHI

Nella valutazione dei rischi, il termine sorgente è spesso un elemento di criticità, in quanto il grado di approssimazione con cui è stimato si ripercuote in modo significativo sulle distanze di danno attese. Questo si verifica in particolare per il caso della dispersione di vapori tossici in aria di flussi anche relativamente modesti dal punto di vista quantitativo, come nell'esempio seguente.

Definizione dell'ipotesi incidentale

Si ipotizza la fuoriuscita di formaldeide in soluzione acquosa al 40% wt alla temperatura di 298 K durante le operazioni di travaso condotte in area cordolata di superficie $15 \times 7 \text{ m}^2$, con conseguente formazione di pozza confinata.

Modello sorgente

Si stima il rateo evaporativo a partire da tre diversi valori di tensione di vapore, corrispondenti rispettivamente al dato sperimentale di [5] (caso 1), a quello sperimentale presentato in questo lavoro (caso 2) e a quello calcolato applicando le correlazioni di [6] (caso 3).

Conseguenze

Per il calcolo della dispersione dei vapori tossici in atmosfera si considera un rilascio continuo in classe di stabilità F2, applicando il modello del TNO per i gas neutri (Effect 4.1). I risultati ottenuti sono presentati in Tabella 6.

Si nota come la distanza alla quale si può raggiungere la concentrazione pari all'IDLH vari considerevolmente in relazione al termine sorgente: nel primo caso addirittura non è mai raggiunta.

Tali valutazioni acquistano particolare rilevanza in ambito di pianificazione territoriale e urbanistica: l'IDLH, infatti, è il parametro tossicologico a cui il D.M. 9 maggio 2001 associa la possibilità di lesioni reversibili e la conseguente compatibilità territoriale di certi insediamenti e attività, in presenza di stabilimenti a rischio di incidente rilevante.

Tabella 6. Risultati delle simulazioni di evaporazione da pozza (classe F2)

<i>Caso</i>	<i>p_{CH2O}</i> <i>mmHg</i>	<i>q_{CH2O}</i> <i>g/s</i>	<i>Distanza di danno (IDLH)</i> <i>m</i>
1	1	0.17	non raggiunta
2	10	1.70	100
3	68	11.56	375

7 CONCLUSIONI

La quantità di formaldeide in equilibrio in fase vapore con una soluzione acquosa a temperatura ambiente è modesta, a causa delle interazioni in fase liquida che conducono alla formazione di specie oligomere ad alto peso molecolare (poliglicoli) poco volatili.

I pochi dati di letteratura disponibili al riguardo sono piuttosto contraddittori a causa delle incertezze sperimentali e comunque rari a temperatura ambiente: gli unici reperiti sono riportati in [5]. I metodi di calcolo teorici usualmente impiegati per caratterizzare gli equilibri liquido-vapore forniscono risultati poco attendibili. Infine il campo di validità di certe correlazioni semiempiriche non può essere esteso a temperatura ambiente, senza introdurre approssimazioni eccessive.

Per verificare la consistenza del rateo evaporativo assunto nella valutazione delle conseguenze derivanti da sbandamenti accidentali, ad esempio durante operazioni di travaso, è perciò stata condotta una serie di misure a temperatura ambiente di cui si sono presentati i risultati.

I dati raccolti, con due metodologie differenti, sono generalmente superiori a quelli sperimentali reperiti in letteratura, ma inferiori al valore che si può calcolare con correlazioni semiempiriche.

I risultati ottenuti evidenziano, per il caso specifico, l'impatto che una definizione più accurata e meno incerta del modello sorgente ha sulle successive valutazioni derivanti dall'applicazione dei modelli di dispersione, anche in relazione alle conseguenti attività di pianificazione territoriale e urbanistica, oltre che dell'emergenza.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il gestore, Ing. M. Stojakovic, e il responsabile del Controllo Qualità e della Ricerca e Sviluppo, Dott. P. F. Ferrari, dello stabilimento Polioli S.p.A. di Vercelli, presso i cui laboratori è stata condotta la sperimentazione, per aver fornito, sulla base della significativa esperienza professionale maturata in materia, attente indicazioni che hanno orientato l'attività di ricerca, oltre al prezioso supporto tecnico-logistico.

SIMBOLI

A	superficie, m^2	T	temperatura assoluta, K
C	concentrazione, g/l	t	tempo, s
C_p	calore specifico, J/gK	u_∞	velocità tangenziale, m/s
D_{AB}	diffusività di materia, m^2/s	V	volume, l
H	costante di Henry	w	frazione in massa in fase liquida
h	coefficiente di scambio termico, W/s	x	frazione molare in fase liquida
K	conducibilità termica, W/m^2K	y	frazione molare in fase vapore
k	coefficiente di scambio di materia, m/s	ρ	densità, kg/m^3
l	lunghezza, m	μ	viscosità cinematica, $Pa\ s$
M	massa, g	γ_i	coefficiente di attività
M_W	peso molecolare, g/mol	Nu_l	numero di Nusselt
p_i	tensione di vapore, $mmHg$	Pr	numero di Prandtl
p_i^0	tensione di vapore del puro, $mmHg$	Re_l	numero di Reynolds
q	rateo evaporativo, g/s	Sc	numero di Schmidt
R	costante dei gas perfetti, $l\ atm/mol\ K$		

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, V ed., Weinheim, Verlagsgesellschaft VCH, 1987
- [2] *D.M. Sanità 11 aprile 2001, Recepimento della Direttiva 2000/33/CE recante XXVII adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CE in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose.*
- [3] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, IV ed., New York, John Wiley & Sons, 1991
- [4] Credali L., Mortillaro L., Galiazzo M. R., De Checchi C., Russo M., *Pressione di vapore sul sistema acqua-formaldeide liquido e solido*, Chim. Ind., **47**, 732-736, 1965
- [5] J. F. Walker, *Formaldehyde*, II ed., New York, Reinhold Publishing Corporation, 1953
- [6] Olsson B., Svensson S. G., *Formalin distillation: vapor-liquid equilibria and tray efficiencies*, Trans Inst. Chem. Eng., **53**, 97-105, 1975
- [7] Daubert. T. E., Danner R. P., *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation*, AIChE, 1989
- [8] Albert M., Hahnenstein I., Hasse H., Maurer G., *Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde Mixtures: New Experimental Data and Model Revision*, AIChE-J., **42** (6) 1741 – 1752, 1996
- [9] Kays W. M., Crawford M. E., *Convective heat and mass transfer*, Singapore, McGraw-Hill International Edition, 1993
- [10] Kumar A., Vatcha N. S., Schmelzle J., *Estimate emission from atmospheric releases of hazardous substances*, Env. Eng. World, 20-23, 11-12/1996