



ROBERTO LAURI

INAIL RICERCA, DIPARTIMENTO INNOVAZIONI TECNOLOGICHE E SICUREZZA DEGLI IMPIANTI,
PRODOTTI E INSEDIAMENTI ANTROPICI
R.LAURI@INAIL.IT

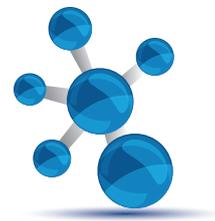
CONFRONTO TRA MODELLI PREDITTIVI FINALIZZATI ALLA VALUTAZIONE DEL TASSO DI EVAPORAZIONE DI BIOETANOLO DA POZZA

L'etanolo, prodotto dalle biomasse, può essere considerato una valida alternativa ai combustibili fossili. Quando liquidi infiammabili (come il bioetanolo), caratterizzati da una temperatura di ebollizione superiore alla temperatura ambiente, vengono rilasciati, l'evaporazione è causata principalmente dalla diffusione di vapore. Al fine di calcolare il tasso di evaporazione di liquidi non bollenti, in letteratura non possono essere trovate esatte procedure di calcolo. In molti casi vengono utilizzate equazioni basate su risultati sperimentali derivanti da test. L'articolo è focalizzato su un rilascio di bioetanolo e viene effettuato un confronto tra il modello riferito a bassi trasporti di materia e quello generale, applicabile sia a bassi che alti flussi di massa.



La produzione di biocombustibili, sia liquidi che gassosi, ha subito una consistente accelerazione dalla spinta, che è stata impressa dall'Unione Europea, a livello politico, per favorire l'utilizzo

delle fonti rinnovabili. In questo contesto è stata avanzata una proposta di modifica della Direttiva Red (la Direttiva europea sulle energie rinnovabili), che fornisce un potenziale schema quadro per la diffusione delle fonti rinnovabili nei Paesi dell'Unione nel periodo compreso tra il 2021 ed il 2030. Questa iniziativa è finalizzata a garantire, mediante vettori energetici rinnovabili, la copertura del 27% del consumo di energia. Quindi è evidente che i biocombustibili possono avere importanti ricadute sull'economia nazionale in termini di indipendenza energetica, valorizzazione di terreni marginali per la produzione agro-industriale e sviluppo occupazionale. Ciò ha determinato una crescente attenzione verso alcuni potenziali pericoli connessi con l'esercizio degli impianti dedicati alla loro produzione. Tra questi va annoverata la formazione di atmosfere potenzialmente esplosi-



ve, generate da rilasci accidentali da vari componenti (flange, compressori, pompe, valvole, etc.). Il D.Lgs. 81/08 dedica il Titolo XI alla protezione dei lavoratori dalle miscele esplosive, riprendendo alcuni obblighi, imposti dalla Direttiva Atex 99/92/CE. In particolar modo l'articolo n. 293 del suddetto decreto legislativo riporta, tra gli obblighi spettanti al datore di lavoro, quello di classificare le aree lavorative in zone in cui potrebbero formarsi delle atmosfere potenzialmente esplosive. Il presente lavoro focalizza l'attenzione sul bioetanolo, prodotto mediante la fermentazione alcolica di colture amilacee e zuccherine, seguita da una distillazione, finalizzata a massimizzare il grado di purezza. Il suddetto biocombustibile ha trovato impiego principalmente nel campo del riscaldamento civile e dei trasporti [1]. Tale fluido è un liquido facilmente infiammabile ai sensi del Regolamento CE 1272/2008 e per questi composti, la classificazione dei luoghi di lavoro con possibile presenza di miscele esplosive è basata sull'analisi dei fenomeni, che influenzano l'evaporazione e la conseguente formazione di vapori. Infatti il bioetanolo, a causa della sua temperatura di ebollizione ($T_{eb}=78\text{ °C}$) superiore alla temperatura ambiente e della sua bassa tensione di vapore (inferiore alla pressione atmosferica) in condizioni ambientali (Tab. 1), presenta caratteristiche tipiche della famiglia dei liquidi poco volatili e pertanto la sua evaporazione da pozza avviene principalmente mediante il trasferimento di materia dovuto alla diffusione. Nel presente articolo viene effettuato un confronto tra due modelli predittivi, riportati in letteratura e finalizzati a stimare il tasso di evaporazione per unità di area, valutando la variazione percentuale dei risultati in funzione della tempe-

ratura di rilascio del bioetanolo e quindi della sua tensione di vapore. Il tasso di evaporazione è un parametro fondamentale per poter determinare il volume della miscela esplosiva contenente i vapori di bioetanolo.

I modelli predittivi

A causa delle proprietà chimico-fisiche dei composti allo stato liquido sono diversi i fenomeni che controllano la velocità di evaporazione. Infatti l'evaporazione di un liquido è causata dal trasporto di materia, legato ai gradienti di concentrazione tra la superficie del liquido e l'atmosfera circostante, dal riscaldamento dovuto allo scambio termico con l'atmosfera, dall'irraggiamento solare ed infine dallo scambio termico con il terreno sottostante [2]. Questi scambi termici sono bilanciati dal calore necessario al liquido per la sua parziale evaporazione. Nel caso di liquidi non bollenti (come il bioetanolo), cioè caratterizzati da una temperatura di ebollizione normale superiore alla temperatura ambiente, la portata di evaporazione è determinata dal trasporto di materia dalla superficie liquida all'atmosfera, in quanto, essendo le portate in gioco piccole, lo scambio termico con l'ambiente non è solitamente un fattore rilevante [3]. È importante sottolineare il fatto che il bioetanolo è caratterizzato da proprietà chimico-fisiche invariate rispetto all'etanolo, ricavato dai processi della chimica "tradizionale".

La portata evaporante si calcola utilizzando un coefficiente di trasporto di materia (k) e avvalendosi dell'ipotesi che all'interfaccia tra il liquido e l'atmosfera si instauri una condizione di equilibrio tra il liquido e il vapore. Per bassi flussi evaporanti, che solitamente caratterizzano il comportamento dei liquidi non bollenti, il tasso di evaporazione per unità di area (m) può essere calcolato mediante la seguente equazione [4]:

$$m = [kPM_b(p_v - p_{amb})]/RT \quad 1)$$

in cui:

- m rappresenta il tasso di evaporazione superficiale, espresso in $\text{kg/m}^2\text{ s}$;

- k è il coefficiente di trasporto di materia (m/s);

| Parametro | Valore |
|--|--------|
| Limite inferiore di infiammabilità (vol/vol %) | 3,5 |
| Limite superiore di infiammabilità (vol/vol %) | 15 |
| Temperatura di ebollizione (°C) | 78 |
| Tensione di vapore a 20 °C (Pa) | 6.000 |
| Flash-point (°C) | 13 |

Tab. 1 - Proprietà chimiche del bioetanolo

- PM_b indica il peso molecolare del bioetanolo (46,07 kg/kmol);
- p_v rappresenta la tensione di vapore del bioetanolo (Pa);
- p_{amb} è la pressione parziale del liquido in atmosfera (Pa);
- R rappresenta la costante universale dei gas (8314 J/kmol K);
- T indica la temperatura del bioetanolo rilasciato (K).

Nel presente lavoro, per calcolare k , è stata utilizzata la seguente equazione di McKay e Matsugu, ricavata da prove sperimentali condotte su scala reale [5]:

$$k(m/s) = 2 \cdot 10^{-3} v_{10}^{0,78} r_p^{-0,11} \quad 2)$$

dove:

- v_{10} (m/s) indica la velocità del vento alla quota di 10 metri dal suolo;
- r_p (m) rappresenta il raggio della pozza.

È, però, opportuno precisare che studi riportati in letteratura hanno evidenziato che l'eq. 1 non è applicabile nei casi in cui il trasporto di massa è alto, poiché determina un margine di errore non accettabile. Ciò discende dal fatto che il coefficiente k non è più indipendente dal flusso di massa, che evapora [6]. In questi casi il coefficiente di trasporto di materia può essere indicato con il simbolo k_1 e ricavato per mezzo della seguente espressione [4]:

$$k_1(m/s) = [k(p_{atm} - p_v)/(p_v - p_{amb})] \ln[1 + (p_v - p_{amb})/(p_{atm} - p_v)] \quad 3)$$

in cui p_{atm} è la pressione atmosferica (101.325 Pa). Dalla formula 3 viene derivata un'espressione di carattere generale, applicabile ad ogni condizione di trasporto di materia e pertanto più completa rispetto all'eq. 1:

$$m = (k PM_b p_{atm} / RT) \ln[1 + (p_v - p_{amb})/(p_{atm} - p_v)] \quad 4)$$

L'eq. 4 è basata sulle ipotesi che la velocità del vento, la temperatura e la tensione di vapore del liquido, che forma la pozza, variano solamente nella direzione perpendicolare allo spandimento,

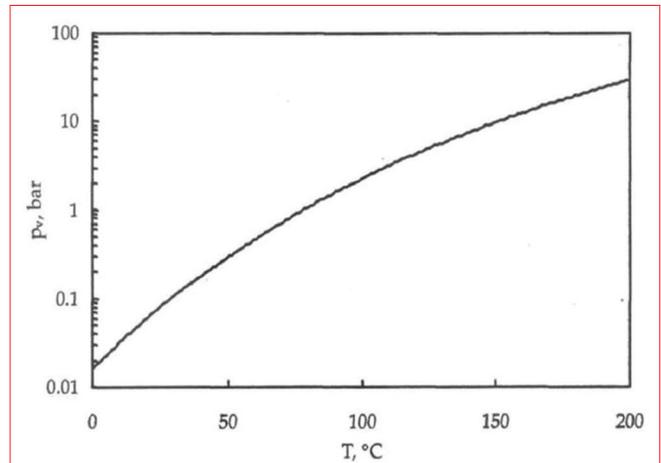


Fig. 1 - Tensione di vapore dell'etanolo

mentre siano costanti in tutte le altre direzioni [7]. Pertanto, partendo da tali considerazioni, il presente lavoro è stato focalizzato sulla valutazione del campo di applicabilità dell'espressione 1, in funzione della variazione della temperatura di rilascio del bioetanolo e quindi della sua tensione di vapore. In presenza di bassi flussi di massa, condizione associata a modesti valori della tensione di vapore, il termine logaritmico dell'equazione 3 può essere sviluppato in serie [8] e ciò consente di passare dall'espressione 4 a quella applicabile ad esigui trasporti di materia. Il parametro m è stato ricavato sia con l'equazione 1 che con la numero 4 ed è stato successivamente determinato l'errore relativo commesso nel calcolo del tasso di evaporazione mediante l'applicazione della formula per bassi flussi. La variazione della tensione di vapore in funzione della temperatura è stata determinata per mezzo del diagramma, riportato in Fig. 1.

| Temperatura (°C) | Tensione di vapore (Pa) |
|------------------|-------------------------|
| 10 | 3.000 |
| 20 | 6.000 |
| 30 | 10.000 |
| 40 | 18.000 |
| 50 | 29.000 |
| 60 | 45.000 |

Tab. 2 - Tensioni di vapore del bioetanolo



| Temperatura (°C) | m_1 (kg/m ² s) | m_4 (kg/m ² s) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 10 | 0,00033 | 0,00034 |
| 20 | 0,00064 | 0,00066 |
| 30 | 0,001 | 0,0011 |
| 40 | 0,0018 | 0,002 |
| 50 | 0,0028 | 0,0033 |
| 60 | 0,0042 | 0,0056 |

Tab. 3 - Risultati

Risultati e discussione

Nello studio condotto è stata considerata una pozza avente $r_p=1,5$ m, mentre la velocità del vento è stata posta uguale a 4 m/s, poiché è una condizione riscontrabile con elevata frequenza nel territorio italiano. Le temperature considerate sono state le seguenti: 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. A tali valori corrispondono le tensioni di vapore riportate in Tab. 2. Essendo le temperature del bioetanolo, nel range considerato, inferiori alla temperatura di ebollizione, la pozza è non bollente e pertanto il termine p_{amb} può essere trascurato nelle equazioni 1 e 4. I risultati dello studio sono riassunti in Tab. 3. Indicando rispettivamente con m_1 il tasso di evaporazione superficiale, ricavato con l'equazione 1 e con m_4 quello calcolato con l'espressione 4, è stata determinata la variazione percentuale Δ della portata massica evaporante per unità di area:

$$\Delta = (m_4 - m_1) / m_1 \quad (5)$$

In Tab. 4 si riportano i valori ricavati del parametro Δ , mentre in Fig. 2 si mostra il suo andamento in

| Temperatura (°C) | Δ (%) |
|------------------|--------------|
| 10 | 1,5 |
| 20 | 3,1 |
| 30 | 5,3 |
| 40 | 10,1 |
| 50 | 17,8 |
| 60 | 32,2 |

Tab. 4 – Variazione percentuale

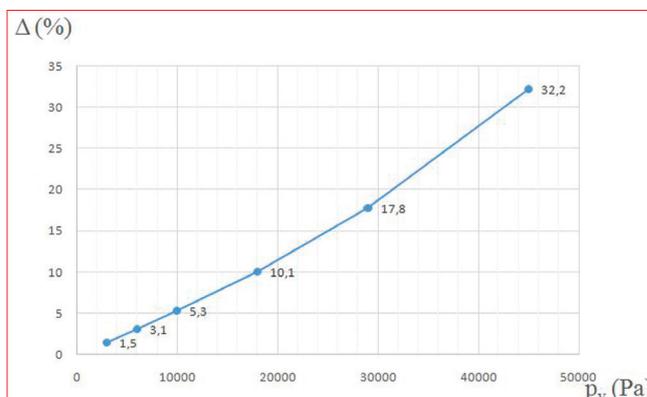


Fig. 2 - Andamento di Δ

funzione della tensione di vapore del biocombustibile.

La crescita della temperatura del bioetanolo, e quindi della sua tensione di vapore, determina un aumento sia del tasso evaporante che della variazione percentuale, la quale risulta esigua ed accettabile fino al valore di circa 18.000 Pa (la differenza è contenuta entro il 10%), mentre si attesta al 32% a circa 45.000 Pa. Pertanto l'utilizzo dell'equazione, relativa al caso di bassi flussi di massa, può essere applicata quando $p_v \leq 18.000$ Pa, in quanto il suo livello di affidabilità è più che soddisfacente. Tale valore rappresenta una soglia superiore, il cui superamento impone l'applicazione dell'espressione 4 al fine di contenere l'errore relativo ed ottenere una più precisa stima del flusso evaporante del biocombustibile, che è un parametro fondamentale per poter effettuare la classificazione dei luoghi di lavoro con possibile formazione di atmosfere potenzialmente esplosive, generate da vapori di bioetanolo.

Entrambe le equazioni (1 e 4) si fondano sull'ipotesi che la tensione di vapore possa essere considerata costante [9]. Ciò è valido fino a quando non varia la temperatura della pozza. Nella realtà la temperatura dello spandimento tenderà a decrescere in modo graduale. Pertanto il tasso di evaporazione, determinato nel presente lavoro, rappresenta una quantità massima, riferita ad una condizione isoterma, che si verifica solamente nelle fasi iniziali del processo evaporativo. La valutazione di m ha una notevole incidenza sulla sicurezza di un impianto industriale, in cui si impiega

bioetanolo o lo si produce, poiché consente di valutare se la zona è pericolosa o non ai sensi della Direttiva Atex 99/92/CE, e, qualora presentasse un grado di pericolosità (cioè si è in presenza di una zona 0 o zona 1 o zona 2), esso influenzerebbe la scelta dei macchinari e delle attrezzature di lavoro, che possono essere utilizzate in quella determinata area in modo da ridurre la possibile insorgenza di inneschi.

Conclusioni

I biocombustibili liquidi, come il bioetanolo, costituiscono una valida risorsa per poter rispettare i dettami, imposti dall'Unione Europea per quanto concerne gli obiettivi della politica energetica, che devono essere centrati dagli Stati Membri entro il 2030. Essendo tale vettore energetico un liquido infiammabile alto bollente, ai fini dello studio della classificazione dei luoghi di lavoro con presenza di atmosfere potenzialmente esplosive, che è un obbligo spettante al datore di lavoro ai sensi del D.Lgs. 81/08, bisogna prestare particolare attenzione alle condizioni di rilascio del fluido (in particolare alla temperatura, la quale influenza il valore della tensione di vapore), poiché un loro attento esame costituisce una condizione fondamentale per la scelta dell'equazione da applicare per valutare il tasso evaporante e il conseguente volume della nube di vapori infiammabili. Come si evince dallo studio condotto, la formula relativa ai bassi flussi di materia non può essere sempre utilizzata con successo, poiché ha un range di affidabilità e quindi di applicabilità ben delimitato. A ciò va aggiunto che i due modelli predittivi confrontati sono basati sull'assunzione della costanza della tensione di vapore, che risulta valida solamente nelle fasi iniziali dell'evaporazione. Nonostante queste necessarie puntualizzazioni le formule speditive comparate hanno un largo uso nella normativa tecnica, emanata dal Comitato Elettrotecnico Italiano per la classificazione dei luoghi di lavoro con possibile presenza di atmosfere potenzialmente esplosive, poiché sono caratterizzate da una rapida applicazione. L'unica strada percorribile, per ridurre il margine di errore nella determinazione della portata massica evaporante, è basata sull'utilizzo di codici

di calcolo sofisticati, che siano in grado di risolvere simultaneamente le equazioni, che governano lo spandimento e l'evaporazione dei liquidi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Lauri *et al.*, *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*, 2015, **2**, 149.
- [2] P.W.M. Brighton, *Journal of Hazardous Materials*, 1990, **23**, 215.
- [3] D. Mackay, I. Van Wesenbeeck, *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**, 10259.
- [4] C.J.H. Van den Bosch, R.A.P.M. Weterings, *Methods for the calculation of physical effects*, Yellow Book 3rd Ed., TNO, The Hague, 2005, 36.
- [5] D. Mackay, R.S. Matsugu, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1973, **51**, 434.
- [6] F. Briscoe, P. Shaw, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980, **6**, 127.
- [7] R.B. Bird *et al.*, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 1960, 32.
- [8] P.I. Kawamura, D. MacKay, *Journal of Hazardous Materials*, 1987, **15**, 365.
- [9] T.A. Cavanaugh *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 1994, **38**, 41.

Comparison between Predictive Models Aimed at the Assessment of Bioethanol Evaporation Flux From Pool

Ethanol, which is produced from biomasses, can be considered as a valid alternative to fossil fuels. When flammable liquids (such as the bioethanol), characterized by a boiling temperature above the ambient temperature, are released, the evaporation is mainly caused by the vapor diffusion. In order to calculate the evaporation rate of non-boiling liquids, exact calculation procedures can't be found in literature. In many cases, equations based on experimental results coming from tests, are used. The paper is focused on a bioethanol release and a comparison is carried out between the model referred to low-mass transports and the model, which is applicable to the high as well as to the low-mass transports.