



Via PEC

Spett.le

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare**

Direzione generale per le valutazioni e le
autorizzazioni ambientali (DVA)

e p.c.

Commissione Istruttoria IPPC

ISPRA

FPo - Rosignano, 19 aprile 2019

**Oggetto: Risposta alla prescrizione n° 3 di pag. 17/17 del PIC ID
127/1222 "Nuovo bacino di diversione".**

Riferim.: m-AMTE.DVA.REGISTRO UFFICIALE.U.0020970.19-09-2018

Con la seguente la Scrivente dà seguito alla prescrizione n°3 di cui all'oggetto allegando copia dello studio, come da richiesta.

3) il Gestore dovrà presentare all' A.C., entro sei mesi dal rilascio del presente provvedimento, uno studio relativo alle soluzioni tecniche da adottare per limitare l'evaporazione e l'allontanamento dei vapori ammoniacali dai bacini di diversione, allo scopo di evitare in ogni caso rilasci nel Fosso Bianco. Tale studio dovrà dimostrare anche attraverso il confronto con altre tecnologie che le "lamine d'acqua" rappresentano il meccanismo più efficace per l'abbattimento dei vapori ammoniacali.

Restando in attesa di un Vs cordiale riscontro, porgiamo i nostri più distinti saluti.

Il Referente A.I.A.

(dr. Francesco POSAR)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francesco Posar', written over a light blue horizontal line.

Allegati: c.s.d.

Solvay Chimica Italia S.p.A. Rosignano Solvay (LI), Italia

Stabilimento di Rosignano – UP Sodiera

**Studio delle soluzioni tecniche per limitare
l'evaporazione e l'allontanamento dei vapori
ammoniacali dai bacini di diversione**

Doc. No. P0013836-1-H1 Rev. 1 – Aprile 2019

Rev.	1
Descrizione	Emissione Finale
Preparato da	C. Ceccherini, M. Pontiggia
Controllato da	M. Gattuso, M. Pontiggia
Approvato da	G. Uguccioni
Data	Aprile 2019

Stabilimento di Rosignano – UP Sodiera

**Studio delle soluzioni tecniche per limitare l'evaporazione
e l'allontanamento dei vapori ammoniacali dai bacini di
diversione**



Rev.	Descrizione	Preparato da	Controllato da	Approvato da	Data
1	Emissione Finale	C. Ceccherini M. Pontiggia	M. Gattuso M. Pontiggia	G. Uguccioni	Aprile 2019
0	Prima Emissione	C. Ceccherini M. Pontiggia	M. Gattuso M. Pontiggia	G. Uguccioni	Aprile 2019

Tutti i diritti, traduzione inclusa, sono riservati. Nessuna parte di questo documento può essere divulgata a terzi, per scopi diversi da quelli originali, senza il permesso scritto di RINA Consulting S.p.A.

INDICE

	Pag.
LISTA DELLE TABELLE	2
LISTA DELLE FIGURE	2
ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	3
1 INTRODUZIONE	4
1.1 INFORMAZIONI RELATIVAMENTE ALLA CONFIGURAZIONE ATTUALE DELLO STABILIMENTO	4
1.2 SCOPO DELLA PRESENTE RELAZIONE	4
2 DESCRIZIONE DEL CONTESTO	5
2.1 UTILIZZO DEL BACINO DI DIVERSIONE	5
2.2 CARATTERISTICHE DEL FLUIDO IN INGRESSO AI BACINI DI DIVERSIONE	6
2.3 DESCRIZIONE DEL SISTEMA A BARRIERA D'ACQUA ADOTTATO	7
3 ANALISI DELLE TECNOLOGIE PER L'ABBATTIMENTO DEI VAPORI AMMONIACALI	10
3.1 BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) REFERENCE DOCUMENTS	10
3.1.1 BREF "Emissions From Storage"	10
3.1.2 BREF "Common Waste Water and Waste Gas Treatment in Chemical Sector"	13
3.1.3 BREF "Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Other Industry"	13
3.2 ALTRE TECNOLOGIE DIVERSE DA QUELLE INCLUSE NEI BREFS	14
3.2.1 Barriere d'acqua: principi di funzionamento	14
3.2.2 Barriere a lama d'acqua (Water Curtain)	16
3.2.3 Barriere a muro d'acqua (Water Shield)	16
3.3 SCELTA DELLA MIGLIOR SOLUZIONE TECNICA APPLICABILE AL CONTESTO IN ESAME	17
4 ANALISI DELL'EFFICACIA DELLA BARRIERA D'ACQUA	21
4.1 INTRODUZIONE	21
4.2 DEFINIZIONE DEL RILASCIO	21
4.3 GEOMETRIA E DIREZIONE DEL VENTO	21
4.4 CONDIZIONI AL CONTORNO	23
4.5 EFFETTO DELLA BARRIERA D'ACQUA	23
4.5.1 Metodologia di analisi	23
4.5.2 Dati e assunzioni	25
4.6 RISULTATI DELL'ANALISI CFD	26
5 CONCLUSIONI	27
REFERENZE	28

LISTA DELLE TABELLE

Tabella 2.1:	Caratteristiche del fluido in ingresso al bacino di diversione	7
Tabella 2.2:	Valori limite di soglia per l'ammoniaca (rif. D.Lgs. 81/2008 Allegato XXXVIII)	7
Tabella 2.3:	Valori limite di soglia per l'ammoniaca (rif. ACGIH)	7
Tabella 3.1:	Sintesi dei pro e contro dei sistemi per il contenimento dei vapori ammoniacali per il caso in esame	18
Tabella 4.1:	Condizioni al contorno usate nelle simulazioni CFD	23
Tabella 4.2:	Velocità e densità della nube in corrispondenza della barriera d'acqua	25

LISTA DELLE FIGURE

Figura 2.1:	Vista aerea della UP Sodiera e posizione dei bacini di diversione	5
Figura 2.2:	Schema in pianta del nuovo bacino di diversione	6
Figura 2.3:	Erogatore a muro d'acqua installato sul bacino di diversione	8
Figura 2.4:	Sistema a muro d'acqua installato sul bacino di diversione in funzione (vista da est)	9
Figura 3.1:	Floating flexible cover	11
Figura 3.2:	Geometrical plastic tiles	12
Figura 3.3:	Rigid cover in lamiera	12
Figura 3.4:	Plastic cover a tenda	13
Figura 3.5:	Esempio di applicazione di una barriera d'acqua in ambito industriale	14
Figura 3.6:	Scenario di incendio pool fire e funzione della barriera d'acqua	15
Figura 3.7:	Scenario di rilascio di nube tossica e funzione della barriera d'acqua	15
Figura 3.8:	Esempio di ugello erogatore a lama d'acqua	16
Figura 3.9:	Esempio di ugello erogatore a muro d'acqua	17
Figura 4.1:	Vista aerea della UP Sodiera, direzione del piano utilizzato per le simulazioni CFD	22
Figura 4.2:	Sketch del profilo 2D utilizzato per la modellazione	22
Figura 4.3:	Correlazione tra fattore di diluizione e R_M	24
Figura 4.4:	Calcolo del fattore di diluizione	26

ABBREVIAZIONI E ACRONIMI

A.C.	Autorità Competente
AIA	Autorizzazione Integrata Ambientale
BAT	Best Available Techniques
BREF	BAT Reference Document
CFD	Computational Fluid Dynamics
D.Lgs.	Decreto Legislativo
EIPPC	European IPPC Bureau
IDLH	Immediately Dangerous to Life and Health
IED	Industrial Emission Directive (Direttiva sulle Emissioni Industriali)
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
LC50	50% Lethal Concentration
MATTM	Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
PIC	Parere Istruttorio Conclusivo
RdS	Rapporto di Sicurezza
UP	Unità Produttiva
VOC	Volatile Organic Compound
WSC	Water Spray Curtain

1 INTRODUZIONE

1.1 INFORMAZIONI RELATIVAMENTE ALLA CONFIGURAZIONE ATTUALE DELLO STABILIMENTO

L'attività condotta da Solvay Chimica Italia S.p.A. all'interno dello Stabilimento di Rosignano (LI) è incentrata nella produzione di prodotti chimici nelle seguenti unità produttive:

- ✓ UP PEROSSIDATI: produzione Acqua Ossigenata di gradi Tecnico ed Elettronico ed Acido Peracetico;
- ✓ UP SODIERA e CLORURO DI CALCIO: produzione di Carbonato di Sodio, Bicarbonato di Sodio, Cloruro di Calcio e fornitura delle utilities di stabilimento (acqua dolce, acqua potabile, acqua demineralizzata, vapore, energia elettrica).

L'esercizio degli impianti dello stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. di Rosignano e le relative emissioni sono autorizzati come da Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA), rinnovata con Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare no. 0000177 del 7/08/2015, che copre anche gli impianti della Società consociata INOVYN Produzione Italia S.p.A.

Come specificato nell'art. 5, comma 1 del suddetto decreto, questa autorizzazione ha durata di dodici anni, essendo l'impianto dotato di un Sistema di Gestione Ambientale conforme ai requisiti della norma UNI EN ISO 14001.

Come specificato nell'art. 7, comma 1 del suddetto decreto, questa autorizzazione rinnova e sostituisce l'AIA rilasciata dal MATTM con decreto prot. DVA-DEC-2010-0000496 del 06/08/2010 e quella rilasciata dalla provincia di Livorno con Atto Dirigenziale no. 271 del 30/10/2007.

1.2 SCOPO DELLA PRESENTE RELAZIONE

In occasione del Parere Istruttorio Conclusivo della domanda di AIA di Solvay ID1222 (m_ante.DVA.REGISTRO UFFICIALE.U.0020970.19-09-2018), l'Autorità Competente ha emesso delle prescrizioni alle quali Solvay è tenuta ad adempiere entro vari termini a far data dal rilascio del provvedimento.

In particolare, al punto 3) del documento viene richiesto che:

"il Gestore dovrà presentare all'A.C., entro sei mesi dal rilascio del presente provvedimento, uno studio relativo alle soluzioni tecniche da adottare per limitare l'evaporazione e l'allontanamento dei vapori ammoniacali dai bacini di diversione, allo scopo di evitare in ogni caso rilasci nel Fosso Bianco. Tale studio dovrà dimostrare anche attraverso il confronto con altre tecnologie che le "lamine d'acqua" rappresentano il meccanismo più efficace per l'abbattimento dei vapori ammoniacali."

La presente relazione viene redatta al fine di fornire un'adeguata risposta alla richiesta di cui sopra; nel seguito si andrà quindi a documentare che la soluzione adottata da Solvay, costituita dall'installazione sui bacini di diversione di un sistema a barriera d'acqua, costituisca per il caso e il contesto in esame la miglior soluzione ritenuta applicabile al fine di limitare le emissioni diffuse.

Lo studio verrà condotto attraverso due fasi distinte:

- i. Analisi delle tecnologie disponibili per l'abbattimento dei vapori ammoniacali, anche attraverso l'esame delle migliori tecnologie disponibili (BAT: Best Available Techniques);
- ii. Analisi di dispersione dei vapori ammoniacali, con l'utilizzo di modelli di fluidodinamica computazionale (CFD).

2 DESCRIZIONE DEL CONTESTO

Delle Unità Produttive di Stabilimento, quella coinvolta dalla richiesta dell'Autorità è l'UP Sodiera, all'interno della quale si svolgono le seguenti attività:

- ✓ depurazione salamoia di stabilimento (depurazione salamoia e impianto Fenice);
- ✓ produzione di carbonato di sodio Na_2CO_3 (Parte SODIERA);
- ✓ produzione di bicarbonato di sodio NaHCO_3 (Parte BIR e EOLO);
- ✓ produzione ed erogazione Aria Compressa, Aria AMRA e Azoto (Impianto RIVOIRA);
- ✓ filtrazione, pompaggio ed erogazione acqua di mare.

2.1 UTILIZZO DEL BACINO DI DIVERSIONE

Nel caso in cui la concentrazione di ammoniaca nel liquido in uscita dal settore DS dovesse essere elevata, tale liquido viene inviato mediante pompa al bacino di diversione. Il gestore, nell'ottica di un continuo miglioramento delle prestazioni ambientali, ha ritenuto opportuno realizzare un nuovo bacino di diversione, in parallelo all'esistente, con una volumetria pari a 10.000 m^3 , diviso in due settori di uguale capacità, con il refluo che può essere inviato all'uno o all'altro dei due settori.

L'ubicazione dei due bacini all'interno dello stabilimento è mostrata nella seguente foto satellitare.



Figura 2.1: Vista aerea della UP Sodiera e posizione dei bacini di diversione

Trattandosi di una soluzione con solidi in sospensione, l'ingresso del refluo nel nuovo bacino avviene dall'alto, tramite due tubazioni di adduzione poste a livello superiore a quello della soglia del bacino. L'alimentazione dal basso non è tecnicamente percorribile in quanto la sedimentazione dei solidi sul fondo del bacino comporterebbe un intasamento delle tubazioni di adduzione del refluo.

Qualora l'hold-up del refluo sia superiore alla capacità geometrica del settore in riempimento, il travaso all'altro settore avviene attraverso uno stramazzo (troppo pieno) posto sulla parete divisoria.

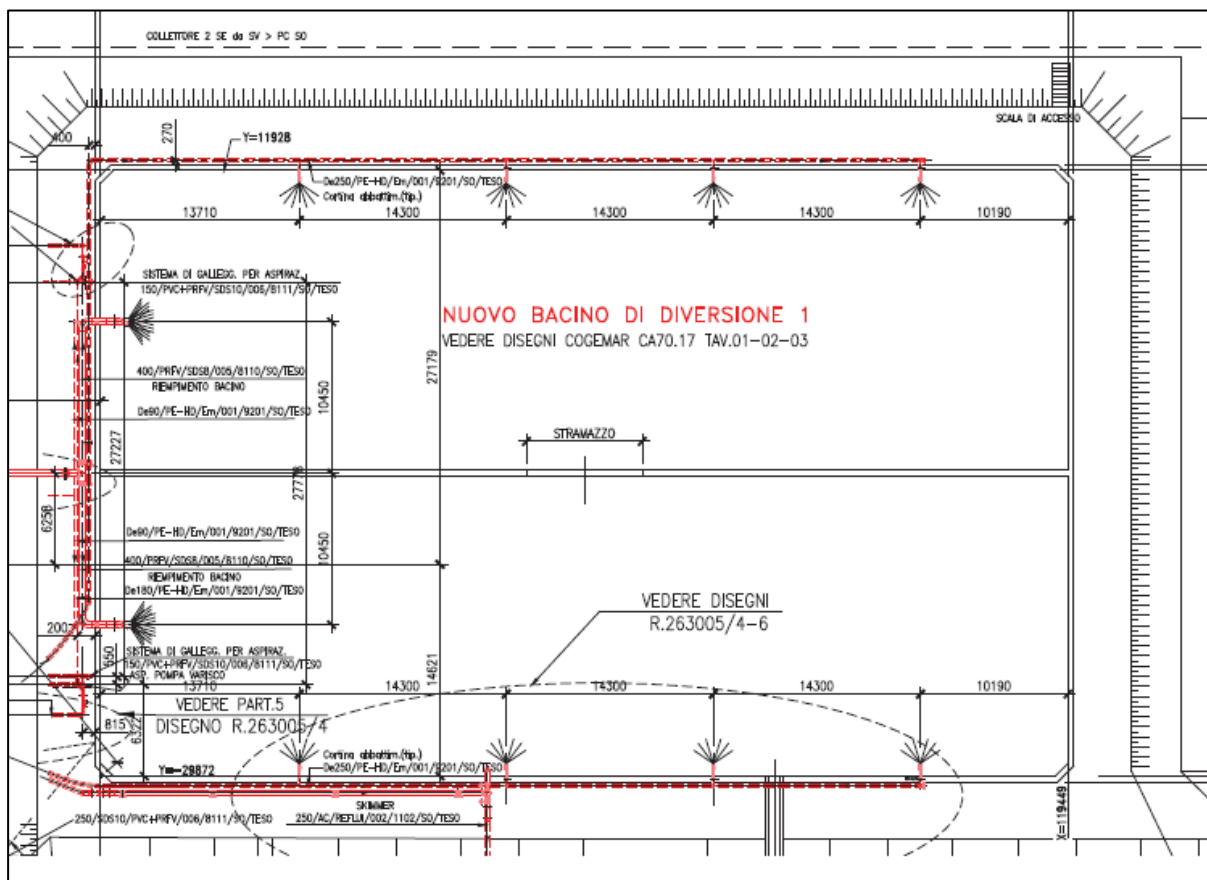


Figura 2.2: Schema in pianta del nuovo bacino di diversione

Il nuovo bacino è stato realizzato in cemento armato, con pareti laterali e setto centrale divisorio realizzati in calcestruzzo armato vibrato prefabbricato, mentre il fondo della vasca è realizzato in cemento armato gettato in opera con un liner (rivestimento) in polietilene. Il nuovo bacino ha le seguenti caratteristiche geometriche:

- ✓ fondo a quota -2,0 metri rispetto alla quota di terra dell’impianto;
- ✓ pareti di contenimento verticali, altezza 4,0 m;
- ✓ superficie circa 2.800 m²;
- ✓ volume nominale è di 10.000 m³.

Il piano di calpestio del nuovo bacino si trova alla stessa quota di quello precedentemente costruito, pari a +2,0 m fuori terra.

2.2 CARATTERISTICHE DEL FLUIDO IN INGRESSO AI BACINI DI DIVERSIONE

Di seguito sono riportate le caratteristiche tipiche del fluido in ingresso ai bacini di diversione, sia in termini di composizione (concentrazione dei vari componenti) che di temperatura (operativa e massima).

Tabella 2.1: Caratteristiche del fluido in ingresso al bacino di diversione

Parametro	Valore	U.M.
[NH ₃]	1 ⁽¹⁾	g/l
[CO ₂]	0,44	g/l
[CaCl ₂]	135,12	g/l
[Na ₂ SO ₄]	1,42	g/l
[KCl]	2,61	g/l
[NaOH]	3,80	g/l
[NH ₄ Cl]	Tracce	g/l
[NaCl]	47,34	g/l
Temperatura (T)	80-85	°C

Note

(1) Presente solamente nel caso di malfunzionamenti di impianto.

Durante le fasi iniziali di riempimento dei bacini di diversione si hanno delle condizioni critiche dovute alla temperatura elevata del liquido che tende pertanto a evaporare, con conseguente rilascio di vapori ammoniacali in aria.

In merito ai limiti di esposizione professionale per questa sostanza, si riportano nelle tabelle che seguono i valori limite desumibili dalle seguenti fonti:

- ✓ Allegato XXXVIII al D.Lgs. 81/2008 (Tabella 2.2);
- ✓ ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Tabella 2.3).

Tabella 2.2: Valori limite di soglia per l'ammoniaca (rif. D.Lgs. 81/2008 Allegato XXXVIII)

Sostanza	No. CAS	Valore Limite	
		8 ore [ppm] ⁽¹⁾	Breve termine [ppm] ⁽²⁾
Ammoniaca gas	7664-41-7	20	50

Note

(1) Misurato o calcolato in relazione a un periodo di riferimento di otto ore, come media ponderata.

(2) Livello di esposizione a breve termine. Valore limite al di là del quale non si dovrebbe verificare l'esposizione e che si riferisce ad un periodo di 15 minuti, salvo indicazione contraria.

Tabella 2.3: Valori limite di soglia per l'ammoniaca (rif. ACGIH)

Sostanza	No. CAS	Valore Limite	
		TLV-TWA [ppm] ⁽¹⁾	TLV-STEL [ppm] ⁽²⁾
Ammoniaca gas	7664-41-7	25	35

Note

(1) TLV-TWA (Time-Weighted Average): esprime la concentrazione limite, calcolata come media ponderata nel tempo (8 ore/giorno; 40 ore settimanali), alla quale tutti i lavoratori possono essere esposti, giorno dopo giorno senza effetti avversi per la salute per tutta la vita lavorativa.

(2) TLV-STEL (Short-Term Exposure Limit): è il valore massimo consentito per esposizioni brevi - non oltre 15 minuti - ed occasionali - non oltre quattro esposizioni nelle 24 ore, intervallate almeno ad un'ora di distanza l'una dall'altra.

2.3 DESCRIZIONE DEL SISTEMA A BARRIERA D'ACQUA ADOTTATO

Per l'abbattimento delle emissioni di vapori ammoniacali in aria durante le fasi di riempimento del bacino di diversione, atto ad evitare che queste possano interessare il perimetro dello stabilimento, Solvay ha optato per l'installazione di un sistema a barriera d'acqua.

Il sistema impiegato è alimentato con acqua di mare, a temperatura variabile tra 10°C e 30°C a seconda delle stagioni.

Il sistema a barriere d'acqua installato sul nuovo bacino di diversione è composto come di seguito dettagliato:

- ✓ Presa a mare e collettore di aspirazione (comune a entrambi i bacini di diversione);
- ✓ Pompa di alimentazione acqua di mare (comune a entrambi i bacini di diversione) aventi le seguenti caratteristiche: portata nominale 300 m³/h, prevalenza di 5 barg, pressione di aspirazione 2,2 barg e pressione di mandata di 7,2 barg;
- ✓ Collettore principale di alimentazione di diametro nominale DN200/250.
Sul collettore di alimentazione, sono presenti no.2 valvole automatiche (poste subito a valle della riduzione da DN250 a DN200) che permettono di far entrare in funzione uno o entrambi i lati dell'impianto a barriera, in funzione sia del settore del bacino che viene alimentato che delle condizioni meteo;
- ✓ Stacchi di alimentazione degli ugelli di diametro nominale DN50;
- ✓ No. 1 spruzzatore installato in corrispondenza di ognuno dei punti di immissione del refluo; ogni spruzzatore è costituito da No. 3 ugelli di portata pari a 2 m³/h, che contribuiscono ad abbattere i vapori che si sviluppano all'uscita dalla tubazione per l'elevata temperatura;
- ✓ No. 8 ugelli posizionati sul perimetro del nuovo bacino.
Gli ugelli sono inclinati verso l'interno del bacino di circa 45°, in modo da creare una "copertura" della sezione di bacino in riempimento.
La pressione del getto all'uscita dagli ugelli è di circa 7 barg con una portata massima complessiva di circa 5.000 l/min; si può quindi avere una portata all'ugello di 625l/min quando entrano in funzione tutti gli 8 ugelli, fino a raggiungere una portata di 1250 l/min quando entrano in funzione 4 ugelli.

Il sistema a barriera del nuovo bacino di diversione viene testato con cadenza bimensile al fine di accertarsi del suo corretto funzionamento.

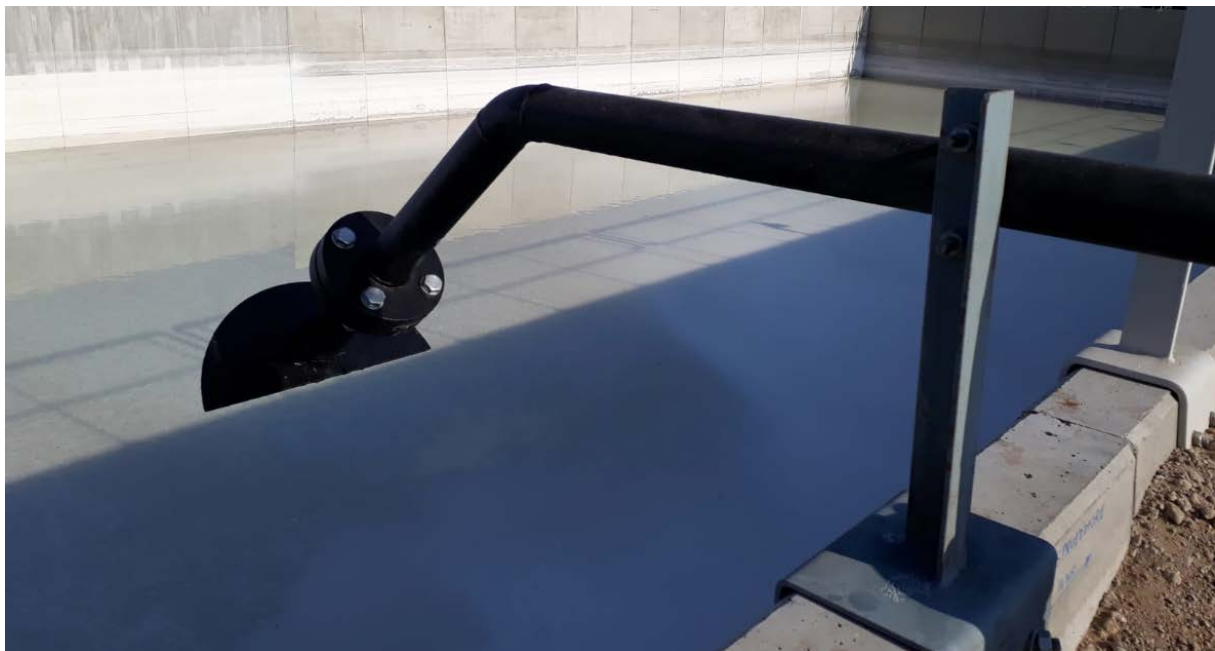


Figura 2.3: Erogatore a muro d'acqua installato sul bacino di diversione



Figura 2.4: Sistema a muro d'acqua installato sul bacino di diversione in funzione (vista da est)

3 ANALISI DELLE TECNOLOGIE PER L'ABBATTIMENTO DEI VAPORI AMMONIACALI

Nel presente capitolo viene condotta un'analisi delle tecnologie disponibili per l'abbattimento dei vapori ammoniacali, sia attraverso l'esame delle BAT, cioè delle migliori tecnologie disponibili (rif. Paragrafo 3.1), che mediante una ricerca delle possibili tecniche alternative non direttamente citate nei documenti di riferimento delle BAT ma che possono essere applicabili al caso in esame e garantire prestazioni elevate in termini di abbattimento di vapori ammoniacali (rif. Paragrafo 3.2).

3.1 BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) REFERENCE DOCUMENTS

La Direttiva sulle Emissioni Industriali (IED, 2010/75/EU) stabilisce le norme riguardanti la prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento proveniente da attività industriali. Essa fissa inoltre norme intese a evitare o, qualora non sia possibile, ridurre le emissioni delle attività industriali nell'aria, nell'acqua e nel terreno e a impedire la produzione di rifiuti, per conseguire un livello elevato di protezione dell'ambiente nel suo complesso.

Le soluzioni tecniche individuate prendono il nome di Best Available Techniques (BAT), che vengono redatte ed emanate dal EIPPC (European IPPC Bureau), organismo che ha la funzione di favorire lo scambio di informazioni tra gli stati membri e le industrie circa le BAT, così come previsto dalla Direttiva IED, art. 13.

Le informazioni utili su ogni BAT sono riportate all'interno di documenti di riferimento detti BREFs (BAT Reference Documents), specifici per i vari settori produttivi industriali, che sono quindi rispondenti ai criteri della Direttiva IED e vengono costantemente aggiornati dal EIPPC. I BREFs riportano le tecniche impiantistiche, di controllo e di gestione che - tra quelle tecnicamente realizzabili ed economicamente sostenibili per ogni specifico contesto - garantiscono bassi livelli di emissione di inquinanti, l'ottimizzazione dei consumi di materie prime, prodotti, acqua ed energia e un'adeguata prevenzione degli incidenti.

Le tecniche applicabili riportate nei vari BREFs, anche in combinazione, sono numerose. La scelta della BAT da utilizzare deve essere fatta in base a diversi criteri e prendendo in considerazione più fattori, quali ad esempio la concentrazione della sostanza in aria, le proprietà chimico-fisiche delle sostanze (solubilità in acqua, biodegradabilità, adsorbibilità, acidità, basicità, etc.), eventuale formazione di inquinanti secondari, limiti di impiego delle tecniche (temperatura, umidità, concentrazioni massime degli inquinanti, etc.), costi di realizzazione e manutenzione.

Nella valutazione delle BAT disponibili per limitare o ridurre l'emissione in aria di vapori ammoniacali sono stati presi in considerazione i seguenti BREF tra quelli esistenti, ritenuti i più congruenti alla realtà in esame:

- ✓ Emissions from Storage;
- ✓ Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector;
- ✓ Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Other Industry.

3.1.1 BREF “Emissions From Storage”

Il problema delle emissioni da depositi di materiale sfuso o pericoloso è stato identificato dalla Direttiva IPPC come problema trasversale che riguarda tutte le attività industriali. Il documento riguarda quindi lo stoccaggio, trasferimento e manipolazione di liquidi, gas liquefatti e solidi (in particolare polveri), indipendentemente dallo specifico settore produttivo, e riporta linee di indirizzo per le emissioni in aria, acqua e verso il terreno, con particolare attenzione verso le emissioni in aria.

Il BREF prende in considerazione numerose tipologie di deposito di sostanze, quali ad esempio serbatoi di varia natura (aperti, con tetto galleggiante, a pressione atmosferica, pressurizzati, refrigerati, etc.), sfere, containers, fino a bacini e lagune.

Per il caso oggetto di studio, costituito da un bacino di diversione per il contenimento di acqua contenente ammoniaca, il paragrafo di riferimento è il 3.1.14, dove sono trattati bacini e lagune. Per questa tipologia di stoccaggio, le possibili emissioni in aria possono verificarsi durante le fasi di riempimento, svuotamento, pulizia e in condizione normale di deposito (stazionaria); sono anche possibili emissioni in acqua durante le operazioni di drenaggio, pulizia e campionamento.

Nello specifico caso in esame, il problema è legato all'emissione in aria di ammoniaca, che avviene principalmente durante le fasi di riempimento del bacino.

È importante sottolineare a riguardo che il bacino di diversione della UP Sodiera non svolge una funzione di stoccaggio: infatti esso è normalmente vuoto o riempito parzialmente e ha lo scopo di accumulare temporaneamente l'effluente acquoso della UP Sodiera (liquido uscita del settore distillazione) ed evitare di inviarlo verso il mare in caso di malfunzionamento del processo (concentrazione in NH_4^+ troppo alta).

3.1.1.1 ECM (Emission Control Measures)

Prima di poter procedere alla definizione delle BAT applicabili ai vari casi, il BREF riporta nel capitolo 4 le misure per il controllo delle emissioni disponibili esistenti da prendere in considerazione, le quali prendono il nome di Emission Control Measures, ECM.

Le ECM per bacini e lagune, relativamente a emissioni in aria, sono riportate al paragrafo 4.1.8, e sono riassunte brevemente nel seguito. È bene sottolineare come i riferimenti principali per la descrizione delle caratteristiche degli ECM fanno riferimento alla BREF "Intensive Rearing of Poultry or Pigs": il settore industriale dove avviene la maggior parte delle emissioni di ammoniaca in atmosfera è infatti rappresentata da allevamenti intensivi di bestiame e allo stoccaggio dei liquami che ne derivano.

- ✓ Floating covers / Coperture galleggianti: sono generalmente applicate a serbatoi, bacini e lagune per prevenire l'emissione in atmosfera di vapori e odori. Vengono realizzate in diversi materiali, quali ghiaia leggera, paglia, torba, olio di colza, pellet in plastica, teloni. Le più comuni sono:
 - Floating flexible covers / Coperture galleggianti flessibili: dei teli o fogli di plastica flessibili vengono depositi sulla superficie del bacino e fissati al bordo del bacino tramite funi o simili, o lasciati liberi di galleggiare senza ancoraggi. Possono essere dotati di aperture per l'ispezione e aperture di ventilazione, e di pompe per il drenaggio dell'eventuale acqua piovana depositatasi al di sopra. I teli di plastica consistono in teli sintetici flessibili e opportunamente trattati contro raggi UV, sali marini, muffe, etc., e densità variabili tra 600 e 950 g/m^2 .



Figura 3.1: Floating flexible cover

- Geometrical plastic tiles / Piastrelle in plastica modulari: degli elementi in plastica a forma esagonale sono accoppiati in serie sulla superficie del bacino fino a ricoprirlo tutto (in funzione della dimensione e della forma, si può arrivare a una percentuale di copertura massima del 95% della superficie). Questi tipi di elementi permettono di adattarsi facilmente a qualsiasi forma del bacino e si adattano alle variazioni di livello del liquido contenuto. Esistono in commercio versioni particolari che contengono filtri a carbone attivo per eliminare le emissioni gassose.



Figura 3.2: Geometrical plastic tiles

Con questi metodi si possono raggiungere (caso di stoccaggio liquami) riduzioni dell'emissione di ammoniaca fino al 95%.

- ✓ Plastic or rigid covers / Coperture in plastica o rigide: sostituite da fogli/lamine di plastica flessibili (meno flessibili dei teli galleggianti di cui ai punti precedenti) e impermeabili, che sono collegati alle sommità del bacino e/o appoggiate su supporti galleggianti. Con questo metodo si possono raggiungere (caso di stoccaggio liquami) riduzioni dell'emissione di ammoniaca del 95%.

Le coperture rigide sono normalmente applicate a bacini in calcestruzzo di dimensioni contenute.

Possono verificarsi problemi legati all'azione del vento, che sono eliminabili facilmente garantendo un sicuro e preciso fissaggio ai lati del bacino e mantenendo sulla superficie della copertura una certa quantità di acqua piovana per aggiungere peso stabilizzante.

- Rigid covers / Coperture rigide: sono coperture spesse (tetti veri e propri) in materiale non flessibile come calcestruzzo, fibra di vetro, fogli di poliestere, lamiere, a superficie generalmente piana o conica. Devono essere ben sigillati per minimizzare la fuoriuscita di gas e dotati di valvole di sfiato per prevenire l'accumulo di gas infiammabili o sovrappressioni eccessive. Si prestano più facilmente a essere installati su depositi di piccole dimensioni; in caso di materiali leggeri possono coprire fino a distanze di 25 metri senza supporti intermedi. In aggiunta può essere installato un sistema di trattamento dei vapori per ridurre ulteriormente le emissioni.



Figura 3.3: Rigid cover in lamiera

- Plastic cover / Coperture in plastica: sono coperture realizzate con fogli flessibili in plastica rinforzata o teli robusti, di densità generalmente compresa tra 800 e 900 g/m², che vengono stesi e tesi sul deposito. Le principali tipologie sono il tipo a tenda, con palo centrale di supporto; a cupola, con i fogli stesi su supporti strutturali senza necessità di supporti centrali; piane, in materiale composito autoportante, tenute insieme da connettori in acciaio inossidabile poste su strutture in acciaio realizzate intorno al deposito. Possono essere dotate di piccole aperture per prevenire la formazione di sacche di gas e per l'ispezione.



Figura 3.4: Plastic cover a tenda

3.1.1.2 BAT (Best Available Techniques)

Una volta descritte le principali ECM applicabili, nel BREF vengono indicate quali sono le Best Available Techniques (BAT), ovvero le migliori tecniche applicabili. Le BAT per lo stoccaggio di sostanze liquide in bacini e lagune sono riportate nel capitolo 5.1.3.

Nel caso di significative emissioni in aria, la BAT indicata dal BREF è quella di coprire il bacino attraverso una delle seguenti opzioni:

- ✓ Plastic cover;
- ✓ Floating cover;
- ✓ Rigid cover (solo per bacini di piccole dimensioni).

In aggiunta, nel caso di impiego di coperture rigide, può essere installato un sistema di trattamento dei vapori per ridurre ulteriormente le emissioni in aria.

Più nello specifico, nel caso di bacini e considerando l'emissione di gas durante la fase di riempimento, in base all'Annex 8, tabella 8.16, è indicata come possibile ECM l'utilizzo di una copertura galleggiante.

3.1.2 BREF “Common Waste Water and Waste Gas Treatment in Chemical Sector”

Il BREF “Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector” affronta il trattamento delle acque reflue di diverse origini che vengono prodotte all'interno di impianti chimici industriali, trattando i principali problemi legati al risparmio dell'acqua e alla gestione, raccolta e trattamento di acque e gas reflui, comprese emissioni diffuse di VOCs in aria.

Per prevenire emissioni incontrollate in acqua, la BAT indicata è quella di realizzare uno stoccaggio “buffer” dell'acqua contaminata che si può produrre in condizioni operative non ordinarie, e realizzare ulteriori misure quali controllo, trattamento, riutilizzo, etc. (BAT9). Questa BAT è già presente in impianto, costituita proprio dalla presenza dei bacini di diversione, che possono essere considerati come buffer sui quali poi si attua un abbattimento delle emissioni diffuse in aria di ammoniaca.

3.1.3 BREF “Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Other Industry”

Il BREF “Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Other Industry”, il quale tratta la produzione di grandi volumi di prodotti chimici tra cui carbonato di sodio (soda ash, capitolo 2); è rivolto a stabilimenti dedicati alla produzione e sintesi di questo tipo di prodotti. Il documento descrive tra gli altri il processo Solvay, le relative

tecniche di produzione e le principali cause di emissione in aria e acqua, compresa la produzione e la gestione di solidi in sospensione nei reflui liquidi.

Il documento riporta le BAT per impianti di produzione basati sul metodo Solvay. Queste riguardano principalmente l'ottimizzazione delle varie fasi del processo produttivo (consumi di materie prime e di energia, ottimizzazione del processo, recupero dell'ammoniaca in processo, limitazione della quantità di acque reflue in uscita dalla distillazione e riduzione dei solidi in sospensione, etc.) che sono in larga parte già implementate in impianto. Il documento non contiene invece indicazioni utili per il trattamento dei vapori ammoniacali presenti nelle acque reflue.

3.2 ALTRE TECNOLOGIE DIVERSE DA QUELLE INCLUSE NEI BREFS

Premesso quanto esposto nei paragrafi precedenti, è utile prendere in considerazione sistemi alternativi non inclusi tra le BAT di cui sopra. In particolare, considerato che il rilascio di ammoniaca in fase gassosa durante lo scarico nel bacino di diversione ha durata limitata nel tempo (avviene infatti solamente in caso di anomalie del settore distillazione), può risultare efficiente l'adozione di una misura di protezione attiva che entri in funzione automaticamente in caso di necessità.

Una delle tecnologie che si sono maggiormente diffuse in ambito industriale negli ultimi decenni per il contenimento di nubi di gas e incendi è costituita dalle barriere d'acqua (water curtains).

3.2.1 Barriere d'acqua: principi di funzionamento

Questo sistema è oggi riconosciuto come uno dei più efficienti per mitigare rischi di natura industriale, essendo in grado di combinare semplicità d'uso, efficienza e adattabilità a diversi tipi di rischi e di configurazioni.



Figura 3.5: Esempio di applicazione di una barriera d'acqua in ambito industriale

La barriera d'acqua è generata dal funzionamento di una serie di ugelli opportunamente distanziati tra loro e svolge una duplice funzione:

- ✓ barriera di energia: in caso di incendi o esplosioni riduce il flusso termico in transito e l'irraggiamento subito dagli oggetti bersaglio, quali ad esempio serbatoi, etc. In questo caso si hanno i seguenti effetti:
 - riduzione dell'intensità dell'irraggiamento in arrivo, dovuta agli scambi termici convettivi e dell'effetto dell'evaporazione dell'acqua,
 - riscaldamento o raffreddamento della nube, se presente un gradiente termico tra le due fasi (acqua e gas),

- raffreddamento delle superfici (sia della sorgente che dell'eventuale bersaglio);

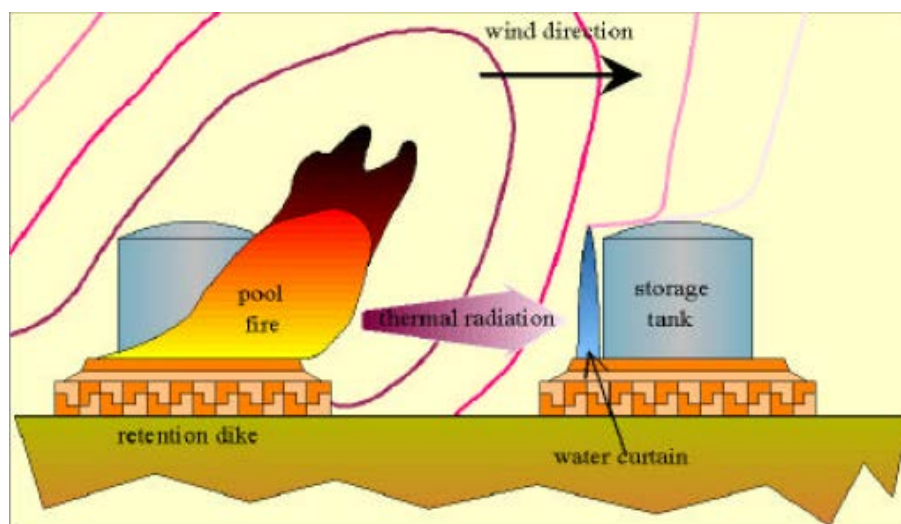


Figura 3.6: Scenario di incendio pool fire e funzione della barriera d'acqua

- ✓ barriera di materia: impedisce il passaggio di sostanze gassose o aerodisperse, come ad esempio nubi di gas, polveri, etc. Nel caso infatti di rilascio accidentale di sostanze pericolose o tossiche, il passaggio attraverso una lama d'acqua comporta uno o più dei seguenti effetti:
 - diluizione della concentrazione della sostanza, se questa presenta caratteristiche di solubilità in acqua,
 - assorbimento, per reazione chimica della sostanza con l'acqua,
 - abbattimento dei vapori,
 - deviazione della traiettoria della nube,
 - diluizione della sostanza per effetto del trascinamento di aria.

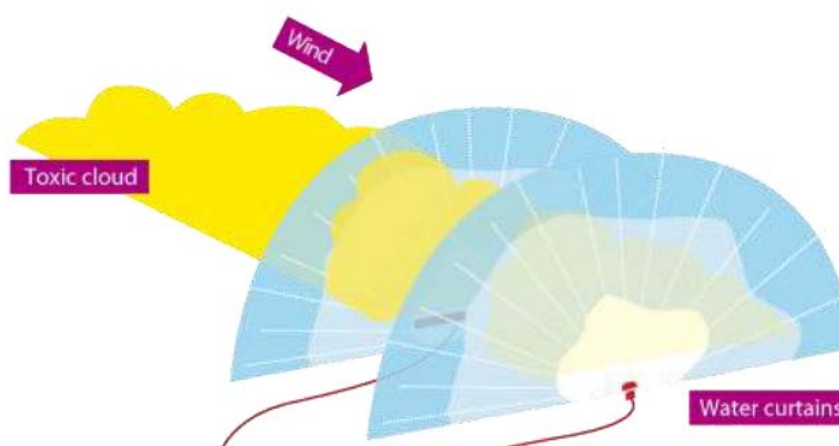


Figura 3.7: Scenario di rilascio di nube tossica e funzione della barriera d'acqua

L'efficacia della barriera e i criteri di dimensionamento dei vari componenti dipendono dagli effetti che si vogliono ottenere, quali ad esempio l'assorbimento di vapori, la diluizione delle sostanze per effetto del richiamo d'aria, abbattimento della temperatura, etc. Su tali fattori influiscono in particolare la dimensione delle particelle d'acqua, la distanza della barriera dalla sorgente, le condizioni atmosferiche.

Le barriere d'acqua possono essere quindi realizzate in vario modo a seconda della tecnologia adottata e delle esigenze specifiche; le principali possono comunque essere individuate nelle seguenti macro categorie:

- ✓ Barriere d'acqua;
- ✓ Barriere di vapore acqueo;
- ✓ Ascendenti (getto diretto verso l'alto);
- ✓ Discendenti (getto diretto verso il basso).

Le tipologie più comuni e applicabili al caso in esame sono le seguenti:

- ✓ Barriere a lama d'acqua (Water Curtain);
- ✓ Barriere a muro d'acqua (Water Shield).

3.2.2 Barriere a lama d'acqua (Water Curtain)

Le barriere a lama d'acqua sono realizzate con l'impiego di particolari ugelli detti a getto piatto o a lama piatta, applicabili a impianti di tipo sprinkler o a diluvio, i quali erogano acqua in un angolo piatto con apertura che va generalmente da 120° a 150°.

Questi ugelli consentono, posizionati opportunamente in linea, di realizzare pareti d'acqua per contenere il calore e i fumi prodotti da un incendio in prossimità di grandi aperture, ma anche per proteggere dagli effetti di un incendio le pareti di edifici e serbatoi.

La gamma di ugelli esistenti è molto varia e consente, a seconda delle esigenze, di regolare ampiezza e spessore del getto d'acqua, le dimensioni delle gocce (in caso di acqua nebulizzata si hanno le water spray curtains), la distanza massima coperta. Gli ugelli possono inoltre essere posizionati in vario modo, anche se la modalità più comune è quella di installarli in alto (a soffitto), direzionando il getto verso il basso e creando una barriera piana d'acqua.

Essendo questo un impianto di tipo sprinkler o a diluvio, le prestazioni sono generalmente limitate, in quanto i diametri delle tubazioni in ingresso agli ugelli sono ridotte (nell'ordine del DN15-DN20). Risultano quindi particolarmente indicati in contesti limitati, essendo in grado di fornire prestazioni massime di circa 300 l/min di portata a 10 bar di pressione, arrivando a coprire una distanza massima al livello del terreno di circa 15 metri.



Figura 3.8: Esempio di ugello erogatore a lama d'acqua

3.2.3 Barriere a muro d'acqua (Water Shield)

Le barriere a muro d'acqua (Water Shield) sono un tipo particolare di impianti di protezione attiva antincendio, dotato di ugelli erogatori aventi una particolare conformazione tale da erogare il getto d'acqua in una superficie

piana, realizzando una barriera o muro d'acqua. Questo tipo di ugello produce una barriera a ventaglio con un'apertura di 180°, e viene posizionato al livello del terreno, con il getto d'acqua diretto quindi verso l'alto.



Figura 3.9: Esempio di ugello erogatore a muro d'acqua

Questo tipo di erogatori sono stati storicamente impiegati dai Vigili del Fuoco, e negli ultimi anni sono stati progressivamente adottati in maniera sempre più diffusa nei settori industriali, per la protezione di edifici e serbatoi in ambito chimico, stoccaggio di prodotti petroliferi e ambito marittimo.

La barriera a muro d'acqua fornisce anche in questo caso protezione contro le fiamme, fumo, calore, gas e polveri.

Rispetto alle barriere a lama d'acqua, questo sistema consente di raggiungere prestazioni maggiori (diametro di uscita dell'ordine DN40-DN65), arrivando a seconda dei casi a erogare portate fino a 1.000 l/min a 8 bar di pressione, e generare ventagli di altezza fino a 10 metri e larghezza fino a 30 metri. Risultano pertanto più adatti ad ambienti industriali di grandi dimensioni o in spazi aperti.

3.3 SCELTA DELLA MIGLIOR SOLUZIONE TECNICA APPLICABILE AL CONTESTO IN ESAME

Analizzate le soluzioni tecniche di cui ai precedenti capitoli 3.1 e 3.2, la migliore soluzione da adottare nel caso in esame per il bacino di diversione può essere fatta prendendo in considerazione vantaggi e svantaggi dei singoli sistemi elencati in precedenza, contestualizzati al caso in esame.

Tabella 3.1: Sintesi dei pro e contro dei sistemi per il contenimento dei vapori ammoniacali per il caso in esame

Sistema	Rif.	Pro	Contro
Floating flexible cover / Copertura galleggiante flessibile	3.1.1	(A) Riduzione fino al 95% delle emissioni di ammoniaca in aria (per stoccaggio liquami).	<p>(1) Sistema impiegato principalmente per bacini contenenti liquami, al fine di limitare le emissioni odorose di tipo continuo.</p> <p>(2) Nel caso in esame l'alimentazione del bacino avviene dall'alto (rif. paragrafo 2.1, problemi legati alla presenza di solidi in sospensione), per cui sarebbe necessario realizzare dei fori nella copertura galleggiante per il passaggio delle tubazioni di adduzione, proprio in corrispondenza della zona più critica dove si ha il maggiore sviluppo di ammoniaca gassosa.</p> <p>(3) La sedimentazione di solidi sul fondo del bacino, che devono essere gestiti periodicamente, rende necessario avere un accesso al fondo del bacino sia per il personale che per i mezzi meccanici. Questa soluzione non consente di realizzare aperture per garantire l'accesso al fondo del bacino.</p> <p>(4) La sospensione solida presente nel liquido (rif. paragrafo 2.1.), andando ad aderire sulla copertura, riduce la flessibilità del materiale di copertura e ne limita l'efficacia e durabilità nel tempo.</p>
Plastic cover / Copertura in plastica	3.1.1	(A) Riduzione fino al 95% delle emissioni di ammoniaca in aria (per stoccaggio liquami).	<p>(1) Sistema impiegato principalmente per bacini contenenti liquami, al fine di limitare le emissioni odorose di tipo continuo.</p> <p>(5) La sedimentazione di solidi sul fondo del bacino, che devono essere gestiti periodicamente, rende necessario avere un accesso al fondo del bacino sia per il personale che per i mezzi meccanici. La realizzazione delle aperture è tecnicamente possibile, tuttavia comporta difficoltà di realizzazione sia per le dimensioni necessarie (tali da consentire il passaggio di un mezzo meccanico) che per la necessità di garantire un'adeguata tenuta ed evitare trafileamento di vapori ammoniacali all'esterno.</p> <p>(7) Il sistema permette di accedere al fondo del bacino, ma presenta problematiche di sicurezza legate a spazi confinati e possibile formazione di atmosfere esplosive. A tal fine andrebbe realizzato un impianto di aspirazione vapori per garantire un adeguato numero di ricambi d'aria e permettere l'accesso in sicurezza al personale. I vapori così aspirati andrebbero trattati mediante un impianto dedicato che, considerando i volumi in gioco, avrebbe dimensioni notevoli e sarebbe quindi difficilmente sostenibile.</p> <p>(8) Necessità di realizzare una struttura di sostegno di notevoli dimensioni per la posa delle coperture.</p>

Sistema	Rif.	Pro	Contro
Rigid cover / Copertura rigida	3.1.1	(A) Riduzione fino al 95% delle emissioni di ammoniaca in aria (per stoccaggio liquami).	<p>(1) Sistema impiegato principalmente per bacini contenenti liquami, al fine di limitare le emissioni odorose di tipo continuo.</p> <p>(7) Il sistema permette di accedere al fondo del bacino, ma presenta problematiche di sicurezza legate a spazi confinati e possibile formazione di atmosfere esplosive. A tal fine andrebbe realizzato un impianto di aspirazione vapori per garantire un adeguato numero di ricambi d'aria e permettere l'accesso in sicurezza al personale. I vapori così aspirati andrebbero trattati mediante un impianto dedicato che, considerando i volumi in gioco, avrebbe dimensioni notevoli e sarebbe quindi difficilmente sostenibile.</p> <p>(8) Necessità di realizzare una struttura di sostegno per la posa delle coperture.</p> <p>(9) Applicabile solamente su bacini di piccole dimensioni (fino a max. 25 m), di difficile realizzazione considerate le dimensioni del bacino di diversione (45x70 m circa).</p>
Barriera a lama d'acqua / Water Curtain	3.2.1	<p>(B) Riduzione della concentrazione di ammoniaca in aria per assorbimento (favorito dall'elevata solubilità dell'ammoniaca in acqua) e per diluizione (per effetto del trascinamento dell'aria all'interno della nube di vapore).</p> <p>(C) Raffreddamento del liquido all'interno del bacino, con riduzione della tensione di vapore e conseguentemente della dispersione di ammoniaca in aria.</p> <p>(D) Sistema attivabile automaticamente al momento di necessità, con collegamento a sala controllo.</p>	<p>(10) Non permette di abbattere completamente il tenore di vapori ammoniacali.</p> <p>(11) Prestazioni massime dell'impianto in termini di portata e altezza barriera relativamente ridotte, si adatta meglio ad ambienti chiusi e di dimensioni contenute.</p> <p>(12) Richiede controlli frequenti sullo stato di efficienza degli ugelli se installato in ambienti aperti e aggressivi.</p>

Sistema	Rif.	Pro	Contro
Barriera a muro d'acqua / Water Shield	3.2.3	<p>(B) Riduzione della concentrazione di ammoniaca in aria per assorbimento (favorito dall'elevata solubilità dell'ammoniaca in acqua) e per diluizione (per effetto del trascinamento dell'aria all'interno della nube di vapore).</p> <p>(C) Raffreddamento del liquido all'interno del bacino, con riduzione della tensione di vapore e conseguentemente della dispersione di ammoniaca in aria.</p> <p>(D) Sistema attivabile automaticamente al momento di necessità, con collegamento a sala controllo.</p> <p>(E) Prestazioni massime dell'impianto in termini di portata e altezza della barriera elevate. Si presta bene ad essere utilizzato in ambienti esterni e superfici ampie. La tipologia di erogatori, aventi diametro nominale dell'ordine DN40-65, riduce la probabilità di fenomeni di otturazione degli ugelli.</p> <p>(F) Facilità di ispezione, controllo e manutenzione degli ugelli.</p> <p>(G) La possibilità di regolare l'angolazione degli ugelli permette di realizzare una parziale copertura della superficie del bacino, oltre che fare da barriera.</p>	<p>(10) Non permette di abbattere completamente il tenore di vapori ammoniacali.</p> <p>(13) Richiesta alimentazione d'acqua dotata di adeguate portata, pressione e riserva idrica.</p>

Note

Per ogni tecnologia esaminata, sono riportati in lettere, ad es. (A), i principali aspetti positivi, mentre in cifre, ad es. (1), gli aspetti negativi. L'utilizzo di questa notazione permette di identificare in maniera più diretta le differenze tra le varie tecnologie.

In base a queste considerazioni, la soluzione adottata costituita da barriere a muro d'acqua risulta essere, oltre che tecnicamente valida, anche vantaggiosa, mostrando ridotti aspetti negativi e buoni livelli di abbattimento dei vapori ammoniacali.

A dimostrazione dell'efficacia offerta da questa soluzione, nel capitolo successivo viene condotta un'analisi della dispersione dei vapori sul sistema in opera, condotta con software di simulazione fluidodinamica computazionale.

4 ANALISI DELL'EFFICACIA DELLA BARRIERA D'ACQUA

4.1 INTRODUZIONE

Al fine di valutare l'efficacia della barriera d'acqua installata, è stata condotta un'analisi CFD, simulando la dispersione dei vapori ammoniacali sia in assenza che in presenza della barriera.

L'approccio CFD consiste nella soluzione numerica delle equazioni di Navier-Stokes sul dominio di calcolo discretizzato spazialmente tramite la suddivisione in una griglia di calcolo; questo approccio permette quindi di analizzare estesamente il campo di moto tridimensionale e le influenze che gli ostacoli producono su di esso.

Accanto alla soluzione delle equazioni di Navier-Stokes, i codici CFD risolvono le equazioni di trasporto legate ai modelli specifici necessari per descrivere i fenomeni fisici coinvolti: in questo lavoro si è resa necessaria l'attivazione dell'equazione di trasporto dell'energia, per descrivere il campo di temperature e i conseguenti effetti di galleggiamento sulla nube di ammoniaca, e le equazioni di trasporto connesse con il modello di turbolenza.

Il modello di turbolenza utilizzato è il k- ϵ (un modello a due equazioni – energia cinetica turbolenta, k, e velocità di dissipazione turbolenta, ϵ , largamente diffuso per problemi di simulazioni ambientali [11] per il buon compromesso tra stabilità di soluzione, oneri computazionale associati e qualità dei risultati) modificato per assicurare la corretta descrizione della stratificazione atmosferica secondo l'approccio ASsM [12].

4.2 DEFINIZIONE DEL RILASCIO

Il caso di rilascio considerato nella modellazione CFD corrisponde al versamento di acque contenenti ammoniaca all'interno del bacino di diversione; per la caratterizzazione del fluido inviato al bacino di diversione si faccia riferimento al Paragrafo 2.2.

La formazione della nube di vapori ammoniacali è dovuta al rilascio in aria di ammoniaca; la quantità di ammoniaca evaporata dipende da fattori termodinamici e cinetici:

- ✓ L'equilibrio chimico-fisico dell'ammoniaca in soluzione, funzione della composizione, concentrazione, pH e temperatura della miscela. La tensione di vapore dell'ammoniaca dipende, oltre che dalle caratteristiche del fluido rilasciato, anche dalla miscelazione dell'effluente con l'eventuale residuo liquido presente nel bacino, e quindi dalla fluidodinamica della fase liquida all'interno del bacino di diversione;
- ✓ Le condizioni metereologiche (velocità e turbolenza del vento in corrispondenza del bacino di diversione), che determinano la velocità con cui l'ammoniaca evaporata viene allontanata.

4.3 GEOMETRIA E DIREZIONE DEL VENTO

L'analisi CFD è stata svolta su una geometria bidimensionale (2D) costruita sul piano verticale diretto ortogonalmente ai bacini di diversione e alla linea di costa, come illustrato in Figura 4.1.

Nella stessa figura è anche rappresentato il punto di riferimento utilizzato per la simulazione CFD, in corrispondenza del quale è stata valutata la concentrazione di ammoniaca sia con che senza la barriera d'acqua.



Figura 4.1: Vista aerea della UP Sodiera, direzione del piano utilizzato per le simulazioni CFD

L'utilizzo di un modello bidimensionale permette di ridurre significativamente i tempi di calcolo, pur garantendo risultati conservativi in termini di campo di concentrazione di ammoniaca: la simulazione bidimensionale, infatti, annulla i gradienti ortogonali al piano di simulazione, trascurando quindi la dispersione di ammoniaca e i rimescolamenti con l'aria che avvengono ai lati della nube. Questa configurazione risulta rappresentativa del piano di simmetria (asse centrale) di nubi estese, in cui gli effetti di bordo sono ragionevolmente trascurabili.

Nella realizzazione della geometria sono stati conservativamente trascurati i fabbricati di impianto, in quanto, per alcune posizioni/direzioni del vento è presente un effetto di canalizzazione tra le strutture che riduce l'effetto geometrico sulla turbolenza atmosferica.

A favore di conservatività entrambi i bacini sono stati considerati pieni per circa il 50% della loro capacità:

- ✓ Il vecchio bacino è stato modellato con una profondità di 1.25 m;
- ✓ Il nuovo bacino è stato modellato considerando la prima vasca (lato terra) piena fino allo stramazzo e la seconda vasca (lato mare) vuota.

Lo sketch del profilo utilizzato per la modellazione CFD è riportato in Figura 4.2.

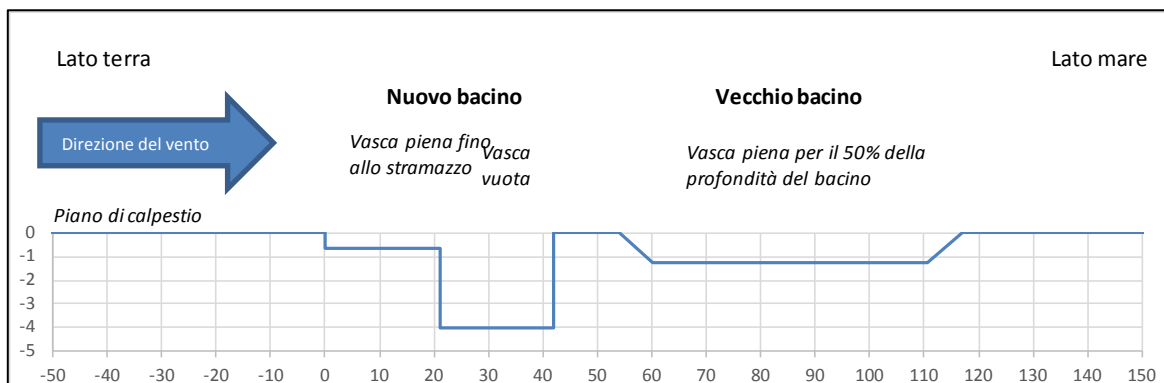


Figura 4.2: Sketch del profilo 2D utilizzato per la modellazione

4.4 CONDIZIONI AL CONTORNO

Le condizioni al contorno usate nelle simulazioni sono riassunte in Tabella 4.1.

Tabella 4.1: Condizioni al contorno usate nelle simulazioni CFD

Boundary	Condizione dichiarata
Ingresso del vento e boundary superiore	(Velocity inlet) Profili di velocità, temperatura e turbolenza variabili con la quota; direzione assegnata
Uscita del vento	(Pressure outlet) Boundary aperto, nessuna variabile assegnata
Terreno	(Wall) Rugosità
Pareti dei bacini	(Wall) Superfici lisce
Ingresso ammoniacca nel bacino	(Wall) Superfici lisce, concentrazione di ammoniacca

Per la determinazione dei profili atmosferici utilizzati per descrivere la stratificazione atmosferica è stato utilizzato l'approccio ASsM [12], utilizzando tre diverse classi di stabilità:

- ✓ classe di stabilità 2F (velocità del vento 2 m/s, stratificazione molto stabile);
- ✓ classe di stabilità 6D (velocità del vento 6 m/s, stratificazione neutra);
- ✓ classe di stabilità 10D (velocità del vento 10 m/s, stratificazione neutra).

I profili di velocità, temperatura, energia cinetica turbolenta e dissipazione turbolenta sono stati valutati in accordo con la teoria di similarità di Monin-Obukhov, implementati tramite opportune routine come condizioni al contorno insieme al termine sorgente per l'equazione della dissipazione turbolenta che garantisce la consistenza tra i profili proposti e il modello di turbolenza implementato nel codice Fluent. La rugosità, la costante di rugosità e la temperatura del terreno vengono valutate anch'esse per garantire questa consistenza.

L'ingresso di ammoniacca è modellato tramite processo diffusivo a cavallo dell'intera superficie del bacino; la quantità di ammoniacca rilasciata dipende quindi dalla fugacità dell'ammoniacca in soluzione e dalla cinetica di rimozione dell'ammoniacca, legata alla velocità del vento e alla turbolenza atmosferica in corrispondenza del bacino.

La fugacità di ammoniacca è definita, all'interno del codice, dal parametro di concentrazione di ammoniacca sul boundary che può essere interpretato come concentrazione in fase gas in equilibrio con l'ammoniacca in soluzione acquosa; approssimando la fugacità dell'ammoniacca in fase acquosa alla sua tensione di vapore e la fugacità in fase gassosa alla sua pressione parziale, è possibile esprimere la concentrazione di ammoniacca (x_{NH_3}) imposta al boundary diffusivo come:

$$x_{NH_3} = \frac{P_{vap}}{P_{amb}}$$

dove:

- ✓ P_{vap} tensione di vapore dell'ammoniacca in soluzione;
- ✓ P_{amb} pressione atmosferica (assunta pari a 1 atmosfera).

4.5 EFFETTO DELLA BARRIERA D'ACQUA

4.5.1 Metodologia di analisi

Una cortina d'acqua è un sistema di protezione basato sull'impiego di uno schermo d'acqua. I dettagli delle barriere adottate nel caso in esame sono forniti al paragrafo 2.3.

L'interazione dell'acqua con i vapori o i gas pericolosi può essere riassunta e descritta analizzando due fondamentali processi di scambio: il trasferimento di energia e il trasferimento di materia.

Il trasferimento di energia comprende lo scambio di quantità di moto tra la fase liquida (acqua), la fase gassosa della sostanza da abbattere e l'aria circostante, con la conseguente diluizione artificiale della nuvola (azione meccanica), e lo scambio di calore, grazie al quale una nuvola a bassa temperatura, a contatto con le goccioline

d'acqua a temperatura ambiente, si riscalda; questo effetto può condurre alla inversione di densità (rispetto a quella dell'aria) della miscela gassosa.

Il trasferimento di materia si verifica nel caso in cui tale sostanza presenti una certa affinità con l'acqua nebulizzata, o con un additivo in essa disciolto; in questo caso una frazione di essa passa dalla fase gassosa alla fase liquida. Questo trasferimento è governato dalla solubilità del gas nell'acqua, o dalla cinetica chimica di reazione della sostanza con l'acqua o con il reagente aggiunto (azione chimico – fisica o assorbimento), oltre che dall'area interfacciale gas-gocce d'acqua, che rappresenta la superficie attraverso cui il gas entra nell'acqua e vi si discioglie, e dell'entità dei coefficienti di trasporto di materia (definiti essenzialmente dalla fluidodinamica del sistema).

Per valutare l'impatto che le barriere d'acqua possono avere nel mitigare gli scenari incidentali sono stati utilizzati i risultati di lavori reperibili in letteratura [13], in cui viene analizzata l'efficacia delle barriere d'acqua correlando il fattore di diluizione della cortina D_F ad un parametro caratteristico, R_M . La dipendenza tra queste grandezze, ricavata attraverso prove sul campo, esperimenti in galleria del vento e simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD), è illustrata in Figura 4.3.

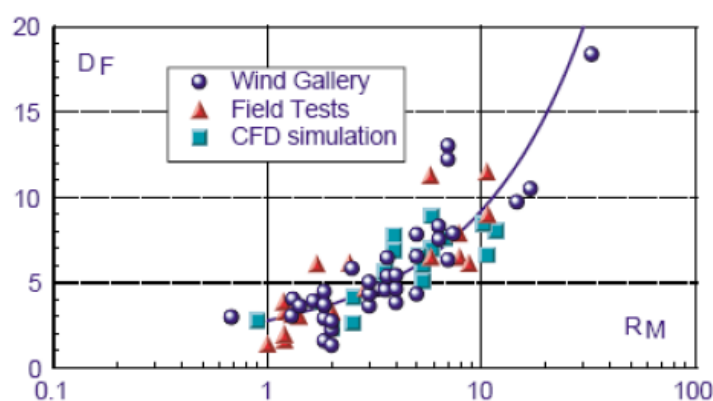


Figura 4.3: Correlazione tra fattore di diluizione e R_M

Il fattore di diluizione (D_F) è definito come il rapporto tra la concentrazione del gas nel caso di rilascio senza barriera d'acqua, e la concentrazione che lo stesso gas avrebbe, nelle medesime condizioni atmosferiche in presenza della cortina d'acqua.

$$D_F = \frac{C_{\text{rilascio libero}}}{C_{\text{rilascio barriera}}}$$

R_M , invece, dipende dalla portata d'acqua per unità di lunghezza della cortina (\dot{m}_{H_2O}), alla velocità iniziale delle goccioline di acqua (U_{d0}), dalla densità della nube in corrispondenza della cortina (ρ), dalla velocità del vento (V) e dall'altezza della cortina stessa (H_{wc}); esso è definito come:

$$R_M = \frac{\dot{m}_{H_2O} U_{d0}}{\rho V^2 H_{wc}}$$

La correlazione riportata in letteratura considera soltanto l'effetto meccanico (diluizione per trascinamento di aria nella nuvola di gas). Infatti nelle prove sperimentali su campo e in galleria del vento effettuate per costruire il modello sono stati utilizzati gas con scarso assorbimento in acqua (Cl_2 , CO_2 , SF_6 , N_2). Nel caso di gas che possano essere assorbiti dall'acqua, come l'ammoniaca, l'efficacia della barriera d'acqua stimata con la correlazione riportata in Figura 4.3 viene quindi sottostimata ottenendo una valutazione conservativa.

La correlazione si basa su rilasci di gas pesanti (più densi dell'aria) con velocità costante e parallela al terreno, a pochi centimetri dal livello del suolo e con durate di circa 10 minuti. In altri termini, è stata studiata l'interazione della barriera con la nube in diffusione passiva, mentre non sono state indagate le interazioni tra la quantità di moto del termine sorgente e la cortina d'acqua (le svariate configurazioni incidentali possibili rendono questa analisi troppo onerosa); tali assunzioni risultano in linea con il caso presente, dove il rilascio di ammoniaca non è associato a rilasci di quantità di moto.

4.5.2 Dati e assunzioni

I seguenti dati e assunzioni sono stati utilizzati per la valutazione dell'efficacia della barriera d'acqua:

- ✓ è stata considerata una portata complessiva d'acqua pari a 5000 l/min;
- ✓ sono stati considerati due regimi di funzionamento:
 - attivazione contemporanea di tutti gli ugelli presenti lungo il bacino (4 lato mare + 4 lato terra), con una portata per ugello pari a 625 l/min;
 - attivazione dei soli ugelli presenti lato mare, con una portata per ugello pari a 1250 l/min;
- ✓ pressione di esercizio all'ugello pari a 7.2 barg;
- ✓ distanza tra due ugelli consecutivi pari a 14.3 m;
- ✓ altezza massima della cortina pari a 9 m.

La portata specifica per unità di lunghezza della barriera (\dot{m}_{H_2O}) è stata quindi calcolata in 1.5 kg/m/s nella configurazione con 4 ugelli (attivazione della barriera lato mare) e 0.7 kg/m/s nella configurazione con 8 ugelli (attivazione simultanea delle barriere lato mare e lato terra).

La velocità delle goccioline d'acqua (U_{d0}) è stata stimata sulla base della pressione d'esercizio (7.2 barg) utilizzando la definizione di pressione dinamica:

$$P = \frac{1}{2} \rho v^2$$

dove:

- ✓ P pressione dinamica, pari a 7.2 barg;
- ✓ ρ densità dell'acqua, pari a 1000 kg/m³;
- ✓ v velocità di efflusso delle goccioline d'acqua, corrispondente al parametro del modello U_{d0} .

Il valore calcolato risulta quindi 38 m/s.

La densità e la velocità della nube in corrispondenza della barriera d'acqua sono state valutate sulla base dei risultati ottenuti nella simulazione CFD, come riassunto in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Velocità e densità della nube in corrispondenza della barriera d'acqua

Simulazione	Velocità della nube [m/s]	Densità della nube [kg/m ³]
2F	0.5	1.2
6D	1.5	1.2
10D	2.4	1.2

La seguente Figura 4.4 riporta i risultati del calcolo del fattore di diluizione per gli scenari considerati (attivazioni della barriera lato mare, 4 ugelli, o attivazione contemporanea di entrambe le barriere, 8 ugelli).

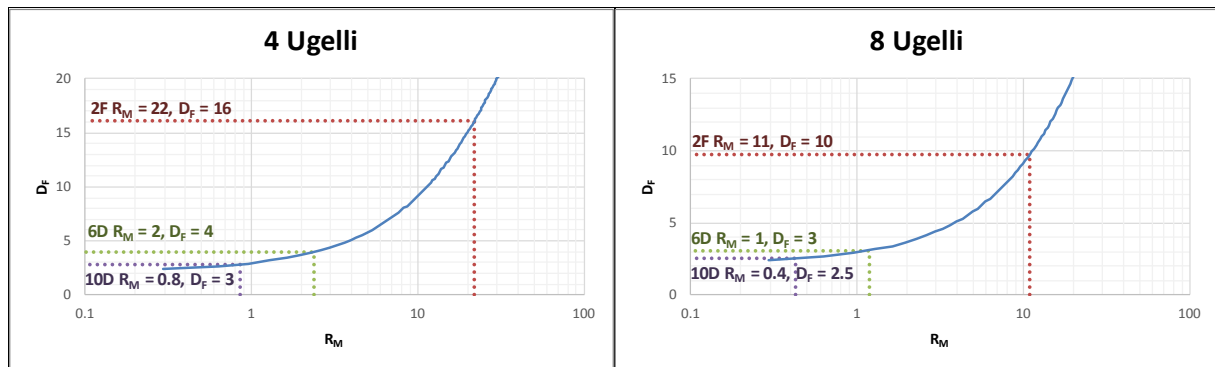


Figura 4.4: Calcolo del fattore di diluizione

Essendo la portata totale d'acqua la stessa, l'attivazione di una barriera (4 ugelli) comporta una portata specifica per ugello doppia rispetto al caso di attivazione di due barriere (8 ugelli); ne consegue un fattore R_M doppio nel primo caso rispetto al secondo. Tale differenza viene però mitigata dall'andamento della correlazione tra fattore di diluizione (D_F) e R_M , portando quindi a coefficienti di diluizione paragonabili in entrambi i casi.

Un effetto più marcato è invece legato alla velocità del vento, in virtù della distorsione della barriera d'acqua che ne comporta una riduzione dell'efficacia all'aumentare della velocità del vento. Tale riduzione di efficacia è solo parzialmente compensata dalla maggiore miscelazione della nube di vapori ammoniacali con l'atmosfera.

4.6 RISULTATI DELL'ANALISI CFD

I risultati delle simulazioni CFD hanno messo in evidenza come la concentrazione di ammoniaca sul punto di riferimento utilizzato per l'analisi (si veda anche precedente Figura 4.1) venga ridotta di un ordine di grandezza mediante l'attivazione della barriera d'acqua.

5 CONCLUSIONI

Prendendo in esame il caso oggetto del presente studio, costituito dalla dispersione di ammoniaca in aria durante lo scarico nel bacino di diversione del refluo in uscita dall'impianto Sodiera, tra le varie tecnologie descritte nei paragrafi precedenti quella selezionata in quanto ritenuta la migliore applicabile al contesto in esame consiste nella realizzazione di una barriera a muro d'acqua. Infatti, questo sistema può risultare vantaggioso nel contesto in esame per diversi motivi, in particolare:

- ✓ si presta bene ad essere utilizzato in ambienti esterni e superfici ampie;
- ✓ facilità di ispezione, controllo e manutenzione degli ugelli;
- ✓ permette di ottenere una riduzione della concentrazione di ammoniaca dispersa in aria, in quanto l'ammoniaca presenta caratteristiche di elevata solubilità in acqua;
- ✓ l'erogazione di acqua con elevati livelli di portata e pressione massimizza l'effetto di trascinamento dell'aria (entrainment) in prossimità del getto, in quanto maggiore è l'energia cinetica delle gocce d'acqua, maggiore è la forza di trascinamento che queste esercitano sull'aria circostante e, conseguentemente, migliore è la diluizione di ammoniaca;
- ✓ l'acqua erogata dagli ugelli (a temperature comprese tra 10°C e 30°C in funzione della stagione) consente di raffreddare la nube di gas in quanto l'acqua convogliata al bacino di diversione ha una temperatura di circa 80°C, in questo modo i vapori ammoniacali subiscono un raffreddamento e rimangono confinati sul pelo libero del bacino;
- ✓ disponibilità di acqua di mare per l'alimentazione della barriera d'acqua;
- ✓ possibile attivazione (sia in maniera automatica che manuale da sala controllo) qualora il refluo della UP Sodiera venga deviato verso il bacino di diversione.

A conferma dell'efficacia della soluzione installata per l'abbattimento dei vapori ammoniacali, è stata condotta un'analisi CFD che ha messo in evidenza come la concentrazione di ammoniaca su un punto di riferimento viene ridotta di un ordine di grandezza mediante l'attivazione della barriera d'acqua installata sul nuovo bacino.

REFERENZE

- [1] D'Appolonia, Doc. No. 14-1339-H1, Stabilimento di Rosignano, Rapporto di Sicurezza 2016, maggio 2016
- [2] D'Appolonia, Doc. No. 16-365-H1, Installazione Impianto Trattamento Effluenti liquidi, Relazione Tecnica di Supporto alla Dichiarazione di non Aggravio del Rischio, maggio 2016
- [3] European Commission - Integrated Pollution Prevention and Control, "Best Available Techniques Reference Document on Emissions from Storage", 2006
- [4] European Commission - Integrated Pollution Prevention and Control, "Best Available Techniques Reference Document on Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Other (LCIV-S) Industry", 2007
- [5] Brinkmann T., Giner Santonja G., Yükseler H., Roudier S., Delgado Sancho L.; "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector". EUR 28112 EN; doi:10.2791/37535
- [6] Giner Santonja G. G., Georgitzikis K., Scalet B. M., Montobbio P., Roudier S., Delgado Sancho L.; "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Intensive Rearing of Poultry or Pigs". EUR 28674 EN; doi:10.2760/020485
- [7] Rota R., Derudi M, Pontiggia M. – "Individuazione di metodi analitici per la valutazione della diluizione di nubi di gas mediante barriere d'acqua", Politecnico di Milano, 2008
- [8] Sportiello R., Jelmini V., Zani F., Colombo M., Cavallari, G.C. - "Utilizzo di lame d'acqua come dispositivo di abbattimento di vapori tossici: applicazione da un caso concreto di stoccaggio di ammoniaca". Atti del convegno VGR2000, Pisa, 24-26 ottobre 2000.
- [9] Uznanski D. T., Nédelka D. – "Water Spray Curtains: A promising technique to fight against major industrial hazards". IGT International Liquefied Natural Gas Conference Proceedings. 1. PO-20.1.
- [10] Lauri R. – "DeNOx plants: Safety in unloading and storage of aqueous ammonia", La Chimica e l'industria Web, settembre/dicembre 2014
- [11] Luketa-Hanlin, A., Koopman, R. P., Ermak, D. L. (2007). On the application of computational fluid dynamics codes for liquefied natural gas dispersion. J. Hazard. Mater. (140), 504-517.
- [12] Pontiggia, M., Derudi, M., Busini, V., Rota, R. (2009). Hazardous gas dispersion: a CFD model accounting for atmospheric stability classes. J. Hazard. Mater. (171), 739-747.
- [13] K. Hald, J.M. Buchlin, A. Dandrieux, G. Dusserre, "Heavy gas dispersion by water spray curtains: A research methodology", Journal of Loss Prevention in the Process Industries 18 (2005) 506-511
- [14] J.P. Dimbour, D. Gilbert, A. Dandrieux, G. Dusserre, "Assessment of the effectiveness of downward water sprays for mitigating gaseous chlorine releases in partially confined spaces", Journal of Hazardous Materials A96 (2003) 127-141
- [15] A. Dandrieux, G. Dusserre, J. Ollivier, H. Fournet, "Effectiveness of water curtains to protect firemen in case of an accidental release of ammonia: comparison of the effectiveness for two different rates of ammonia", Journal of Loss Prevention in the Process Industries 14 (2001) 349-355

Stabilimento di Rosignano – UP Sodiera

Studio delle soluzioni tecniche per limitare l'evaporazione e l'allontanamento dei vapori ammoniacali dai bacini di diversione

