

Attenzione: anche le nebbie possono esplodere *

Caution! Mists can explode

Paolo Cardillo^o, Lucia Gigante, Christian Pasturenzi, Antonella Mazzei, Angelo Lunghi, Nicola Mazzei

Stazione sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese; tel. 02-516041; fax 02-514286; e-mail: cardillo@ssc.it

RIASSUNTO

L'industria chimica utilizza diversi fluidi di processo con proprietà molto diverse. Nonostante la maggior parte dei pericoli posti da tali fluidi sia ben documentata e regolamentata da apposite norme, c'è ancora una scarsa conoscenza su alcuni aspetti del loro utilizzo che possono creare situazioni pericolose. Per esempio, l'utilizzo di liquidi infiammabili è, in genere, considerato sicuro quando si opera ad una temperatura inferiore al punto di infiammabilità. Tuttavia, non a tutti è noto che una sospensione (nebbia, aerosol, spray) di un liquido in aria può essere infiammabile anche se il liquido è così poco volatile (bassa e trascurabile tensione di vapore a temperatura ambiente) da non essere presente in quantità apprezzabile nella fase vapore. Lo scopo di questa rassegna, basata sull'esame della letteratura, è soprattutto di richiamare l'attenzione su questo problema che non può essere sottovalutato

PAROLE CHIAVE: *nebbie, punto di infiammabilità, esplosioni*

ABSTRACT

Mist or aerosol explosions present a serious hazard to process industries. Heat transfer fluids, widely used in the chemical process industry, are flammable above their flash points and can cause mist explosions. Though the possibility of mist explosions has been widely documented, knowledge about their explosive potential is limited-

The goal of this review is to provide information that will help improve safety in process industries.

PAROLE CHIAVE: *mist, flash point, explosions*

* Questo lavoro è il primo di una serie di articoli a carattere monografico che la SSC intende dedicare alla sicurezza in ambito industriale. Allo scopo è stato formalizzato un apposito gruppo di specialisti dell'Istituto con il compito di monitorare la letteratura internazionale e di segnalare gli argomenti di interesse per i settori industriali di riferimento.

Inquadramento normativo

La sicurezza nei luoghi di lavoro con pericolo d'esplosione è regolamentata, a livello Europeo, da due direttive denominate ATEX (*Atmosphere Explosive*):

- Direttiva 1999/92/CE, del Parlamento europeo e del Consiglio, relativa alle prescrizioni minime per il miglioramento della tutela della sicurezza e della salute dei lavoratori che possono essere esposti al rischio di atmosfere esplosive.

- Direttiva 94/9/CE, del Parlamento europeo e del Consiglio, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative agli apparecchi e sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva.

Entrambe le Direttive sono state recepite nell'ordinamento giuridico italiano:

- Decreto Legislativo 12 giugno 2003, n. 233. Attuazione della Direttiva 1999/92/CE relativa alle prescrizioni minime per il miglioramento della tutela della sicurezza e della salute dei lavoratori che possono essere esposti al rischio di atmosfere esplosive.

- Decreto del Presidente della Repubblica 23 marzo 1998, n. 126. Regolamento recante norme per l'attuazione della Direttiva 94/9/CE in materia di apparecchi e sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva.

Il Dlg. 233/03 si introduce all'interno del più ampio Dlg. 626/94 e lo modifica inserendo il Titolo VIII-bis, "Protezione da atmosfere esplosive", con relativi Allegati.

Il Titolo si applica alle attività lavorative in cui siano presenti sostanze in grado di formare un'atmosfera esplosiva, ossia *"una miscela con l'aria, a condizioni atmosferiche, di sostanze infiammabili allo stato di gas, vapori, nebbie o polveri in cui, dopo accensione, la combustione si propaga all'interno della miscela incombusta"*.

Il Titolo dispone che il datore di lavoro debba adottare le misure tecniche e organizzative adeguate alla natura dell'attività, in modo particolare per prevenire la formazione di atmosfere esplosive. Viene prescritto al datore di lavoro di:

- effettuare la valutazione dei rischi e compilare il relativo documento prima dell'inizio dell'attività lavorativa;

- riesaminare periodicamente le misure tecniche e organizzative di prevenzione e protezione contro le esplosioni e, in ogni caso, ogniqualvolta si verificano cambiamenti rilevanti;

- prendere, in base alle risultanze, tutte le misure di prevenzione e protezione, collettive ed individuali, necessarie a ridurre al minimo il rischio.

La Direttiva ATEX è stato oggetto di numerosi convegni, seminari, giornate di studio, incontri organizzati da varie Associazioni e Enti (Federchimica, Associazione Industriali Provincia di Udine, Politecnico di Milano, Stazione sperimentale per i Combustibili, Vigili del Fuoco e altri ancora).

Da questi incontri è emerso che il pericolo rappresentato dalle esplosioni di gas, vapori e polveri è ben noto così come i mezzi utilizzati per minimiz-

zarne le conseguenze. Un problema può però nascere dal fatto che l'industria chimica utilizza diversi fluidi di processo con proprietà molto diverse e per gli usi più disparati. Non tutti questi fluidi prendono necessariamente parte alla reazione per formare il prodotto desiderato ma le loro proprietà sono sfruttate per altri scopi, per esempio si utilizzano come combustibili, lubrificanti, per il trasferimento del calore, ecc. Nonostante la maggior parte dei pericoli posti da tali fluidi sia ben documentata e regolamentata da apposite norme, c'è ancora una scarsa conoscenza su alcuni aspetti del loro utilizzo che possono creare situazioni pericolose.

Per esempio, l'utilizzo di liquidi infiammabili è, in genere, considerato sicuro quando si opera ad una temperatura inferiore al punto di infiammabilità. Tuttavia, non a tutti è noto che una sospensione (*nebbia, aerosol, spray*) di un liquido in aria può essere infiammabile anche se il liquido è così poco volatile (bassa e trascurabile tensione di vapore a temperatura ambiente) da non essere presente in quantità apprezzabile nella fase vapore.

Nelle occasioni prima citate (convegni, seminari, ecc.) il problema dell'esplosibilità delle nebbie è stato solo marginalmente sfiorato, probabilmente a causa delle scarse conoscenze attualmente disponibili.

Lo scopo di questa rassegna, basata sull'esame della letteratura, è soprattutto di richiamare l'attenzione su questo problema che non può essere sottovalutato.

Introduzione

Nebbie di combustibili liquidi più o meno finemente dispersi in aria che possono rimanere in sospensione per un lungo periodo, possono permettere la propagazione di una fiamma di combustione e quindi provocare un'esplosione. Pertanto, si deve concludere che tutti i fluidi combustibili che possono formare una nebbia devono essere considerati potenzialmente infiammabili o esplosibili (i due termini sono sinonimi). Questo può sembrare in contrasto con la prevalente assunzione che solo fluidi molto volatili costituiscono un pericolo d'esplosione. E' evidente che, in presenza di nebbie, il punto di infiammabilità non ha significato per quanto riguarda la sicurezza.

I pochi dati disponibili sembrano indicare che le esplosioni di nebbie possano essere anche più devastanti di quelle di gas e vapori a causa della elevata velocità di combustione e della maggiore concentrazione energetica nella fase liquida¹⁻⁴.

Il pericolo delle nebbie si evidenzia quando si ha a che fare con sostanze che presentano un alto punto di infiammabilità. Una tipica applicazione riguarda l'impiego di fluidi per il trasferimento del calore (HTF) che sono in genere composti ad alto peso molecolare (oli minerali, poliaromatici, aromatici sostituiti, ecc.). Tali fluidi solitamente hanno un alto punto di infiammabilità (150-260 °C), una temperatura di autoaccensione di 300-600 °C e un punto di ebollizione di 250-400 °C. Possono costituire un pericolo d'esplosione in caso di perdita dalle linee o

dalle flange in uno spazio confinato. Infatti, il liquido che fuoriesce per azione dell'alta pressione forma una dispersione fine ⁵⁻⁷.

Tali dispersioni hanno un rapporto superficie/volume più alto rispetto ai liquidi; come risultato, il trasferimento di calore e di massa è molto più alto. Una sorgente di accensione può vaporizzare rapidamente parte delle gocce al di sopra del punto di infiammabilità, innescando un incendio e/o un'esplosione.

Benché poco conosciuto (perché finora poco studiato), il fenomeno non è affatto nuovo: nel 1947 Sullivan e coll.⁸ hanno riportato i primi dati sperimentali sull'infiammabilità di nebbie generate da idrocarburi ad alto punto di ebollizione. I risultati, però, sembrano dipendere in larga misura dalla metodologia e dalle condizioni operative e non consentono di chiarire i meccanismi coinvolti.

Successivamente, Burgoyne e coll.⁹⁻¹¹ hanno studiato l'infiammabilità delle nebbie di oli pesanti tentando di determinarne i limiti di infiammabilità. Nel 1955, è stato pubblicato un articolo di Eichorn ¹² che aveva il preciso scopo di richiamare l'attenzione sul pericolo rappresentato dall'esplosibilità delle nebbie.

Il tentativo di Eichorn di spiegare il fenomeno delle esplosioni di nebbie è illustrato nella Fig. 1. La retta "Aria satura di vapori" rappresenta il *dew point* (punto di rugiada), cioè la temperatura a cui i vapori saturi cominciano a condensare. Per temperature superiori alla temperatura di *dew point* il fluido esiste soprattutto allo stato di vapore e può formare miscele infiammabili. Nella fase vapore l'intervallo di infiammabilità è delimitato dalle corrispondenti temperature limite (TLi e TLs). Generalmente, la temperatura a cui si raggiunge la concentrazione del limite inferiore (TLi) corrisponde al punto di infiammabilità. A temperature inferiori al

dew point, c'è la zona delle nebbie.

Nel 1996 Febo e Valium ¹³ hanno pubblicato una statistica relativa alle esplosioni di nebbie: dall'1985 al 1995 si sono verificate ben 54 incidenti che hanno coinvolto fluidi per il trasferimento del calore con danni per oltre 150 milioni di dollari. Particolarmente interessante è la descrizione di un incidente che ha visto coinvolta una centrale termica contenente circa 800-900 litri di fluido per il trasferimento di calore con un punto di infiammabilità di 232 °C. Il sistema era posizionato in un box 18 x 30 metri, in cemento armato. Si è verificata una perdita da un giunto di espansione con conseguente formazione di una nebbia confinata che è stata innescata da una fiamma pilota. L'aumento di pressione ha divelto due pareti e incurvato una terza.

Febo e Valium ¹³ hanno anche richiamato l'attenzione sul fatto che le proprietà di questi fluidi possono trarre in inganno facendoli considerare come non suscettibili di provocare un'esplosione: per esempio, molti sono ingannati dall'alto valore del punto di infiammabilità: empiricamente si ritiene che fluidi con un flash point superiore a 300 °C non costituiscono un pericolo d'esplosione. La possibilità di esplosione di una nebbia rende la "barriera" del punto di infiammabilità inadeguata ¹⁴. Altri incidenti sono stati ben descritti da Kletz ¹⁵ e Kohlbrand ¹⁶.

Molto lavoro sperimentale in questo campo è stato condotto sulla combustione di liquidi atomizzati utilizzati nei bruciatori e nei motori diesel, molto meno sul pericolo di esplosioni accidentali.

Un altro aspetto di particolare interesse pratico e scientifico è rappresentato dalle miscele ibride: la miscela infiammabile non è costituita solo dalla fase liquida ma anche da una fase gas o vapore. La fase gassosa può essere costituita dallo stesso vapo-

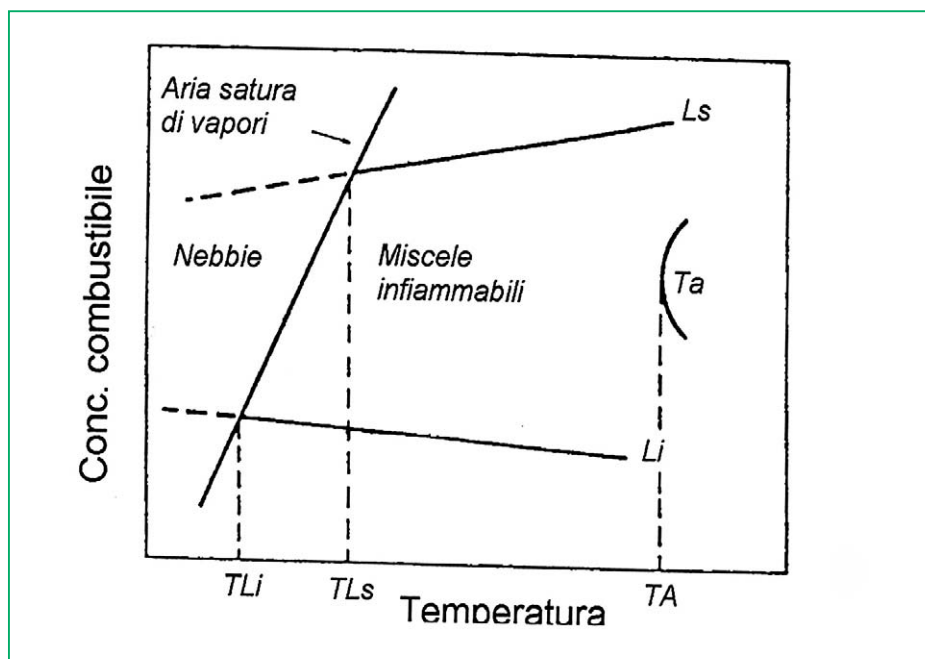


FIG. 1 - Diagramma di Eichorn

re del liquido atomizzato oppure dai vapori di un liquido infiammabile completamente diverso. Il secondo caso si verifica per esempio nella dispersione di emulsioni che, ulteriore complicazione, possono essere costituite da due liquidi infiammabili oppure da uno infiammabile e uno inerte.

Diversi studi sperimentali hanno chiaramente mostrato che miscele di idrocarburi con un punto di infiammabilità superiore a 120-130 °C sono accendibili da una scintilla anche a temperatura ambiente quando atomizzati sotto forma di gocce¹⁷⁻¹⁹.

Hirsch e coll.²⁰ hanno esaminato un gran numero di liquidi (con punti di infiammabilità tra 45 e 240 °C) atomizzati meccanicamente (dimensioni delle gocce 0,35-0,9 mm). Questi AA hanno anche misurato la pressione d'esplosione. I loro risultati permettono di trarre le seguenti conclusioni:

- non c'è alcuna relazione tra il punto di infiammabilità e la pressione sviluppata;
- liquidi con punto di infiammabilità <100 °C si accendono tutti con una energia d'accensione di 1,1 J;
- liquidi con punto di infiammabilità > 100 °C si accendono tutti con una energia di 10 J (non sono state utilizzate energie intermedie);
- con miscele quiescenti di nebbie (dimensioni delle gocce <10 μm) non si è mai verificata l'accensione, anche con energie molto alte.

Formazione di nebbie e grado di dispersione

Sospensioni di liquidi in aria sono prodotte soprattutto in due modi²¹⁻²⁵:

- per condensazione di vapori in aria satura per raffreddamento al di sotto del dew point (dimensione media delle gocce minore di 10 μm) o rapida espansione di liquidi sotto pressione (es. GPL) (nebbia di tipo fisico);
- per atomizzazione meccanica attraverso un ugello, un foro, ecc. (dimensione media delle gocce maggiore di 100 μm) (nebbia di tipo meccanico)

Le sospensioni di gocce sono sottoposte ad alcuni processi dinamici che sono decisivi per le loro proprietà:

- se due gocce collidono (in un flusso d'aria) tenderanno, a causa della tensione superficiale, ad unirsi per formare una singola goccia di maggiori dimensioni (coalescenza). Questo processo è tanto più significativo quanto maggiore è la concentrazione delle gocce in sospensione. Alla fine si verificherà la precipitazione della goccia risultante a causa della gravità;
- se le gocce urtano una parete potranno disperdersi in gocce più piccole oppure essere incorporate (secondo l'impulso) nel liquido presente sulla parete umida. Questo processo porta alla rimozione di fase liquida dalla sospensione.

L'interazione delle gocce fra di loro e con le pareti rappresenta la maggiore differenza rispetto alla sospensioni di polveri: le nebbie sono molto più difficili da descrivere in termini di concentrazione e di dimensioni medie.

Per sospensioni di gocce monodisperse, la granu-

lometria della dispersione è sufficientemente descritta specificando, per esempio, il diametro della goccia. In tali sospensioni, nel corso del tempo, si verifica la coalescenza a causa della collisione delle gocce tra di loro che provoca un incremento della massa iniziale. Se le gocce sono formate da forze cinetiche turbolente, si verifica una più larga distribuzione delle dimensioni delle gocce.

Ci sono stati diversi tentativi di correlare alcune proprietà del liquido (es. densità, tensione superficiale, viscosità) e le condizioni di processo (pressione di scarica, diametro dell'orifizio) con le dimensioni delle gocce. Bowen e Shirvill⁵ concludono che, contrariamente a quanto ci si potrebbe attendere, ad una pressione prefissata, aumentando il diametro dell'orifizio diminuiscono le dimensioni delle gocce. Lo stesso studio evidenzia che al diminuire della pressione aumentano le dimensioni delle particelle.

La determinazione sperimentale della distribuzione granulometrica delle gocce ha subito un notevole impulso dall'applicazioni di metodi ottici basati sulla diffrazione laser. Sono ormai disponibili apparecchiature commerciali appositamente dedicate a questo tipo di studi.

Per gocce di liquido che si formano a seguito di una perdita, la misura delle dimensioni delle particelle richiede una tecnica non intrusiva, che non interferisca con il processo di formazione o con le singole gocce formate. Il processo di atomizzazione è molto rapido e richiede una tecnica di misura altrettanto rapida. Tecniche ottiche presentano tali caratteristiche e sono pertanto molto utili per studiare il processo di atomizzazione²⁶⁻²⁸.

Krishna e coll.^{14,29}, per determinare le dimensioni delle gocce, hanno utilizzato l'analizzatore di particelle Malvern a diffrazione laser molto ben descritto in letteratura e largamente utilizzato negli studi riguardanti l'iniezione di combustibile nei motori. Lo strumento si basa sul principio della diffrazione di Fraunhofer con l'angolo di diffrazione inversamente proporzionale al diametro di una goccia sferica.

La sperimentazione di Krishna e coll.²⁹ riguardava la formazione di una nebbia da una perdita di fluidi HTF in un processo industriale con lo scopo di studiare gli effetti delle condizioni operative del processo (temperatura, pressione, dimensioni della perdita).

Si possono trarre le seguenti conclusioni: ad alte temperature i liquidi presentano densità, viscosità e tensione superficiale più basse e quindi le nebbie sono formate da particelle con diametro medio più piccolo. La pressione ha una influenza più diretta sull'atomizzazione: pressioni più alte aumentano la velocità del liquido che accorcia le distanze di formazione della nebbia e quindi si formano gocce di diametro medio più piccolo. Questi AA. hanno fornito diverse regole empiriche che possono aiutare nella scelta dei fluidi più idonei:

- fluidi per il trasferimento di calore di alta densità formano, in seguito ad una perdita, gocce più piccole (per il fatto che il liquido fuoriesce caldo)
- fluidi con alta viscosità formano difficilmente

nebbie molto

■ fluidi con alta tensione superficiale formano, in seguito ad una perdita, gocce di dimensioni più grandi

■ pressioni operative più alte producono nebbie prossime al punto di perdita e gocce di dimensioni più piccole

Meccanismo di combustione

Il processo di combustione delle goccioline che costituiscono la nebbia inizia con la fornitura di una certa quantità di energia da una sorgente esterna (energia di innesco). Questa energia fa aumentare la temperatura della goccia e provoca l'evaporazione di una parte del liquido. Se si forma una miscela infiammabile vapore-aria in prossimità della goccia, questa è accesa dall'energia rimanente provocando la combustione della goccia. L'energia fornita deve essere sufficiente per sostenere l'intero processo (energia minima di accensione). La facilità di accensione aumenta al diminuire delle dimensioni delle gocce³⁰ a causa del fatto che il liquido deve parzialmente vaporizzare prima dell'accensione. Con gocce di piccolo diametro si ha un aumento del rapporto area superficiale/volume che accelera il processo di vaporizzazione che è essenzialmente una combinazione del trasferimento di calore e di massa.

È stato sperimentalmente dimostrato che in una nebbia con gocce di dimensioni diverse, le gocce più piccole si accendono più velocemente e bruciano davanti al risultante fronte di fiamma^{31,32}.

Il modello postulato, per una singola goccia, è che la goccia fornisce il combustibile per evaporazione. Poiché l'ossidante (l'ossigeno) e il combustibile sono inizialmente separati, si forma una fiamma di diffusione che avvolge la goccia (Fig. 2)²⁵.

In sistemi reali si verificano forti distorsioni rispetto a questo semplice modello di simmetria sferica.

Caratteristiche di infiammabilità

Per quanto riguarda la combustione delle nebbie, sono importanti le seguenti proprietà:

- la quantità di liquido presente nella miscela
- la "finezza" della dispersione, determinata dal diametro medio delle gocce; al diminuire delle dimensioni aumenta l'area superficiale e aumenta la velocità di evaporazione
- il moto relativo tra la fase liquida e quella gassosa

Limiti di infiammabilità

Come per le miscele gassose, per le sospensioni di gocce di un liquido infiammabile la massa di sostanza per unità di volume è una quantità decisiva per il processo di combustione. Se la concentrazione è troppo bassa, la fiamma non si propaga, cioè non è stato raggiunto il limite inferiore. Questa concentrazione è molto difficile da determinare sperimentalmente. Risultati soddisfacenti sono stati ottenuti solo in casi speciali, dove sono state generate sospensioni omogenee di gocce praticamente monodisperse.

Come per le polveri anche per le nebbie il limite inferiore di infiammabilità è espresso in g/m^3 e dipende dalle dimensioni delle gocce. Teoricamente esiste anche un limite superiore, ma - come per le polveri - è molto difficile che una nebbia altamente concentrata sia omogenea in ogni punto, per cui la determinazione del limite superiore ha scarso significato pratico.

Le esplosioni delle nebbie sono molto simili a quelle di polvere; entrambe dipendono dalle dimensioni delle particelle: le particelle più fini (minori di 10 μm) rimangono più tempo in sospensione e presentano un'area superficiale maggiore. In questo caso il fronte di fiamma volatilizza facilmente più liquido dalle piccole particelle che permette alla fiamma di continuare a propagarsi. Le nebbie con particelle più grossolane non vaporizzano comple-

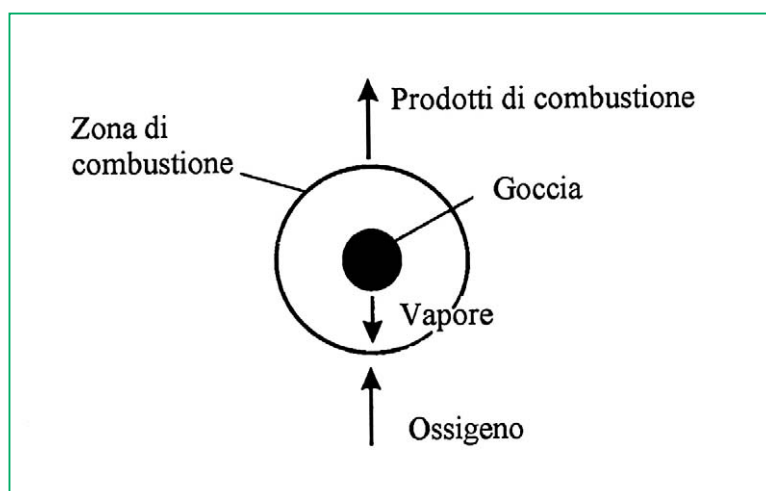


Fig. 2 - Rappresentazione schematica della combustione di una singola goccia

tamente anche in seguito al passaggio del fronte di fiamma, pertanto è possibile la propagazione della fiamma con una concentrazione del materiale superiore a quella di un'esplosione di vapore. Inoltre, la velocità di ricaduta di queste particelle grossolane non può più essere trascurata rispetto alla velocità di propagazione della fiamma verso l'alto.

In queste condizioni la fiamma è alimentata da una miscela che ha una concentrazione di combustibile più alta (di diversi ordini di grandezza) rispetto ad una miscela "statica". Ed è per questo motivo che la fiamma può propagarsi anche se la concentrazione della miscela "statica" è più bassa di quella del limite inferiore. La propagazione della fiamma verso il basso può avvenire solo con nebbie costituite da particelle molto piccole.

Se il diametro delle gocce è superiore a 40 μm le gocce bruciano individualmente, con una goccia che accende quella vicina.

Se le dimensioni delle gocce e quindi la distanza tra le gocce supera un valore critico, la fiamma non si propaga. La distanza media tra i centri delle gocce nelle miscele limite è circa 22 volte il diametro delle gocce per gocce < 10 μm e di circa 31 volte per gocce > 40 μm .

Molto lavoro sperimentale è stato condotto da Burgoyne e coll. ^{9-11,33-35}. Burgoyne e Cohen ³⁵ hanno, tra i primi, osservato che il limite inferiore di una nebbia con dimensioni delle gocce >40 μm è approssimativamente uguale a quello di una mi-

sceola omogenea in cui la fase liquida è completamente allo stato di vapore. Per es., per il tetraidro-naftalene (tetralina) il limite inferiore è 41-45 g/m^3 (diametro delle particelle 7-55 μm) e questo fatto è stato spiegato nel modo seguente: durante la combustione il calore radiante della fiamma è rapidamente assorbito dalle gocce che sono davanti al fronte di fiamma e quindi vaporizzano al procedere della propagazione di questa per cui la fiamma, in realtà, si propaga in una miscela omogenea vapore-aria e non in una nebbia.

La NFPA ³⁶ suggerisce 40-50 g/m^3 come valore tipico del limite inferiore di infiammabilità di nebbie di idrocarburi.

Energia minima di accensione

La variazione dell'energia minima di accensione in funzione del diametro delle gocce è riportata nella Fig. 3: come si vede per la tetralina ³⁷ e l'eptano ³⁸.

Con le scintille come innesco, gocce di 10-30 μm richiedono meno energia. I dati della Figura sembrano indicare che per nebbie con diametro delle gocce ottimale l'energia minima di accensione sia più alta di quella dei vapori puri (eptano 0,24 mJ; tetralina 0,21 mJ) ³¹. L'effetto combinato del diametro delle gocce e della stechiometria sull'energia minima di accensione è mostrato nella Fig. 4 ³⁹ per la tetralina e nella Fig. 5 per l'eptano ³⁹.

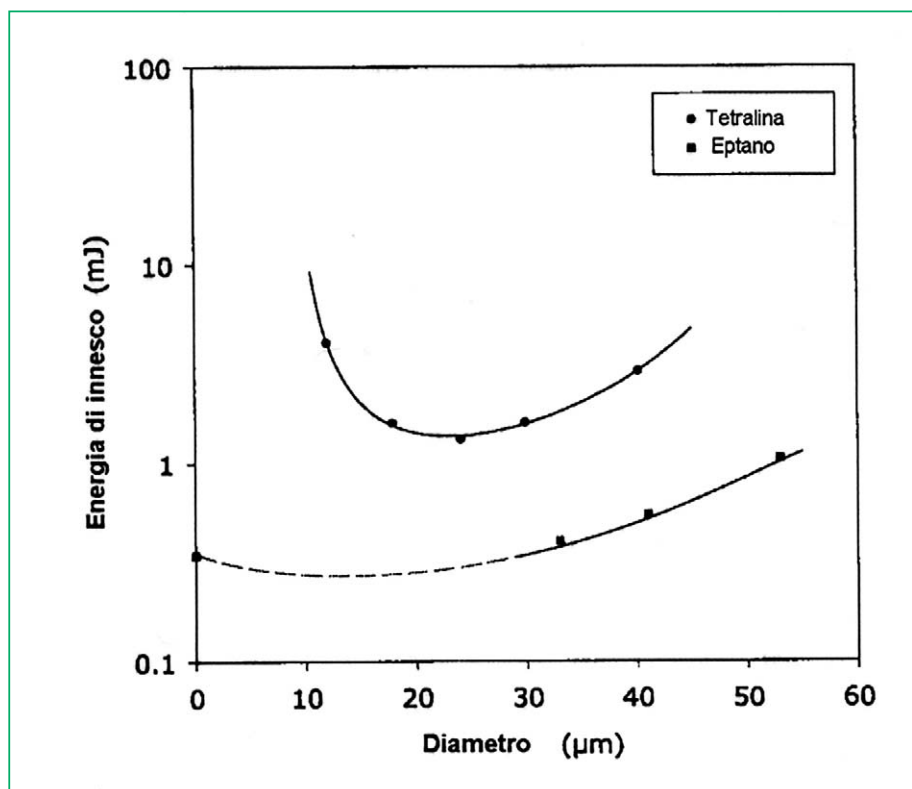


Fig. 3 - Variazione dell'energia minima di accensione in funzione del diametro delle gocce.

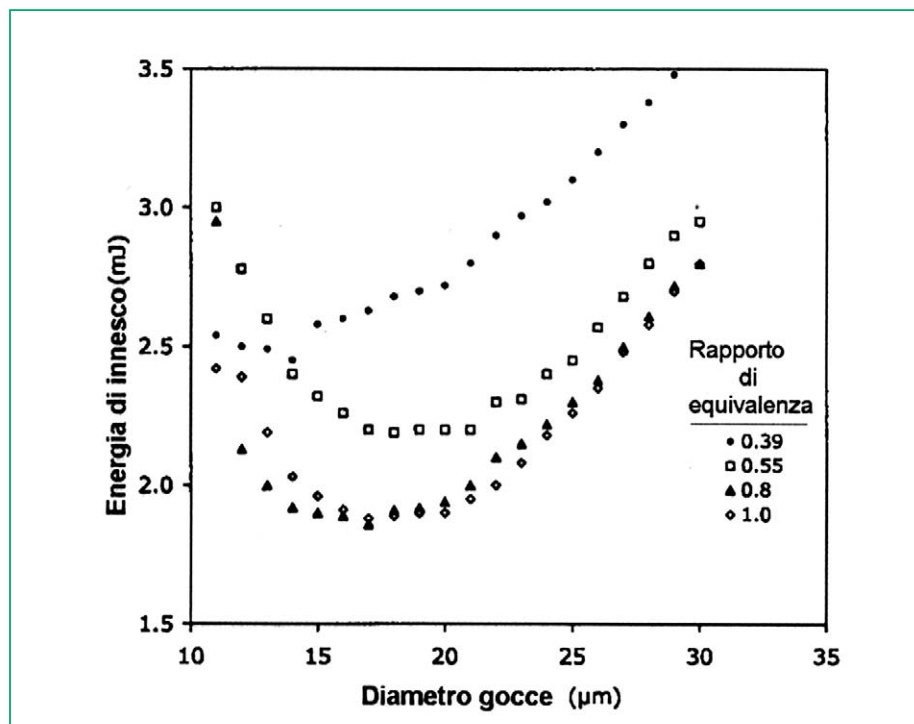


Fig. 4 - Variazione dell'energia minima in funzione del diametro delle gocce

Uno studio di Dietrich e coll.⁴⁰ mostra che all'aumentare della concentrazione del combustibile l'energia minima diminuisce così come un aumento della concentrazione di ossigeno.

L'effetto del diametro delle gocce (>40µm) per l'isooctano è stato studiato da Ballal e Le Febvre⁴¹ (Fig. 6). L'energia minima di accensione delle ne-

bie dipende anche dalla temperatura e dalla pressione⁴².

Poiché è necessario fornire energia anche per vaporizzare le gocce le E_{\min} delle nebbie sono di almeno un ordine di grandezza più alte che per i comuni gas e vapori.

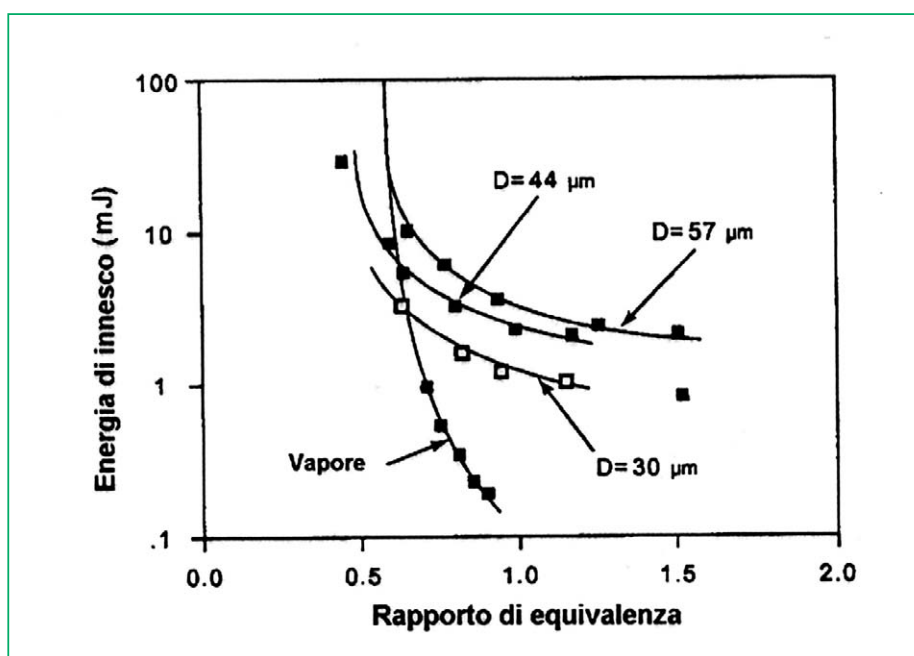


Fig. 5 - Variazione dell'energia minima in funzione della concentrazione del combustibile

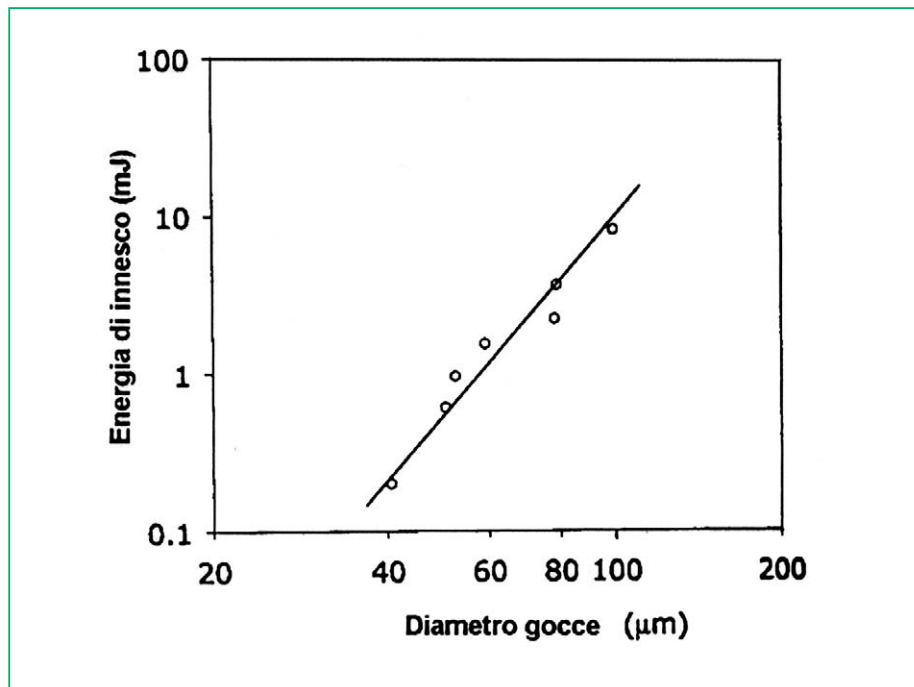


Fig. 6- Variazione dell'energia minima in funzione del diametro delle gocce dell'isotano

Temperatura di autoaccensione

Saitoh e coll. ⁴³ hanno determinato la TA del n-eptano e del n-esadecano: per entrambi i combustibili la temperatura minima del forno necessaria per

l'accensione diminuisce all'aumentare del diametro delle gocce. Questo è spiegabile con il fatto che gocce piccole forniscono meno vapore infiammabile rispetto a quelle più grandi.

Wong e coll. ⁴⁴ riportano che le nebbie possono

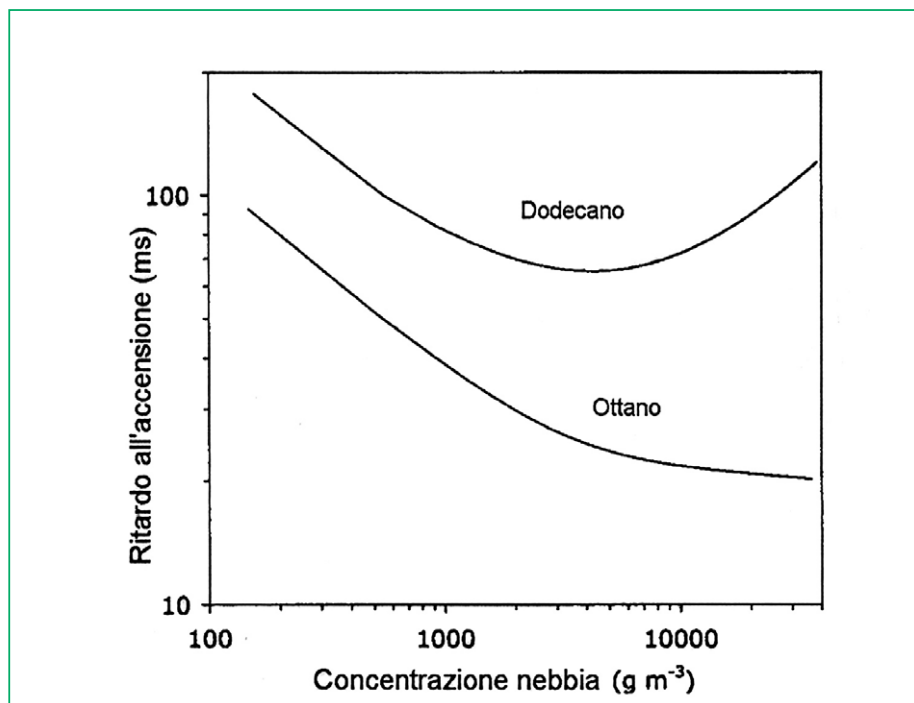


Fig. 7- Ritardo all'accensione in funzione della concentrazione della nebbia

autoaccendersi in uno dei tre modi seguenti:

- accensione localizzata: gocce di grande diametro si autoaccendono in modo simile alle singole gocce, quando non c'è interazione tra gocce adiacenti;
- accensione globale: per nebbie costituite da gocce di piccolo diametro, la zona di reazione è distribuita tra le gocce, con queste che non si comportano come se fossero isolate tra di loro. Quando la nebbia si accende, la fiamma circonda l'esterno di una zona che comprende molte gocce mentre l'interno non è coinvolto nella combustione in quanto troppo ricco in combustibile;
- accensione omogenea: nebbie con gocce di dimensioni ancora più piccole, quando esposte ad alte temperature, vaporizzano prima dell'accensione; pertanto, la loro accensione non è differente da quella di un vapore.

Rah e coll. ⁴⁵ hanno studiato l'autoaccensione di nebbie del dodecano in funzione della concentrazione di ossigeno: il ritardo all'accensione diminuisce all'aumentare della concentrazione di ossigeno mentre Mizutani e coll. ^{46,47} hanno mostrato che la turbolenza fa diminuire la TA.

Un esempio dell'effetto della concentrazione delle nebbie sul ritardo all'accensione è riportato nella Fig. 7 ⁴⁸ che si riferisce all'ottano e al dodecano: l'ottano diventa più facilmente accendibile all'aumentare della concentrazione mentre il dodecano mostra un minimo e diventa più difficilmente accendibile all'aumentare della concentrazione.

La differenza può essere spiegata dal fatto che il dodecano ha un punto di ebollizione più alto dell'ottano e quindi più difficile da vaporizzare e quindi di una massa di combustibile più alta funge da pozzo di calore.

Aggiunta di inerti

L'aggiunta di un gas inerte in quantità sufficiente rende impossibile la propagazione della fiamma in una nebbia, come accade normalmente per i gas, i vapori e le polveri.

Nel caso di nebbie di tipo fisico, la minima quantità di gas inerte da aggiungere per impedire la propagazione della fiamma è praticamente la stessa di quella che si aggiungerebbe con i vapori. Per es., le nebbie di tetralina richiedono il 40 % di N₂ o il 28 % di CO₂ ⁴⁹.

Le nebbie di tipo meccanico, di dimensioni più grossolane, richiedono una concentrazione più alta (fino a 1,5 volte) di gas inerte.

Per evitare le esplosioni accidentali causate da nebbie è talvolta possibile aggiungere direttamente nella fase liquida una sostanza inerte (acqua, CCl₄, ecc.) che crea un'atmosfera inerte durante la vaporizzazione della nebbia.

Tuttavia, Pidoll ¹⁹ ha dimostrato che l'accensione di una nebbia e la propagazione della fiamma sono possibili anche con un contenuto d'acqua superiore al 50 % in peso.

Altri mezzi di prevenzione sono descritti nella letteratura specializzata ⁵⁰⁻⁵⁹.

BIBLIOGRAFIA

1. G.C. VINCENT, W.B. HOWARD: *Hydrocarbon mist explosions. Part 1. Prevention by explosion suppression*. AIChE Loss Prevention, **10**, 43 (1976)
2. C.E. POLYMERPOULOS: *Flame propagation in aerosols of fuel droplets, fuel vapor and air*. Combust. Sci. Technol., **40**, 217 (1984)
3. K.K. CHAN, C.S. JOU: *An experimental and theoretical investigation of the transition phenomenon in fuel spray deflagration. 1. The experiment*. Fuel, **67**, 1223 (1988)
4. K.K. CHAN, C.S. JOU: *An experimental and theoretical investigation of the transition phenomenon in fuel spray deflagration. 2. The model*. Fuel **68**,139 (1988)
5. P.J. BOWEN, L.C. SHIRVILL: *Combustion hazards posed by the pressurized atomization of high flash point liquids*. J. Loss Prev. Process Ind., **7**, 233 (1994)
6. K. KRISHNA, W.J. ROGERS, M.S. MANNAN: *The use of aerosol formation, flammability, and explosion information for heat-transfer fluid selection*. J. Hazard. Materials, **104**, 215 (2003)
7. P.J. BOWEN, L.R.J. CAMERON : *Hydrocarbon aerosol explosion hazards – a review*. Trans. IChemE, **77B**, 22 (1999)
8. M.V. SULLIVAN, J.K. WOLFE, W.A. ZISMAN: *Flammability of the higher boiling liquids and their mists*. Ind. Eng. Chem., **39**,1607 (1947)
9. J.H. BURGOYNE, J.F. RICHARDSON: *The inflammability of oil mists*. Fuel, **28**, 2 (1949)
10. J.H. BURGOYNE, G. WILLIAMS LEIR: *Inflammability of liquids*. Fuel, **28**, 145 (1949)
11. J.H. BURGOYNE: *Mist and spray explosions*. Chem. Eng. Prog., **53**, 121 (1957)
12. J. EICHORN: *Caution! Mists can explode*. Petroleum Refiner, **34**, 194 (1955)
13. H. FEBO, J.V. VALIULIS: *Recognize the potential for heat-transfer-fluid mist explosions*. Chem. Eng. Prog., 92 [3] 52 (1996)
14. J. SUKMARG, K. KRISHNA, K.D. KIHM, W.J. ROGERS, M.S. MANNAN: *Non intrusive characterization of heat transfer fluid aerosols in air*. J. Loss Prevention Proc. Ind., **15** (1) 19, 2002
15. T.A. KLETZ: *Some fires and explosions in liquids of high flash point*. J. Hazard. Materials, **1**, 165 (1976)
16. H.T. KOHLBRAND: *Case history of a deflagration involving an organic solvent/oxygen system below its flash point*. Plant/Operat. Prog., **10** [1] 52 (1991)
17. S.J. COOK, C.F. CULLIS, A.J. GOOD: *The measurement of flammability limits of mists*. Combustion

- st. Flame, **30**, 304 (1977)
18. D.J. LEWIS: *Dust explosions – Their general relationship to gas, vapor and mist explosions with particular reference to venting*. AIChE Loss Prevention Symp., **19**, 1985
 19. U. PIDOLL: *The ignition of clouds of sprays, powders and fibers by flames and electric sparks*. J. Loss Prev. Process Ind., **14**, 103 (2001)
 20. W. HIRSCH, D. HEMPEL, H. FORSTER: *Prevention of fire and explosion in industrial spraying of hydrocarbons with high flash point*. 9th Internat. Symp. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Barcellona, 1998, p. 760
 21. F.A. WILLIAMS: *Spray combustion theory*. Combust. Flame, **3**, 215 (1959)
 22. A. WILLIAMS: *Combustion of droplets of liquid fuels. A review*. Combust. Flame, **21**, 1 (1973)
 23. G.M. FAETH: *Current status of drop and liquid combustion*. Prog. Energy Combust. Sci., **3**, 191 (1977)
 24. G.M. FAETH: *Evaporation and combustion of sprays*. Prog. Energy Combust. Sci., **9**, 1 (1983)
 25. A. WILLIAMS: *Combustion of Liquid Fuel Sprays*. Butterworths, Londra, 1990
 26. I. CHABAY, D. BRIGHT: *Measuring aerosol particles*. Chemtech, **9** (11) 694 (1979)
 27. L. BAYVEL, Z. ORZECZOWSKI: *Liquid Atomization*. Taylor & Francis, Washington, 1993
 28. H.G. BARTH: *Modern Methods of particle Size Analysis*. Wiley & Sons, New York, 1984, p. 135
 29. K. KRISHNA, T.K. KIM, K.D. KIHM, W.J. ROGERS, M.S. MANNAN: *Predictive correlations for leaking heat transfer fluid aerosols in air*. J. Loss Prev Process Ind., **16**, 1 (2003)
 30. B. LEWIS, G. VON ELBE: *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. 3^a Ed., Academic Press Inc., New York, 1987
 31. L.G. BRITTON: *Avoiding Static Ignition Hazards in Chemical Operations*. AIChE, New York, 1999
 32. S.C. WONG, X.X. LIAO, J.R. LANG: *A simplified theory of the ignition of single droplets under forced convection*. Combust. Flame, **110**, 319 (1997)
 33. J.H. BURGOYNE: *The flammability of mists and sprays*. Chemical Process Hazards with Special Reference to Plant Design, Manchester, 1963, p. 1
 34. J.H. BURGOYNE: *Explosion and fire hazards associated with the use of low-temperature industrial fluids*. Chem. Eng., **185**, CE7 (1965)
 35. J.H. BURGOYNE, L. COHEN: *The effect of drop size on flame propagation in liquid aerosols*. Proc. Royal Soc., **225**, 375 (1954)
 36. NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION: *Explosion Venting*, NFPA 68, Boston, 1984
 37. A.K. SINGH, C.E. POLYMERPOULOS: *Spark ignition of aerosols*. 21th Symp. (Internat.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, p. 513
 38. A.M. DANIS, I. NAMER, N.P. CERNANSKY: *Droplet size and equivalence ratio effects on spark ignition of monodisperse n-heptane and methanol sprays*. Combust. Flame, **74**, 285 (1988)
 39. V. BABRAUSKAS: *Ignition Handbook*. Fire Science Publishers, Issaquah, WA, 2003
 40. D.L. DIETRICH, N.P. CERNANSKY, M.B. SOMASHEKARA, I. NAMER: *Spark ignition of a bidisperse n-decane fuel spray*. 23th Symp. (Internat.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, p. 1383
 41. D.R. BALLAL, A.H. LEFEVRE: *Ignition and flame quenching of flowing heterogeneous fuel-air mixtures*. Combust. Flame, **35**, 155 (1979)
 42. D.R. BALLAL, A.H. LEFEVRE: *Ignition of liquid fuel sprays at subatmospheric pressures*. Combust. Flame, **31**, 115 (1978)
 43. T. SAITOH, S. ISHIGURO, T. NIIOKA: *An experimental of droplet ignition characteristics near the ignitable limit*. Combust. Flame, **47**, 27 (1982)
 44. S.C. WONG, J.C. CHANG, Y.C. YANG: *Autoignition of droplets in nondilute monodisperse clouds*. Combust. Flame, **94**, 397 (1993)
 45. S.C. RAH, S.F. SAROFIM, J.M. BEER: *Ignition and combustion of liquid fuel droplets*. Combust. Science and Technol., **49**, 169 (1986)
 46. Y. MIZUTANI, A. NAKAJIMA: *Combustion of fuel vapor-drop-air systems*. Combust. Flame **20**, 343, 351 (1973)
 47. Y. MIZUTANI, K. NAKABE, J.D. CHUNG: *Effects of turbulent mixing on spray ignition*. 23th Symp. (Internat.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, p. 1455
 48. W.R. LASTER, K. ANNAMALAI: *Ignition delay of drplet clouds*. Chem. Eng. Communications, **105**, 201 (1991)
 49. A.K. KAPILA, G.S.S. LUDFORD, J.D. BUCKMASTER: *Ignition and extinction of a monopropellant droplet in an inert atmosphere*. Combust. Flame, **25**, 361 (1975)
 50. J.C. FUHR: *Prevent fires in thermal oil heat-transfer systems*. Chem. Eng. Prog., **88** (5) 42 (1992)
 51. J. OETINGER: *Prevent fires in thermal fluid systems*. Chem. Eng. Prog., Gennaio 2002, p. 46
 52. A.R. ALBRECHT, W.F. SEIFERT: *Accident prevention in high temperature heat transfer fluid systems*. Loss Prevention, **4**, 67 (1971)
 53. 218. W. HIRSCH, D. HEMPEL, H. FORSTER: *Prevention of fire and explosion in industrial spraying of hydrocarbons with high flash point*. 9th Internat. Symp. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Barcellona, 1998, p. 760
 54. J. SINGH: *Selecting heat-transfer fluids for high-temperature service*. Chem. Eng., 1981, p. 53
 55. 139. J.W. BOWMAN, R.P. PERKINS: *Preventing fi-*

- res with high temperature vaporizers.* Plant/Operat Progress, **9** [1] 39 (1990)
56. G.C. VINCENT, R.C. NELSON, W.B. HOWARD, W.W. RUSSEL: *Hydrocarbon mist explosions. Part II. Prevention by water fog.* AIChE Loss Prevention, **10**, 55 (1976)
57. 374. K. KRISHNA, W.J. ROGERS, M.S. MANNAN: *Consider aerosol formation when selecting heat transfer fluids.* Chem.Eng.Prog., July 2004, p. 25
58. W.D. WEATHERFORD, B. R. WRIGHT: *Status of re-search on antimist aircraft turbine engine fuels in the United States.* AGARD/NATO 45th Meeting – Aircraft Fire Safety, Rome, Italy, April 7-11(1975)
59. W.D. WEATHERFORD, F. W. SCHAEKEL: *Emulsified fuels and aircraft safety.* AGARD/NATO 37th Propulsion and Energetics Panel Meeting – Aircraft Fuels, Lubricants and Fire Safety, The Hague, Netherlands, May 10-14 (1971)