

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

Tesi di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali

**MODELLAZIONE DEL RILASCIO E DELLA RICADUTA AL
SUOLO DI CO₂ DA PIPELINE PER CARBON CAPTURE AND
STORAGE**

Relatore: Prof. Ing. Giuseppe Maschio

Correlatore: Ing. Chiara Vianello

Controrelatore: Prof. Ing. Matteo Strumendo

Laureando: PAOLO MOCELLIN

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

Riassunto

L'incremento mondiale nella richiesta di energia accoppiato alla continua richiesta di combustibili da fonte fossile hanno contribuito ad un significativo e grave incremento nei livelli atmosferici di anidride carbonica. Gli scenari tesi a controllare le emissioni di CO₂ suggeriscono la sua stabilizzazione mediante una serie di azioni mitigative che includono l'aumento dell'efficienza energetica, la diffusione di fonti ad energia rinnovabile e lo sviluppo di progetti Carbon Capture and Storage (CCS). La tecnologia CCS è un metodo per ridurre l'anidride carbonica atmosferica nel medio termine che si articola essenzialmente nella separazione e dunque cattura della CO₂ dalle sorgenti industriali ed energetiche, nel trasporto ad un sito di stoccaggio e nel sequestro a lungo termine in bacini geologici adatti. Questo lavoro focalizza l'attenzione sulla fase di trasporto della CO₂ dalla sorgente al sito di stoccaggio e principalmente sulla formazione del ghiaccio secco conseguente ad un rilascio accidentale da pipeline di CO₂ pressurizzata.

L'obiettivo dello studio è quello di investigare e capire il comportamento dinamico e termo – fluido dinamico di una particella di ghiaccio secco dal momento del rilascio fino al deposito al suolo, dopo l'espansione alle condizioni atmosferiche. Per raggiungere questo scopo è stata analizzata l'influenza di tutte le variabili principali coinvolte nel fenomeno ovvero: diametro iniziale della particella, velocità e temperatura di post – espansione, posizione e direzione del rilascio, temperatura dell'aria, umidità relativa e classe di stabilità atmosferica secondo Pasquill. E' stato dunque discusso l'effetto di tutti questi parametri sulla dinamica in volo della particella, cercando di comprendere quali siano quelli più influenti. La modellazione analitica ha provato che gli effetti imputabili alla radiazione solare e all'umidità relativa sono trascurabili, in altre parole non interferiscono in modo apprezzabile con la veloce dinamica sublimativa della particella. Anche la temperatura dell'ambiente esterno appare poco influente sulla termo – fluido dinamica dal momento che le dinamiche insite nel fenomeno sono molto rapide. Al contrario, la dimensione iniziale della particella e l'attrito con l'aria, legato alla velocità relativa della particella, non possono essere trascurate nello studio della sublimazione in volo della particella. Queste variabili, assieme alla direzione del rilascio e al campo di moto locale indotto dall'intensità e dalla direzione del vento, sono invece cruciali e in grado di discriminare sensibilmente eventi di deposito al suolo di ghiaccio secco da rilasci con sola dispersione atmosferica.

La pericolosità delle conseguenze legate alla dispersione di CO₂ dal banco di ghiaccio secco è stata indagata mediante un codice di calcolo CFD. Questo ha mostrato come, sotto talune

condizioni ambientali e in vicinanza della sorgente, la frazione in volume di CO₂ raggiunta possa generare circostanze di forte pericolo per l'incolumità di operatori e soccorritori, anche giorni dopo l'incidente.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – La CO₂ e le politiche sui gas serra.....	3
1.1 Il ruolo della CO ₂ nei cicli dell’atmosfera.....	3
1.2 Le azioni principali per il controllo e la riduzione dei GHG.....	7
CAPITOLO 2 - Le proprietà della CO₂.....	11
2.1 Le proprietà chimico – fisiche della CO ₂	11
2.1.1 Le proprietà generali della CO ₂ e il diagramma di stato trifase.....	11
2.1.2 Tensione di vapore.....	14
2.1.3 Densità.....	16
2.1.4 Entalpie di vaporizzazione e di sublimazione.....	19
2.1.5 Capacità termiche a volume e pressione costante.....	21
2.1.6 Viscosità.....	23
2.1.7 Tensione superficiale.....	24
2.1.8 Coefficiente di diffusione della CO ₂ in aria.....	26
2.2 Le proprietà tossicologiche della CO ₂	27
2.2.1 Effetti dell’esposizione alla CO ₂	27
2.2.1.1 Esposizione acuta alla CO ₂	28
2.2.1.2 Esposizione cronica alla CO ₂	29
2.2.1.3 Carcinogenesi, mutagenesi e teratogenesi.....	29
2.2.2 Limiti di esposizione alla CO ₂	30
CAPITOLO 3–La tecnologia <i>Carbon Capture and Storage</i>.....	31
3.1 Introduzione.....	31
3.2 Le sorgenti e la cattura della CO ₂	32
3.2.1 Le sorgenti attuali di CO ₂	32
3.2.2 Le sorgenti future di CO ₂	34
3.2.3 La cattura della CO ₂	35
3.2.3.1 I sistemi di cattura post – combustione.....	36
3.2.3.2 I sistemi di cattura pre – combustione.....	36
3.2.3.3 Sistemi di cattura ad ossi – combustione.....	37

3.3	Il trasporto della CO ₂	37
3.3.1	Trasporto della CO ₂ mediante pipeline.....	38
3.3.1.1	Sistemi di pipeline attualmente esistenti.....	38
3.3.1.2	Temperatura e pressione operative della pipeline.....	40
3.3.1.3	Composizione della CO ₂ trasportata nelle pipeline.....	41
3.3.2	Trasporto della CO ₂ mediante nave.....	42
3.4	Lo stoccaggio della CO ₂ in siti geologici.....	42
3.4.1	Aspetti generali delle formazioni geologiche.....	43
3.4.2	Iniezione della CO ₂	43
3.4.3	Meccanismi di <i>storage</i> della CO ₂	44
3.4.3.1	Intrappolamento fisico stratigrafico e strutturale.....	44
3.4.3.2	Intrappolamento fisico idrodinamico.....	44
3.4.3.3	Intrappolamento geochimico.....	45
3.4.4	Tipologia dei siti di stoccaggio.....	45
3.5	Rischi associati al trasporto di CO ₂ mediante pipeline.....	46
3.5.1	Metodologia generale.....	46
3.5.2	Scenari di rottura e loro probabilità.....	47
3.5.3	Il rilascio.....	50
3.5.4	La formazione del cratere.....	51
3.5.5	La dispersione in atmosfera.....	51

CAPITOLO 4—La modellazione del rilascio della CO₂..... 53

4.1	Introduzione.....	53
4.2	Aspetti salienti nella modellazione generale di un rilascio.....	54
4.2.1	Tipologie di rilascio da pipeline.....	55
4.2.2	L'effetto Joule – Thomson.....	58
4.2.3	<i>Jets and Sprays</i>	59
4.2.3.1	Grandezze fondamentali.....	59
4.2.3.2	<i>Flashing Sprays</i>	62
4.3	Modellazione del rilascio della CO ₂	64
4.3.1	Descrizione qualitativa del fenomeno di rilascio della CO ₂	64
4.3.1.1	Processi all'interno della pipeline.....	64
4.3.1.2	Dinamica del <i>jet</i>	65
4.3.1.3	Solidificazione, sublimazione e deposito di ghiaccio secco.....	66
4.3.1.4	Visualizzazione degli stati su diagramma termodinamico.....	67

4.3.2	Descrizione quantitativa del rilascio e <i>breakup</i> della CO ₂	70
4.3.2.1	<i>Breakup</i> meccanico a gocce primarie.....	70
4.3.2.2	<i>Breakup</i> termodinamico a gocce secondarie.....	72
4.3.2.3	Solidificazione e sublimazione delle gocce terziarie.....	76
4.3.2.4	Correlazioni di <i>breakup</i> sperimentali alternative.....	76
4.4	Risultati della modellazione del rilascio della CO ₂	79
4.4.1	Risultati della modellazione generale.....	79
4.4.2	Risultati basati sulle serie di dati sperimentali.....	92
4.4.2.1	Descrizione sommaria degli esperimenti.....	92
4.4.2.2	Risultati della modellazione.....	99
CAPITOLO 5–Modellazione della ricaduta al suolo della CO₂.....		105
5.1	Introduzione.....	105
5.2	Modello analitico della ricaduta al suolo.....	106
5.2.1	Ipotesi del modello.....	106
5.2.2	Sistema fisico di riferimento.....	107
5.2.3	Forze agenti sulla particella.....	107
5.2.4	Sistema delle equazioni del moto.....	109
5.2.5	<i>Mass transfer</i> per sublimazione.....	109
5.2.6	<i>Heat transfer</i>	111
5.3	Risultati della modellazione.....	114
5.3.1	Analisi di sensibilità sui parametri del modello.....	114
5.3.1.1	Dipendenza dalle dimensioni iniziali delle particelle.....	115
5.3.1.2	Dipendenza dalle condizioni ambientali.....	120
5.3.1.3	Applicazione del modello ai dati sperimentali.....	131
CAPITOLO 6-Modellazione CFD di scenari connessi al CCS.....		135
6.1	Introduzione.....	135
6.2	Come lavora il CFD.....	135
6.2.1	<i>Pre – processor</i>	136
6.2.2	<i>Solver</i>	137
6.2.3	<i>Post – processor</i>	137
6.3	Modellazione 2D del rilascio di CO ₂ su terreno piatto.....	138
6.3.1	Geometria 2D.....	138
6.3.2	Griglia computazionale.....	139
6.3.3	Modello teorico.....	140

6.3.4	Condizioni al contorno.....	143
6.3.4.1	<i>Inlet Condition</i>	143
6.3.4.2	<i>Outlet Condition</i>	144
6.3.4.3	Condizione al contorno superiore.....	145
6.3.4.4	Condizione al contorno inferiore.....	145
6.3.4.5	Altre condizioni al contorno.....	145
6.3.5	Soluzione.....	146
6.3.6	Risultati.....	148
6.3.6.1	Risultati su dominio 2D.....	148
6.3.6.2	Risultati su dominio 3D.....	156
CONCLUSIONI		173
NOMENCLATURA		177
APPENDICE		183
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI		191

Introduzione

Nel ventesimo secolo si è assistito ad un rapido aumento della popolazione e ad una crescita intesa del consumo di energia, soprattutto da fonti di natura fossile. Una stima dell'EIA condotta nel 2007 ha predetto un incremento percentuale del 57 % in tale consumo tra il 2004 e il 2030.

La generazione di energia elettrica mediante le combustione di carbone o altri combustibili di origine fossile contribuiscono significativamente all'aumento della concentrazione atmosferica di anidride carbonica, uno dei gas ad effetto serra. Attraverso degli studi condotti negli ultimi decenni è emerso che l'incremento in atmosfera dei cosiddetti *Green House Gas*, ovvero dei gas ad effetto serra, è responsabile del fenomeno di *global warming* ovvero del surriscaldamento climatico.

Le riserve di combustibili fossili e in particolare di carbone si stima possano essere disponibili ancora per decenni ed evitando che la CO₂ prodotta dalla loro combustione raggiunga l'atmosfera, il loro uso potrebbe rimanere fattibile anche nel prossimo futuro. Per questo motivo i progetti di *Carbon Capture and Storage* (CCS) ovvero il sequestro della CO₂ mediante l'iniezione in strutture geologiche sotterranee rappresenta un aspetto di estremo interesse per la comunità globale come soluzione nel medio termine per la riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra.

Una delle fasi della tecnologia di *Carbon Capture and Storage* consiste nel trasporto della CO₂ dalla sorgente di emissione ai siti individuati per lo stoccaggio mediante *pipelines* dedicate *on and off-shore* nonché via mezzi navali o una loro combinazione.

Se questa tecnologia dovesse essere introdotta in maniera diffusa, con lo scopo di raggiungere le riduzioni stabilite nell'*United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC), ciò comporterebbe l'installazione di infrastrutture dedicate composte essenzialmente da reti estese di tubazioni per il trasporto della CO₂.

Come sottolineato in Vianello et al. (2013), il trasporto della CO₂ mediante *pipeline* e la relativa analisi del rischio stanno riscuotendo molta attenzione dal momento che molti aspetti connessi ai rischi potenziali non sono ben conosciuti né l'esperienza raccolta è ampia. Nonostante molte analogie con la realtà del trasporto *oil and gas*, le particolari proprietà termodinamiche della CO₂ delineano la possibilità che si formi del ghiaccio secco a seguito di un'improvvisa espansione del fluido. Nessun software commerciale però considera tale evenienza che spesso, infatti, viene tralasciata. Si ritiene però che la modellazione di tale

scenario sia invece indispensabile per costruire una corretta ed esauriente analisi delle conseguenze legate al trasporto in infrastrutture di *Carbon Capture and Storage*.

A tale scopo il presente lavoro, illustrando inizialmente la problematica legata alle emissioni di CO₂ e all'effetto serra, parte dall'analisi delle proprietà termodinamiche e delle peculiarità della CO₂ per comprendere le motivazioni e le circostanze che determinano la formazione e il deposito di ghiaccio secco a seguito di rotture accidentali di *pipeline*. Dopo un'introduzione sulla tecnologia di cattura e stoccaggio della CO₂, la dissertazione prosegue presentando una modellazione comprensiva del rilascio di CO₂, del *breakup* a gocce e della loro solidificazione a ghiaccio secco. Il tutto espresso in funzione dei parametri più rilevanti di un rilascio ovvero condizioni termodinamiche, dimensione del foro e direzione del rilascio.

Nella quinta sezione del presente lavoro, invece, l'attenzione viene focalizzata sulla successiva fase di sublimazione della particella di ghiaccio secco. In tale contesto viene fornita una modellazione analitica della termo fluido dinamica di una particella di ghiaccio secco in volo verso il suolo allo scopo di capire quali parametri e in che misura siano rilevanti sulla dinamica complessiva di sublimazione del corpo. Tra i parametri indagati vi sono le condizioni ambientali, le dimensioni iniziali della particella nonché la configurazione del rilascio. L'obiettivo è quello di individuare e discriminare le condizioni favorevoli o meno al deposito al suolo di ghiaccio secco in modo da stabilire in quali contesti sia ragionevole inserire nell'analisi di rischio lo scenario del deposito al suolo di CO₂.

Infine l'ultima sezione è dedicata allo studio mediante software CFD del rilascio e dispersione atmosferica di CO₂ derivanti dalla sublimazione del banco di ghiaccio secco. Tale analisi vuole fornire gli elementi utili per asserire se vi siano effettivamente condizioni di pericolo per l'uomo che si trovasse ad intervenire per manutenzione o soccorso nelle vicinanze della sorgente.

Capitolo 1

La CO₂ e le politiche sui gas serra

Nel corso degli ultimi decenni le spinte per il controllo e il contenimento delle emissioni dei gas ad effetto serra sono state innumerevoli. Tra questi gas vi è l'anidride carbonica che, assieme agli ossidi di azoto, al metano, al vapore acqueo, agli idrocarburi alogenati e all'ozono prende parte a complessi meccanismi naturali. Le attività antropiche, immettendo in atmosfera grandi quantità di questi gas, hanno contribuito ad accelerare e ad alterare questi delicati meccanismi. In questo capitolo vengono affrontate brevemente alcune tappe fondamentali che hanno portato alle attuali politiche di controllo e riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra.

1.1 Il ruolo della CO₂ nei cicli dell'atmosfera

L'anidride carbonica, detta anche biossido di carbonio o diossido di carbonio è uno dei principali gas ad effetto serra presenti nell'atmosfera del nostro pianeta. Svolge un ruolo fondamentale nei meccanismi vitali del regno animale e vegetale ma, assieme ad alcuni altri gas, appartiene ai cosiddetti GHG ovvero *Green House Gases*.

L'anidride carbonica così come gli ossidi di azoto (NO_x), il vapore acqueo (H₂O), il metano (CH₄), gli idrocarburi alogenati (CFC, HCFC, HFC) e l'ozono (O₃), ha la capacità di trattenere parte della radiazione infrarossa emessa dal pianeta Terra e dall'atmosfera. La sua molecola, infatti, presenta ampie bande di assorbimento nella regione IR a lunghezze d'onda compresa tra i 12 e i 18 μ m: l'intervallo in cui si concentra la maggior parte dell'energia irradiata dalla Terra nello spazio. Un aumento dell'assorbimento di queste radiazioni e un successivo irraggiamento a temperature inferiori, proprie degli strati alti dell'atmosfera, comporta una riduzione consistente dell'energia termica che dalla terra viene dispersa nell'atmosfera (Singer, 1970).

Ne consegue che un'eccessiva presenza di questi gas nell'atmosfera porta ad un aumento del calore trattenuto all'interno dell'atmosfera che si manifesta con un incremento della temperatura media del nostro pianeta.

Nella figura che segue, infatti, vengono illustrati i meccanismi principali che determinano e mantengono l'effetto serra sul nostro pianeta.

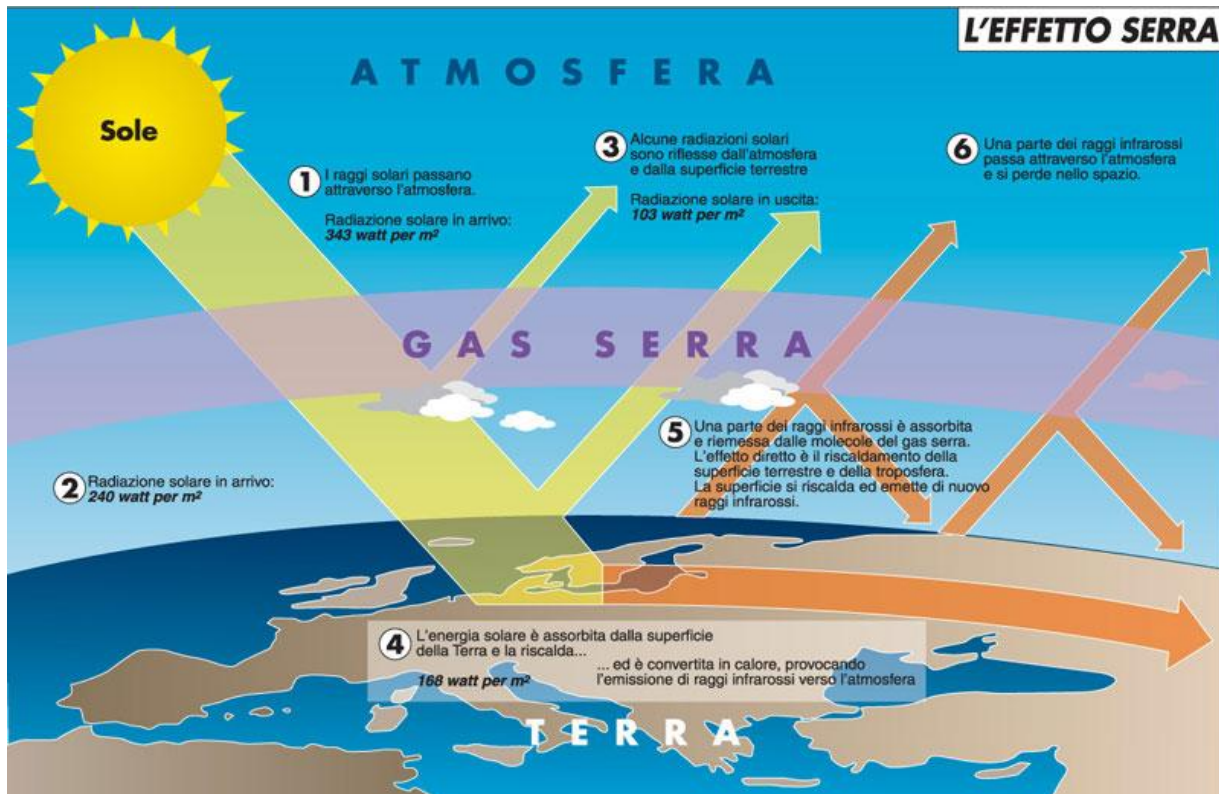


Figura 1.1. L'effetto serra: la radiazione IR in uscita assorbita dai gas serra viene riemessa oppure convertita in calore. (fonte: Quaderno speciale Limes 1/2006. "Tutti giù per terra").

Come appare dalla figura è evidente che i gas ad effetto serra assorbendo nelle bande dell'infrarosso trattengono una parte della radiazione emessa dall'atmosfera e dalla superficie terrestre. Una volta assorbita questa radiazione viene riemessa in tutte le direzioni e una parte ritorna alla superficie terrestre contribuendo a riscaldare sia la superficie che l'aria. Il fenomeno di ritorno a terra di questa radiazione è detto *effetto serra* e fa sì che la temperatura media della superficie terrestre sia mediamente di 15°C .

La preoccupazione è che l'aumento della concentrazione dei gas serra, in particolar modo dell'anidride carbonica, possa causare il ritorno alla superficie di una quantità superiore di radiazione infrarossa, incrementando la temperatura media della superficie oltre i 15°C .

Un riscontro a questo timore viene presentato nel grafico seguente che vuole mostrare il legame esistente tra le evidenze del cambiamento climatico e i picchi atmosferici di concentrazione dell'anidride carbonica. Esso riassume i risultati ottenuti da numerosi studi recenti di paleoclimatologia e dalle analisi dei ghiacci polari che hanno stabilito come, fino a pochi secoli fa, la composizione dell'atmosfera fosse fortemente correlata al clima. Ad

aumenti delle temperature medie del pianeta corrispondevano incrementi consistenti dei gas serra.

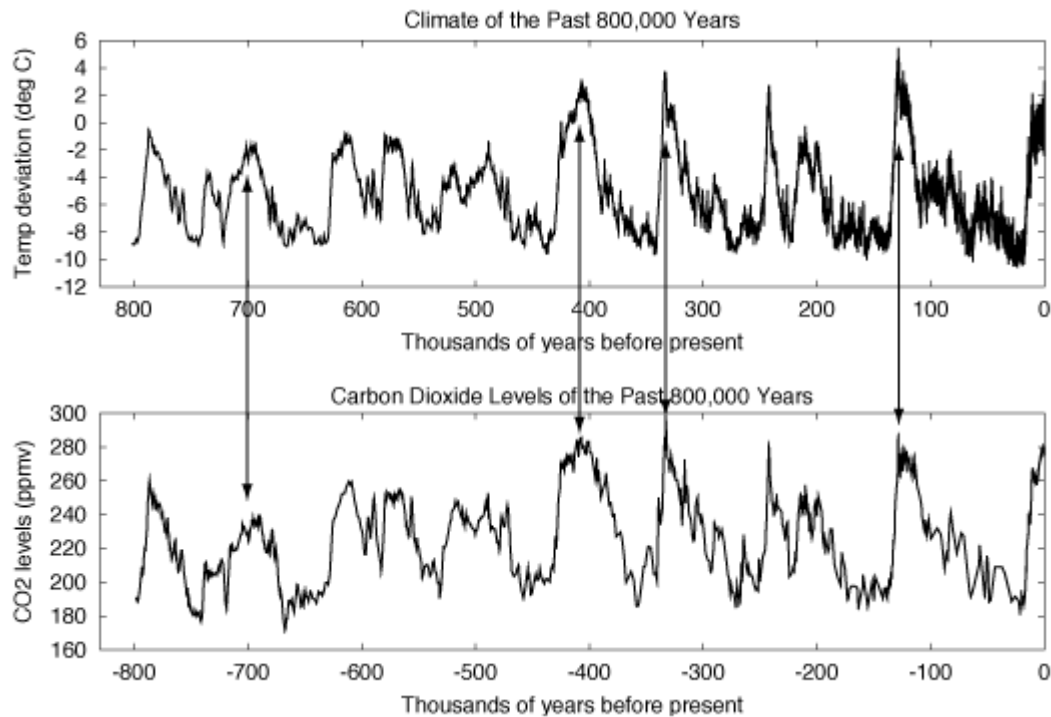


Figura 1.2. Fluttuazioni storiche della temperatura media del nostro pianeta al variare del profilo di concentrazione dell'anidride carbonica. (data courtesy of Jouzel. et al.; Nature 399).

L'alterazione del delicato equilibrio climatico terrestre è iniziata con l'interferenza tra le azioni dell'uomo e i meccanismi naturali che ha portato ad una accelerazione dei lenti cicli naturali. Il problema infatti non è l'effetto dei gas serra quanto la velocità con cui l'equilibrio viene turbato: l'intervento umano ha liberato in breve tempo l'energia immagazzinata nei combustibili fossili e ha generato prodotti di combustione (primo tra tutti appunto l'anidride carbonica) che hanno iniziato ad interagire pesantemente con i cicli della biosfera.

Il cambiamento climatico è pertanto strettamente legato alla concentrazione dei GHG in atmosfera e la quantità attuale di questi gas è determinata sia da fenomeni naturali che derivanti da attività antropogeniche. Mentre il cambiamento climatico indotto da cause naturali si manifesta mediante innumerevoli piccole perturbazioni, quello da cause antropiche porta a cambiamenti anche molto rapidi.

Va sottolineato che il carbonio gassoso viene anche rilasciato e riassorbito continuamente anche mediante processi naturali legati al mare, al suolo e alla vegetazione. In una situazione di equilibrio i flussi si equivalgono e l'attività antropica incide per non più del 5 % delle emissioni naturali di CO₂. Tuttavia solo una parte (circa la metà) può essere assorbita dai meccanismi naturali e l'eccedenza comporta un'accelerazione senza precedenti della

concentrazione di CO₂. Il grafico che segue mostra il peso relativo delle emissioni di origine naturale rispetto a quella antropica.

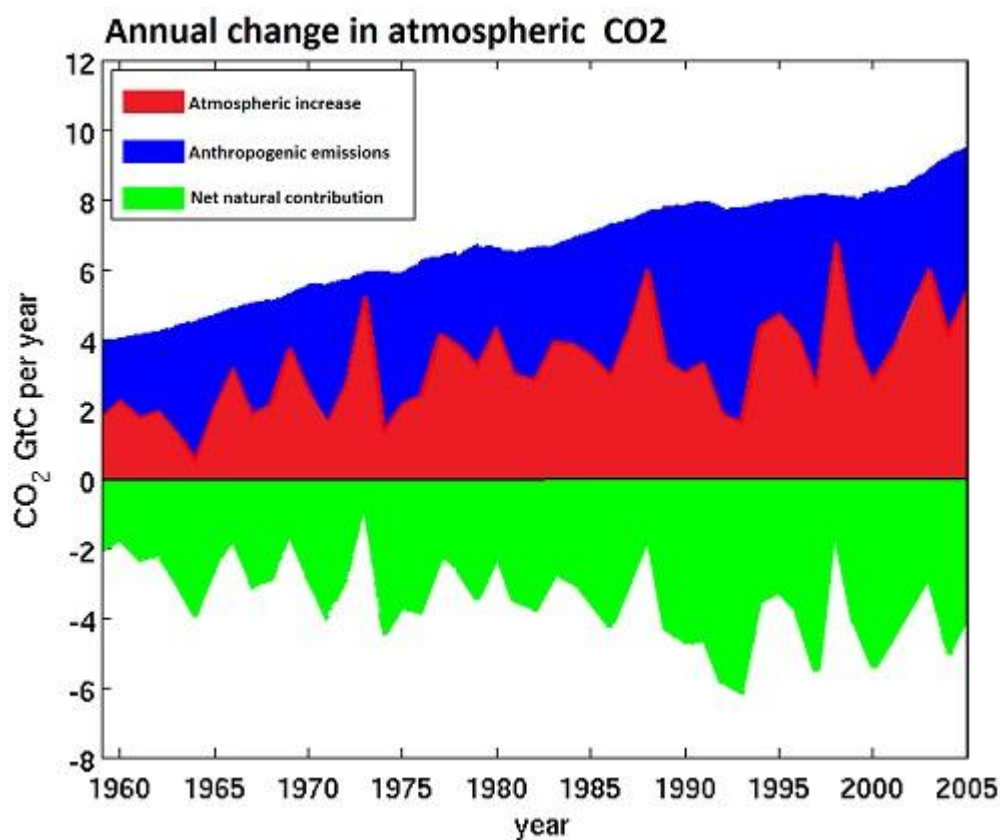


Figura 1.3. Andamento delle emissioni di origine naturale ed antropica di CO₂ nell'arco temporale che va dal 1960 al 2005. (fonte: <http://www.eia.doe.gov/iea/carbon.html>)

Tra le principali attività di origine antropica responsabili delle emissioni di GHG compaiono:

- la combustione di combustibili di origine fossile sia industriale (in particolare quella a scopo energetico) che domestica
- traffico cittadino
- la produzione di materiali cementizi
- le attività di deforestazione e tutte quelle azioni che portano alla compromissione e alla riduzione dei polmoni verdi del nostro pianeta, così come le variazioni nell'uso dei terreni
- l'uso dei CFC (cloro fluoro carburi) e dei composti alogenati
- le attività agricole e di allevamento di bestiame e la dispersione di fertilizzanti.

Relativamente all'anidride carbonica, invece, le principali fonti antropiche di emissione sono:

- la combustione di combustibili fossili per generare elettricità, specialmente a base di carbone e in misura minore di olio o gas naturale
- la combustione di sostanze per il trasporto terrestre, aereo, marino e ferroviario di persone e merci
- alcuni processi industriali che possono emettere anidride carbonica sia da combustione che da reazione chimica (produzione di cementi, industria del ferro e dell'acciaio, produzione di sostanze chimiche).

Come in ogni sistema dinamico l'accumulo di una certa sostanza è determinato dal bilancio tra i termini sorgente e quelli di consumo, così la concentrazione dei gas serra è il risultato del bilancio tra sorgenti e assorbitori di GHG.

Negli ultimi secoli però le sorgenti di gas ad effetto serra sono cresciute esponenzialmente rispetto ai meccanismi di assorbimento sia naturali che antropici portando ad accumuli crescenti e dunque all'accelerazione dei meccanismi naturali.

1.2 Le azioni principali per il controllo e la riduzione di GHG: l'UNFCCC e il Protocollo di Kyoto.

Come è stato appena illustrato, negli ultimi decenni gli andamenti globali delle concentrazioni dei gas serra sono in aumento. Un'idea degli andamenti globali delle concentrazioni di questi gas la si può costruire analizzando gli inventari nazionali annuali delle emissioni e rimozioni di GHG previsti dall'UNFCCC ovvero dalla *Convenzione Quadro sui Cambiamenti Climatici* approvata al Summit della Terra di Rio de Janeiro del 1992 ed entrata in vigore nel marzo del 1994. In quell'occasione fu stipulato un trattato ambientale internazionale teso alla riduzione delle emissioni dei gas serra. L'obiettivo dichiarato infatti recitava: "raggiungere la stabilizzazione delle concentrazioni dei gas serra in atmosfera ad un livello abbastanza basso per prevenire interferenze antropogeniche dannose per il sistema climatico" (United Nations Framework Convention on Climate Change, 1992). In pratica, in base alla convenzione, ogni Paese aderente fu chiamato a redigere un inventario annuale relativo ai GHG utile a monitorare l'impegno a riportare le emissioni ad un livello tale da prevenire le conseguenze del cambiamento climatico. Di seguito viene riportato un grafico basato su questi inventari che mostra l'andamento negli ultimi decenni delle stime sulle emissioni di anidride carbonica a livello globale derivanti da combustibili fossili.

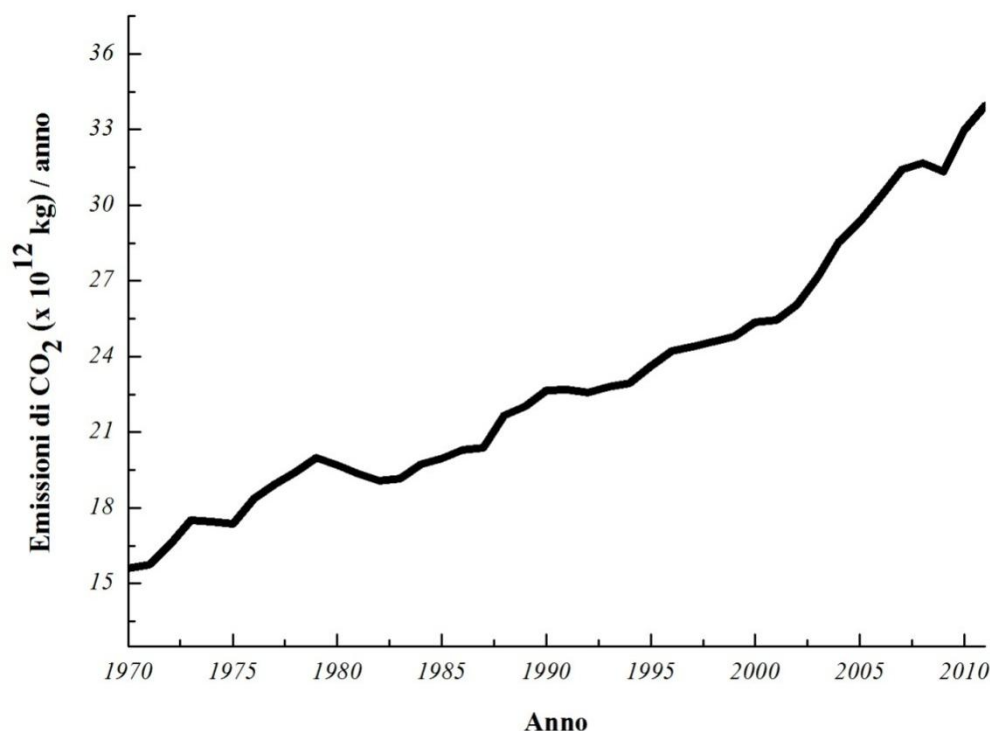


Figura 1.4. *Andamento delle emissioni globali di CO₂ nell'arco temporale che va dal 1970 al 2011.*

È evidente il trend fortemente in crescita che riflette un ricorso sempre maggiore ai combustibili fossili. Dal 1751 circa 337 bilioni di tonnellate di anidride carbonica sono state rilasciate in atmosfera a seguito di attività antropiche. Oltre la metà di queste è stata prodotta soltanto a partire dagli anni '70 del Novecento. Dell'ammontare complessivo, oltre il 75% delle emissioni deriva dalla combustione di sostanze fossili e dalla produzione di cemento così come riportato in Boden et al. (2010).

I Paesi del globo che contribuiscono maggiormente alle emissioni di anidride carbonica sono in ordine di importanza la Cina, gli Stati Uniti, l'insieme degli stati dell'Unione Europea, l'India, la federazione Russa, il Giappone e infine il Canada. (fonte: 2008 National CO₂ Emissions from Fossil – Fuel Burning, Cement Manufacture and Gas Flaring).

Nelle stime non rientrano i calcoli relativi alle variazioni nelle destinazioni d'uso del terreno connesse principalmente ad attività di deforestazione.

Alcune stime del 2008 dell'Oak Ridge National Laboratory (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.) affermano infatti che le deforestazioni in corso nei paesi dell'emisfero tropicale vengono parzialmente equilibrate (in termini di bilancio di anidride carbonica) dalle modifiche del territorio, specialmente negli U.S.A. e in Europa, che contribuiscono ad accrescere le fonti di assorbimento.

L'obiettivo proposto nella convenzione quadro del 1992 era, come già visto, quello di stabilizzare le concentrazioni atmosferiche di gas ad effetto serra. I paesi aderenti vennero suddivisi tra industrializzati (paesi dell'annesso I), industrializzati che pagano per i paesi in via di sviluppo (annesso II) e paesi in via di sviluppo. Infatti le nazioni industrializzate, che storicamente hanno dato il maggiore contributo ai cambiamenti climatici, avrebbero dovuto assumere un ruolo di leadership nella gestione del problema. Ciò prevedeva appunto la riduzione delle emissioni, specialmente di anidride carbonica, a livelli più bassi dell'anno di riferimento 1990 o, qualora non fosse possibile, l'acquisto di crediti di emissione o l'investimento in metodi per la conservazione e il controllo delle emissioni.

L'atto esecutivo di queste intenzioni si ebbe con il Protocollo di Kyoto stipulato nell'omonima città giapponese l'11 Dicembre 1997.

Il trattato, entrato in vigore il 16 Febbraio 2005 e valido fino al 2020, contiene le prime decisioni sull'attuazione degli impegni più urgenti volti, nel breve termine, alla limitazione dei cambiamenti climatici mediante azioni che intervengano sulla loro causa principale, ovvero le emissioni di GHG.

I paesi industrializzati, quelli in via di sviluppo e i paesi ad economia di transizione si sono impegnati a ridurre globalmente le emissioni di anidride carbonica del 5,2 % rispetto a quelle registrate nel 1990.

Le strategie messe in campo per raggiungere questo obiettivo prevedono azioni di mitigazione tese a minimizzare le emissioni e a massimizzarne gli assorbimenti.

Di seguito ne viene riportato un elenco non esaustivo:

- miglioramento dell'efficienza energetica
- miglioramento dei meccanismi di rimozione e raccolta dei GHG
- promozione di forme sostenibili di agricoltura
- sviluppo di forme energetiche rinnovabili
- sviluppo e diffusione di tecnologie per la cattura e l'isolamento dell'anidride carbonica
- promozione e adozione di politiche e misure che riducano le emissioni dei GHG
- riduzione delle emissioni di metano (recupero, riutilizzo nel settore dei rifiuti, nella produzione e nella distribuzione dell'energia).

Questo lavoro intende soffermarsi su alcuni aspetti delle tecnologie per la cattura e l'isolamento dell'anidride carbonica ovvero sulle tecniche "*Carbon Capture and Storage*" (CCS). Mediante queste tecnologie l'anidride carbonica viene catturata sottraendola a fonti

stazionarie di vasta portata e viene trasportata mediante un opportuno vettore, generalmente via pipeline sotto pressione, a dei bacini geologici di confinamento.

Capitolo 2

Le proprietà dell'anidride carbonica

In questa parte del lavoro si desidera fornire una sintesi delle principali proprietà dell'anidride carbonica. In particolare il capitolo si focalizza sulle proprietà fisiche, sul diagramma di fase e infine una sezione dedicata alla natura e alle proprietà del ghiaccio secco, ossia allo stato solido dell'anidride carbonica.

2.1 Le proprietà chimico – fisiche della CO₂

2.1.1 Le proprietà generali della CO₂ e il diagramma di stato trifase

L'anidride carbonica, CO₂, è un composto naturale composto da due atomi di ossigeno legati in modo covalente al carbonio. Assieme all'azoto, all'ossigeno e ad alcuni altri composti è uno dei gas presenti nell'atmosfera del nostro pianeta. Lo si trova in tracce, distribuito in media con una concentrazione dello 0,033 % ovvero 330 ppm.

La molecola è lineare e la sua conformazione è tale da renderla complessivamente apolare. Inoltre, il carbonio vi partecipa assumendo il massimo stato di ossidazione pertanto l'anidride carbonica è chimicamente inerte e non è infiammabile. Sotto certe condizioni è solubile in acqua e può dare il corrispondente acido debole, l'acido carbonico. Ma tra tanti liquidi, l'acqua è uno tra i mezzi meno efficaci per dissolverla. Infatti, la solubilità in sostanze come acetone, etanolo, benzene ed alcuni eteri è molto più abbondante.

La natura di debole composto elettrofilo porta il biossido di carbonio a prendere parte ad alcune reazioni con sostanze nucleofile come il gruppo idrossile dell'acqua e composti arilici ed alchilici alogenati (reattivi di Grignard) a dare composti carbossilati. A livello industriale viene anche sfruttata la reazione con ammoniaca per fornire carbammati di ammonio che, disidratati, danno l'urea.

Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva delle principali proprietà dell'anidride carbonica.

Tabella 2.1. *Proprietà dell'anidride carbonica.**(Fonte: Topham (2005), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry).*

Peso molecolare	44,010 kg/kmol
Densità del gas (0 °C, 0.1 MPa)	1,977 kg/m ³
Densità specifica rispetto all'aria	1,5291
Calore di formazione	-393,51 kJ mol ⁻¹
Energia libera di formazione	-394,2 kJ mol ⁻¹
Calore specifico a pressione costante (gas a 0,1 MPa)	
<i>a 0 °C</i>	0,8277 J g ⁻¹ K ⁻¹
<i>a 20 °C</i>	0,8459 J g ⁻¹ K ⁻¹
<i>a 60 °C</i>	0,8833 J g ⁻¹ K ⁻¹
Temperatura critica	31,04 °C
Pressione critica	7,383 MPa
Densità al punto critico	468 kg/m ³
Temperatura al punto triplo	-56,57 °C
Pressione al punto triplo	0,518 MPa
Calore di fusione	195,82 J g ⁻¹
Temperatura di sublimazione	-78,92 °C
Pressione di sublimazione	0,9807 MPa
Effetto Joule – Thomson a 101,3 kPa	
<i>a -50 °C</i>	24,130 °C MPa ⁻¹
<i>a 0 °C</i>	12,900 °C MPa ⁻¹
<i>a 50 °C</i>	8,950 °C MPa ⁻¹
Coefficiente di diffusione in aria	
<i>a 0 °C</i>	0,1420 cm ² s ⁻¹
<i>a 40 °C</i>	0,1772 cm ² s ⁻¹

Tra i dati riportati in tabella, degni di nota sono quelli riguardanti innanzitutto le proprietà al punto critico e al punto triplo. Per riassumerne le particolarità viene di seguito riportato il diagramma di fase dell'anidride carbonica.

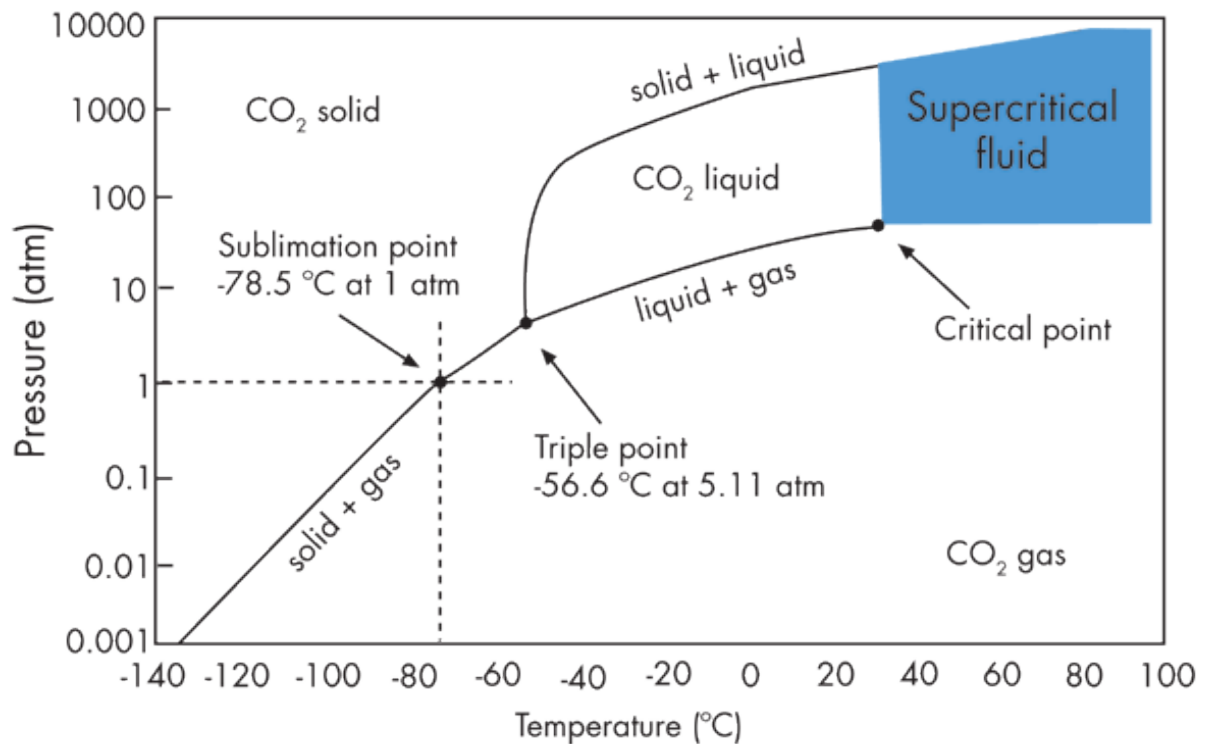


Figura 2.1. Diagramma di fase dell'anidride carbonica. Dal momento che il punto triplo giace ad una pressione superiore a quella atmosferica, l'anidride carbonica liquida non può esistere in condizioni normali. Affinché ciò si verifichi è necessario dunque applicare una pressione di almeno 5,11 atm.

Il diagramma di fase di una sostanza mostra le regioni di pressione e temperatura ove le sue diverse fasi sono termodinamicamente stabili. Le linee che separano queste diverse regioni sono dette *confini di fase* e rappresentano il luogo dei punti (p, T) di coesistenza in equilibrio delle due fasi adiacenti. In tal modo vengono distinte almeno tre regioni: la regione della fase solida, di quella liquida e del gas. Per l'anidride carbonica è utile definire anche una regione di fluido supercritico a pressioni e temperature superiori a quelle che competono al punto critico (7,383 MPa; 31,04 °C). In tale regione assume proprietà intermedie tra quelle di un liquido e di un gas.

Il diagramma trifase dell'anidride carbonica è mostrato nel precedente grafico 2.1. Da quanto detto va notato innanzitutto che il punto triplo giace ad una pressione superiore a quella atmosferica pertanto l'anidride carbonica liquida non può esistere a pressione atmosferica, qualunque sia la sua temperatura. Il punto triplo della CO₂, infatti, giace a 0,518 MPa di pressione e -56,57 °C e rappresenta la condizione di coesistenza della CO₂ solida, liquida e gassosa. A questo punto, le linee di confine tra le diverse fasi si incontrano e tale condizione individua anche il valore minimo di pressione in corrispondenza del quale la CO₂ liquida può esistere. La figura mostra chiaramente che a pressione atmosferica le uniche due fasi ammissibili sono quella solida e gassosa: l'anidride carbonica solida, detta anche *ghiaccio*

secco, sublima se lasciata all'aperto sotto questa condizione di pressione. Ciò sarà un punto molto importante per le dissertazioni successive. Inoltre, a pressione atmosferica, il gas dà vita ad un fenomeno di desublimazione che si manifesta con un passaggio diretto alla fase solida se condotto a temperatura inferiore a quella di sublimazione ($-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad 1 atm). Oltre questa temperatura, il solido depositatosi sublima direttamente portandosi in fase gassosa.

2.1.2 Tensione di vapore

Le curve di confine tra le diverse fasi della CO_2 , come in qualsiasi diagramma di fase, mostrano come varia la pressione di saturazione con la temperatura. In relazione alle fasi adiacenti alla curva di separazione si definiscono diverse pressioni di saturazione che, come noto, sono tutte descrivibili secondo una forma unificata basata sull'equazione di Clausius – Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\mu_{\alpha}=\mu_{\beta}} = \left(\frac{dP^{sat}}{dT}\right)_{\mu_{\alpha}=\mu_{\beta}} = \frac{\Delta\tilde{S}}{\Delta\tilde{V}} = \frac{\tilde{S}_{\beta} - \tilde{S}_{\alpha}}{\tilde{V}_{\beta} - \tilde{V}_{\alpha}} = \frac{\Delta\tilde{H}}{T\Delta\tilde{V}} = \frac{\tilde{H}_{\beta} - \tilde{H}_{\alpha}}{T(\tilde{V}_{\beta} - \tilde{V}_{\alpha})}. \quad (2.1)$$

Nell'espressione (2.1), $\Delta\tilde{S}$ e $\Delta\tilde{V}$ rappresentano rispettivamente l'entropia e il volume (entrambi molari) di transizione tra una fase α e β . L'equazione di Clausius – Clapeyron rappresenta una relazione esatta e consente di valutare la pendenza della curva di confine tra due fasi. È applicabile a qualsiasi sostanza pura e quindi anche all'anidride carbonica.

Le curve che descrivono l'andamento della linea di confine tra la fase gassosa e quella liquida e tra quella gassosa e quella solida sono molto importanti agli scopi del presente lavoro. A tal fine per descrivere la tensione del vapore in equilibrio con il liquido per la CO_2 si è fatto ricorso all'equazione di Wagner:

$$\ln\left(\frac{P^{sat}}{P_c}\right) = \frac{A\tau + B\tau^{1,5} + C\tau^{2,5} + D\tau^5}{1 - \tau} \quad (2.2)$$

con

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c} = 1 - T_r. \quad (2.3)$$

Per la CO_2 si è visto che la pressione critica P_c è pari a $7,383\text{ MPa}$ mentre la temperatura critica T_c giace a $304,2\text{ K}$. Le costanti A, B, C e D presenti nell'equazione valgono rispettivamente $-7,00954$; $1,46423$; $-2,09001$ e $-3,69697$. Il motivo della scelta di questa equazione risiede nell'ampio numero di parametri finora correlati e nella sua elevata

accuratezza così come riportato in Poling et al. (2004). La relazione è valevole nell'intervallo di T_r compreso tra 0,72 e 1 (ovvero tra $-56,57\text{ °C}$ e $31,04\text{ °C}$).

Per la tensione di vapore in equilibrio con il solido, invece, si è fatto uso di un approccio secondo una forma polinomiale così come riportato nel database del DIPPR ovvero:

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (2.4)$$

Nella (2.4) le unità di misura sono espresse in Pa per la pressione e in gradi Kelvin per la temperatura. Il valore delle costanti è rispettivamente nell'ordine alfabetico 25,784; -3,2583E03; 0,77194; -8,1188E-03 e 1. L'intervallo di validità è tra $-197,79$ e $-56,57\text{ °C}$.

Di seguito viene riportato il grafico che mostra l'andamento delle due tensioni di vapore in funzione della temperatura per la CO_2 .

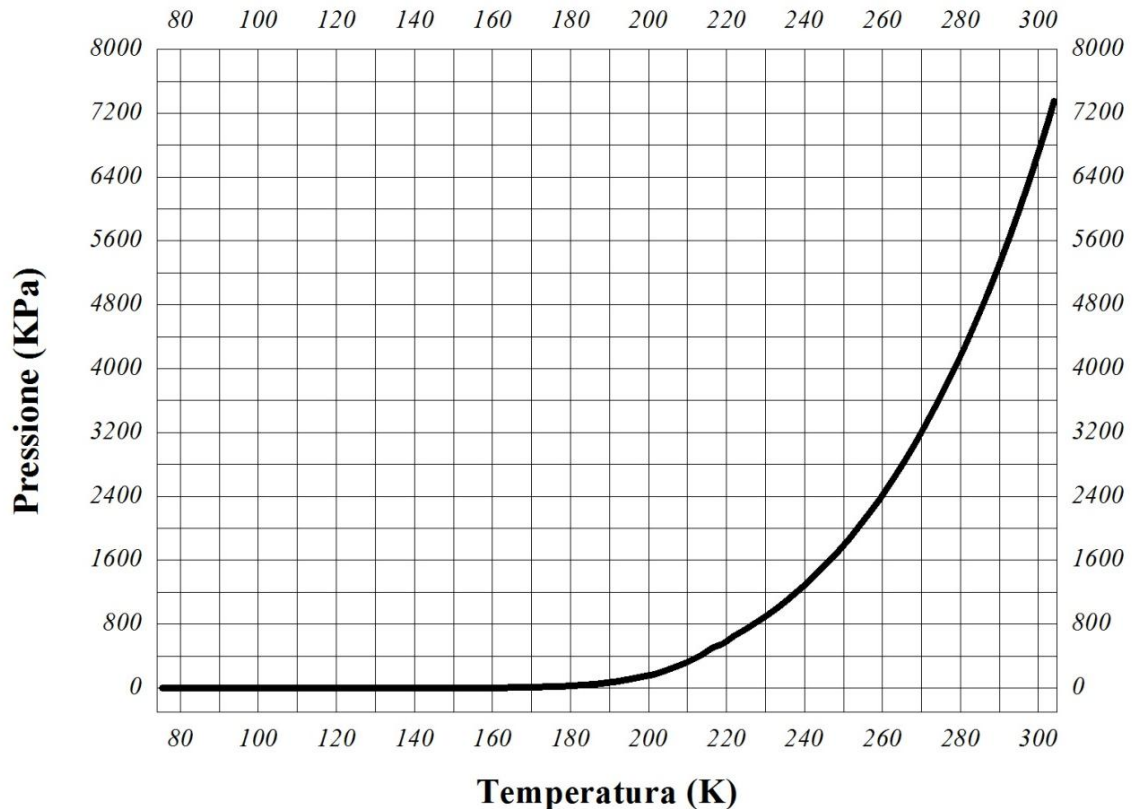


Figura 2.2. Andamento della pressione di saturazione della CO_2 (kPa) in funzione della temperatura (K). La pressione del vapore in equilibrio con il liquido deriva dall'equazione di Wagner mentre quella in equilibrio con il solido dalla polinomiale riportata nel database del DIPPR.

2.1.3 Densità

La densità della CO_2 è un'altra grandezza fondamentale ai fini dei calcoli eseguiti in questo lavoro. Mentre per pressioni e temperature inferiori a quelle del punto critico la descrizione della densità è relativamente semplice ricorrendo ad un'opportuna equazione di stato, la questione diventa delicata per stati che competono a condizioni termodinamiche superiori a quelle del punto critico. Come visto il punto critico della CO_2 giace a $7,383 \text{ MPa}$ e $31,04 \text{ }^\circ\text{C}$. Mentre per valori di pressione e temperatura inferiori a questi è possibile stabilire una demarcazione tra le diverse fasi, oltre il punto critico la fase liquida e quella gassosa diventano indistinguibili. In tale regione viene definito lo stato di fluido *supercritico*.

Di seguito viene riportato un grafico che mostra l'andamento della densità dell'anidride carbonica con la temperatura, in funzione della pressione.

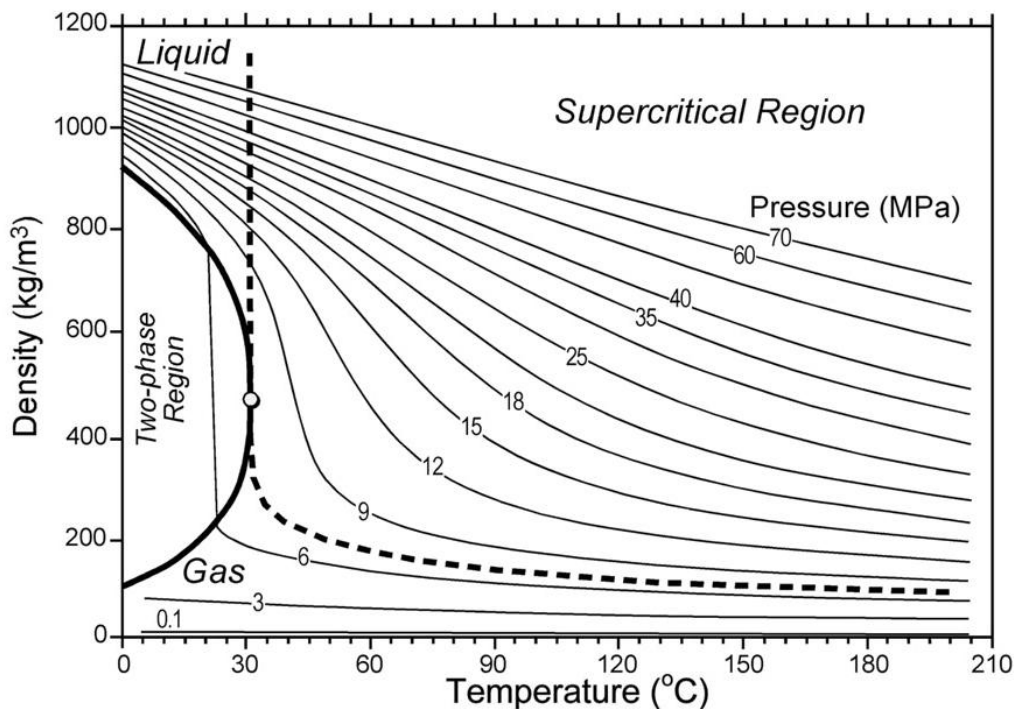


Figura 2.3. Andamento della densità dell'anidride carbonica contro la temperatura. (Bachu, 2003)

La figura mostra anche chiaramente che per valori di pressione di poco superiori a quella critica ($7,383 \text{ MPa}$), la densità cambia considerevolmente con la temperatura: piccole differenze in quest'ultima possono dunque determinare cambiamenti significativi nella densità. Analogamente accade per piccole variazioni nella pressione ad una data temperatura di poco super critica ($31,04 \text{ }^\circ\text{C}$). In effetti le variazioni delle proprietà nell'intorno della zona critica non seguono la stessa matematica di quelle distanti da tale punto. Ad esempio, le

differenze nel volume di saturazione v_{sat} rispetto a quello critico v_c nell'intorno del punto critico e lungo l'isoterma critica varia all'incirca come:

$$\lim_{T \rightarrow T_c} (v_{sat} - v_c) \sim (T - T_c)^{0,32 \pm 0,01} \quad (2.5)$$

Analogamente per la variazione della pressione contro il volume lungo l'isoterma critica vale:

$$\lim_{v \rightarrow v_c} (P - P_c) \sim (v - v_c)^{4,8 \pm 0,2} \quad (2.6)$$

Una buona descrizione della variazione della densità della CO_2 con la pressione e la temperatura per pressioni ordinarie è possibile ricorrendo all'equazione di stato Peng – Robinson. L'equazione appartiene alla famiglia delle cubiche e si presta bene anche alla descrizione del comportamento termodinamico della CO_2 . L'equazione assume la seguente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.7)$$

I parametri b e a che vi compaiono vengono valutati nel modo seguente:

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.8)$$

$$a = \frac{0,45724}{P_c} R^2 T_c^2 [1 + f_\omega (1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (2.9)$$

Nelle (2.8) e (2.9) R rappresenta la costante universale dei gas espressa in unità di misura compatibili con la temperatura critica T_c , che per la CO_2 vale $304 K$ e con la pressione critica P_c pari a $7390 kPa$. Nella (2.8), f_ω rappresenta una funzione del fattore acentrico ($\omega_{CO_2} = 0,239$):

$$f_\omega = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.10)$$

Qualsiasi equazione di stato si può estendere anche alle miscele mediante l'uso di opportune regole di miscela “*mixing rules*”. Nel lavoro presente però ciò non è necessario dato che i modelli proposti più avanti prevedono soltanto l'equilibrio di una specie pura con il suo vapore.

Per pressioni e temperature molto alte o vicine a quelle del punto critico, invece, si è fatto uso del modello di equazione di stato non analitica di Span - Wagner (1996). L'equazione riesce a fittare i dati sperimentali con un'accuratezza che si aggira sullo $0,03 - 0,05 \%$. Essa nasce da una strategia di ottimizzazione tesa a generare equazioni di stato molto accurate basandosi sull'energia libera di Helmholtz residua:

$$\frac{A^R}{RT} = \frac{A(T, v) - A^{IG}(T, v)}{RT} \quad (2.11)$$

Con riferimento al lavoro svolto da Liang – Biao Ouyang (2011) viene di seguito proposta la correlazione per il calcolo della densità della CO₂ (in kg/m³) per pressioni inferiori a 20,68 MPa, sufficiente per le applicazioni alla tecnologia di CCS .

La correlazione viene fornita in funzione della pressione P espressa in *psia* come:

$$\rho = A_0 + A_1P + A_2P^2 + A_3P^3 + A_4P^4 \quad (2.12)$$

I coefficienti A_{0-4} che compaiono nella (2.12) sono associati alla temperatura espressa in gradi Celsius nella forma:

$$A_i = b_{i0} + b_{i1}T + b_{i2}T^2 + b_{i3}T^3 + b_{i4}T^4 \quad (i = 0, \dots, 4) \quad (2.13)$$

I valori dei coefficienti b_{i0}, \dots, b_{i4} sono riportati nella tabella che segue e sono validi per pressioni inferiori a 3000 *psia* (20,68 MPa).

Tabella 2.2. Valori dei coefficienti b_{ij} dell'equazione (2.11) per valori di pressione inferiore a 3000 *psia*.

	b_{i0}	b_{i1}	b_{i2}	b_{i3}	b_{i4}
$i = 0$	-2.148322085348E+05	1.168116599408E+04	-2.302236659392E+02	1.967428940167E+00	-6.184842764145E-03
$i = 1$	4.757146002428E+02	-2.619250287624E+01	5.215134206837E-01	-4.494511089838E-03	1.423058795982E-05
$i = 2$	-3.713900186613E-01	2.072488876536E-02	-4.169082831078E-04	3.622975674137E-06	-1.155050860329E-08
$i = 3$	1.228907393482E-04	-6.930063746226E-06	1.406317206628E-07	-1.230995287169E-09	3.948417428040E-12
$i = 4$	-1.466408011784E-08	8.338008651366E-10	-1.704242447194E-11	1.500878861807E-13	-4.838826574173E-16

La densità della CO₂, così calcolata, viene riportata nel grafico seguente in funzione della temperatura (°C) e parametrica nella pressione (barg).

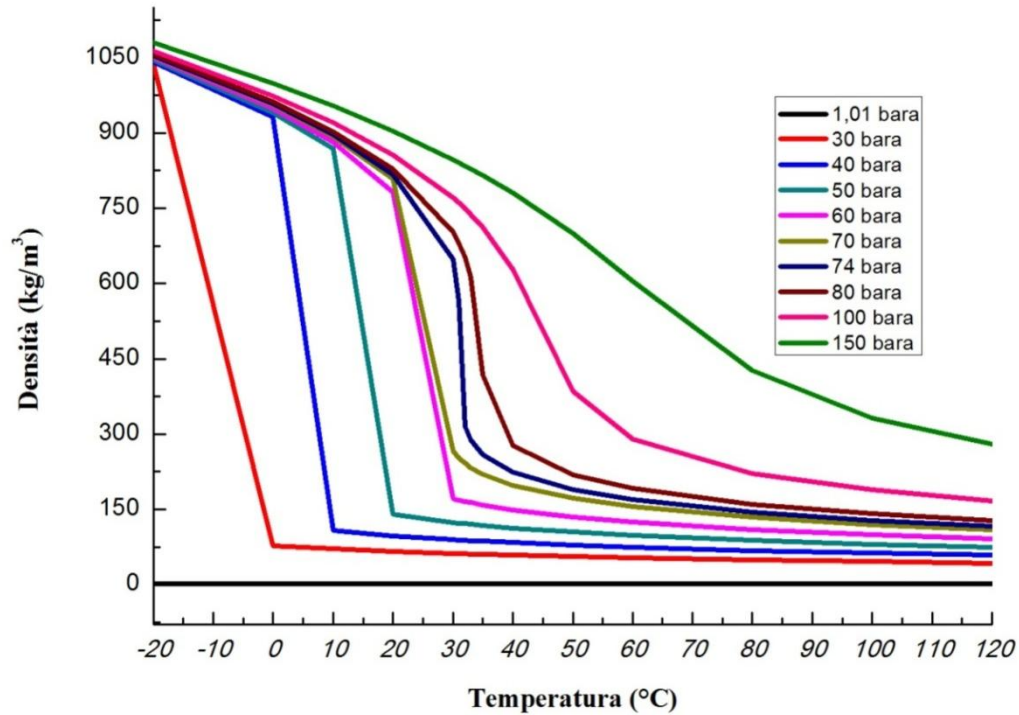


Figura 2.4. Andamenti della densità dell'anidride carbonica contro la temperatura costruiti mediante l'equazione di stato Span – Wagner.

2.1.4 Entalpie di vaporizzazione e di sublimazione

In alcune sezioni di questo lavoro è necessario ricorrere a dati sull'entalpia di vaporizzazione della CO₂ pura. A tale scopo si è fatto uso di una correlazione in forma di polinomio interpolante di alcune serie di dati sperimentali in funzione della temperatura ridotta T_r . Esso è nella forma:

$$L_v = A(1 - T_r)^{B+CT_r+DT_r^2+ET_r^3} \quad (2.14)$$

Nel caso della CO₂ esso interpola, con un errore inferiore all'1%, i dati sperimentali contenuti nel database del DIPPR mediante le seguenti costanti:

$$\begin{aligned} A &= 2,1730E + 07 \\ B &= 3,82E - 01 \\ C &= -4,339E - 01 \\ D &= 4,2213E - 01 \\ E &= 0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Il calore latente di vaporizzazione è espresso in $J/kmol$ mentre la temperatura in gradi Kelvin. Di seguito viene riportata la rappresentazione grafica della (2.14).

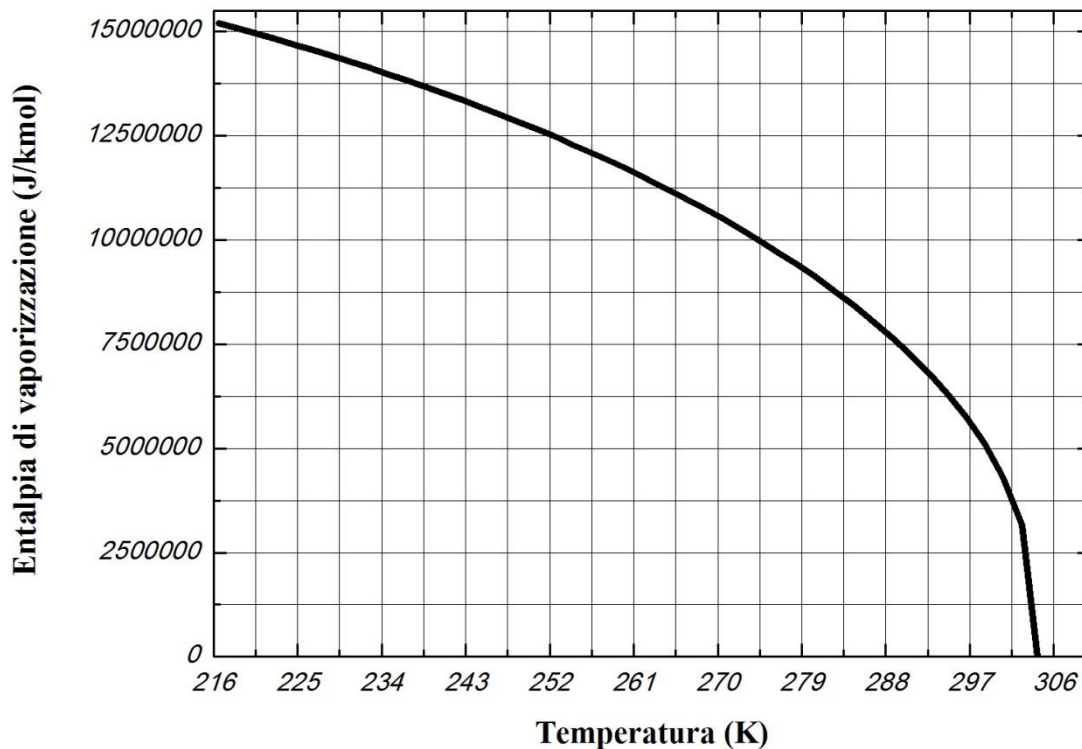


Figura 2.5. Andamenti dell'entalpia di vaporizzazione nell'intervallo di esistenza dell'equilibrio L-V per la CO_2 .
Dati provenienti dal database del DIPPR.

L'entalpia di sublimazione, invece, è la differenza tra l'entalpia molare del vapore e del solido in equilibrio lungo la curva di sublimazione sotto al punto triplo.

L'entalpia di sublimazione al punto triplo si calcola sommando l'entalpia di vaporizzazione a quella di fusione, entrambe calcolate allo stesso punto. Tuttavia ciò richiede una stima accurata dell'entalpia di vaporizzazione alla temperatura del punto triplo ma risulta difficile dal momento che le correlazioni che legano le due grandezze perdono accuratezza in quell'intorno.

Nel presente lavoro, assumendo che l'entalpia di sublimazione sia funzione molto debole della temperatura, viene assunta costante e pari al valore riportato nel database del DIPPR ovvero:

$$L_s = 2,53E + 07 \text{ J/kmol} \quad (2.16)$$

2.1.4 Capacità termiche a pressione e volume costante della CO₂ gassosa e liquida

Le capacità termiche a pressione costante e volume costante, rispettivamente C_p e C_v , sono definite come l'energia richiesta per cambiare la temperatura di un'unità di massa o di mole di una certa sostanza di un grado centigrado a pressione e volume costante.

Per un gas reale, i loro valori vanno stimati a partire da un'equazione di stato dal momento che vale la seguente relazione:

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T^{-1} = C_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^{-1} \quad (2.17)$$

Le derivate parziali presenti nella (2.17) richiedono di dotarsi di un'equazione di stato opportuna.

L'effetto della pressione e della temperatura sui liquidi non è molto importante tuttavia nelle vicinanze del punto critico, la derivata della pressione secondo il volume a temperatura costante tende a zero, portando il calore latente a pressione costante a crescere molto più rapidamente dell'altro.

La valutazione della C_p è stata eseguita ricorrendo a quella del gas ideale (riportata nel database del DIPPR e interpolabile mediante funzioni iperboliche) e alle derivate parziali delle grandezze termodinamiche così come riportato nella formula seguente:

$$\frac{C_p}{R} = \frac{C_p^{IG}}{R} - 1 - T \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \right] dv - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^{-1} \quad (2.18)$$

La differenza tra C_p e C_v viene poi calcolata mediante la (2.17). L'equazione di stato Peng - Robinson tradizionale fatica a fornire risultati accurati nell'intorno del punto critico pertanto si è deciso di utilizzare, in detta regione, l'equazione di stato Span - Wagner. Essa riesce a riprodurre le misure sperimentali raccolte in Walas et al. (Walas et al., 1985) con discostamenti compresi tra lo 0,15 % e l'1,5 %.

I risultati ottenuti, relativamente alle due capacità termiche sono riportati nella figure che seguono. La prima riporta l'andamento, in funzione della temperatura e parametrico in diverse pressioni, della capacità termica a volume costante mentre la seconda, allo stesso modo, la capacità termica a pressione costante.

L'intervallo di rappresentazione scelto va da $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ed è ritenuto sufficiente a catturare i valori necessari per le successive trattazioni.

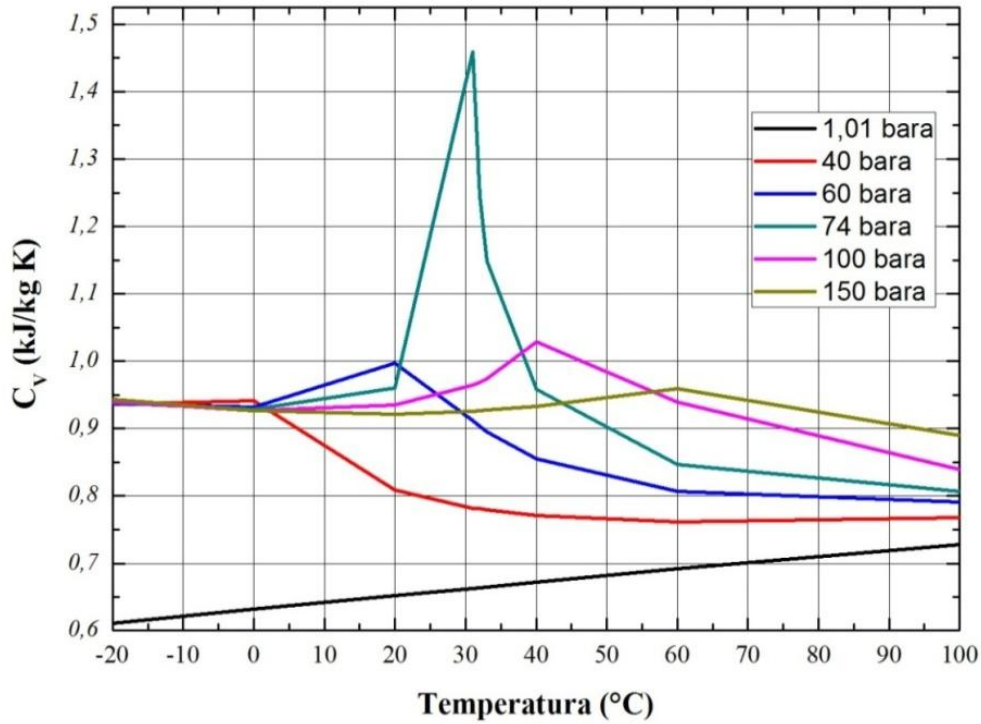


Figura 2.6. Andamenti della capacità termica a volume costante della CO_2 per diversi valori della temperatura e della pressione. Grafico costruito con l'ausilio dell'equazione di stato di Span - Wagner.

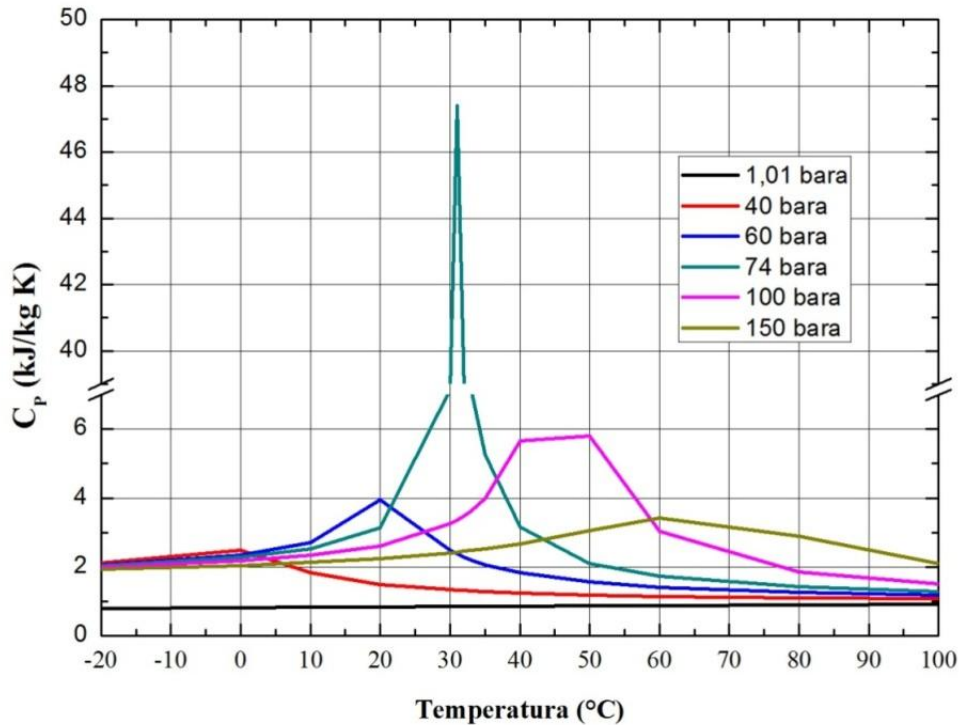


Figura 2.7. Andamenti della capacità termica a pressione costante della CO_2 per diversi valori della temperatura e della pressione. Grafico costruito con l'ausilio dell'equazione di stato di Span - Wagner.

2.1.5 Viscosità

La viscosità assoluta viene definita come lo *shear stress* per unità di area in ogni punto di un fluido confinato, diviso per il gradiente della velocità perpendicolare alla direzione del moto. La viscosità cinematica, invece, è il rapporto tra la precedente e la densità del fluido alla stessa pressione e temperatura. Queste sono funzione della temperatura. Tuttavia, soprattutto ad alte pressioni, risentono in modo non trascurabile anche della pressione.

Nel caso della CO₂, avente temperatura critica pari a 304,1 K e pressione critica di 7,383 MPa, l'effetto della pressione è rilevante soprattutto nel range di T_r compreso tra 1 e 1,5 e per pressioni superiori a quella critica P_c . Al punto critico, la viscosità diverge in modo tale che i valori predetti spesso sono molto più alti di quelli attesi. Tale incremento si attesta sull'ordine dell'1% come affermato da Vesovic et al. (1990). Le regioni di pressione e temperatura dove la viscosità cambia fortemente con la pressione sono quelle corrispondenti alle rispettive forti variazioni della densità della CO₂ con la pressione (si faccia riferimento alla figura 2.3). Pertanto la densità va considerata con molta attenzione nella stima della viscosità, soprattutto ad alte pressioni.

Nel presente lavoro è necessario ricorrere sia alla viscosità della CO₂ liquida che gassosa, oltreché di quella supercritica.

A tale scopo per la valutazione della viscosità della CO₂ gassosa a basse pressioni (come ad esempio quella ambiente) si è fatto ricorso all'interpolante della serie di dati sperimentali contenuti nel DIPPR nella forma:

$$\eta = \frac{AT^B}{1 + C/T} \quad (2.19)$$

Nel caso della CO₂ i parametri valgono rispettivamente 2,148E-06; 4,6E-01 e 2,9E+02 e la relazione (2.19), fornita la temperatura in gradi Kelvin, dà la viscosità η in Pa·s.

Per pressioni crescenti e nell'intorno del punto critico è stata usata la correlazione proposta da Ouyang (2011) ovvero basata sulle stesse considerazioni indicate per le (2.12 – 13) e facente riferimento all'equazione di stato proposta da Span e Wagner.

In particolare, come visto, la forma assunta è del tipo:

$$\mu = C_0 + C_1P + C_2P^2 + C_3P^3 + C_4P^4 \quad (2.20)$$

La correlazione (2.20) fornisce la viscosità μ in cP fornita la pressione P in psia. I valori dei vari coefficienti C_i sono espressi in funzione della temperatura nella forma:

$$C_i = d_{i0} + d_{i1}T + d_{i2}T^2 + d_{i3}T^3 + d_{i4}T^4 \quad (2.21)$$

Al solito, la temperatura è espressa in gradi Celsius. I valori dei parametri d_{ij} sono riportati nella tabella che segue e valgono per pressioni inferiori a 3000 psia:

Tabella 2.3. Valori dei coefficienti d_{ij} dell'equazione (2.21) per valori di pressione inferiore a 3000 psia.

	d_{i0}	d_{i1}	d_{i2}	d_{i3}	d_{i4}
$i = 0$	-1.958098980443E+01	1.123243298270E+00	-2.320378874100E-02	2.067060943050E-04	-6.740205984528E-07
$i = 1$	4.187280585109E-02	-2.425666731623E-03	5.051177210444E-05	-4.527585394282E-07	1.483580144144E-09
$i = 2$	-3.164424775231E-05	1.853493293079E-06	-3.892243662924E-08	3.511599795831E-10	-1.156613338683E-12
$i = 3$	1.018084854204E-08	-6.013995738056E-10	1.271924622771E-11	-1.154170663233E-13	3.819260251596E-16
$i = 4$	-1.185834697489E-12	7.052301533772E-14	-1.500321307714E-15	1.368104294236E-17	-4.545472651918E-20

Il grafico seguente riporta l'andamento della viscosità della CO_2 in funzione della pressione e per diversi valori della pressione, basato sull'equazione di stato Span – Wagner.

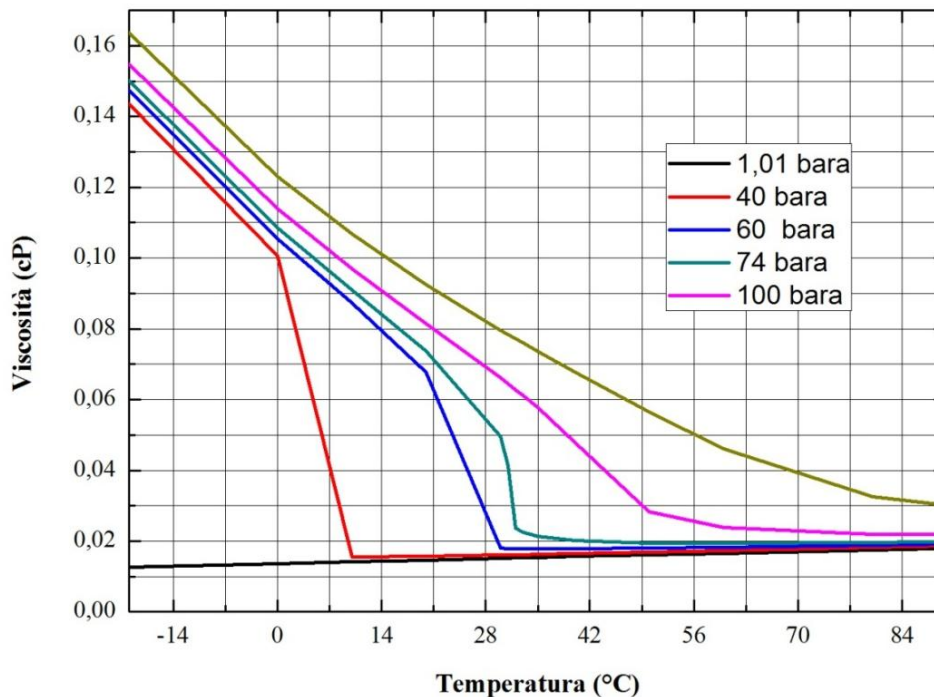


Figura 2.8. Andamenti della viscosità della CO_2 per diversi valori della temperatura e della pressione. Grafico costruito con l'ausilio dell'equazione di stato di Span - Wagner.

2.1.6 Tensione superficiale

Come verrà ampiamente descritto nei capitoli successivi, la tensione superficiale riveste un ruolo essenziale nello studio della dinamica del getto che si forma dalla frattura di una tubazione per il trasporto della CO_2 .

La tensione superficiale, σ , è legata alla presenza di una superficie di separazione tra un'interfaccia liquida e gassosa. Tale superficie è appunto in tensione e si contrarrà allo scopo

di minimizzare l'area superficiale. Dal punto di vista qualitativo, la superficie di separazione può essere considerata come un'altra fase dotata di proprietà differenti da quella della fase liquida e gassosa. Inoltre, sempre qualitativamente, si può affermare che tale tensione sia dovuta alla differenza nel modulo delle forze attrattive che subiscono le molecole a ridosso dell'interfaccia rispetto a quelle presenti nel bulk della fase gassosa a minore densità. Per quanto detto, dunque, oltre il punto critico ovvero nella regione dove cade la netta separazione tra una fase liquida e una fase gassosa non ha senso parlare di tensione superficiale. L'andamento di σ va decrescendo all'aumentare della temperatura e tende a zero avvicinandosi alle condizioni del punto critico.

Per la stima della tensione superficiale della CO_2 pura si è fatto ricorso ad un polinomio interpolante di dati provenienti dal Dortmund DataBank (DDB) nella forma dipendente dalla temperatura ridotta T_r . In particolare è noto che la tensione superficiale varia con la temperatura e secondo una dipendenza dalla temperatura ridotta del tipo:

$$\sigma \propto (1 - T_r)^\alpha \quad (2.22)$$

esprimibile dunque come:

$$\sigma = A(1 - T_r)^B \quad (2.23)$$

I valori delle due costanti nel caso della CO_2 sono pari rispettivamente a 0,08071 e 1,2662. Di seguito viene riportata la rappresentazione grafica della (2.23).

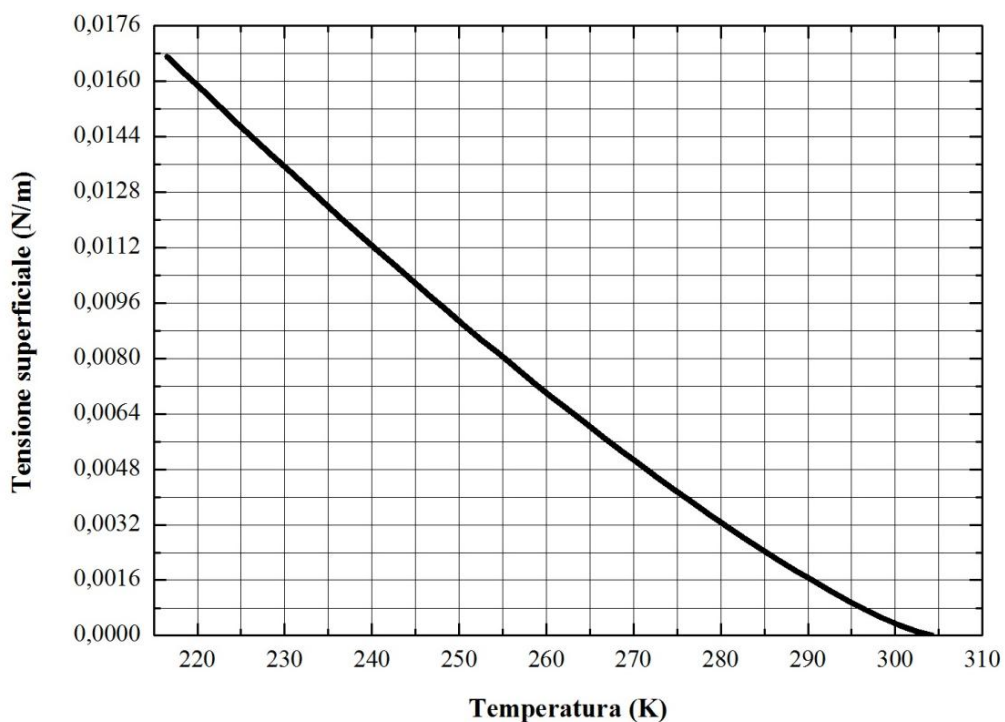


Figura 2.9. Andamenti della tensione superficiale della CO_2 . Correlazione basata sui dati provenienti dal DDB.

2.1.7 Coefficiente di diffusione della CO_2 in aria

Nello studio della dinamica di una particella di CO_2 solida in aria bisogna considerare lo scambio di materia dalla stessa alla fase gassosa che la circonda. Per questo motivo è necessario introdurre il concetto di coefficiente di mutua diffusione, indicato con D_{AB} . Esso viene definito con riferimento alla prima legge di Fick della diffusione e pertanto rappresenta il rapporto tra il flusso di materia e il gradiente di concentrazione. Si misura generalmente in m^2/s o cm^2/s .

In genere, se sono disponibili dati sperimentali relativi alla diffusione, è preferibile farne uso. Tuttavia in certi range questi dati non sono disponibili pertanto è necessario ricorrere a correlazioni di natura empirica o semi empirica.

Per gli scopi di questo lavoro è sufficiente stimare il coefficiente di diffusione della CO_2 in aria a pressioni basse (nell'intorno di quella atmosferica). Le correlazioni che ne consentono la stima sono nella forma seguente:

$$D_{AB} \propto \frac{cT^d \sqrt{PM_{AB}}}{P} \quad (2.24)$$

così come derivano dalla teoria di Chapman and Enskog. Il coefficiente di diffusione dipende pertanto da c che contiene informazioni connesse alle interazioni intermolecolari tra la specie A e B , dalla temperatura T secondo un esponente d variabile tra 1,5 e 2, da PM_{AB} che è legato ai pesi molecolari delle due specie e dalla pressione P (la dipendenza dalla pressione, tuttavia, cambia per alte pressioni).

La correlazione empirica scelta per il presente lavoro si rifà a quella proposta da Fuller et al. (1965, 1966, 1969) ovvero a:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \sqrt{PM_{AB}}}{P [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad (2.25)$$

Nella (2.25) PM_{AB} è pari a:

$$PM_{AB} = \left(\frac{1}{PM_A} \right) + \left(\frac{1}{PM_B} \right) \quad (2.26)$$

Mentre $(\sum v)_i^{1/3}$ deriva da dati tabulati che considera il volume atomico di diffusione delle specie i e per l'aria vale 19,7 mentre per la CO_2 corrisponde a 26,9.

Di seguito viene riportata la realizzazione grafica della (2.25) in funzione della temperatura, valutata per tre diversi valori della pressione.

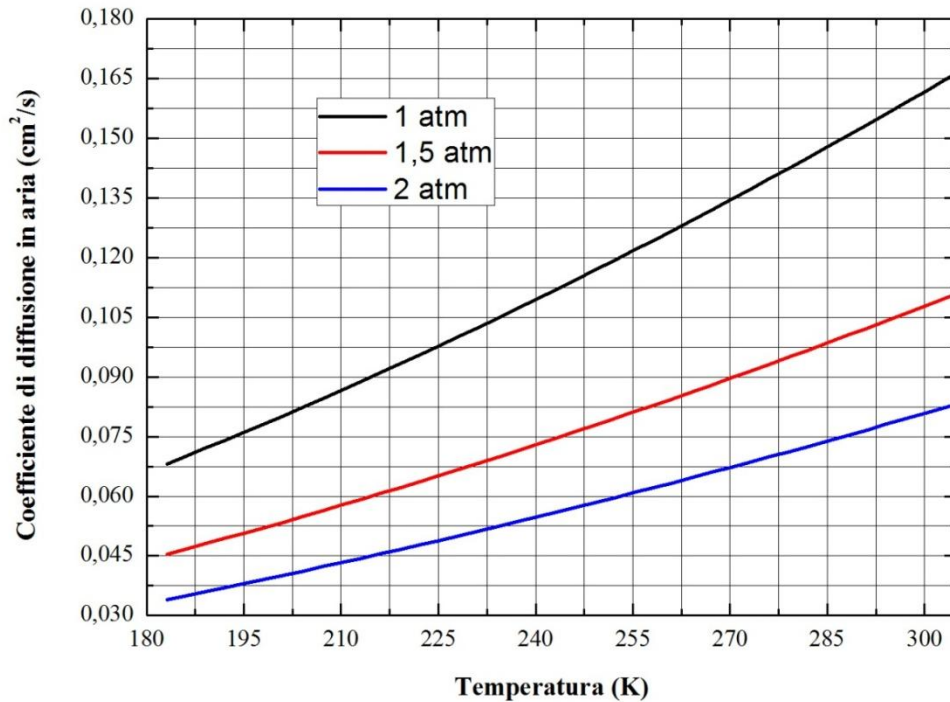


Figura 2.10. Andamento del coefficiente di diffusione della CO₂ in aria a diverse temperature e parametrico nella pressione. Dati ricavati dalla correlazione di Fuller et al. (1966).

2.2 Le proprietà tossicologiche della CO₂

Come normale costituente dell'atmosfera la CO₂ è presente in basse concentrazioni (attualmente sulle 370 ppmv) e viene considerata innocua. Inoltre, come già anticipato, è un composto non infiammabile poiché presenta un grado di ossidazione già molto avanzato.

In condizioni normali la CO₂ ha densità circa 1,5 volte superiore a quella dell'aria pertanto ha la tendenza, a seguito di fuoriuscite da contenimenti, ad occupare avvallamenti o comunque aree ad altitudine localmente più bassa. Per questi motivi, nonostante l'innocuità, può generare situazioni anche molto pericolose. La pericolosità, poi, aumenta dal momento che la CO₂ è un gas incolore e insapore. Inoltre, a meno che non sia presente in alte concentrazioni, è anche inodore.

La fuoriuscita di anidride carbonica pressurizzata può comportare serio pericolo perché su un bersaglio può determinare asfissia, sordità per effetto del rumore connesso allo sfogo e sintomi connessi all'esposizione alle basse temperature (Jarrel et al., 2002).

2.2.1 Effetti dell'esposizione alla CO₂

Come visto, in condizioni normali, la concentrazione atmosferica di CO₂ si attesta sullo 0,037 %: una quantità non tossica. Molte persone con normale funzionalità cardiovascolare,

polmonare e neurologica possono tollerare un'esposizione fino a 0,5 – 1,5 % CO_2 per qualche ora senza manifestare sintomi connessi a situazioni di pericolo. Concentrazioni superiori diventano pericolose poiché sono associate ad una riduzione della concentrazione di ossigeno nell'aria a livelli inferiori al 16 %. Tale limite costituisce quello necessario per garantire la sopravvivenza di un individuo umano. Inoltre, per concentrazioni di CO_2 superiori a quelle tollerabili, la stessa può entrare nel corpo ed essere trasportata dal sangue. Gli effetti fisiologici negativi si manifestano generalmente in modo più rapido e grave rispetto a quelli connessi per la sola carenza di ossigeno. La tossicità a livello cellulare è determinata dal fatto che, una volta sciolta nel sangue, viene idratata in modo molto rapido. Al crescere della pressione parziale della CO_2 nel sangue aumenta anche la concentrazione di ioni idrogeno e bicarbonato, la quale determina acidosi respiratoria. In più, cambiamenti nel livello di CO_2 nel sangue causano modifiche nel livello del pH fisiologico portandolo a diminuire.

L'impatto negativo di un'elevata concentrazione di CO_2 sull'organismo umano dipende dalla concentrazione e dalla durata dell'esposizione. Il grafico seguente mette in evidenza questo fatto.

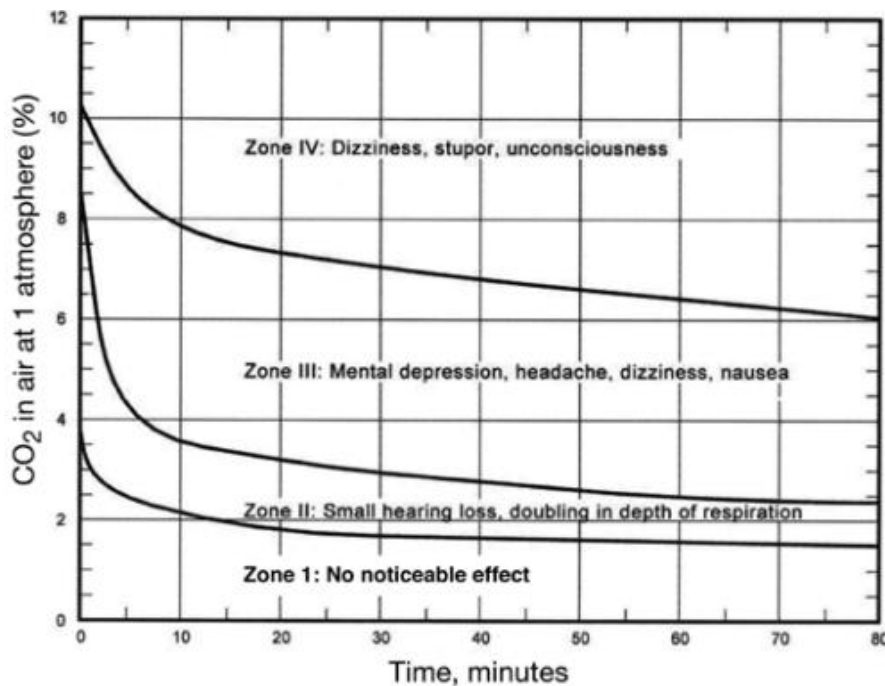


Figura 2.11. Effetto sul corpo umano dell'esposizione alla CO_2 (fonte Fuller et al., 1992).

2.2.1.1 Esposizione acuta alla CO_2

Gli effetti negativi dell'esposizione alla CO_2 crescono all'aumentare sia della concentrazione che della durata del contatto. La CO_2 è estremamente solubile nei fluidi contenuti nei tessuti

(è mediamente 20 volte più solubile dell'ossigeno) pertanto comporta effetti molto rapidi sia sul sistema respiratorio che nervoso.

Agisce sia da stimolante che da agente deprimente del SNC (sistema nervoso centrale) e a livelli superiori al 16 – 17 % determina convulsioni, incoscienza e la morte in pochi secondi. In alcuni studi del NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) lo stato di incoscienza è stato accertato per concentrazioni superiori al 10% e per tempi di esposizione che superano i 10 – 20 minuti. Per esposizioni a 10 – 15 %, per periodi di 1 minuto, sono stati confermati sintomi di irritazione oculare, dilatazione delle pupille ed irrequietezza. Il valore di soglia olfattivo si aggira su concentrazioni pari a 3 – 8 %. L'effetto narcotico, invece, si manifesta per concentrazioni superiori al 30 % ed è molto rapido. Già a livelli superiori all'1 %, invece, la CO₂ comporta un'accelerazione nel ritmo respiratorio mentre se supera l'8 % determina iperventilazione. Oltre induce, come visto, livelli crescenti di acidosi respiratoria.

2.2.1.2 Esposizione cronica alla CO₂

Il pericolo maggiore è determinato dall'esposizione acuta alla CO₂ tuttavia sono stati rilevati alcuni casi di danno derivante da esposizione cronica. Degli studi sul medio – lungo termine hanno mostrato che l'organismo, esposto costantemente a bassi livelli di CO₂, sviluppa condizioni di acclimatamento ovvero tende ad adattarsi. Inoltre, gli effetti da esposizione acuta tendono ad annullarsi per situazioni di esposizione cronica alla CO₂ fino ad una concentrazione del 3 %. Alcuni studi hanno altresì mostrato che certi individui hanno sviluppato adattamento in esposizioni a concentrazioni di CO₂ di 100.000 ppm fino ad un'ora. Il principale effetto sull'organismo derivante da esposizione cronica è la modifica al sistema metabolico. Alti livelli di CO₂ determinano acidosi del sangue che, trascurata, può portare anche a coma o morte. Studi condotti dal NIOSH, inoltre, hanno mostrato che un'esposizione prolungata a bassi livelli di CO₂ determina un aumento della tensione dell'anidride negli alveoli causando ventilazione polmonare. Dopo 20 giorni di esposizione a concentrazioni sullo 0,8 – 0,9 % di CO₂ è stato rilevato un aumento dello spazio morto polmonare del 60 %. Infine, non sono disponibili studi che correlino l'esposizione cronica all'insorgenza di tumori o effetti sul sistema neurologico e cardiovascolare.

2.2.1.3 Carcinogenesi, mutagenesi e teratogenesi.

Non ci sono studi che indichino un legame tra l'inalazione di CO₂ e l'insorgenza di tumori. Tuttavia, specifiche ricerche (seppur il campo sia ancora carente) del NIOSH, hanno mostrato

la possibilità di insorgenza di cancro a seguito del contatto con ghiaccio secco. La stessa conclusione pare verificarsi anche per contatto con altre sostanze a bassa temperatura.

Secondo alcuni studi condotti su animali pare esserci un nesso tra l'esposizione alla CO₂ e modifiche sulle funzioni riproduttive. Tuttavia sono difficilmente estendibili al campo umano dati i brevi periodi di gestazione propri delle cavie utilizzate. Alcune specie animali hanno reagito all'esposizione a concentrazioni di CO₂ superiori al 10 % con modifiche al sistema riproduttivo e malformazioni spinali e cardiache. L'estensione all'umano è resa ancora più complessa dal momento che l'organismo spesso non può tollerare a lungo concentrazioni di CO₂ così elevate.

2.2.1.4 Limiti di esposizione.

Le tabelle seguenti mostrano i limiti di esposizione per l'anidride carbonica distinti per ente che li ha proposti e per tipologia di limite.

Tabella 2.4. Limiti di esposizione alla CO₂.

	TWA ^a 8 ore	STEL ^b 15 minuti
OSHA PEL ^c	5.000 ppm	n/a
NIOSH REL ^d	5.000 ppm	30.000 ppm
AGGIH TLV ^e	5.000 ppm	30.000 ppm
UK WEL ^f	5.000 ppm	15.000 ppm
NIOSH IDLH ^g : 40.000 ppm		

^a Time – Weighted Average. ^b Short – Term Exposure Limit. ^c Occupational Safety and Health Administration Permissible Exposure Limit. ^d National Institute for Occupational Safety and Health Recommended Exposure Limit. ^e American Conference of Government Industrial Hygienist Threshold Limit Value. ^f United Kingdom Workplace Exposure Limit. ^g Immediately Dangerous to Life and Health.

Tabella 2.5. Limiti di esposizione acuta alla CO₂. (Ridgway, 2007).

% CO ₂	Durata dell'esposizione	Effetto
27,9	25 s	Stato di incoscienza, spasmo muscolare
30	1 min	Asfissia letale
17	35 min	Stato di incoscienza
10 con 21 % di O ₂	15 – 22 min	Agitazione, confusione Accelerazione della respirazione, mal di testa, vertigini, sudorazione, distorsione della percezione visiva, olfattiva e uditiva, irritazione, disorientamento
7,5	15 min	Cambiamento reversibile della percezione visiva e olfattiva
6	5 – 8 min	Accelerazione della respirazione e del battito cardiaco, dispnea, mal di testa, sudorazione
6	16 min	Lievi cambiamenti nel battito cardiaco
6	6 – 8 min	Modifica reversibile della soglia uditiva
3,5 – 6	6 – 10 min	Mal di testa
3,9	30 min	Incremento del flusso sanguigno cerebrale, dispnea
3,5	60 min	
2,8	30 min	Dolori intercostali, dispnea

Capitolo 3

La tecnologia Carbon Capture and Storage

La tecnologia CCS, Carbon Capture and Storage, è considerata una delle più promettenti strategie per ridurre le emissioni di anidride carbonica. Questo capitolo fornisce una visuale d'insieme della tecnologia con particolare attenzione alle varie fasi che la compongono. La tecnologia CCS, infatti, prevede un'iniziale separazione della CO₂ dalle sorgenti industriali, il trasporto alla zona di stoccaggio e l'isolamento a lungo termine dall'atmosfera in appositi giacimenti.

3.1 Introduzione

Come è già stato anticipato, la produzione di energia derivata da fonti fossili domina gran parte degli aspetti correlati alle attività umane della nostra epoca e pare rimarrà la fonte di energia principale anche per il prossimo futuro. La combustione di combustibili fossili, tuttavia, produce una grande quantità di emissioni di *greenhouse gas* (GHG), tra i quali figura anche l'anidride carbonica. Da alcune stime dell'IPCC del 2007, l'anidride carbonica ammonta ad oltre il 57 % dell'equivalente di CO₂ delle emissioni di GHG correlate alla combustione di combustibili fossili.

Un recente studio condotto da McKinsey & co. (2008) afferma che approssimativamente il 47 % delle emissioni totali di CO₂ europee può essere gestito mediante l'applicazione della tecnologia CCS. Questa sarebbe rivolta principalmente alle grandi sorgenti stazionarie di emissione, in particolar modo alle centrali energetiche a carbone. Su scala globale, invece, l'IEA (International Energy Agency) nel 2008 ha stimato che la tecnologia CCS riuscirebbe, da sola, ad abbattere tra 1 e 4 GtCO₂ entro il 2030. Parallelamente, però, la richieste energetica continua a crescere seppur con meno vigore nonostante i numerosi interventi per migliorare l'efficienza energetica e ridurre gli sprechi.

Dal momento che le emissioni di CO₂ sono state inequivocabilmente correlate al *global warming* e al cambiamento climatico (IPCC, 2007), l'adozione di misure di mitigazione rappresenta senza dubbio un tema di estrema urgenza.

Una delle soluzioni proposte per la lotta al cambiamento climatico consiste in una serie di tecnologie, note nell'insieme *carbon capture and storage* (CCS), che consentirebbe di ridurre considerevolmente le emissioni di CO₂ dando nel contempo la garanzia nella continuità d'uso dei combustibili fossili. CCS si compone di tre step principali: la cattura, il trasporto e lo stoccaggio di anidride carbonica, così come mostrato nella figura che segue.

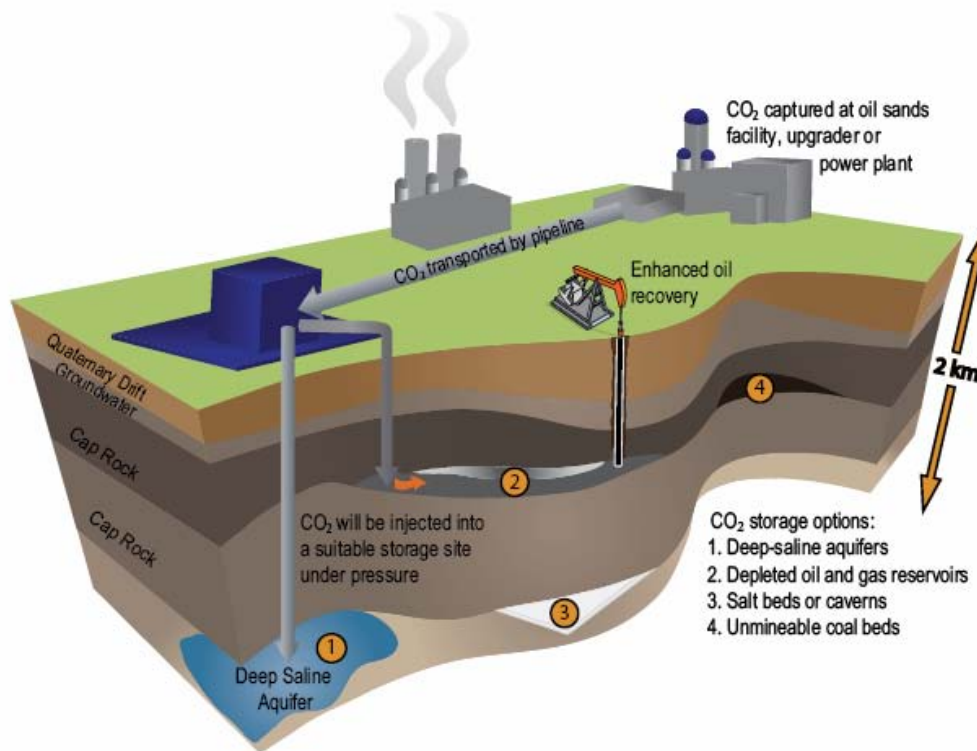


Figura 3.1. Schema delle fasi principali della tecnologia CCS: cattura, trasporto e stoccaggio della CO₂.

3.2 Le sorgenti e la cattura della CO₂.

Questa sezione descrive le maggiori sorgenti antropogeniche attuali di anidride carbonica. Le fonti di emissione di CO₂ da attività umane sono numerose ma quella principali sono rappresentate dalla combustione di combustibili fossili per la produzione di energia, dai trasporti, da processi industriali e da impianti legati agli edifici residenziali e commerciali.

3.2.1 Sorgenti attuali di CO₂.

Per stimare la potenzialità della tecnologia CCS è necessario innanzitutto esaminare il legame tra le sorgenti stazionarie di CO₂ e la loro ubicazione geografica. Va subito sottolineato che molti studi non considerano le emissioni dai settori residenziali, commerciali e dei trasporti dal

momento che queste sorgenti sono relativamente contenute e spesso mobili, rendendo di fatto inapplicabile tecnologie di cattura e stoccaggio.

Nel 2011 le emissioni globali di CO₂ da fonti fossili sono ammontate ad oltre 32 GtCO₂ come riportato nel grafico che segue.

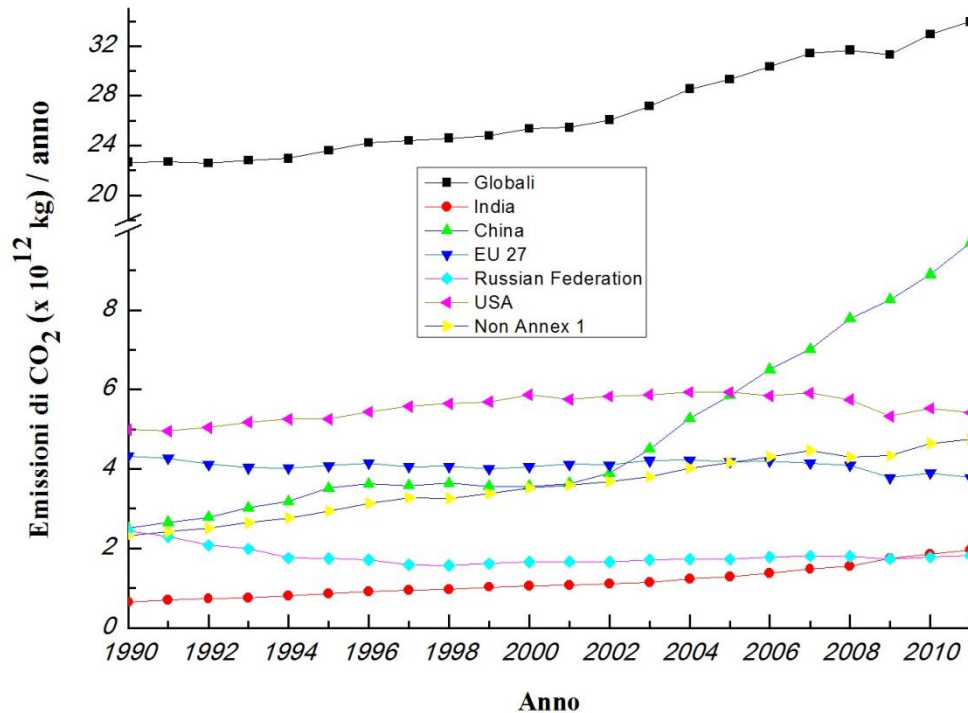


Figura 3.2. Emissioni globali e per regione annuali di CO₂ da combustione di fonti fossili nell'arco temporale 1990 – 2011. (Fonte: PBL, Netherlands Environmental Assessment Agency)

Si può notare come il contributo cinese stia diventando sempre più preponderante a partire dall'inizio del nuovo millennio. Ciò è dovuto principalmente al fatto che in tale regione le attività di produzione sono caratterizzate da bassa efficienza e la tecnologia in uso è arretrata e pertanto l'inquinamento generato per unità di prodotto è maggiore rispetto a realtà più moderne.

Dell'ammontare totale delle emissioni di CO₂, circa il 60 % viene attribuito a grandi sorgenti stazionarie (> 0,1 MtCO₂ / anno) così ripartite in ordine decrescente di contributo alle emissioni:

- impianti per la produzione di energia: più di 5000 sorgenti;
- processi di produzione di cemento: oltre 1200 impianti;
- raffinerie: circa 650 installazioni;
- industria del ferro e dell'acciaio: 270 impianti;
- industria petrolchimica: oltre 470 installazioni;

- altre sorgenti: circa 100 impianti;
- combustione di biomassa: circa 300 installazioni.

Nonostante alcune di queste sorgenti non siano gestibili mediante la tecnologia CCS, l'elenco contiene punti di emissione distribuiti su tutto il globo terrestre e localizzate prevalentemente nel Nord America, nell'Europa occidentale, nell'Asia dell'Est (costa orientale della Cina) e nell'Asia meridionale (subcontinente indiano). Al contrario, le grandi sorgenti correlate alla combustione di biomassa sono più contenute in dimensione e meno distribuite.

Allo stato attuale, inoltre, la grande maggioranza di tutte queste sorgenti emette CO₂ ad una concentrazione inferiore al 15 % mentre soltanto il 2 % di esse prevede flussi gassosi concentrati oltre il 95 %. Queste ultime, però, rappresentano le potenziali candidate per le applicazioni CCS dal momento che è sufficiente sottoporre i flussi soltanto a disidratazione e compressione. Da alcune analisi di queste sorgenti di CO₂ ad elevata purezza è emerso che l'ammontare delle loro emissioni supera le 360 MtCO₂ / anno. Anche alcune sorgenti correlate alla biomassa, come quelle derivanti da sintesi di bioetanolo, producono correnti concentrate e sono dunque sottoponibili alle stesse operazioni.

La distanza tra il punto emissivo e lo stoccaggio è un fattore fondamentale per la fattibilità o meno dell'implementazione di progetti CCS. Da un confronto tra le aree geografiche con la maggiore densità di sorgenti e l'ubicazione dei bacini geologici candidati agli stoccaggi è emerso che esiste una buona correlazione che, nella maggior parte dei casi, contiene i percorsi di trasferimento entro i 300 km.

3.2.2 Sorgenti future di CO₂.

Da stime dell'IPCC (SRES, Special Report on Emission Scenarios) basate su diversi scenari possibili emerge che le emissioni future di CO₂ tenderanno ad aumentare fino a 44 GtCO₂ per anno entro il 2020 per giungere poi a superare le 80 GtCO₂ entro il 2050. Il numero di sorgenti correlate al settore energetico e a quello industriale continueranno a crescere considerevolmente fino al 2050 e prevalentemente nel sud – est asiatico. Al contrario, in Europa questo numero è destinato leggermente a diminuire. La proporzione tra emissioni concentrate e “diluite” sarà funzione della dimensione e della velocità nell'introduzione di nuovi impianti per la gassificazione e la liquefazione di combustibili fossili tesi alla produzione dell'idrogeno, di prodotti liquidi e gassosi. Al crescere del loro numero, aumenteranno le potenziali sorgenti di correnti di CO₂ concentrate.

Le potenzialità della tecnologia CCS correlate a queste emissioni future ammonterà a 4,9 GtCO₂ / anno entro il 2020 e 37,5 GtCO₂ / anno entro il 2050 ovvero rispettivamente al 10 – 12 % e al 45 % delle emissioni globali di anidride carbonica.

Anche lo sviluppo di tecnologie *low – carbon* avrà un ruolo importante nelle dinamiche di diffusione futura di vaste sorgenti di emissione concentrate. La produzione infatti di carriers *low – carbon* avverrà probabilmente a partire da combustibili fossili e/o biomassa in grandi impianti che rappresenteranno punti emissivi di grande dimensione e dunque compatibili con la tecnologia CCS. Attualmente, tuttavia, è molto difficile quantificare queste tipologie di sorgente sia in dimensione che distribuzione geografica.

3.2.3 Cattura della CO₂.

Esistono diverse metodologie per catturare la CO₂ da installazioni che fanno uso di combustibili fossili. Lo scopo della cattura è quello di produrre una corrente concentrata di anidride carbonica ad alta pressione che poi possa essere facilmente trasportata verso il sito di stoccaggio. Una corrente non sufficientemente concentrata può tecnicamente essere trasportata ma i costi associati al trasferimento rendono l'operazione poco praticabile. In definitiva, dunque, è indispensabile produrre una corrente pressoché pura di CO₂.

Al giorno d'oggi esistono già numerose tecnologie che attuano la separazione della CO₂ come, ad esempio, negli impianti di trattamento del gas naturale e di correnti esauste e nelle installazioni per la produzione dell'ammoniaca. Gran parte di esse viene impiegata per purificare streams gassose dall'anidride carbonica. Tuttavia solo una parte minimale ha come scopo principale la cattura per lo stoccaggio dal momento che nella quasi totalità dei casi la corrente viene emessa in atmosfera.

In relazione al processo produttivo e alla sorgente di CO₂ esistono tre approcci per catturare la CO₂ prodotta da combustibili fossili primari (carbone, gas naturale, olio), biomassa o da loro miscele: sistemi di cattura post – combustione, pre – combustione e in ossi – combustione. Lo schema seguente dà illustrazione di queste tecnologie.

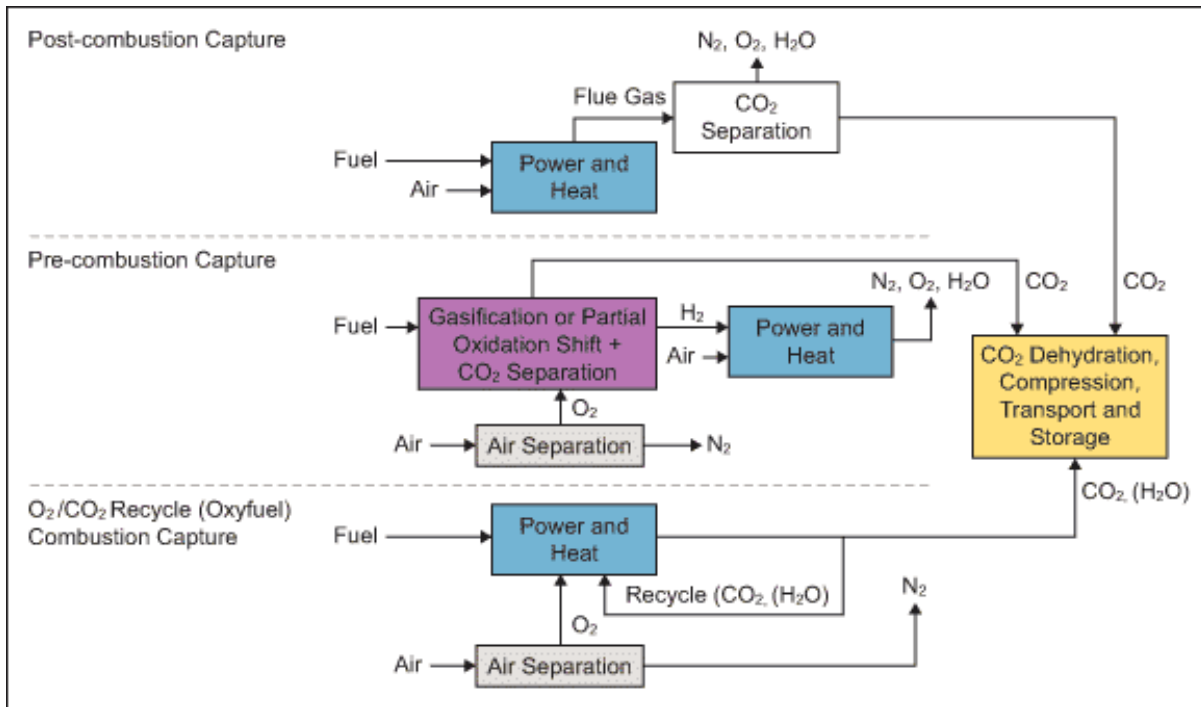


Figura 3.3. Panoramica dei sistemi di cattura della CO₂.

3.2.3.1 Sistemi di cattura della CO₂ post combustione.

I sistemi post combustione separano l'anidride carbonica dalla corrente gassosa derivante dalla combustione di combustibili primari con aria. Fanno uso di specifici solventi liquidi, quasi esclusivamente a base amminica, per catturare quantità contenute di CO₂ (tipicamente nel range 3 – 15 % in volume) presenti in correnti gassose il cui componente principale è l'azoto. Questa tecnologia è particolarmente adatta nei processi di *retrofitting* di vecchie installazioni (ovvero di allungamento della vita utile di un impianto mediante l'aggiunta di nuove tecnologie).

3.2.3.2 Sistemi di cattura della CO₂ pre combustione.

La tecnologia pre combustione consiste essenzialmente nel processare il combustibile primario in un reattore con iniezione di vapore d'acqua, aria od ossigeno al fine di produrre una miscela gassosa composta principalmente da monossido di carbonio e idrogeno (*syngas*). Dell'altro idrogeno viene prodotto, assieme alla CO₂, per reazione del monossido di carbonio con del vapore d'acqua in un secondo reattore (reattore di *shift*). La miscela di idrogeno ed anidride carbonica risultante viene opportunamente separata nelle due correnti dei costituenti. Se la CO₂ così ottenuta viene inviata allo stoccaggio, la corrente di idrogeno può costituire un valido carrier energetico *carbon-free* che può essere bruciato per generare lavoro e/o calore.

Nonostante questa tecnologia sia più complessa della precedente e più costosa fornisce correnti di CO₂ più concentrate (15 – 60 % in volume, su base secca) e già in pressione rendendole maggiormente adatte all'impiego CCS. Inoltre il sistema risulta più flessibile dal momento che la decarbonazione consente di ottenere un ampio ventaglio di prodotti come idrogeno, *syngas*, SNG e anche metanolo.

Sistemi di cattura pre combustione possono essere impiegati in impianti di produzione di energia che usufruiscono della tecnologia IGCC (integrated gasification combined cycle).

3.2.3.3 Sistemi di cattura ad ossi - combustione.

In questi sistemi il comburente per la combustione è rappresentato dall'ossigeno che va dunque a sostituire l'aria. La corrente prodotta dalla combustione si compone principalmente di vapore d'acqua e di CO₂ e quest'ultima costituisce anche oltre l'80 % in volume della miscela. Il vapore d'acqua viene allontanato mediante raffreddamento e compressione. Questa tecnologia richiede una separazione a monte dell'ossigeno dall'aria fino ad ottenere una purezza del 95 – 99 %.

Come visto dunque questi tre processi di cattura della CO₂ richiedono sempre uno step di separazione dell'anidride carbonica, dell'idrogeno o dell'ossigeno da una corrente gassosa (flue gas, *syngas*, aria o gas esausto). Le separazioni possono essere attuate mediante il ricorso a specifici solventi, membrane, adsorbenti solidi o separazioni di natura criogenica.

Attualmente i sistemi di post e pre – combustione presenti negli impianti di produzione dell'energia riescono a catturare fino all'85 – 95 % della CO₂ prodotta. Quelli ad ossi – combustione riuscirebbero teoricamente a catturare quasi interamente la CO₂ prodotta ma la necessità di installare sistemi addizionali di trattamento dei gas per allontanare contaminanti abbassa il rendimento di cattura al di sotto del 90 %.

3.3 Il trasporto della CO₂

Il lavoro di questa tesi si focalizza principalmente su alcune questioni inerenti il trasporto della CO₂ mediante pipeline. Nel contesto CCS per trasporto si intende il trasferimento della CO₂ dal punto di cattura al sito individuato per lo stoccaggio. Il trasporto non è necessario ovviamente nel caso in cui l'impianto sia localizzato esattamente sopra ad un sito geologico di stoccaggio.

In questa parte del capitolo verranno illustrate dunque le metodologie per il trasporto dell'anidride carbonica con particolare attenzione al trasporto *onshore* mediante pipeline.

3.3.1 Trasporto della CO₂ mediante pipeline.

Il primo e l'ultimo stadio della tecnologia CCS, ovvero la cattura e lo stoccaggio, sono connessi dalla fase di trasporto della CO₂. La natura e l'estensione della rete di pipeline dipende da molti fattori tra cui la vicinanza tra la sorgente e il sito di stoccaggio, il costo per l'acquisizione dei diritti di installazione della rete, la spesa per l'acquisto e l'installazione dei vari componenti e i costi operativi e della manutenzione.

Dooley et. al (2006), secondo un suo studio, ha stimato che il 77 % delle sorgenti di CO₂ degli Stati Uniti verranno stoccate in giacimenti posti direttamente sotto alle stesse mentre il 18 % verrà inviato a siti di stoccaggio posti entro 100 miglia dal punto di emissione.

Il trasporto mediante pipeline è il metodo dominante per il trasferimento della CO₂: negli Stati Uniti esiste ed è in continua espansione una rete di pipeline che tuttora ha raggiunto un'estensione superiore alle 3900 miglia (circa 6300 km).

3.3.1.1 Sistemi di pipeline attualmente esistenti.

Il trasporto della CO₂ mediante una rete di pipeline non è una tecnologia nuova. Infatti sia negli Stati Uniti che in Canada l'anidride carbonica è da molti anni catturata e trasportata in pipeline *onshore* per essere impiegata nella tecnologia EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Inoltre viene separata dal gas naturale e trasportata mediante pipeline sotto il mare o *onshore* sia nell'impianto di Snøhvit (mare norvegese), di Sleipner (mare norvegese) che in quello algerino di In Salah (Michael et al., 2009).

La tabella seguente riassume i maggiori sistemi di pipeline esistenti. Molti di essi sono descritti con maggiore dettaglio nel report steso dal *UK Department of Trade and Industry* (2002). La maggior parte della rete di pipeline è presente negli Stati Uniti e si stima che ogni anno trasporti, attraverso le 3900 miglia di estensione, una quantità pari a circa 0,02 trilioni di metri cubi di CO₂.

Tabella 3.1. *Maggiori reti di pipeline per il trasporto della CO₂ attualmente esistenti al mondo (Gale and Davison, 2002) e nei territori del Nord America.*

Pipeline	Ubicazione	Pressione (bar)	Diametro (in)	Capacità (MtCO ₂ / yr)	Lunghezza (km)	Anno
Cortez	USA	186	30	19,3	808	1984
Sheep Mountain	USA	-	24	9,5	660	-
Bravo	USA	165	20	7,3	350	1984
Canyon Reef Carriers	USA	140	16	5,2	225	1972
Val Verde	USA	-	10	2,5	130	1998
Bati Raman	Turchia	170	-	1,1	90	1983
Weyburn	USA e Canada	152	12 - 14	5	328	2000

Tabella 3.2. *Principali progetti esistenti per il trasporto di CO₂ per tecnologia CCS nel mare del Nord (Seevem et al. 2007)*

Pipeline	Ubicazione	Pressione (bar)	Diametro (in)	Capacità (MtCO ₂ / yr)	Lunghezza (km)	Anno
Sleipner	Norvegia	-	-	1	160	1996
Snøhvit	Norvegia	100	8	0,7	153	2006

La più vecchia pipeline esistente negli USA è la *Canyon Reef Carriers Pipeline*, lunga 225 km. Venne messa in servizio nel 1972 per applicazioni EOR in Texas. La più lunga, invece, è la *Cortez Pipeline* che supera gli 800 km. Trasporta mediamente 20 MtCO₂ / anno ad un sito di stoccaggio in Texas.

La maggior parte delle pipelines per il trasporto della CO₂ è dunque localizzata nel Nord America e attualmente, nell'Ovest degli Stati Uniti, si estende per più di 2500 km. In Europa, eccetto che in Turchia, non esistono reti di trasporto che coprono lunghe distanze ma recentemente sono state avviate delle reti di trasporto nel mare del nord e in Olanda (pipeline di 80 km da Rotterdam ad Amsterdam).

Le pipeline per il trasporto della CO₂ *onshore* ed *offshore* sono concettualmente costruite nello stesso modo di quelle per la movimentazione degli idrocarburi. Il trasporto copre distanze di centinaia di chilometri e attraversa diversi ambienti naturali come deserti, zone

montuose, aree molto popolate, zone artiche e sub – artiche e mari ed oceani a profondità anche di 2200 m.

Considerando la numerosità dei siti di stoccaggio *offshore* finora individuati, un gran numero di sistemi di pipeline potrebbe essere operato sotto il livello del mare. Tuttavia l'esperienza a riguardo è molto limitata. Attualmente è operativa soltanto una rete *offshore* ma le limitazioni riguardano la carenza di richiesta piuttosto che le barriere tecniche. Questa rete si trova in Norvegia presso il sito di Snøhvit ed ha iniziato a trasportare CO₂ da Maggio del 2008. Tutte le reti attualmente operative negli Stati Uniti sono *onshore* e parte del loro tragitto attraversa zone popolate. La maggior parte della rete *onshore* è sepolta nel terreno per gran parte della sua lunghezza, ad una profondità di 1 – 1,2 m, ad eccezione delle stazioni di pompaggio e di controllo.

3.3.1.2. Temperatura e pressione operative delle pipeline.

Per trasportare efficientemente grandi quantità di CO₂ il fluido deve essere convertito in una forma con densità elevata come la fase liquida, solida o supercritica. La figura seguente mostra la densità dell'anidride carbonica in funzione della pressione operativa di trasporto sia mediante pipeline che nave.

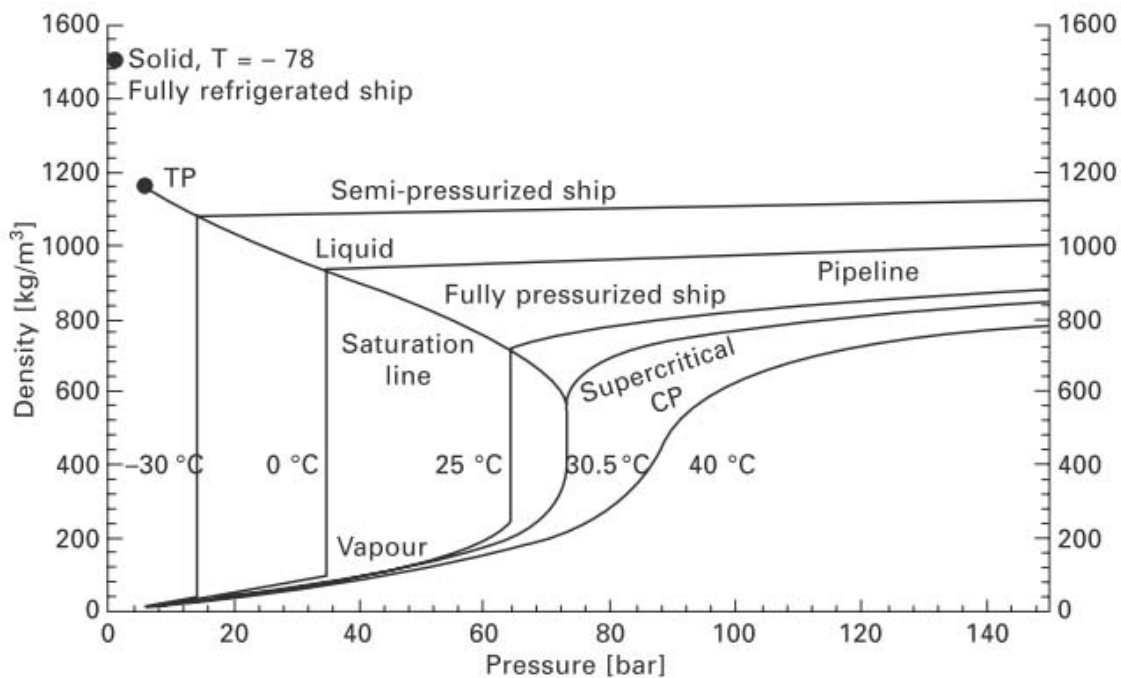


Figura 3.4. Densità della CO₂ in funzione della pressione (adattato da Aspelund et al., 2006)

Il metodo più efficiente ed economico per movimentare la CO₂ mediante pipeline prevede il suo trasporto in fase supercritica. Come già spiegato nel capitolo 2 il punto critico dell'anidride carbonica giace a circa 73 atm e 31 °C. In genere la CO₂ viene trasportata a temperature e pressioni nel range rispettivamente di 12 – 44 °C e 85 – 150 bar (Mohitpuor et al., 2007). Il limite inferiore sulla pressione è dettato dalla necessità di mantenere la fase di fluido denso durante il trasporto della CO₂ mentre quello superiore è spinto da questioni economiche. Per la temperatura, invece, il limite inferiore è connesso alla temperatura invernale del suolo (Farris, 1983) e quello superiore è guidato dalla temperatura di uscita dalla fase di compressione a monte e dal limite di temperatura a cui possono essere sottoposti i materiali di rivestimento delle tubazioni.

Sistemi di tubazioni *offshore* possono sopportare una pressione di progetto superiore (anche fino a 300 bar) sia perché interessano in maniera ridotta zone popolate sia perché esiste un effetto compensatorio determinato dalla pressione idrostatica esterna, soprattutto per tubazioni collocate a grande profondità (IEA GHG, 2009).

È fondamentale fare in modo che il flusso di CO₂ entro la pipeline rimanga monofase, evitando brusche cadute di pressione. In un flusso bifase, infatti, esistono simultaneamente due fasi fisicamente distinte (ad esempio liquida e gas o supercritica e gas) che potrebbero generare problematiche anche molto gravi ai compressori e alle apparecchiature di trasporto, incrementando sensibilmente la frequenza di rottura della pipeline. A pressioni molto vicine a quella del punto critico, come già anticipato nel capitolo 2, una piccola variazione nella temperatura o nella pressione del fluido comporta una variazione molto marcata nella densità della CO₂ che può portare un cambiamento di fase e della velocità del fluido, risultando in un flusso di tipo *slug*. Le variazioni di temperatura sono molto frequenti e sono determinate principalmente dalle condizioni atmosferiche e della tubazione.

3.3.1.3. *Composizione della CO₂ trasportata mediante pipeline.*

La composizione della CO₂ catturata dipende fortemente dalla tipologia di sorgente, dalla tecnologia di cattura utilizzata e dal tipo di combustibile. Quella catturata da impianti per la produzione dell'energia elettrica e da altre fonti antropogeniche non è mai pura e può contenere impurezze come vapore d'acqua, H₂S, N₂, CH₄, O₂, Hg e idrocarburi vari. La presenza di questi componenti estranei ha un forte impatto sulle proprietà fisiche della CO₂ trasportata che a sua volta influiscono sulle caratteristiche progettuali della pipeline, sul compressore, sulla distanza di ricompressione, sulla capacità della rete di trasporto e sulla prevenzione della propagazione della fratture.

La tabella che segue riassume i requisiti di qualità richiesti per il trasporto della CO₂.

Tabella 3.3. Alcuni requisiti di qualità richiesti per la CO₂ trasportata mediante pipeline (de Visser et al., 2008).

Componente	Concentrazione	Limitazioni connesse	Motivazione
H ₂ O	500 ppm	Considerazioni di progetto ed operative	Corrosione, formazione di acido carbonico
H ₂ S	200 ppm	Considerazioni sulla salute e la sicurezza	STEL
CO	2000 ppm	Considerazioni sulla salute e la sicurezza	STEL
CH ₄	Acquiferi < 4 vol%; EOR < 2 vol%	Come proposto nel progetto ENCAP	Costi, motivi energetici
N ₂	< 4 vol% (e per tutti gli incondensabili)	Come proposto nel progetto ENCAP	Costi
O ₂	Sconosciuta	Letteratura non consistente	Problematiche nello stoccaggio
H ₂	< 4 vol%	Ccontenuto energetico	Costi, motivi energetici

3.3.2 Trasporto della CO₂ mediante nave.

Attualmente al mondo esistono solo poche unità navali deputate esclusivamente al trasporto della CO₂. Consistono essenzialmente in mezzi di piccole – medie dimensioni (1000 – 1500 m³) usati per trasportare CO₂ al grado di purezza alimentare. Al fine di consentire il trasporto di grandi quantità di CO₂, come quelle rese disponibili dalle tecnologie CCS, è necessario disporre di mezzi molto più capienti. Al giorno d’oggi, tuttavia, queste navi non sono ancora pienamente disponibili ma le stime dei loro costi si basano sui mezzi esistenti per il trasporto del LPG che operano secondo condizioni molto simili. Comunque, i processi interessati nel trasporto navale includono la liquefazione, lo stoccaggio intermedio, il carico, il trasporto via nave e lo scarico presso un porto *onshore* o una piattaforma *offshore*.

3.4 Lo stoccaggio della CO₂ in siti geologici.

La tecnologia di *Geologic Sequestration* (GS) è il processo di iniezione dell’anidride carbonica catturata dalle sorgenti in una formazione geologica rocciosa posta al di sotto della superficie terrestre con lo scopo di stoccarla nel lungo termine. Lo stoccaggio della CO₂ rappresenta l’ultimo blocco di operazioni e completa la catena di *Carbon Capture and*

Storage (CCS). I principali metodi di sequestro permanente della CO₂ includono lo stoccaggio in fase gassosa in giacimenti profondi o in fase solida sotto forma di carbonati. La figura che segue ha lo scopo di indicare quelli principali.

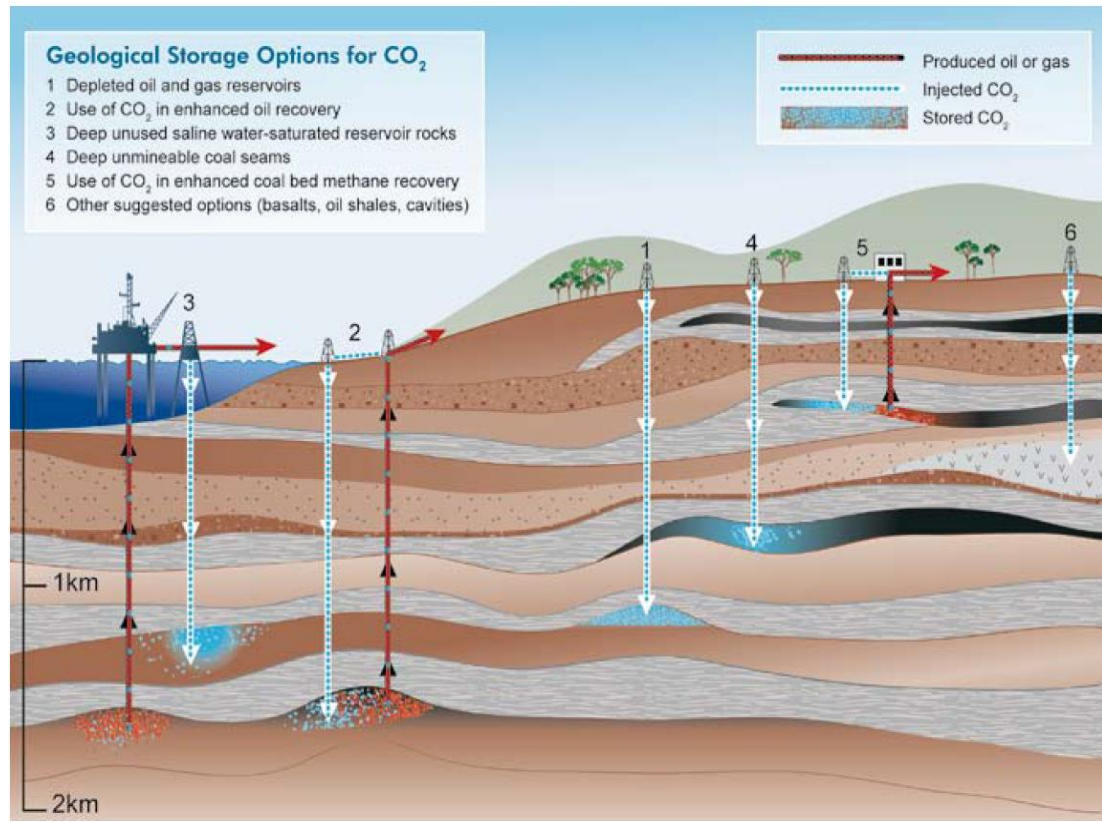


Figura 3.5. Opzioni per lo stoccaggio della CO₂ in formazioni geologiche profonde.

3.4.1 Aspetti generali delle formazioni geologiche.

Le formazioni geologiche del sottosuolo sono composte essenzialmente da grani di roccia trasportati e depositati, da materiale organico e da minerali. Le porosità tra i grani e i diversi minerali sono occupate da fluidi (in prevalenza acqua ma anche oli e gas) così come le grandi cavità e le fratture di natura geologica.

La CO₂ può, analogamente, essere iniettata in tali cavità e/o può reagire sia con i fluidi già presenti o avere interazioni con i grani dei minerali.

3.4.2 Iniezione della CO₂.

L'iniezione del fluido si attua mediante un'operazione di pompaggio attraverso un pozzo. La sezione di pozzo che interessa la zona di stoccaggio è permeabile in modo da garantire l'entrata della CO₂ nel pozzo e solitamente ha lunghezza compresa tra i 10 e i 100 metri. In

questi punti l'iniezione fa aumentare la pressione vicino al pozzo in modo da consentire al fluido di penetrare nelle porosità scacciando le altre sostanze fluide ivi presenti.

Ad iniezione avvenuta, i primi meccanismi che influenzano il trasporto e il moto della CO₂ sono:

- migrazione in risposta ai gradienti di pressione creati dall'iniezione
- moti in risposta ai gradienti idraulici naturali
- spostamento dovuto alla differente densità tra CO₂ e formazioni fluide presenti
- diffusione e dispersione
- dissoluzione nei fluidi delle cavità
- mineralizzazione
- intrappolamento nelle porosità
- adsorbimento della CO₂ su materiale organico.

3.4.3 Meccanismi di storage della CO₂.

L'efficienza dello stoccaggio geologico della CO₂ dipende da una combinazione di meccanismi fisici e geochimici. Il più efficiente sito di stoccaggio dovrebbe rendere la CO₂ immobile ovvero intrappolarla entro strati impermeabili e/o convertendola in minerale solido. I meccanismi di sequestro sono di almeno tre tipi: quello fisico stratigrafico, quello fisico idrodinamico e infine geochimico.

3.4.3.1 Intrappolamento fisico stratigrafico e strutturale

Inizialmente, il metodo migliore per intrappolare in modo fisico la CO₂ è quello di iniettarla sotto a strati poco permeabili argillosi o bacini saliferi. I bacini di questo genere possiedono trappole naturali e cavità che consentono di accogliere la CO₂. Le disomogeneità possono derivare sia da fratture o tensioni tra i vari corpi rocciosi (disomogeneità strutturali) o dal susseguirsi di strati geologici formati da rocce di natura diversa (disomogeneità stratigrafica). Nel caso di intrappolamento fisico stratigrafico e strutturale è essenziale accertarsi di non superare la massima sovrappressione per evitare fatturazioni e riattivazione di faglie silenti (Gibbson Poole et al., 2005).

3.4.3.2 Intrappolamento fisico idrodinamico

L'intrappolamento idrodinamico avviene essenzialmente nei bacini saliferi dove sono assenti cavità ma il fluido può migrare molto lentamente lungo estese distanze. Quando la CO₂ viene

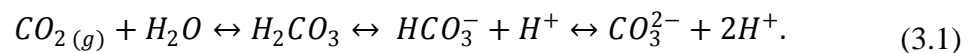
iniettata, scaccia l'acqua presente nel bacino e inizia a migrare verso l'alto essendo meno densa dell'acqua (nelle condizioni di stoccaggio). Raggiunta l'estremità superiore del bacino, continua a migrare come fase separata finché non viene catturata come CO₂ di saturazione o non incontra trappole naturali.

Sul lungo termine, la CO₂ dissolve nelle acque e pertanto viene trasportata secondo i cicli dell'acqua del sottosuolo. Tuttavia se i percorsi si estendono per chilometri, il meccanismo può manifestarsi solo su scala di milioni di anni (Bachu, 2000).

3.4.3.3 Intrappolamento geochimico

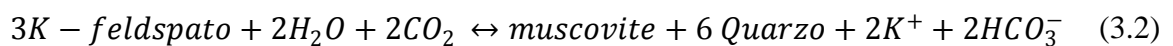
La CO₂ può interagire con le formazioni rocciose e con l'acqua determinando un incremento nell'efficienza del suo stoccaggio. La scala temporale su cui si attuano questi meccanismi è abbastanza lunga rispetto alle precedenti.

Quando la CO₂ si scioglie nell'acqua non esiste più come fase separata e dunque la sua ascesa per gradienti di densità viene interrotta. La serie di reazioni chimiche che descrive la dissoluzione della CO₂ nell'acqua è la seguente:



La solubilità cala al crescere sia della temperatura che del grado di salinità ed è rapida quando l'acqua e la CO₂ condividono la stessa cavità. Quando il fluido nella cavità si satura di CO₂ tale meccanismo si interrompe e le velocità calano, divenendo controllate dalla diffusione.

La CO₂ disciolta in acqua produce un acido debole che reagisce con i costituenti basici delle rocce (carbonati e silicati) generando ioni bicarbonato secondo la seguente reazione approssimata:



La reazione tra la CO₂ disciolta e i minerali può essere veloce (giorni) nel caso dei carbonati mentre è molto lenta (centinaia di anni) per i silicati. La formazione dei carbonati minerali avviene per continua reazione tra gli ioni bicarbonato prodotti con la (3.2) e gli ioni calcio, magnesio e ferro derivanti dai minerali silicatici come mica, cloriti e feldspati presenti nella matrice rocciosa (Gunter et al. , 2004).

3.4.4 Tipologia dei siti di stoccaggio.

Un sito di stoccaggio geologico dovrebbe avere un'adeguata capacità, un buon isolamento dall'ambiente circostante e una condizione geologica stabile che ne garantisca l'integrità nel

tempo. La predisposizione dei bacini dipende dalla loro ubicazione oltreché dalle loro caratteristiche. In particolare quelli disposti nelle vicinanze di sistemi geologici stabili e in aree continentali centrali sono i migliori.

Di seguito viene riportato un elenco non esaustivo dei possibili siti per lo stoccaggio della CO₂:

- giacimenti di olio e di gas
- giacimenti sfruttati con tecnologia di *Enhanced Oil and Gas Recovery*
- formazioni saline
- miniere abbandonate
- formazioni basaltiche
- formazioni argillose intrise di oli e gas
- caverne di sale

3.5 Rischi associati al trasporto della CO₂ mediante pipeline.

Una fase della tecnologia *Carbon Capture and Storage*, come visto, è quella del trasporto della CO₂ dalla sorgente al sito di sequestro. Il trasporto può interessare uno o una combinazione di mezzi di trasporto (mezzo stradale, nave, pipeline, ...) ma quello preferito è mediante pipeline.

La gestione del rischio associato a questa infrastruttura prevede la valutazione dei rischi che interessano le persone residenti nell'area locale connessa al suo esercizio. Quantitativamente significa stimare la probabilità e l'impatto derivanti dal guasto della pipeline di CO₂.

3.5.1 Metodologia generale.

Nella sua forma più semplice rischio viene definito generalmente come il prodotto tra la probabilità di accadimento di un evento incidentale e la magnitudo ad esso associata, ovvero l'intensità. Il primo passo consiste nella determinazione dei diversi scenari di guasto. Ad ognuno di essi viene attribuita una certa probabilità di accadimento basata, spesso, sull'esperienza storica nell'esercizio delle pipeline.

Per stimare gli effetti (impatti) di uno scenario incidentale vengono utilizzati modelli specifici che calcolano il rilascio e la dispersione della CO₂.

L'esposizione dei residenti locali viene poi modellata stimando la concentrazione di CO₂ in un certo punto in un determinato intervallo di tempo. Un approccio basato su funzioni di Probit consente di legare l'esposizione all'agente e l'effetto sulla mortalità umana.

Queste informazioni consentono di disegnare le curve di rischio individuale e, nota la densità della popolazione nei paraggi dell'infrastruttura, anche quella del rischio sociale.

3.5.2 Scenari di rottura e loro probabilità.

Solitamente, quando si studiano gli scenari di rottura di una pipeline ne vengono considerate due tipologie: la rottura puntuale e quella catastrofica (“a ghigliottina”).

La rottura è causata prevalentemente da interferenze di terza parte, dalla corrosione, da imperfezioni nei materiali, da movimenti del suolo o da errore umano. Queste cause sono state organizzate in sei gruppi e sono presentate nella tabella seguente (EGIG, 2007):

Tabella 3.4. Cause di rottura di pipeline più comuni (EGIG,2007).

Causa	Percentuale sul totale dei casi (%)
Interferenze esterne	49,6
Difetti costruttivi o dei materiali	16,5
Corrosione	15,4
Movimenti del terreno	7,3
Altre	11,3

La ripartizione della probabilità di accadimento di un tipo di rottura rispetto all'altro dipende dall'ente che ha raccolto dati e ha condotto studi. In Olanda, ad esempio, la ripartizione tra rottura puntuale e catastrofica è pari a 0.25/0.75. Altri studi, invece, suggeriscono un'equa ripartizione oppure esplicitano la dipendenza dalla dimensione del foro, dal diametro della tubazione e dalla frequenza di rottura.

Molte valutazioni sulla probabilità di accadimento di un evento incidentale considerano dati provenienti da incidenti su tubazioni di gas naturale anche se sono abbastanza differenti da quelle per il trasporto della CO₂. Inoltre, i dati storici sugli eventi di rottura di pipeline di CO₂ sono molto limitati dato il breve orizzonte temporale trascorso dalla messa in esercizio di queste infrastrutture.

La tabella seguente raccoglie dati sulle probabilità cumulate di accadimento di alcuni scenari incidentali.

Tabella 3.5. *Dati di frequenza utilizzati nelle tubazioni per il trasporto della CO₂*

Frequenza cumulata (x 10 ⁻⁴ km ⁻¹ anno ⁻¹)	Scenario e ripartizione della probabilità	Fonte	Commenti
6,1	Rottura: 25% Rottura puntuale (20 mm): 75%	[1,2,3]	Le tubazioni interrato incontrano gli standard olandesi NEN 3650
0,7	Rottura: 10% Puntuale (20 mm): 90%	[3]	Tubazione interrata collocata in una sezione del suolo dedicata
20	Rottura: 25% Puntuale (20 mm): 75 %	[3]	Valida per le rimanenti pipeline interrato
2,1 (42 in) 2,5 (36 in) 3,1 (24 in)	Rottura: 10 % rottura puntuale ampia (100 mm): 10% rottura puntuale piccola (25 mm): 30% foro (5 mm): 50 %	[4,5]	Basate su dati provenienti ed adattati da European Gas Pipeline Incident Data Group (EGIG)
3,4	Rottura: 25% rottura puntuale ampia (100 mm): 6% rottura puntuale media (30 mm): 8% rottura puntuale piccola (7 mm): 41 %	[6]	-
1,55	Rottura: 50% Rottura puntuale: 50%	[7,8]	Dati utilizzati per l'impianto Souris CO ₂ Weyburn
1,8	Rottura: 33% Rottura puntuale (80 x 30 mm): 67%	[9,10]	Dati basati sugli inventari di Office of Pipeline Safety (OPS)

Anche nel Purple Book del TNO sono disponibili delle informazioni sulle frequenze associate ai vari scenari di rottura. La distinzione è tra rottura catastrofica (fuoriuscita di sostanza da entrambi gli spezzoni di tubo che si formano dalla rottura a ghigliottina) e puntuale (fuoriuscita da un foro di dimensione pari al 10% del diametro nominale della tubazione e avente diametro massimo di 50 mm). Sulla base del diametro nominale della pipeline vengono distinti i seguenti casi:

Tabella 3.6. *Frequenze di rottura di una pipeline (dati provenienti dal Purple Book del TNO).*

Diametro nominale pipeline	Full bore rupture (m ⁻¹ anno ⁻¹)	Rottura puntuale (m ⁻¹ anno ⁻¹)
< 75 mm	10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶
75 mm – 150 mm	3·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁶
>150 mm	10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷

Tutti questi dati si riferiscono a tubazioni poste in posizione sopraelevata rispetto al suolo. In molti casi tuttavia, come nel caso delle pipeline per il trasporto della CO₂, parte della rete è interrata. La figura seguente mostra la predisposizione di una tubazione destinata all'interramento.



Figura 3.6. Predisposizione di una tubazione interrata. Parte della rete di trasporto della CO₂ è interrata ad una profondità media di 1 – 1,5 m sotto il livello del suolo.

In generale, come verrà spiegato poco oltre, soltanto rotture catastrofiche o da fori molto grandi riescono a sollevare il suolo sovrastante. Per rotture puntuali piccole, invece, si verificherebbe soltanto una fuoriuscita di anidride carbonica nel suolo, assunto come mezzo poroso, che può solidificare formando ghiaccio secco e poi sublimare. Parte della sostanza solidificata potrebbe anche ostruire il foro di rilascio.

Nel caso si manifesti una rottura tale da compromettere la copertura della tubazione, si avrebbe un flusso di anidride carbonica da entrambi i tronchi di tubazione derivanti dal collasso.

La valutazione delle conseguenze di un rilascio da tubazione interrata prevede una modellazione in quadranti così come suggerita dall'International Association of Oil and Gas Producers (OGP, 2010) e presentata nella figura seguente.

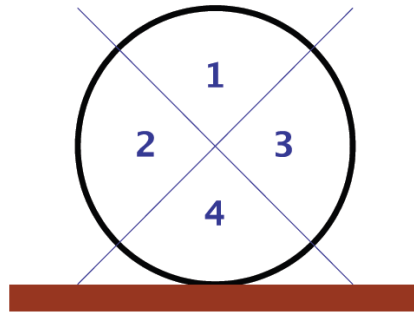


Figura 3.7. Modellazione secondo quadranti di un rilascio da tubazione interrata.

Il quadrante 1 considera un rilascio di tipo verticale modellato come accadesse in assenza di copertura ovvero a velocità indisturbata; i quadranti 2 e 3 interessano un rilascio orizzontale modellato con un'inclinazione di 45° verso l'alto e con velocità pari a 70 m/s. Questa assunzione tuttavia è valevole per rilasci di gas naturale, nel caso della CO_2 la velocità di uscita è stata valutata secondo un fattore di proporzionalità rispetto a quella nel caso indisturbato e pari al 20 %. Il quadrante 4, invece, interessa rilasci verticali verso il basso. La modellazione prevede l'assunzione che il getto sia verticale verso l'alto ma con velocità molto ridotta per riflettere la perdita di momento nell'impatto con il suolo (circa 5 m/s).

Per ciascun caso viene calcolata la portata nominale di scarico e poi il fenomeno viene rimodulato assumendo un sistema a pressione ridotta (1 barg per pressioni operative superiori a 10 barg; 0,1 barg nelle restanti condizioni) e correggendo la dimensione del foro affinché, a parità di portata scaricata, dia le corrette velocità poste nelle assunzioni.

3.5.3 Il rilascio.

La definizione del fenomeno fisico che segue ad un rilascio è uno step critico nell'analisi del rischio. Spesso la natura degli eventi è molto complessa ma la valutazione dovrebbe, almeno, considerare le dimensioni e l'aspetto della sorgente di rilascio, l'ammontare di massa rilasciata, la velocità e la direzione del rilascio nonché lo stato termodinamico delle sostanze coinvolte.

La modellazione del rilascio e la quantificazione delle grandezze termodinamiche è fondamentale poiché quanto rilasciato costituisce la sorgente per la successiva dispersione in atmosfera della sostanza.

Il rilascio è specifico per il particolare tipo di sostanza e può risultare monofase (liquido o gassoso) oppure multifase. Nel caso della CO_2 vi possono essere rilasci anche trifase. La direzione e la velocità del getto sono importanti dal momento che hanno un forte peso sulle modalità della successiva dispersione. Molag and Raben (2006) nei loro studi assumono

come scenario più probabile quello di un rilascio verticale mentre in altre fonti (Tetrattech, 2007. Turner et al., 2006) tutti i rilasci vengono modellati come orizzontali, assumendo che questi rappresentino lo scenario peggiore nel caso del rilascio di gas densi. In altri documenti, invece, vengono modellati sia rilasci orizzontali che verticali nonché quelli derivanti dall'impatto con il suolo. Quest'ultimi vengono assunti come orizzontali ma dotati di velocità ridotta rispetto al caso senza impedimenti. Cameron and Cole (2005) hanno contemplato sia un rilascio verticale che orizzontale e sono giunti a concludere che il secondo porta a concentrazioni al suolo più alte.

Per scenari che contemplano il *rainout* (o meglio *snowout* nel caso della CO₂ dato l'equilibrio atmosferico solido – vapore), il banco di ghiaccio viene modellato ricorrendo ai modelli di evaporazione di pozza, includendo le proprietà del ghiaccio secco. Bricard and Freidel (1998) suggeriscono di considerare che il 10 – 20 % dei rilasci standard determini formazione e deposito di ghiaccio secco.

3.5.4 *Formazione del cratere.*

La formazione di un foro di grandi dimensioni o la rottura a ghigliottina determinano un calo repentino della pressione nella tubazione. Nel caso in cui la tubazione sia interrata, il suolo che la sovrasta viene proiettato in aria determinando la formazione di un cratere. La sua forma e la sua dimensione si presume abbiano un'influenza sulla dinamica del rilascio ovvero sia sulla direzione e la velocità del getto.

Bartenev et al. (1996) suggeriscono di considerare come grandezza guida nella valutazione della rilevanza del cratere l'energia potenziale per unità di lunghezza della pipeline. In alcuni loro lavori, infatti, vengono suggerite delle correlazioni costruite su eventi incidentali di pipeline di gas naturale che legano la dimensione del cratere a questa grandezza. L'estensione di queste conclusioni a questo contesto potrebbe non essere del tutto adatta. In genere però è condivisa l'ipotesi che, in caso di tubazione sotterrata, il getto collidendo con il suolo perda velocità e massa. Turner et al. (2006) in alcuni loro lavori hanno assunto, ad esempio, una riduzione di velocità del 75 – 80 % rispetto ad un getto libero.

3.5.5 *Dispersione in atmosfera.*

L'anidride carbonica è un gas pesante rispetto all'aria dunque, in caso di rilascio e dispersione, la nube che si forma si sposta mantenendosi vicina al suolo. La dispersione è pertanto analoga, ad esempio, a quella di gas metano a bassa temperatura.

Il fenomeno dispersivo risente fortemente sia dalla modalità che dalla durata del rilascio. Inoltre, sia la topografia locale che le condizioni atmosferiche (vento, temperatura, irraggiamento, quota) incidono in maniera critica sul moto e sulla dinamica della nube. Il problema legato alle nubi di CO₂ non è legato alla loro infiammabilità (l'anidride carbonica, come visto, è un inerte) bensì all'incompatibilità con la vita di determinati valori di concentrazione, come accennato al termine del capitolo 2.

In condizioni atmosferiche stabili, le nubi di gas vengono disperse più rapidamente dalla turbolenza locale piuttosto che dalla forza del vento. Inoltre, se i gas sono densi, il profilo verticale risulta fortemente stratificato portando ad un annullamento degli effetti di mescolamento turbolento (Britter, 1989).

Un parametro importante nella modellazione della dispersione considera la differenza tra la densità della CO₂ rilasciata e quella dell'aria. Questa grandezza, infatti, determina se la nube si sposta come gas denso o in modo passivo. In generale, un piccolo rilascio di CO₂ in un campo di vento molto intenso o un rilascio in un'area molto estesa possono essere considerati di tipo passivo.

Dai risultati ottenuti da Koorneef et al. (2010) è emerso che un rilascio orizzontale associato ad una condizione atmosferica di classe F2 genera le concentrazioni più alte a valle del rilascio. In prossimità della sorgente, invece, le classi di stabilità che determinano le concentrazioni di CO₂ più elevate sono D9 e B5. In generale sembra che i rilasci orizzontali determinino sempre concentrazioni di CO₂ superiori rispetto a quelli verticali e che condizioni atmosferiche instabili concentrano maggiori quantità di CO₂ in vicinanza alla sorgente.

Un'ulteriore sorgente di dispersione, quando presente, deriva dalla sublimazione del ghiaccio secco. Mazzoldi et al. (2008) ne hanno studiato la dinamica e hanno concluso che si comporta come nube densa (non passiva) solo per velocità del vento inferiori a 2,3 m/s.

Capitolo 4

Modellazione del rilascio della CO₂

In questo capitolo viene presentata la modellazione del rilascio di anidride carbonica a seguito di rotture accidentali della pipeline che la trasporta. Inizialmente vengono fornite alcune informazioni preliminari sul fenomeno dei *jets* e dei rilasci e successivamente vengono illustrati i modelli implementati per la quantificazione della distribuzione dimensionale delle particelle ottenibile a seguito del rilascio. La sezione poi continua spiegando come è stata modellata la dinamica dopo il rilascio di una singola particella, considerando le equazioni della traiettoria, la sublimazione del corpo, lo scambio di materia e quello di calore. Alla fine di ciascuna sezione sono illustrati i risultati ottenuti dalle simulazioni e le considerazioni formulate.

4.1 Introduzione

La formazione e il *rainout* di particelle in seguito ad un rilascio accidentale di liquido o di una miscela bifase influisce considerevolmente sulle conseguenze del rilascio stesso. Le particelle che si formano possono dare *rainout* ovvero depositarsi al suolo oppure venire aerotrasportate senza giungere al suolo con dimensione sufficiente per formare un deposito. E' noto come il *rainout* di grandi particelle liquide può formare una pozza di liquido che si comporta come un'ulteriore sorgente di dispersione, differita nel tempo rispetto al rilascio. Le gocce più piccole, invece, è probabile che rimangano sospese e subiscano una lenta evaporazione fino al loro completo esaurimento.

Come citato nello Yellow Book del TNO (Yellow Book, 2006) l'ammontare di *rainout* e di particelle sospese dipende fortemente dalla distribuzione dimensionale delle gocce così come dall'altezza del rilascio rispetto al terreno e dalle condizioni atmosferiche. Pertanto, in qualsiasi rilascio, è fondamentale quantificare e considerare la distribuzione dimensionale dopo la formazione del getto.

Nel caso di rilasci di CO₂ il discorso è analogo ma con la fondamentale differenza che il *breakup* del getto conseguente al rilascio può portare alla formazione di particelle solide. Come visto nel capitolo 2, infatti, le condizioni atmosferiche consentono l'esistenza soltanto della fase vapore e di quella solida della CO₂.

Queste particelle, analogamente a quelle liquide, possono depositarsi al suolo e formare un banco di ghiaccio secco oppure rimanere aerodisperse nel getto. In entrambi i casi le particelle solide subiscono poi un processo di sublimazione che implica un trasferimento diretto di materia dalla fase solida a quella gassosa.

Purtroppo l'esperienza sperimentale in questo campo è molto limitata e le poche simulazioni sperimentali finora eseguite non hanno mai previsto la misura diretta delle dimensioni del particolato solido rendendo di fatto difficile la validazione di qualsiasi modello teorico. I risultati e le considerazioni delle poche campagne sperimentali si sono limitati e segnalare la formazione o meno di deposito di ghiaccio secco senza fornire alcuna informazione sulla dimensione media delle particelle. Va detto altresì che spesso non è stata condotta alcuna analisi specifica per stabilire l'esatta natura del deposito solido lasciando spazio all'eventualità che lo stesso possa essere costituito anche da ghiaccio d'acqua. Questo, infatti, potrebbe generarsi considerando che le temperature in gioco scendono anche a decine di gradi sotto al punto di solidificazione dell'acqua.

In questo lavoro il riferimento principale è costituito da due campagne sperimentali. La prima è stata commissionata nel 2006 dalla BP con l'ausilio del De Norske Veritas (DNV) nel sito inglese di Spadeadam e condotta dalla società Advantica. La successiva, nel 2010, condotta per conto di Shell da Germanischer Lloyd Noble Denton (GLND) sempre nello stesso sito. Entrambe sono state organizzate per comprendere meglio i fenomeni legati ai rilasci accidentali di CO₂ e hanno permesso la raccolta di alcuni dati sperimentali. I documenti sono pubblicamente accessibili dal sito del DNV nella sezione dedicata ai progetti sperimentali CCS.

4.2 Aspetti salienti nella modellazione generale di un rilascio.

Molte sostanze pericolose e non sono stoccate e trasportate in grandi quantità allo stato gassoso ma più frequentemente allo stato liquido, refrigerato o sotto pressione. Il rilascio accidentale, ovvero la perdita di contenimento, può seguire alla rottura dell'apparecchiatura che contiene la sostanza. Gli eventi iniziatori possono derivare sia da cause interne (alterazione dei parametri operativi, errori umani) che esterne (corrosione, impatti, effetti domino). Il rilascio di una sostanza dipende essenzialmente dal suo stato fisico, dalle condizioni di stoccaggio o di trasporto, dal modo in cui si verifica la rottura e dalle interazioni con l'ambiente circostante.

Le grandezze principali da considerare nella modellazione di un rilascio sono dunque la velocità e la portata di uscita dal sistema sottoposto a rottura, con riferimento anche alle

condizioni soniche limite; le frazioni di liquido e vapore (nel caso di rilasci sottoposti a flash); l'effetto Joule – Thomson (quando l'espansione viene modellata come isoentalpica); le modalità di creazione e formazione delle gocce; l'espansione del getto e il trascinamento di aria (Calay & Holdo, 2008).

4.2.1 Tipologie di rilascio da pipeline.

La modellazione delle conseguenze di un rilascio accidentale inizia con la valutazione della portata di scarico e della velocità di uscita del materiale dal foro. In molti casi il materiale in uscita si compone di liquidi volatili sottoposti a flash e vapori che possono contenere gas incondensabili e particelle solide. Gran parte dei modelli descrive un rilascio bifase liquido – vapore ma può eventualmente essere esteso a flussi trifase liquido – vapore – solido. Il solido contribuirebbe alla densità e alla capacità termica della miscela, determinando modifiche nel contenuto termico del rilascio e nella successiva dispersione (Perry, 2005).

Uno dei modelli classici è il TPDIS, formulato da Kukkonen (Kukkonen, 1990) e presentato nel Yellow Book del TNO. Tale modello ha come scopo principale quello di calcolare la portata massiva in uscita dalla frattura, la velocità, la frazione massiva di vapore (ovvero la qualità) e lo stato termodinamico del fluido in funzione delle condizioni a monte della rottura. Il flusso viene diviso in tre regimi: liquido surriscaldato, evaporazione ed espansione di non equilibrio del flusso e flusso bifase in equilibrio. Ognuna di queste fasi viene modellata mediante procedure numeriche, anche complesse, che qui non verranno riportate per brevità ma che sono ampiamente descritte nel capitolo dedicato del Yellow Book (The Yellow Book, 2005).

Inoltre, molti software come PHAST o EFFECTS (nelle ultime versioni) hanno implementati dei modelli per la valutazione delle conseguenze del rilascio.

Per calcoli più rapidi è possibile usufruire della legge di Bernoulli che descrive l'espansione di un fluido tra due ambienti a diversa pressione:

$$\frac{1}{2}(u_f^2 - u_i^2) + \frac{g}{g_c}(z_f - z_i) + \int_{P_i}^{P_f} \frac{1}{\rho} dP + W + F = 0. \quad (4.1)$$

In (4.1) con i pedici f e i vengono indicate rispettivamente le condizioni dopo e prima dell'espansione, con u la velocità (m/s), z la quota (m), g l'accelerazione di gravità (m/s²), g_c la gravità specifica della sostanza, ρ la densità del fluido (kg/m³), P la pressione (Pa), W il lavoro fatto dal sistema (J) e F l'energia persa per attrito (J). Per l'applicazione di questa formula è indispensabile dotarsi della relazione tra la densità, la temperatura e la pressione

ovvero $\rho = \rho(P, T)$ che è tipica di ogni sostanza e dipendente dall'equazione di stato utilizzata.

Nel caso di rilascio da pipeline il termine geodetico in (4.1) ovvero $g(z_f - z_i)$ è essenzialmente nullo. Si può anche assumere che la velocità prima dell'espansione sia nulla, ovvero che la differenza di velocità con quella dopo l'espansione sia talmente grande da rendere trascurabile il termine u_i^2 . Il termine F , che considera le perdite di energia per attrito, viene spesso approssimato ricorrendo ad un termine costante detto *coefficiente di efflusso* e qui indicato come C . Questo coefficiente è a rigore una funzione complessa del numero di Reynolds del fluido e della geometria del foro.

Infine, se il rilascio scarica in ambiente atmosferico si può imporre $P_f = P_{atm}$.

Se il rilascio interessa un liquido, ovvero una sostanza in uno stato essenzialmente incomprimibile, la densità può essere assunta costante. Ciò vale, con buona approssimazione, anche nel caso di rilascio di una sostanza in fase supercritica dal momento che, per alcuni aspetti, è assimilabile ad una fase liquida. In questi casi, per un foro non troppo grande, la velocità di uscita è valutabile con la seguente formula:

$$u_f = C \sqrt{\frac{2(P_i - P_{atm})}{\rho}}. \quad (4.2)$$

Dalla (4.2) poi, nota la sezione trasversale A del foro, si può risalire alla portata massiva Q derivante dal rilascio:

$$Q = \rho u_f A = CA \sqrt{2g\rho(P_i - P_{atm})}. \quad (4.3)$$

Il rilascio di un gas, invece, non può far leva sull'assunzione di densità costante. Tuttavia, sotto l'assunzione di comportamento ideale, l'espansione attraverso un foro può essere assunta isoentropica ovvero vale la relazione:

$$\frac{P}{\rho^\gamma} = \text{costante} \quad (4.4)$$

In (4.4) con γ viene indicato il rapporto tra i calori specifici a pressione e a volume costante che nel caso della CO_2 vale 1,29. In questo caso si può dimostrare che la portata massiva rilasciata è data da:

$$Q = CAP_i \sqrt{\frac{2gPM}{RT_i} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{2/\gamma} - \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{\gamma+1/\gamma} \right]}. \quad (4.5)$$

La situazione di un rilascio di fluido pressurizzato, ovvero stoccato o trasportato ad una pressione superiore a quella normale di saturazione, costituisce una situazione più complessa. Questo perché, a seguito della formazione del foro e della caduta di pressione, il liquido viene sottoposto a flash parziale determinando la formazione anche di una fase gassosa. Il processo di flash è talmente rapido che può essere supposto adiabatico. Il fenomeno inoltre prevede che l'eccesso di energia che compete al liquido surriscaldato venga utilizzata per vaporizzare del liquido e dunque per abbassare la temperatura al nuovo punto di ebollizione. L'energia in eccesso contenuta nel liquido surriscaldato è data da:

$$E = mc_p(T_i - T_b) \quad (4.6)$$

Nella relazione (4.6) con m viene indicata la massa del liquido prima della rottura che può essere assunta pari a quella contenuta nel settore di tubazione (delimitato agli estremi dalle valvole di sezionamento) che subisce la rottura e con T_b la temperatura di ebollizione del liquido a pressione ambiente.

Questa energia vaporizza parte del liquido e noto il calore di vaporizzazione del liquido ΔH_v , la massa vaporizzata m_v è pari a:

$$m_v = \frac{E}{\Delta H_v} \quad (4.7)$$

La frazione di liquido vaporizzata f_v sarà pertanto pari al rapporto tra la massa vaporizzata m_v e quella iniziale di liquido m . Questa derivazione assume la costanza delle proprietà termodinamiche nel range di temperatura da T_i a T_b ma nel caso più generale si dimostra che la frazione di liquido vaporizzata è pari a:

$$f_v = 1 - \exp\left[\frac{-\bar{c}_p(T_i - T_b)}{\Delta H_v}\right] \quad (4.8)$$

Le grandezze barrate sono intese come proprietà medie nel range di temperatura $T_i - T_b$. Esse ovviamente sono valutabili da dati tabulati o, con più precisione, ricorrendo ad un'opportuna equazione di stato.

Il rilascio dunque di un liquido surriscaldato che può dare flash si realizza mediante un flusso bifase. Nel caso in cui il tragitto di fuoriuscita sia corto (come ad esempio attraverso un foro nello spessore di una tubazione), sussistono condizioni di non equilibrio e pertanto il liquido non ha tempo sufficiente per dare flash entro questo tragitto. In tal caso il flash del fluido avviene all'esterno del foro ed è possibile usare le equazioni (4.2) e (4.3) per un fluido incomprimibile. Se invece il percorso è più lungo (generalmente si assume una lunghezza

limite di 10 cm) può realizzarsi una situazione di equilibrio e il liquido può dar luogo al flash ancora prima di fuoriuscire dal foro.

Nell'analisi del rischio e nella valutazione delle conseguenze di un rilascio è spesso fondamentale valutare la massima portata che può fuoriuscire da un foro. Questa condizione viene detta di *choked flow* e la grandezza fondamentale che la caratterizza è detta *choked pressure* ovvero la massima pressione a valle del rilascio che determina il flusso massimo attraverso l'orifizio. In particolare, un flusso di tipo *choked* si verifica quando sussiste la seguente relazione:

$$\Delta P = \frac{P_i}{P_f} \geq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\gamma/\gamma-1} \quad (4.9)$$

Nelle situazioni che interessano la CO₂ e per scarichi in ambiente atmosferico questa condizione si realizza per $\Delta P \geq 0,18 \text{ MPa}$.

Nella condizione di *choked flow* la portata massiva si ottiene da (Perry and Green, 1997):

$$Q_{choked} = CA \sqrt{\gamma \rho P_i \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\gamma+1/\gamma-1}} \quad (4.10)$$

4.2.2 L'effetto Joule - Thomson.

L'effetto Joule – Thomson è legato al processo di laminazione. Tale processo riguarda un gas fluente in un condotto che si trova ad attraversare un'ostruzione o una strozzatura e che subisce pertanto un abbassamento finito di pressione. La trasformazione che subisce, assunta adiabatica e con variazione di energia cinetica e potenziale trascurabile, non presenta scambio di lavoro con l'esterno. Si tratta pertanto di una trasformazione isoentalpica.

E' noto che se un gas reale viene sottoposto ad un'espansione libera ad entalpia costante, la sua temperatura può sia aumentare che diminuire, dipendentemente dallo stato iniziale. Accade infatti che ad una certa pressione un gas reale possiede una temperatura di inversione di Joule – Thomson (K) ossia se l'espansione isoentalpica avviene ad una temperatura superiore a questa, si ha un aumento di temperatura altrimenti l'espansione determina un raffreddamento. Per gran parte dei gas, a pressione atmosferica, tale temperatura di inversione è sufficientemente elevata da determinare sempre un raffreddamento per espansione.

A riguardo, il coefficiente di Joule – Thomson viene definito come il cambiamento di temperatura in relazione a quello di pressione in un'espansione ad entalpia costante ovvero:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (4.11)$$

Il suo valore dipende dal gas in esame nonché dal valore della temperatura e della pressione prima dell'espansione. E' pari a zero nel *punto di inversione* e presso tale punto viene anche definita una temperatura di inversione di Joule – Thomson. Per un gas ideale, valendo la relazione di stato ideale, il coefficiente è sempre nullo anche perché è noto che l'isoentalpica di un gas ideale coincide con l'isoterma.

Per la CO₂ la temperatura di inversione si attesta sui 1500 K.

4.2.3 Jets e sprays.

Il rilascio di un liquido pressurizzato attraverso un foro determina la formazione di un getto ad alta velocità. A causa della grande differenza di velocità tra il getto e l'aria circostante (questa differenza può ammontare anche a centinaia di metri al secondo), la fase liquida non è assolutamente stabile e il getto inizia a frammentarsi in gocce secondo un meccanismo di *breakup*.

4.2.3.1 Grandezze fondamentali

Le principali forze che governano il meccanismo di rottura delle particelle sono due: quelle aerodinamiche di natura distruttiva e quelle stabilizzanti legate alla tensione superficiale. Il loro rapporto risulta in una grandezza adimensionale nota come numero di Weber:

$$We = \frac{\rho_a u_o^2 d_0}{\sigma} . \quad (4.12)$$

In (4.12) con ρ_a si intende la densità del fluido presente nell'ambiente di rilascio (generalmente l'aria ambiente), d_0 è il diametro iniziale della particella supposta sferica e u_o^2 il quadrato della velocità relativa tra la goccia e il fluido ambiente. Il numero di Weber pertanto indica la tendenza di un getto ad essere sottoposto a rottura in gocce: al crescere di We , aumenta la tendenza al *breakup*.

Parallelamente la viscosità della goccia ostacola la deformazione e genera dissipazione di parte delle forze aerodinamiche. Entrambi questi fattori riducono la probabilità che avvenga la frammentazione. Questa eventualità viene descritta mediante il numero di Ohnesorge Oh che descrive appunto il rapporto tra le forze viscosive della goccia e quelle legate alla tensione superficiale:

$$Oh = \frac{\mu_d}{\sqrt{\rho_d d_0 \sigma}} \quad (4.13)$$

In (4.13) con μ_d e con ρ_d vengono indicate rispettivamente la viscosità e la densità della goccia. Le forze viscose diventano rilevanti solo per valori di Oh superiori a 0,1. Per $Oh < 0,1$ il processo di *breakup* è praticamente indipendente da Oh . Per valori superiori, invece, il numero di Weber critico per la transizione tra i diversi regimi di seguito riportati subisce una modifica.

La modalità con cui le particelle si frammentano è funzione del numero di Weber e alla base della loro rottura vi è la comparsa di distribuzioni non uniformi di pressione sulla goccia. Nel loro lavoro, Hsiang e Faeth (Hsiang and Faeth, 1992) hanno proposto un legame tra il numero di Weber e la morfologia della rottura di gocce in ambiente gas (sono stati osservati meccanismi simili anche in sistemi liquido – liquido). Essi hanno suddiviso il comportamento della goccia in 5 meccanismi così riassumibili:

1. *rottura vibrazionale* ($We_g < 12$)

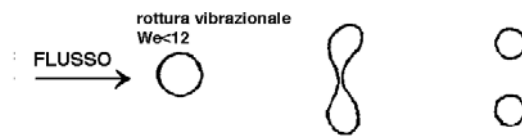


Figura 4.1. Regime di rottura vibrazionale di una goccia.

Questo tipo di meccanismo si manifesta quando una goccia sferica entra in un campo di moto distruttivo che genera sulla sua superficie distribuzioni non omogenee di pressione. La deformazione che ne risulta viene controbilanciata dall'azione della tensione superficiale che tende a far mantenere alla goccia la forma nativa. Questo genera un fenomeno oscillatorio che può portare alla rottura in grandi frammenti. Il tempo caratteristico è molto lungo dunque spesso questo regime viene trascurato.

2. *rottura "a sacchetto" o bag breakup* ($12 < We_g < 50$)



Figura 4.2. Regime di rottura "a sacchetto".

Il meccanismo di rottura a sacchetto nasce dalla separazione delle linee di flusso attorno alla particella. Ciò genera una differenza positiva di pressione che tende a

gonfiare il corpo dal centro fino a formare un “sacchetto”. La parete della goccia si assottiglia fino a rompersi in una moltitudine di frammenti mentre l’anello più spesso, rompendosi, dà vita a frammenti più grandi.

3. rottura “ad ombrello” ($50 < We_g < 100$)

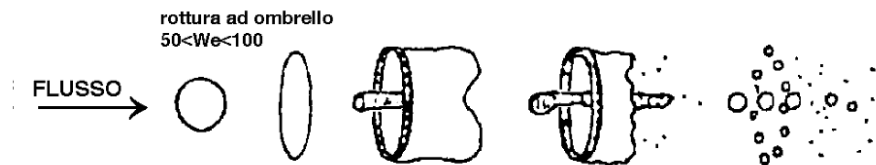


Figura 4.3. Regime di rottura “ad ombrello”.

Il meccanismo è analogo al precedente con la sola differenza che si forma una sorta di colonna di liquido lungo l’asse della goccia.

4. rottura *sheet - thinning* ($100 < We_g < 350$)

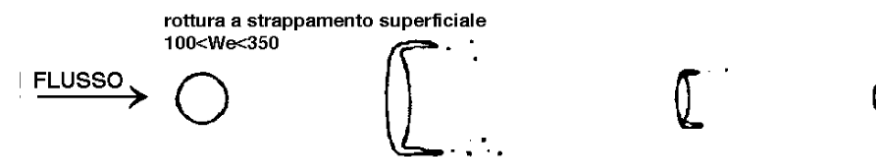


Figura 4.4. Regime di rottura *sheet - thinning*.

Questa tipologia occorre a velocità relative molto elevate. Dopo una prima deformazione, si forma una sorta di “foglio” alle estremità della goccia. Questa struttura evolve poi a formare dei ligamenti che si rompono in piccole frammenti. Il processo continua finché la goccia non viene consumata o non è accelerata a tal punto che le forze aerodinamiche divengono trascurabili, offrendo una struttura residua della goccia.

5. Rottura catastrofica ($We_g > 350$)

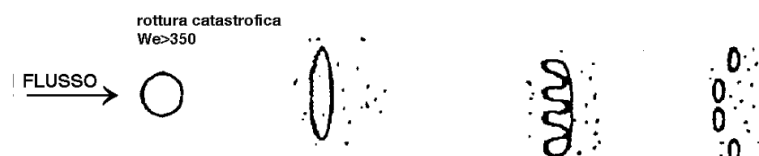


Figura 4.5. Regime di rottura catastrofica.

In corrispondenza di numeri di Weber estremamente alti, alcuni ricercatori hanno osservato la formazione e la crescita di onde superficiali instabili sul profilo della

goccia. Queste onde possono penetrarla portandola alla distruzione. Tuttavia le velocità alle quali tale fenomeno si manifesta sono così elevate da essere escluse nei comuni casi che riguardano sprays densi.

La transizione tra i vari modelli di *breakup* è una funzione continua del numero di Weber ma come mostrato spesso si preferisce suddividere questo range in intervalli ben definiti. In questo modo è possibile altresì individuare un numero di Weber critico (We_{cr}) al di sotto del quale la rottura della goccia non si può osservare. Questo non significa che per valori inferiori la rottura non sia possibile ma soltanto che, se avviene, è attribuibile soltanto a fenomeni di instabilità della goccia e non direttamente all'azione dell'aria. In linea di massima il numero di Weber critico è funzione delle caratteristiche del flusso gassoso e di quello liquido e assume valori che rientrano nel range 12 – 20. Nel presente lavoro è stato assunto un valore pari a 18 così come suggerito in alcuni lavori di Kolev (Kolev, 1993). Come anticipato precedentemente, per numeri di Ohnesorge $Oh > 0,1$ il numero di Weber critico We_{cr} di transizione subisce una modifica. Tuttavia non esiste alcuna correlazione per descrivere questa modifica in modo affidabile per $Oh > 3$. Una di quelle proposte è imputabile a Brodkey (Broadkey, 1967):

$$We_{cr} = We_{cr}|_{Oh \rightarrow 0} (1 + 1,077 Oh^{1,6}) . \quad (4.14)$$

Considerando il valore del numero critico di Weber, dalla relazione (4.12) è possibile ricavare una relazione per il valore massimo del diametro stabile delle gocce nel flusso di aria:

$$d_{max} = \frac{We_{cr} \sigma}{\rho_a u^2} = \frac{18 \sigma}{\rho_a u^2} . \quad (4.15)$$

4.2.3.2 Flashing sprays

Per *flashing spray* si intende uno sviluppo significativo di vuoto in un flusso a seguito di fenomeni di depressurizzazione e cambiamento di fase. Ciò accade soprattutto con fuoriuscite di fluidi da ugelli ad elevata temperatura e/o che vengono sottoposti a rilevanti perdite di carico. Un liquido inizialmente sotto raffreddato può divenire saturo se il salto di pressione è talmente grande da ridurne la pressione sotto al valore di saturazione corrispondente alla sua temperatura. In questo caso inizia a formarsi un gran numero di bolle che possono crescere rapidamente sia in numero che dimensione. In relazione alle condizioni del flusso, alla geometria del sistema e a quella dell'ugello il fenomeno di flash può avvenire dentro o fuori dall'orifizio. Analogamente anche il cambiamento di fase può avvenire in modi diversi in funzione delle condizioni e del tipo di rilascio.

I processi di flash prevedono più fasi. Quelle principali prevedono la nucleazione, il cambio di fase, il flusso bifase nel cuore del getto, l'atomizzazione in particelle più piccole e la formazione di una distribuzione di particelle. Tutte queste fasi verranno descritte in modo approfondito nei paragrafi che seguono, al momento della presentazione del modello di formazione delle particelle di CO₂ a seguito di rilasci accidentali.

Qui si desidera soltanto sottolineare alcuni punti chiave correlati agli sprays sottoposti a flash. Innanzitutto quando un getto viene rilasciato in un ambiente a diversa pressione, una combinazione di instabilità di natura aerodinamica e condizioni di disequilibrio termico nel flusso sottopongono il getto ad una forte espansione. Il fenomeno detto *flash atomization* si manifesta con caratteristiche violente ed esplosive e determina il *breakup* in particelle molto piccole.

Al momento del rilascio, quando il liquido surriscaldato incontra un brusco calo di pressione assume uno stato metastabile. Al suo interno iniziano a formarsi delle bolle che consumano il calore latente fornito dal fluido circostante che va dunque raffreddandosi. Il processo continua fintantoché la temperatura del liquido non eguaglia la temperatura di saturazione del liquido alla pressione dell'ambiente (quella atmosferica nel caso dei rilasci da pipeline).

Parallelamente, quando un liquido si trova in stato metastabile, al suo interno iniziano a formarsi delle bolle. La formazione di bolle nelle regioni di interfaccia tra due fasi viene detta nucleazione omogenea. Lo sviluppo o il collasso di queste bolle embrionali è determinato, come verrà esposto più avanti, dalla loro dimensione e dalle condizioni termodinamiche del liquido.

Esiste anche la possibilità di nucleazione eterogenea, soprattutto quando il fluido viene a contatto con una superficie solida. L'approccio è simile a quello della nucleazione eterogenea anche se reso complesso dalla presenza del corpo solido. In alcuni documenti è possibile trovare un approfondimento come in quello di (Crowe, 2006).

Quando il flash avviene, diventa predominante su tutti gli altri meccanismi di breakup. Inoltre, alcuni studi (Reitz and Bracco, 1982) hanno mostrato che al crescere della temperatura del liquido oltre il punto di flash, la dimensione delle particelle diminuisce. Infatti, la crescita della bolla e la sua rottura può trasformare il flusso da liquido con bolle isolate ad un flusso di vapore con gocce isolate. In genere le correlazioni per la stima della distribuzione media dei diametri delle particelle considera la dipendenza dal numero di Weber e dal grado di surriscaldamento del fluido, oltreché dalle caratteristiche geometriche dell'orifizio.

4.3 Modellazione del rilascio della CO₂.

L'espansione della CO₂ da un ambiente a pressione elevata (come una pipeline) ad un ambiente a pressione atmosferica è un processo estremamente veloce. Durante il calo di pressione, le gocce di CO₂ liquida, metastabili alle condizioni atmosferiche, iniziano a nucleare dando vita a bolle che crescendo le portano a frammentazione. Quanto risulta dall'atomizzazione si converte poi in particolato solido che può sublimare anche prima di giungere a contatto con il suolo.

4.3.1 Descrizione qualitativa del fenomeno di rilascio della CO₂

La fuoriuscita di CO₂ da una pipeline si può dividere sostanzialmente in 3 fasi: la prima riguarda i fenomeni che si verificano dentro alla tubazione a seguito della formazione della frattura, la seconda considera la dinamica del getto e l'ultima la sublimazione e il deposito del ghiaccio secco. A rigore seguirebbe poi la fase di dispersione della nube di vapore ma non è oggetto di questo capitolo.

4.3.1.1 Processi all'interno della pipeline

Prima della rottura, la pressione dentro la pipeline è superiore a quella di saturazione alle condizioni ambiente. Al momento della frattura, la pressione all'uscita decresce fino a quella di *choked flow* e il resto della pipeline va depressurizzandosi. L'onda di pressione si propaga dal punto della frattura entro la tubazione muovendosi alla velocità del suono caratteristica nel mezzo (per la CO₂ anche 500 m/s). Poi, raggiunta l'estremità della tubazione (ad esempio una valvola di sicurezza), inverte la direzione e ritorna al punto di frattura. A seguito di questi fenomeni si genera un flusso bifase che continua fintantoché la pressione nel tubo non raggiunge quella atmosferica. Una volta raggiunta, infatti, viene a mancare la forza motrice del flusso. Il flusso viene determinato inizialmente secondo le condizioni limite di *choked flow*.

Esistono vari metodi per la modellazione di questo fenomeno, come quello suggerito da Morrow et al. (Morrow et al., 1983). Inoltre molti software di modellazione degli scenari incidentali, come Phast, forniscono i profili di pressione all'uscita, di temperatura, di portata massiva e della frazione di vapore. Witlox (Witlox et al., 2009), infine, suggeriscono di tralasciare l'eventualità che si formi del solido dentro la pipeline nella modellazione del rilascio.

4.3.1.2 Dinamica del jet

Al di fuori dalla tubazione, il flusso bifase si espande fino alla pressione atmosferica e ciò accade lungo distanze molto brevi, in genere a pochi diametri dal foro di uscita. Durante l'espansione il jet si raffredda per due ragioni. La prima trova giustificazione nell'effetto Joule – Thomson: l'espansione della CO₂ attraverso un orifizio, quando modellata come trasformazione isoentalpica, la porta a raffreddarsi considerevolmente. La seconda, invece, deriva dal fatto che una certa quantità del calore di surriscaldamento viene impiegato per far evaporare parte della CO₂ liquida.

Il rilascio della CO₂ liquida pressurizzata si manifesta con un getto ad alta velocità. Data la grande differenza di velocità con l'aria ambiente, il getto non è stabile e inizia a frammentarsi in gocce. Queste si possono formare principalmente secondo tre meccanismi di *breakup*.

Il primo, detto *breakup* capillare, è dominato dalla forma dell'orifizio ma come suggerito dal Yellow Book del TNO (The Yellow Book) viene trascurato nel caso di rilasci accidentali.

Gli altri due sono il *breakup* di tipo aerodinamico e quello termodinamico (*flashing breakup*). L'importanza relativa è dettata principalmente dalle condizioni termodinamiche della CO₂ a monte del rilascio.

Il *breakup* aerodinamico considera la rottura delle gocce come conseguenza delle instabilità indotte dal flusso di vapore circostante e non è trascurabile per pressioni a monte del rilascio molto alte, come nei casi in esame. La distribuzione dimensionale delle particelle è determinata dalla predominanza delle forze aerodinamiche su quelle superficiali.

Il *breakup* termodinamico (o *flashing breakup*) è connesso al surriscaldamento della sostanza rilasciata che determina, oltre all'efficacia del fenomeno, anche la dimensione finale delle gocce. Durante questo fenomeno, come sopra anticipato, viene rilasciato del calore per via della transizione di fase liquido – vapore. Il cambiamento di fase avviene sia sulla superficie della goccia che al suo interno dove, a seguito di un processo di nucleazione attivato, iniziano a formarsi delle bolle. Crescendo, queste bolle possono diventare talmente grandi da portare al collasso della goccia. Parallelamente dunque la goccia si raffredda e al di sotto di una temperatura critica tale nucleazione interna non è più possibile e la goccia continua ad evaporare sia attraverso la superficie esterna che quella interna diminuendo in dimensione.

Esistono numerose correlazioni per calcolare la distribuzione media dei diametri delle gocce che si formano a seguito di questi due processi di *breakup*. Gran parte di esse fornisce indicazione sul diametro medio di Sauter (SMD) e si basa su una distribuzione di tipo logaritmico normale (*lognorm distribution*). In questo lavoro si farà esplicito riferimento a più metodi:

- per il *breakup* meccanico il riferimento è a correlazioni basate sul numero critico di Weber così come spiegato concettualmente nel paragrafo 4.2.3 di questo capitolo. Nonché alle correlazioni ottenute da campagne sperimentali e presentate nei lavori di Witlox et al. (Witlox et al., 2007; Witlox et al., 2010) e alla correlazione suggerita da Allen (Allen, 1998)
- per il *breakup* termodinamico, non essendo disponibili modelli rigorosi, si farà esplicito riferimento al metodo proposto da Hulbosch – Dam et al. (Hulbosch – Dam et al., 2012) basato su metodi Monte Carlo.

Durante questa fase, date le elevate differenze di velocità in gioco, si può trascurare il trascinamento di aria dall'ambiente circostante. Il fenomeno diventa rilevante ad espansione terminata quando il rilascio inizia a disperdersi come una nube di vapori (*vapour cloud dispersion*), perdendo velocità per l'aria trascinata. In questo processo, il jet si riscalda per portarsi in equilibrio con la temperatura presente nell'ambiente circostante. L'aria trascinata viene sottoposta ad un brusco calo di temperatura e l'umidità in essa presente condensa e può ghiacciare.

4.3.1.3 Solidificazione, sublimazione e deposito di ghiaccio secco.

Ai fenomeni di *breakup* segue la formazione del particolato solido. Il caso della CO₂ è molto particolare dal momento che a pressione atmosferica vige un equilibrio di tipo solido – vapore. In seguito al raffreddamento dovuto all'evaporazione, la temperatura raggiunge quella del punto triplo della CO₂ ovvero -56,6 °C e al di sotto le particelle risultanti dai meccanismi di *breakup* iniziano a solidificare. La temperatura però continua a scendere fino a quella di equilibrio per la sublimazione in condizioni atmosferiche ovvero fino a -78,4 °C. Durante questi processi, la CO₂ evapora e sublima dando un particolato più freddo e piccolo delle gocce native.

Il particolato solido che si forma può depositarsi al suolo e in talune circostanze formare un banco di ghiaccio secco che, successivamente, sublima per trasferimento di calore dal suolo, mediante la radiazione solare e per scambio di calore latente e sensibile così come modellato da Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2009). Tuttavia le particelle più piccole sublimano ancor prima di raggiungere il suolo.

Purtroppo non c'è accordo sull'importanza della ricaduta al suolo di CO₂. Le osservazioni sperimentali sono molto limitate e spesso le conclusioni raccolte sono contraddittorie. Ad esempio in Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2009) viene affermato che la CO₂, per rilasci non diretti verso il basso, tende a sublimare completamente e che fenomeni di depositi al suolo si

possono ottenere da rilasci diretti verticalmente verso il basso oppure da rotture a ghigliottina della pipeline. Al contrario, invece, in (Hse Report, 2006) viene affermato che in qualsiasi getto di CO₂ ad elevata velocità si forma del ghiaccio secco. Koorneef (Koorneef et al., 2010) ha assunto invece che tra il 10 e il 20 % degli scenari standard di rilascio (110 bar, 16'', 9 °C, getto orizzontale) dà ricaduta al suolo di anidride carbonica allo stato solido.

L'elemento fondamentale per stabilire l'eventualità di una ricaduta al suolo di CO₂ risiede nella dimensione media delle particelle che si forma a seguito dei vari meccanismi di *breakup* descritti e della solidificazione seguita dalla sublimazione. Più avanti, nella sezione dedicata alla dinamica delle particelle in aria, verrà proposto un modello per determinare con quale dimensione le particelle giungano al suolo.

Molti software valutano tutte queste fasi risolvendo le usuali equazioni di conservazioni della massa, del momento e dell'entalpia. Nessun modello tuttavia è stato sviluppato e validato per un jet contenente particelle solide. La questione viene risolta assumendo provvisoriamente che la fase solida sia sostanzialmente una fase liquida con proprietà modificate. Il documento di Witlox et al. (Witlox et al., 2009) descrive un metodo di generalizzazione che include l'uso delle proprietà della fase solida nella descrizione termodinamica di stati sotto al punto triplo. Recentemente, inoltre, sono state predisposte delle simulazioni fluidodinamiche che considerano la formazione del ghiaccio secco modificando opportunamente l'equazione di stato Peng – Robinson della CO₂ nel range di equilibrio solido – vapore (Woolley et al, 2012).

4.3.1.4 Visualizzazione degli stati associati al rilascio su diagrammi termodinamici.

La descrizione del fenomeno di rilascio della CO₂ liquida o supercritica è visualizzabile anche su grafici termodinamici del tipo pressione – entalpia o lo stesso grafico già visto nel capitolo 2 che lega pressione e temperatura. Una simile visualizzazione è utile per comprendere la sequenza di stati termodinamici attraversati dalla CO₂ durante la sua depressurizzazione fino alla pressione atmosferica.

In molte modellazioni di fenomeni di rilascio, così come riportato nello Yellow Book del TNO, si ricorre all'assunzione che il flusso sia in equilibrio omogeneo. Ciò sta ad indicare che, in ogni istante, la fase gassosa e quella liquida si muovono assieme condividendo la stessa temperatura. La pressione in ogni punto è invece data semplicemente dalla pressione di saturazione alla data temperatura. L'assunzione è ammissibile dal momento che il repentino calo di pressione determina un fenomeno diffuso di ebollizione nel liquido risultando in una crescente turbolenza e dunque in un mescolamento molto efficace. Questa serie di assunzioni

è molto importante e consente di tracciare in un qualsiasi diagramma termodinamico della CO₂ il percorso seguito fino allo stato finale di post – espansione.

Come visto, in molti contesti, la CO₂ viene trasportata in fase di liquido denso o in fase supercritica se in uno stato caratterizzato da pressione e temperatura superiori a quelle del punto critico (7,383 MPa; 31,04 °C). I valori di pressione e temperatura posseduti dalla CO₂ appena prima del rilascio (ovvero quelli che competono alle condizioni di trasporto o stoccaggio) determinano lo stato iniziale (indicato con la lettera A nei grafici che seguiranno).

In molti lavori, l'espansione attraverso un orifizio viene modellata approssimandola come fosse una trasformazione di tipo isoentropico ovvero si supponendo avvenga lungo una curva ad entropia costante. In tal modo il fluido esegue un lavoro positivo sull'ambiente circostante durante l'espansione, producendo un calo di temperatura. Tuttavia in altri lavori si afferma che l'espansione di fluidi segua invece un percorso di natura isoentalpica. In questa tipologia di processo gli stati attraverso i quali transita il fluido sono accomunati da un valore costante di entalpia. Se il fluido fosse un gas ideale, la costanza dell'entalpia si tradurrebbe anche in una costanza della temperatura (il processo isoentalpico è anche isoterma) tuttavia per i gas reali ciò non è vero. Come visto questo fenomeno prende il nome di *effetto Joule – Thomson* e dato che la CO₂, a pressione atmosferica, ha una temperatura di inversione di circa 1500 K si raffredda se sottoposta ad un'espansione isoentalpica. Nel presente lavoro, così come riportato nel Yellow Book e nei lavori del progetto europeo *CO2PipeHaz*, si assume che gli stati termodinamici associati all'espansione seguano una curva ad entropia costante.

Di seguito viene evidenziato il percorso seguito dalla CO₂ durante la depressurizzazione.

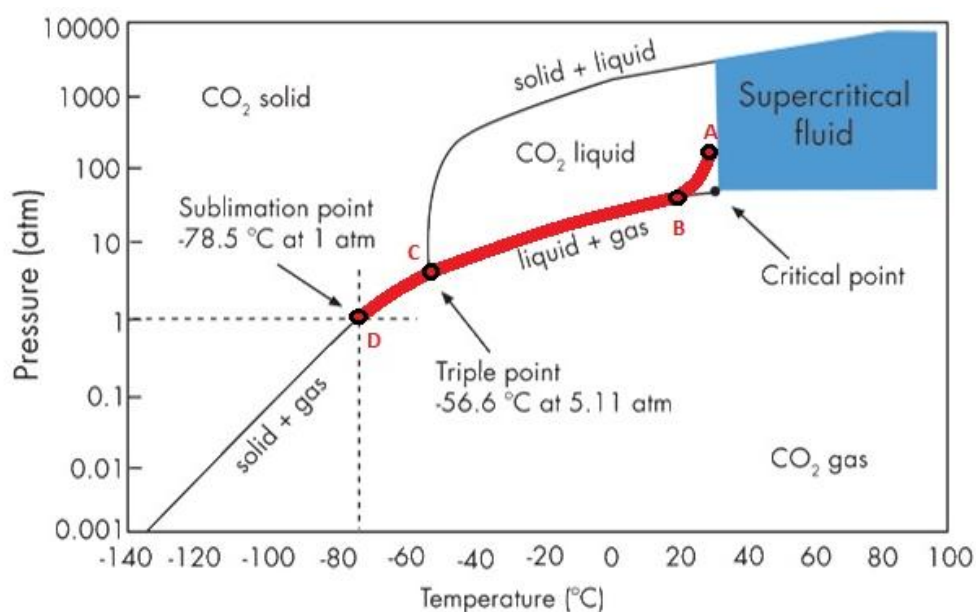


Figura 4.6. Rappresentazione sul diagramma P – T degli stati termodinamici attraversati dalla CO₂ nel processo di depressurizzazione.

Il percorso seguito dalla CO₂, come indicato nell'immagine (4.6), si può suddividere in almeno 3 steps delimitati dalle lettere A, B, C e D. I vari stati termodinamici sono attraversati con direzione dal punto A al punto D.

Inizialmente la CO₂ si trova nello stato A ovvero nelle condizioni di pressione e temperatura proprie dello stoccaggio o del trasporto nella tubazione. Nella figura il punto A appartiene alla fase di liquido denso ma in taluni casi, come visto, la CO₂ si può trovare inizialmente anche allo stato di fluido supercritico. Immediatamente e in modo molto rapido, la CO₂ subisce un calo di pressione e temperatura fino ad incontrare la curva di saturazione liquido – gas al punto B. Gli stati attraversati dalla CO₂ sono descrivibili usufruendo della relazione che lega entropia, temperatura e volume. Tale relazione è generale e del tipo:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv . \quad (4.16)$$

Per un'espansione isoentropica il differenziale dell'entropia è nullo pertanto la (4.16), riarrangiata, diventa:

$$dT = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv . \quad (4.17)$$

La (4.17) integrata a partire dallo stato iniziale in cui si trova la CO₂ (ovvero il punto A) consente la descrizione degli stati attraversati dal fluido in termini di temperatura e volume. La pressione, così come tutte le grandezze termodinamiche presenti nella (4.17), viene calcolata ricorrendo all'equazione di stato.

Il percorso di depressurizzazione della CO₂ giunge ad incontrare la curva di saturazione liquido – gas al punto B. Da tale punto inizia a comparire anche la fase gassosa. La miscela liquido – gas continua a calare sia in temperatura che in pressione. Trovandosi lungo la curva di saturazione e ricorrendo all'ipotesi di omogeneità, pressione e temperatura saranno legate dalla relazione di saturazione (2.4) ovvero nella forma:

$$P = P_{sat}(T) . \quad (4.18)$$

La serie di stati termodinamici prosegue lungo la curva di saturazione dal punto B al punto C, ovvero fino al punto triplo della CO₂ (5,11 atm; -56,6 °C).

Il punto triplo della CO₂, come visto, prevede la coesistenza di tre fasi ovvero di quella liquida, gassosa e solida. Per pressioni e temperature inferiori a quelle del punto triplo, gli stati termodinamici della CO₂ sono quelli che competono alla curva di saturazione solido – gas che prevedono appunto anche la comparsa della fase solida in forma di ghiaccio secco. La relazione $P = P_{sat}(T)$, come visto nel paragrafo 2.1.2. del secondo capitolo, non presenta

discontinuità al punto triplo dunque l'andamento della temperatura e della pressione sotto il punto triplo è facilmente descrivibile con continuità secondo la relazione (2.4). A partire dal punto triplo, dunque, si ha una transizione da un aerosol liquido ad uno solido che si attua con la solidificazione delle gocce di CO₂ liquida a ghiaccio secco.

Dopo ciò, infine, la pressione della CO₂ si porta in equilibrio con quella atmosferica e dunque la temperatura raggiunge quella di equilibrio per la sublimazione ovverosia -78,5 °C (punto D). In tale stato la particella inizia a sublimare trasferendo materia alla fase gassosa e al termine tenderà a portarsi, in modo isobaro, in equilibrio con la temperatura dell'ambiente esterno.

Descrivendo in tal modo il percorso della CO₂ dallo stato iniziale A a quello finale dovuto all'espansione in ambiente atmosferico è possibile dotarsi di informazioni sugli stati termodinamici utili nella sezione seguente per descrivere il corrispondente processo di *breakup* di una particella di CO₂.

4.3.2 Descrizione quantitativa del fenomeno di rilascio e *breakup* della CO₂

Come descritto qualitativamente nel paragrafo 4.3.1.1 del presente capitolo, la modellazione inizia con la quantificazione della distribuzione di particelle derivante da *breakup* meccanico. L'approccio seguito è quello indicato da Hulsbosch - Dam et al. (Hulsbosch – Dam et al., 2012) che, rifacendosi alle considerazioni di Razzaghi (Razzaghi, 1989), collocano in serie le due tipologie di *breakup* anticipate.

4.3.2.1 *Breakup* meccanico a gocce primarie.

Il *breakup* meccanico viene considerato molto veloce e senza perdite di calore: le particelle che si formano presentano la stessa temperatura del fluido rilasciato. Il massimo valore del diametro stabile ammesso deriva dalla correlazione (4.15) opportunamente modificata per considerare la variazione della velocità del getto con la distanza dal punto di rilascio. In particolare la formula risulta estratta dai lavori di Pilch and Erdman (Pilch and Erdman, 1987) ovvero:

$$d_{max} = \frac{We_{cr} \sigma}{\rho_a u^2} \left(1 - \frac{u_d}{u}\right)^{-2} = \frac{18 \sigma}{\rho_a u^2} \left(1 - \frac{u_d}{u}\right)^{-2}. \quad (4.19)$$

Il significato delle grandezze è quello esposto in precedenza con l'aggiunta di u_d che indica la velocità della particella (in m/s) quando il processo di *breakup* meccanico è terminato. A tal

fine Hulsbosch - Dam et al. (Hulsbosch – Dam et al., 2012) suggeriscono di esprimere il rapporto tra la velocità della particella e quella relativa u nel seguente modo:

$$\frac{u_d}{u} = \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l}} (0,375 t + 0,2274 t^2). \quad (4.20)$$

In (4.20) ρ_v e ρ_l si riferiscono alla densità della fase liquida e di quella vapore presente nel getto mentre t si riferisce al tempo adimensionale richiesto per raggiungere la condizione di terminazione del regime di *breakup* in esame che, nel caso presente, vale

$$t = 6(We - 12)^{-0,25}. \quad (4.21)$$

Combinando le equazioni (4.19 – 4.21) si riesce a stimare il massimo diametro ammissibile risultante dal *breakup* meccanico.

In alternativa, Levich (Levich, 1962) suggerisce la seguente correlazione sperimentale per stimare il tempo caratteristico del *breakup* primario:

$$t = \frac{C_\lambda}{u_0} \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_v}} d_0. \quad (4.22)$$

In questa formula d_0 rappresenta il diametro dell'orifizio, u_0 la velocità di rilascio e C_λ è una costante a cui associare un valore consigliato di 5,5.

Nei casi in cui non siano disponibili dati sperimentali provenienti da misure sul campo e dunque sia difficile stabilire la velocità relativa particella – aria durante il getto, si è deciso di sostituire la (4.19) con la seguente correlazione meno precisa ma implementabile:

$$d_{max} = \frac{We_{cr} \sigma}{\rho_a u^2} = \frac{18 \sigma}{\rho_a u^2}. \quad (4.23)$$

In questo lavoro, le varie grandezze termodinamiche della CO₂ ovvero σ , ρ_v e ρ_l e dell'aria ρ_a sono state stimate così come descritto nel capitolo 2. Esse sono valutate alle condizioni termodinamiche di temperatura e pressione presenti nel punto di rilascio. La velocità di uscita, intesa sempre come quella relativa particella – aria è stata valutata dalla formula (4.2), supponendo un rilascio inizialmente di solo liquido in relazione alle condizioni di trasporto scelte per le simulazioni. Tuttavia per quantificare questa velocità, sono stati utilizzati anche i risultati delle campagne sperimentali indicate nel paragrafo 4.1 e alcune simulazioni condotte mediante il software *Phast* (DNV).

Stimate queste grandezze, si assume che la distribuzione iniziale delle particelle segua una distribuzione logaritmica normale i cui descrittori sono valutati così come suggerito da Pilch and Erdman (Pilch and Erdman, 1987):

$$\bar{d} = \frac{d_{max}}{v^3} = \sqrt{We_{cr} \left(1 - \frac{u_d}{u}\right)^{-2} \frac{\sigma}{\rho_a u^2}} \quad (4.24)$$

$$v = \sqrt[6]{We_{cr} \left(1 - \frac{u_d}{u}\right)^{-2}} \quad (4.25)$$

La formula (4.24) fornisce il valore medio del diametro derivante dal *breakup* mentre la (4.25) descrive la deviazione della distribuzione logaritmica normale:

$$f(d) = \frac{1}{d\sqrt{2\pi} \log(v)} \exp\left\{-0,5 \left[\frac{\log(d) - \log(\bar{d})}{\log(v)}\right]^2\right\} \quad (4.26)$$

4.3.2.2 *Breakup termodinamico a gocce secondarie.*

Le particelle ottenute dal *breakup* aerodinamico vengono sottoposte, in sequenza, al *breakup* di tipo termodinamico. Esse, infatti, si trovano in una situazione di surriscaldamento che le porta a tendere verso l'equilibrio termico atmosferico mediante ebollizione ed evaporazione. Il modello assume che non vi sia trascinamento d'aria pertanto le gocce di CO₂ si trovano circondate dal loro vapore puro.

Nella goccia, durante il processo di ebollizione, si forma una bolla che crescendo può portarla al collasso con generazione di nuove gocce, più piccole e più fredde di quelle *primarie*. Le gocce che contengono una bolla sono dette *secondarie* mentre quelle che si formano dalla loro rottura vengono definite *terziarie*. Se queste ultime sono sufficientemente surriscaldate possono, a loro volta, bollire e disgregarsi creandone delle altre.

Purtroppo non esistono relazioni analitiche per descrivere questa serie di *breakup* fino alla formazione delle particelle terziarie dunque, come proposto da Hulsbosch – Dam et al. (Hulsbosch et al., 2012), si è deciso di implementare un metodo di Monte Carlo con lo scopo di calcolare il *breakup* di un grande numero di particelle generato a partire dalla distribuzione *primaria* (4.26). In questo lavoro il metodo è stato applicato a 1000 particelle *primarie*.

Il metodo inizia con la generazione di due numeri casuali: uno per il diametro della particella (d_{rand}) e l'altro per il valore della frequenza di distribuzione probabilistica (f_{rand}). I due valori devono tuttavia sottostare ad alcuni vincoli ovvero:

$$0 < d_{rand} < d_{max} \quad (4.27)$$

$$0 < f_{rand} < f_{max} \quad (4.28)$$

$$f_{rand} < f(d_{rand}) \quad (4.29)$$

Nella (4.27) d_{max} è il valore del diametro calcolato mediante la (4.19); f_{max} è il valore massimo assunto dalla funzione (4.26) mentre $f(d_{rand})$ è il valore assunto dalla stessa funzione per d_{rand} .

Soddisfatte queste condizioni, l'algoritmo procede a verificare se la particella possa bollire o meno confrontando la sua temperatura attuale con quella minima di ebollizione T_{min} espressa nel modo seguente (Razzaghi, 1989):

$$T_{min} = T_{eb} \left(1 + \frac{4\sigma}{L_v P M_{CO_2} \rho_v d} \right). \quad (4.30)$$

Le diverse proprietà termodinamiche nella (4.30) sono valutate con riferimento alla pressione attuale della particella. Dalla (4.30) è evidente che la temperatura minima per iniziare l'ebollizione non è quella di saturazione corrispondente alla pressione attuale bensì è superiore. L'eccesso è determinato dalla tensione superficiale σ e dal diametro della particella d .

Inoltre l'ebollizione inizia solo quando è presente un certo grado di surriscaldamento ulteriore rispetto a T_{min} e, come suggerito nel lavoro di Hulsbosch – Dam et al. (Hulsbosch et al., 2012), è stato assunto un valore di surriscaldamento pari al 3 %. Essa si manifesta con la formazione di un nucleo di bolla dentro alla goccia. Usufruento della teoria classica della nucleazione, la velocità di nucleazione omogenea viene definita come proposto da Zeng and Lee (Zeng and Lee, 2007):

$$J = k_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{max}^*}{k_B T_d}\right). \quad (4.31)$$

Nella (4.31), ΔG_{max}^* rappresenta l'energia libera di un nucleo avente raggio critico r_c e viene calcolata come:

$$\Delta G_{max}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P_{sat}^* - P_d)^2} \quad (4.32)$$

dove P_d rappresenta il valore della pressione della fase liquida (ovvero quella atmosferica) e P_{sat}^* la tensione di vapore della CO₂ in equilibrio con il liquido della goccia. La grandezza $P_{sat}^* - P_d$ deriva dall'equazione di Young – Laplace assumendo come valore del raggio di

curvatura quello critico r_c , calcolato ricorrendo anche all'equazione di Gibbs – Duhem. Si dimostra che il raggio critico r_c è pari a:

$$r_c = \frac{2\sigma}{P_{sat}^*(T_d) \exp\{v_l[P_d - P_{sat}^*(T_d)]/RT_d\} - P_d} \quad (4.33)$$

Nell'equazione (4.31), inoltre, k_f rappresenta una frequenza di collisione che viene calcolata secondo:

$$k_f = \frac{8P_{sat}^*(T_d)\sigma^2}{(P_{sat}^* - P_d)^2} \sqrt{\frac{2\pi}{k_B T_d PM_{CO_2}}} \quad (4.34)$$

Nel presente lavoro, si è deciso di optare per un altro modello di nucleazione basato ovviamente sulle stesse considerazioni termodinamiche ma che fa riferimento ad un'altra relazione analitica ricavata da Carey (Carey, 2007) e costruita su considerazioni di termodinamica statistica. L'equazione proposta è la seguente:

$$J = 1,44 \cdot 10^{40} \sqrt{\frac{\rho_l^2 \sigma}{PM_{CO_2}^3} \exp\left(\frac{-1,213 \cdot 10^{24} \sigma^3}{T_d [\beta P_{sat}^*(T_d) - P_d]^2}\right)} \quad (4.35)$$

con β definito da:

$$\beta = \exp\left\{\frac{\rho_l^{-1}[P_d - P_{sat}^*(T_d)]}{RT_d}\right\}. \quad (4.36)$$

Nelle equazioni (4.35 – 36) le proprietà sono calcolate con il solo riferimento alla fase liquida, ovvero a quella della goccia e sono state quantificate implementando le opportune relazioni analitiche funzioni della temperatura della fase liquida T_d , a sua volta valutata dai bilanci riportati più avanti.

Hulsbosch - Dam et al. (Hulsbosch et al., 2012), dato che il volume delle gocce è molto piccolo così come la scala di tempo del fenomeno nucleativo, propongono di descrivere la nucleazione non in termini di velocità bensì di probabilità ricorrendo all'espressione seguente:

$$\Gamma_{nucl} = 1 - \exp(-JV\Delta t). \quad (4.37)$$

Nella (4.37) V rappresenta il volume della goccia calcolato assumendo che sia sferica mentre Δt è l'intervallo di tempo usato nella risoluzione delle equazioni dell'evaporazione della goccia, riportate di seguito.

Prima della nucleazione, infatti, la goccia viene sottoposta ad un fenomeno di evaporazione superficiale che ne fa calare la sua temperatura T_d . La modellazione combina il bilancio di massa della goccia a quello di energia ed entrambi vengono discretizzati per renderli

compatibili con la valutazione della (4.37). I bilanci di massa ed energia, così come proposti da Hulsbosch et al. (Hulsbosch et al., 2012) sono rispettivamente:

$$\frac{dm_d}{dt} = A\dot{Q} = AP_{sat}^*(T_d) \sqrt{\frac{PM_{CO_2}}{2\pi RT_{eb}(P_{atm})}} \quad (4.38)$$

$$m_d c_{P,CO_2}^l \frac{dT_d}{dt} = -L_v A\dot{Q} = -L_v AP_{sat}^*(T_d) \sqrt{\frac{PM_{CO_2}}{2\pi RT_{eb}(P_{atm})}} \quad (4.39)$$

Nelle (4.38 - 39), A rappresenta la superficie esposta allo scambio termico e di materia per evaporazione. Prima della nucleazione essa è pari, posto r_2 il raggio esterno della goccia sferica, a:

$$A = 4\pi r_2^2 \quad (4.40)$$

A nucleazione avvenuta, invece, l'evaporazione avviene anche alla nuova interfaccia prodotta dalla bolla interna in crescita. Pertanto posto r_1 il raggio della bolla in crescita, l'area interfacciale dopo la nucleazione diventa:

$$A = 4\pi r_1^2 + 4\pi r_2^2 = 4\pi(r_1^2 + r_2^2) \quad (4.41)$$

La crescita della bolla si assume proceda (partendo dal valore del raggio critico) a velocità radiale costante e viene stimata nel modo seguente:

$$\frac{dr_1}{dt} = \frac{2\dot{Q}RT_{sat}(P)}{3\rho_l PM_{CO_2}} \quad (4.42)$$

mentre il raggio esterno della goccia, che aumenta al crescere della bolla interna, viene calcolato da un bilancio di conservazione della massa ovvero da:

$$r_2(t) = \left[\frac{m_d(t)}{4/3\pi\rho_l} + r_1^3(t) \right]^{1/3}. \quad (4.43)$$

Quindi, l'insieme composto dalle equazioni (4.37), (4.38), (4.39), (4.42) e (4.43) è stato risolto in modo discretizzato al fine di ottenere un profilo nel tempo della massa, della temperatura e delle dimensioni delle gocce. Le varie proprietà termodinamiche presenti ovvero v_l , $P_{sat}^*(T_d)$, σ , $T_{eb}(P_{atm})$, L_v , c_{P,CO_2}^l sono state valutate implementando le opportune correlazioni così come spiegato nel capitolo 2.

La bolla continua a crescere fintantoché il raggio esterno r_2 della goccia non raggiunge un valore critico. Così come proposto nel lavoro originario è stato assunto un valore pari al doppio di quello iniziale. Quando tale valore viene raggiunto, la goccia si frammenta in un

numero di gocce figlie equivolumentriche (*terziarie*) determinato scegliendo un numero casuale compreso tra 1 e 10. Ognuna di esse viene sottoposta nuovamente a tutto il procedimento sopra riportato per determinare se la temperatura che possiede le consenta di bollire ancora.

4.3.2.3 Solidificazione e sublimazione delle gocce terziarie.

Quando la temperatura delle gocce è inferiore a T_{min} , così come espressa dalla (4.30), la nucleazione non è più ammessa e l'ebollizione si interrompe. Tuttavia l'equilibrio termodinamico con le condizioni ambiente non è ancora stato raggiunto e le gocce tendono a raffreddarsi mediante un processo di vaporizzazione. L'evaporazione attraverso la superficie esterna consente alla goccia di raggiungere la temperatura di equilibrio a pressione atmosferica diminuendo pertanto ulteriormente le sue dimensioni.

Nel caso della CO_2 , dopo il raffreddamento dovuto all'evaporazione fino alla temperatura del punto triplo T_{tp} (- 56,6 °C), le gocce solidificano a dare ghiaccio secco. Poi continuano a raffreddarsi fino alla temperatura di equilibrio di sublimazione T_{subl} (- 78,4 °C ad 1 atm). Ne risulta una contrazione dimensionale superiore rispetto ad una sostanza che manifesta un equilibrio liquido – vapore a pressione atmosferica. Un bilancio di massa ed energia determina la dimensione della particella dopo questi processi:

$$d_f = \left\{ d_i^3 \frac{\rho_l(T_i)}{\rho_s(T_{subl})} \frac{[c_{p,CO_2}^l(T_i - T_{tp}) - L_v(T_{tp}) - c_{p,CO_2}^v(T_{subl} - T_{tp})]}{[(c_{p,CO_2}^s - c_{p,CO_2}^v)(T_{subl} - T_{tp}) - L_s(T_{tp}) - L_v(T_{tp})]} \right\}^{1/3} \quad (4.44)$$

Per completare il procedimento, i valori del diametro finale d_f delle particelle *terziarie* vengono raccolti per costruire la distribuzione finale sia in termini di funzione logaritmica normale che di diametro medio di Sauter (SMD). Quest'ultimo, per n particelle simulate è dato da:

$$SMD = d_{32} = \left(\sum_i^n d_i^3 \right) \left(\sum_i^n d_i^2 \right)^{-1} \quad (4.45)$$

4.3.2.4 Correlazioni di breakup sperimentali alternative.

Quanto quantificato dal modello presentato nei paragrafi precedenti è stato confrontato con alcune correlazioni derivanti da osservazioni sperimentali.

Le prime sono quelle derivanti dai lavori di Witlox et al. (Witlox et al. 2007, 2009, 2010) relative a *flashing jets* di sostanze liquide. Il modello proposto individua tre regioni a cui corrispondono tre diversi regimi di atomizzazione, come riportato nella figura seguente.

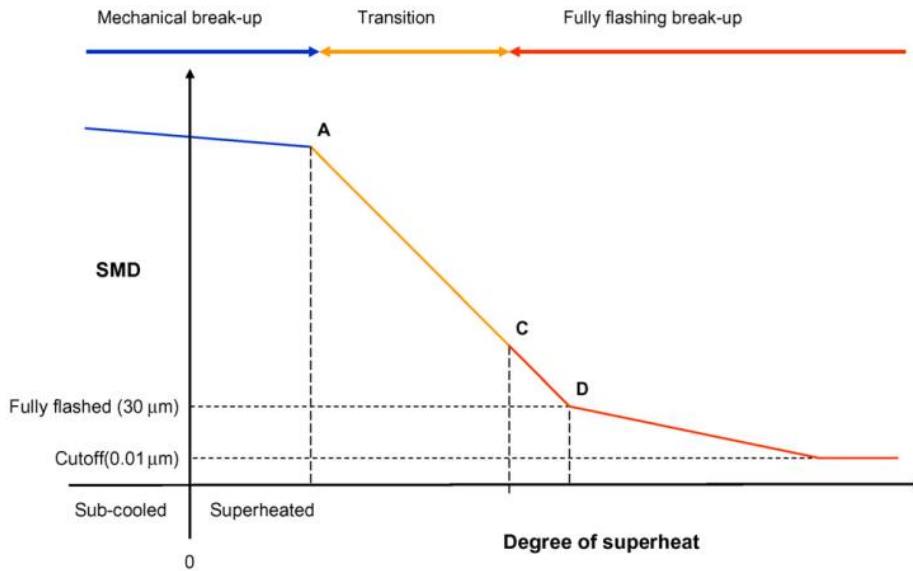


Figura 4.7. Variazione del diametro medio di Sauter in funzione del grado di surriscaldamento così come proposto da Witlox et al. (Witlox et al., 2010)

La figura mostra tre regimi di *breakup* consecutivi: un regime di *breakup* meccanico (prima del punto A), un intervallo di transizione (tra il punto A e C) ed un regime di *fully flashing* dopo il punto C. In ascissa compare il grado di surriscaldamento inteso come la differenza tra la temperatura del fluido appena prima dell'orifizio e quella di saturazione alla pressione ambiente (che per la CO₂ è pari alla temperatura di sublimazione a pressione ambiente).

I valori del grado di surriscaldamento che competono al punto A e C sono rispettivamente:

$$\text{punto A: } \Delta T|_A = 55 \frac{\rho_v}{\rho_l} We_v^{-1/7} \frac{L_v}{c_{p,CO_2}^l \varphi} \quad (4.46)$$

$$\text{punto C: } \Delta T|_C = 150 \frac{\rho_v}{\rho_l} We_v^{-1/7} \frac{L_v}{c_{p,CO_2}^l \varphi} \quad (4.47)$$

con

$$\varphi = 1 - e^{-2300(\rho_v/\rho_l)} \quad (4.48)$$

Nelle tre relazioni precedenti, tutte le proprietà termodinamiche sono valutate alle condizioni presenti all'orifizio. Il numero di Weber riferito al vapore We_v , viene calcolato nel modo seguente:

$$We_v = \frac{\rho_v u_d^2 d_0}{\sigma} \quad (4.49)$$

Nella (4.49) u_d rappresenta la velocità all'orifizio prima dell'espansione nell'ambiente a pressione atmosferica, d_0 il diametro dell'orifizio mentre sia ρ_v che σ sono valutate ancora una volta alla temperatura presente appena a monte del punto di rilascio.

Definiti i punti A e C mediante i valori del grado di surriscaldamento, Witlox et al. (Witlox et al., 2010) propongono la seguente correlazione per stimare il diametro medio di Sauter per regimi appartenenti alla regione precedente al punto A:

$$\frac{SMD}{d_0} = 64,73 We_l^{-0,533} Re_l^{-0,014} \left(\frac{l}{d_0} \right)^{0,114} \quad (4.50)$$

Nella relazione precedente, l indica la lunghezza del percorso dalle condizioni di stagnazione a quelle dell'orifizio e d_0 il diametro dell'orifizio. Essa si applica per il rapporto tra l e d_0 compreso tra 2 e 50. Per valori inferiori a 2 va usato un valore pari a 2 mentre per valori oltre il range superiore, pari a 50. In tutti i casi affrontati, tale valore è pari a 50. Al solito, il numero di Reynolds con riferimento al liquido viene espresso come:

$$Re_l = \frac{\rho_l u_d d_0}{\mu_l} \quad (4.51)$$

Anche le grandezze presenti nella (4.51) sono calcolate con riferimento alle condizioni di temperatura e pressione presenti appena a monte dell'orifizio.

Tra il punto A e C si ha il regime di transizione e si assume che SMD tra i due punti si riduca di un fattore pari a 2,4. In questa regione l'assunzione è di un liquido metastabile mentre nella regione oltre il punto C si ha la transizione da un flusso liquido a bifase liquido – vapore. Oltre il punto D, si assume che il diametro medio di Sauter diminuisca di 0,1 μm ogni grado Kelvin di surriscaldamento.

Un'ulteriore correlazione considerata per il confronto è quella proposta da Allen (Allen, 1998) e formulata nel modo seguente:

$$SMD = \frac{0,585}{u_{jet}} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_l}} \quad (4.52)$$

La relazione (4.52) consente di valutare il diametro medio di Sauter con riferimento alla situazione di post – espansione del getto come funzione della velocità del getto e delle proprietà del fluido. La tensione superficiale σ e la densità del liquido sono calcolate alle condizioni di uscita dall'orifizio. La velocità del getto u_{jet} dopo l'espansione si può ottenere

da simulazioni mediante Phast (ciò è stato eseguito con particolare riferimento ai dati provenienti dalle campagne sperimentali) o, in modo approssimato, da un bilancio di conservazione del momento del *jet* così come proposto nel Yellow Book. Le grandezze da raccogliere sono quelle relative all'orifizio ovvero la pressione di uscita P_{out} , la temperatura di uscita T_{out} , la portata massiva Q (calcolata ad esempio mediante la (4.3)) e la frazione vaporizzata (dalla relazione (4.8)). Note queste grandezze, la velocità del *jet* dopo l'espansione si valuta applicando il principio di conservazione della massa e del momento. Si ottiene l'espressione (4.53) che consente di valutare la velocità del getto dopo l'espansione alla pressione atmosferica:

$$u_{jet} = \frac{(P_{out} - P_{atm})A}{Q} + u_f \quad (4.53)$$

Tutte le correlazioni presenti in questo paragrafo non contemplano l'esistenza della fase solida ovvero la formazione del ghiaccio secco a partire dalle gocce liquide. Come visto nel paragrafo 2.3.2.3 ciò comporta una contrazione di dimensioni dando delle particelle più piccole. Alla luce di quanto affermato si è deciso di applicare alla misura dimensionale ottenuta dagli attuali due modelli lo stesso principio espresso mediante la (4.44). In tal modo, il diametro risultante dalle correlazioni di Witlox e dalla (4.52) è stato contratto di un fattore pari a quello risultante dalla simulazione, nelle stesse condizioni, secondo Hulsbosch.

4.4 Risultati della modellazione del rilascio della CO₂.

In questa sezione del lavoro vengono illustrati i risultati ottenuti dall'applicazione dei modelli appena esposti. La prima parte sarà dedicata ad alcune simulazioni svincolate dai dati sperimentali disponibili e tese a comprendere la dipendenza delle dimensioni delle particelle dai parametri di trasporto e stoccaggio della CO₂. Lo sviluppo dell'analisi parte verificando la corrispondenza dei risultati ottenuti con quelli presentati da Hulsbosch et al. La seconda parte sarà invece basata su alcune serie di dati sperimentali così come accennato nel paragrafo 4.1.

4.4.1 Risultati della modellazione generale

Al fine di comprendere la dipendenza delle distribuzioni dimensionali dalle varie grandezze, sono state inizialmente svolte alcune simulazioni assumendo come parametri le condizioni termodinamiche della CO₂ a monte del rilascio.

Come visto, infatti, i risultati del *breakup* aerodinamico (primario) dipendono fortemente dalle condizioni termodinamiche prima del rilascio così come indicato dalle (4.19) e (4.26).

Queste relazioni mettono in evidenza l'esplicita dipendenza dalla tensione superficiale e un legame implicito con le condizioni termodinamiche mediante la velocità del getto. Quest'ultima, infatti, è legata a sua volta alla densità della CO₂ prima del rilascio (ovvero alla pressione e alla temperatura) e alla sezione dell'orifizio così come descritto dalle equazioni della sezione 4.2.1.

Alla luce di queste osservazioni si è deciso di simulare le distribuzioni dimensionali per diversi valori della temperatura di stoccaggio della CO₂ e per diversi valori della pressione.

La variabilità della temperatura è stata espressa come grado di surriscaldamento ovvero come differenza tra la temperatura di stoccaggio della CO₂ e quella di sublimazione a pressione atmosferica (194,15 K). La dipendenza dalla temperatura è stata dunque espressa nel modo seguente:

$$\Delta T_{surr} = T - T_{subl}(1 atm) = T - 194,75 [K] \quad (4.54)$$

Una scelta di questo genere, infatti, consente anche un confronto con la rappresentazione grafica della sezione 4.3.2.4 ovvero con la modellazione proposta da Witlox.

Per la pressione, invece, sono stati assunti dei valori corrispondenti alle situazioni reali di trasporto più comuni.

Le simulazioni condotte sono state due: la prima a 80 bar e la seconda a 100 bar. Per ciascuna di esse sono state condotte ulteriori simulazioni per indagare la dipendenza dalla temperatura secondo la (4.54) e assumendo valori di temperatura crescenti compresi tra -10 °C e 30 °C.

I risultati di ogni simulazione sono stati raccolti con lo scopo di generare un grafico che dia il diametro medio di Sauter in funzione di ΔT_{surr} e parametrico nella pressione. Le dimensioni della tubazione sono quelle utilizzate nelle sperimentazioni di Liu e Maruyama (Liu and Maruyama, 2010).

Di seguito in figura 4.8 viene riportata la rappresentazione grafica dei risultati ottenuti applicando il modello di *breakup* così come proposto nelle sezioni 4.3.2.1 – 3.

Ogni punto del grafico corrisponde ad una simulazione completa ovvero al diametro medio di Sauter di una distribuzione risultante da tutti i meccanismi di *breakup* illustrati precedentemente.

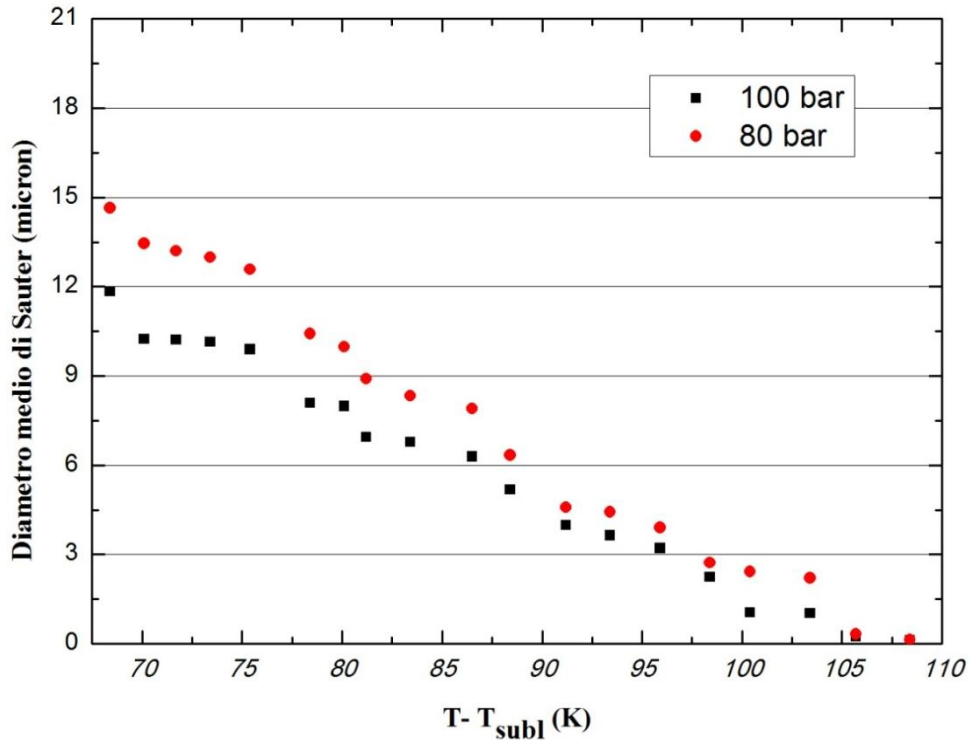


Figura 4.8. Diametri medi di Sauter (SMD) calcolati per diverse condizioni iniziali di rilascio della CO₂ e secondo il modello presentato da Hulbosch et al (2012).

Come si nota dal grafico, per i valori della pressione selezionati, le dimensioni delle particelle che seguono dai meccanismi di *breakup* non superano i 15 μm . Entrambe le serie di dati simulate mostrano un andamento paragonabile: al crescere della pressione della CO₂ a monte del rilascio, l'andamento si mantiene simile ma si sposta verso dimensioni più piccole. Un aumento della pressione, dunque, genera distribuzioni dimensionali di ghiaccio secco sempre più piccole e nel passaggio da 80 a 100 *bar* (ovvero per una differenza di 20 *bar*), il diametro medio di Sauter si contrae mediamente del 20 % lungo tutto il range di temperature indagato. L'effetto della pressione è pertanto rilevante e non può certamente essere trascurato. Tale parametro è ovviamente dettato dalle condizioni di trasporto della CO₂ nella pipeline. Valori contenuti contribuiscono all'eventualità che si formino particelle talmente grandi da riuscire a depositarsi al suolo dando vita al banco di ghiaccio secco. Non c'è accordo su quali siano i valori caratteristici legati ad un possibile *rainout* tuttavia sembra sia necessario che il diametro medio di Sauter superi almeno i 100 μm . Nelle condizioni sopra esposte, dunque, l'eventualità che si depositi del ghiaccio secco è molto remota: la gran parte delle particelle, infatti, sublimerebbe ancor prima di toccare terra. Questo, almeno, per situazioni di rilascio con direzione orizzontale come verrà esposto successivamente.

Più in generale, l'effetto della pressione si manifesta pesando fortemente sul *breakup* primario ovvero su quello aerodinamico. Considerando infatti la formula (4.23) è evidente la

dipendenza del diametro medio dall'inverso del quadrato della velocità della particella rispetto all'aria circostante. Un aumento della pressione a monte del rilascio, mediante la (4.2), fa crescere la velocità di uscita dall'orifizio e dunque limita fortemente la formazione di particelle di grandi dimensioni. Assieme alla temperatura, poi, determina lo stato fisico della CO₂ al punto di rottura ed è noto che rilasci bifasici (ovvero di liquido e vapore) incrementano la velocità iniziale del getto dando particelle ancora più piccole rispetto a rilasci liquidi.

L'indagine sul ruolo della temperatura ha evidenziato un comportamento simile. Al crescere della temperatura della CO₂ (al crescere quindi di ΔT_{surr}), la dimensione media delle particelle si contrae tendendo, al limite, ad annullarsi.

La spiegazione di questo comportamento è più complessa della precedente poiché acquisisce importanza un numero maggiore di fenomeni.

Innanzitutto, l'andamento decrescente delle dimensioni al crescere della temperatura è spiegabile ricordando l'effetto rilevante della tensione superficiale sul *breakup* primario. La formula (4.15) infatti evidenzia la dipendenza diretta del diametro massimo ammissibile nel *breakup* aerodinamico dalla tensione superficiale. Come visto nel capitolo 2, σ è funzione decrescente della temperatura pertanto un aumento di questo parametro contrae la massima dimensione stabile delle gocce e dunque anche quella media della distribuzione logaritmica normale costruita a partire dalla (4.17). La tendenza è verso l'annullamento del diametro massimo dato che la tensione superficiale va annullandosi verso il punto critico posto a circa 304 K (ovvero per $\Delta T_{surr} \cong 109 K$).

Questa tuttavia non completa la giustificazione dell'andamento con la temperatura dal momento che esiste un concorso di cause. La seconda, infatti, interessa il legame esistente tra la temperatura e la densità della CO₂. L'andamento è noto e descritto nel capitolo 2 ed è sicuramente più complesso di quello della tensione superficiale. Globalmente però un aumento della temperatura porta ad una diminuzione del valore della densità (nel range indagato la densità passa da circa 1020 a 770 kg/m³) che, a sua volta, determina un aumento della velocità di fuoriuscita dall'orifizio contraendo ulteriormente le dimensioni delle particelle.

È evidente la dipendenza importante dei risultati dai dati termodinamici utilizzati. Una lieve variazione sia nella tensione superficiale che nella densità calcolata può portare a variazioni anche molto sensibili nelle dimensioni finali delle particelle. Negli intervalli in esame, ad esempio, a parità di pressione un aumento della temperatura da - 10 a 30 °C (ovvero di 40 °C) porta ad una contrazione del volume delle particelle di quasi il 99 %. Per tale motivo nel capitolo 2 sono stati affrontati con attenzione i vari modelli termodinamici utilizzabili.

Il grafico ottenuto in figura 4.8 si presta ad un'ulteriore importante osservazione. Confrontando infatti l'andamento con quello riportato nell'immagine (4.8) è evidente l'assenza di una demarcazione tra i tre regimi di *breakup* così come proposti da Witlox. Sembra infatti che le simulazioni conducano ad un andamento che decresce con una certa uniformità escludendo di fatto una condizione di transizione a regime di *flashing breakup*. Questa condizione comporterebbe un'ebollizione all'interno delle gocce portandole poi a frammentarsi nel percorso di depressurizzazione e il flusso verrebbe trasformato da liquido con bolle di gas a gas con gocce di liquido. Per alti valori della pressione, come quelli simulati, ciò non accade e il grafico seguente ne dà esempio.

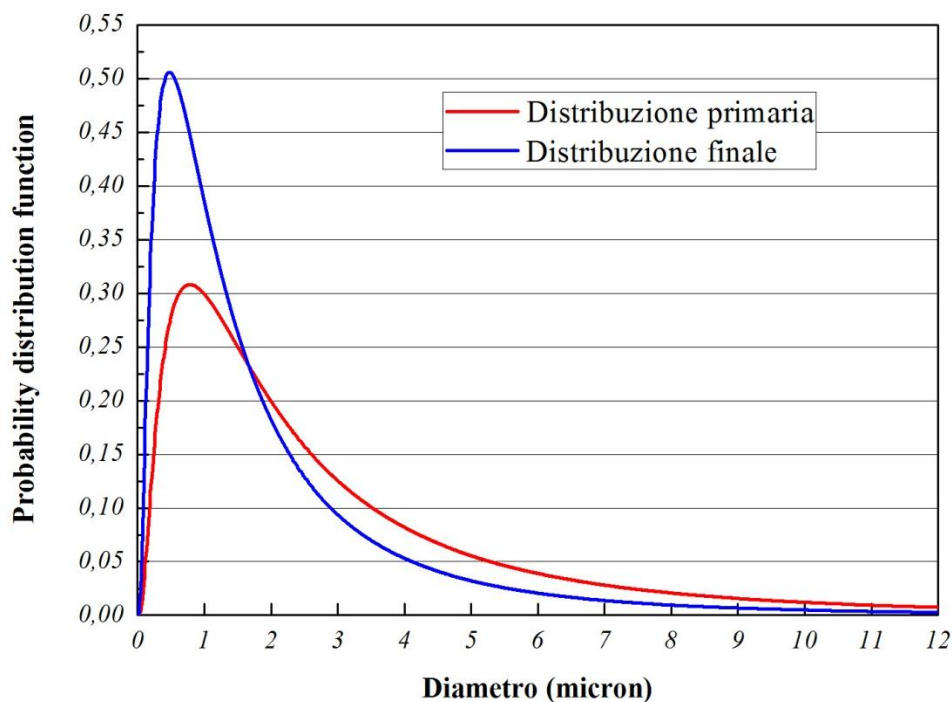


Figura 4.9. Distribuzioni logaritmiche normali delle particelle di CO₂.
Condizioni a monte: 100 bar e 98,4 K di surriscaldamento.

Nella figura 4.9 la distribuzione rossa deriva da *breakup* aerodinamico mentre quella blu rappresenta la situazione finale, ovvero a *breakup* termodinamico completato.

Il grafico riporta le distribuzioni logaritmiche normali delle particelle derivanti dal *breakup* primario aerodinamico e da quello secondario termodinamico per pressioni di 100 bar e un grado di surriscaldamento pari a 98,4 K. La rappresentazione funge solo da esempio ma le stesse considerazioni si possono formulare per tutte le altre simulazioni eseguite.

Il grafico mette in evidenza che non esiste un drastico calo delle dimensioni delle particelle tra i due regimi di *breakup* e ciò mostra che sotto queste condizioni, ovvero a pressioni superiori almeno agli 80 bar, il regime di *breakup* aerodinamico è quello dominante. In altri termini le

instabilità aerodinamiche a cui viene sottoposta la CO_2 sono determinanti rispetto alla tendenza della tensione superficiale a mantenere integra la superficie del liquido e portano ad una frammentazione in gocce talmente piccole che non riescono a bollire. Dai calcoli, infatti, è emerso anche che gran parte delle gocce primarie derivanti a campione dalla (4.19) presentano una probabilità di nucleazione così ridotta da escludere di fatto la formazione di nuclei stabili dentro alla goccia. Il loro volume, infatti, è talmente ridotto da annullare la (4.22).

La riduzione della massa delle particelle in questione fino alla situazione di post espansione è determinata principalmente dall'effetto evaporativo superficiale così come descritto dalle equazioni (4.23 – 24) e dalla contrazione volumetrica indotta dal processo di solidificazione.

Per completare l'analisi è stato deciso di confrontare i risultati ottenuti con il metodo proposto da Hulsbosch con quelli derivanti dalle stime basate sulle correlazioni sperimentali riportate nella sezione 4.3.2.4. Il seguente grafico si rifà alla figura 4.8 per la serie di dati a 100 bar ed è completato dai risultati stimati secondo gli approcci empirici della sezione 4.3.2.4.

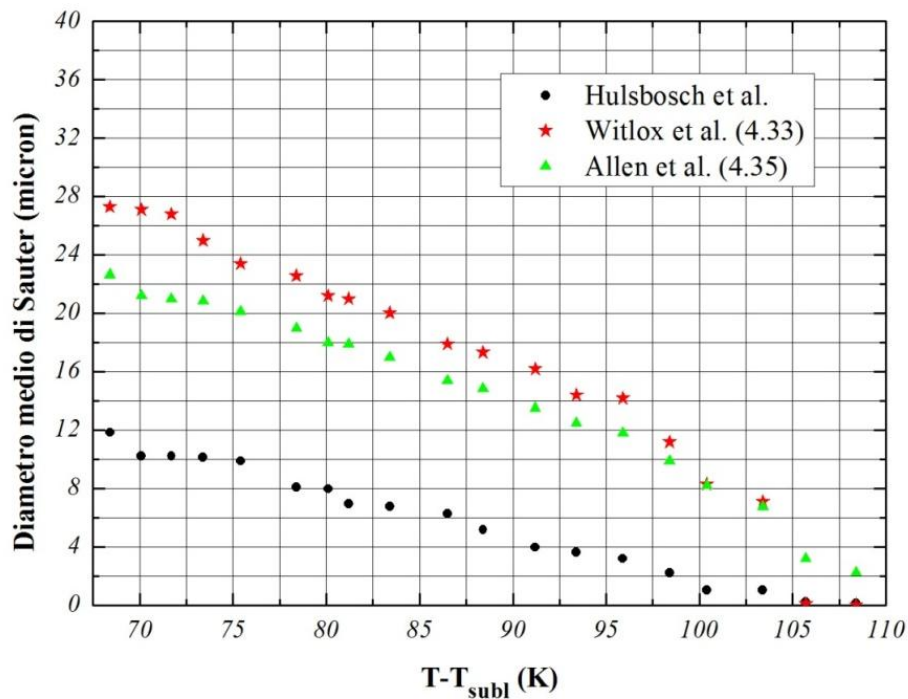


Figura 4.10. Confronto tra i diametri medi di Sauter ottenuti dall'applicazione del modello di Hulsbosch e quelli risultanti dai modelli empirici della sezione 4.3.2.4, a 100 bar e diversi gradi di surriscaldamento.

Entrambi i modelli empirici sovrastimano fortemente le dimensioni delle particelle di CO_2 (anche del 200 %) nonostante sia stata incorporata la procedura di correzione per restringere il diametro a seguito della solidificazione. Nonostante la discordanza rilevata, l'ordine di grandezza è confermato e in tutti i casi la dimensione media non supera qualche decina di

micron. L'andamento di tutti i profili è simile per gradi di surriscaldamento fino a circa 100 K (23 °C) e decresce mostrando la nota influenza della temperatura sul profilo dimensionale. Tuttavia per valori superiori il modello di Witlox (profilo stellato nella figura) evidenzia un drastico calo dimensionale imputabile all'entrata nel regime di transizione a *fully flashing breakup*. In effetti valori del grado di surriscaldamento superiori a circa 102 K pongono la modellazione delle dimensioni della CO₂ oltre il punto C della figura 4.6. Il modello proposto da Allen, invece, non contemplando regimi distinti porta ad una leggera sovrastima nella zona a più elevati surriscaldamenti che rimane tuttavia insignificante ai fini delle conclusioni globali.

È stata eseguita anche un'indagine sulla dipendenza delle dimensioni delle particelle dalle caratteristiche dell'orifizio. La dimensione dell'orifizio è in genere descritta dal suo diametro, spesso espresso come frazione di quello della tubazione. Per lo studio di questa dipendenza si è deciso di simulare diverse tipologie di tubazione ad una pressione di 80 bar e 100 bar. Una prima serie di simulazioni ha preso in considerazione tubazioni del diametro di 60 cm e modalità di rottura con fori di dimensione pari al 10 e al 20 % del diametro della tubazione. La seconda, invece, ha preso in esame lo stesso programma di simulazioni ma su pipeline del diametro di 90 cm. In figura 4.11 sono riportati i risultati ottenuti dalla prima serie di simulazioni condotte con le tubazioni di 60 e 90 cm ed operanti ad 80 bar.

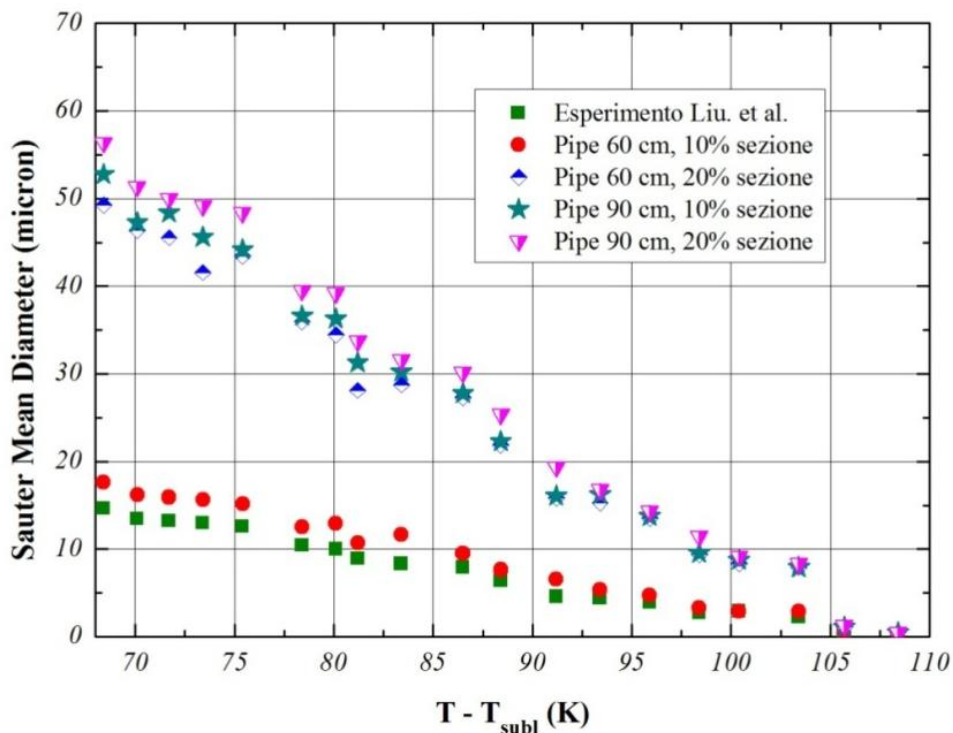


Figura 4.11. SMD delle particelle di CO₂. Tubazione ad 80 bar, 60 e 90 cm di diametro. Fori pari al 10 e al 20 % della sezione della tubazione.

La rappresentazione mostra un andamento simile a quelli osservati in precedenza. La temperatura agisce contraendo le dimensioni delle particelle e sottoponendo, in taluni casi, le particelle più grandi a fenomeni di ebollizione. Nei casi precedenti ciò non era stato osservato tuttavia nelle presenti simulazioni pare sussistano le condizioni per rilevare fenomeni di ebollizione delle particelle liquide. Questo è imputabile certamente al fatto che le dimensioni medie delle particelle derivanti da *breakup* aerodinamico risultano più grandi delle precedenti e quindi suscettibili di trovarsi in condizioni favorevoli al *breakup* termodinamico. L'osservazione è valida solo nei range di surriscaldamento più bassi ma il fenomeno risulta pur sempre molto limitato date le dimensioni comunque contenute delle particelle.

Il confronto con gli altri due modelli ha mostrato nuovamente una sovrastima anche se più contenuta delle precedenti. La tendenza è simile e negli intervalli a surriscaldamenti superiori, ovvero in quelli che potrebbero corrispondere a condizioni operative reali, le stime danno particelle di circa 14 – 18 μm .

Dalla rappresentazione grafica si nota altresì una dipendenza dalla dimensione del foro di rilascio. La dipendenza è più marcata a gradi di surriscaldamento contenuti e tende a confondersi via via che ci si avvicina alla temperatura critica. Dai risultati emerge che al crescere delle dimensioni del foro aumentano anche quelle medie delle particelle formate. I valori ricavati per la tubazione di 60 cm con un foro pari al 10% della sezione tuttavia si discosta dalle altre che, invece, tendono a confondersi. In effetti per queste ultime i diametri dei fori sono comparabili e le dimensioni particellari risultanti sono comparabili. In nessuno dei casi, tuttavia, si superano i 60 μm di diametro e dunque le particelle risultano comunque molto piccole.

Nel mondo scientifico non vi è accordo sull'influenza precisa della dimensione del foro sulla distribuzione dimensionale delle particelle. In generale però è noto che fori di dimensioni maggiori inducono perdite di carico inferiori nel fluido che vi scorre attraverso e ciò rappresenta un aspetto rilevante nell'induzione di fenomeni di *breakup*. Fori molto piccoli possono gravare sulla distribuzione mediante fenomeni di *breakup* capillare che riducono le dimensioni delle particelle in formazione a seguito di fenomeni di “*stripping* superficiale”. Questo campo di indagine è tuttora da affrontare con chiarezza e dunque non è possibile formulare conclusioni in modo più approfondito. Il diametro del foro, inoltre, agisce assieme alla geometria generale del foro (ad esempio con il rapporto lunghezza/diametro) determinando la lunghezza di penetrazione del *breakup* e dunque il suo tempo caratteristico. Infine, come illustrato nel lavoro di Ramamurthi e Nandakumar (Ramamurthi and Nandakumar, 1999) o nelle indicazioni suggerite dalla norma ISO 5167 la geometria del foro

e soprattutto il suo diametro influenzano considerevolmente il coefficiente di scarico. Nonostante la velocità di uscita dai fori appaia invariante rispetto alla sezione del foro, nelle simulazioni al software *Phast* (DNV) e da misure condotte nelle campagne sperimentali, è emerso che la dimensione del foro incide in modo non trascurabile anche sulla portata scaricata e dunque sulla velocità di uscita.

Analoghe osservazioni sono formulabili dai risultati ottenuti simulando le stesse serie di tubazioni ma ad una pressione di 100 bar. I due grafici che seguono li presenta e contiene anche una serie di risultati ottenuta applicando le correlazioni sperimentali.

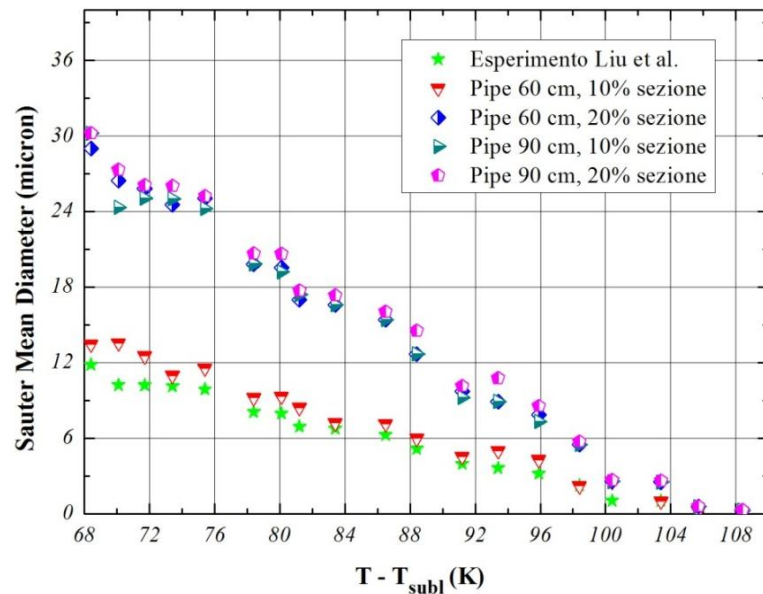


Figura 4.12. SMD delle particelle di CO₂. Tubazione a 100 bar, 60 e 90 cm di diametro. Fori pari al 10 e al 20 % della sezione della tubazione.

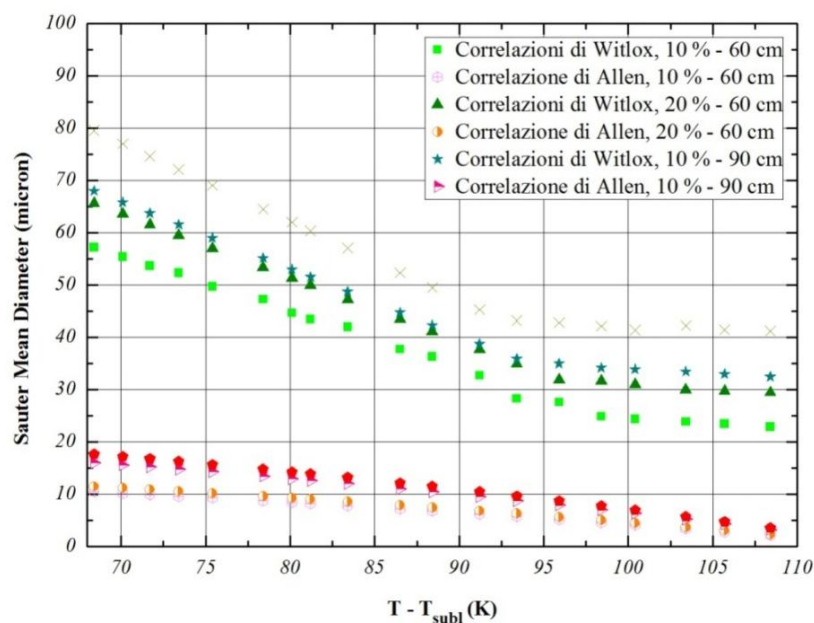


Figura 4.13. SMD delle particelle di CO₂. Tubazione a 100 bar, 60 e 90 cm di diametro. Fori pari al 10 e al 20 % della sezione della tubazione.

La principale differenza con le precedenti simulazioni ad 80 bar consiste nell'ulteriore contrazione dimensionale delle particelle. La pressione di trasporto della CO₂ è infatti superiore di 20 bar e ciò porta alla formazione di una distribuzione di particelle da *breakup* primario molto più piccole che riescono a bollire con estrema difficoltà. Con queste dimensioni il deposito al suolo è estremamente improbabile come verrà mostrato più avanti. Al crescere della sezione di rottura ovvero al variare della geometria dell'orifizio la distribuzione cambia per effetto della variazione delle perdite di carico attraverso il foro e dunque della velocità. In tutti i casi esaminati e nei primi intervalli temporali il flusso si manifesta come critico (*choked flow*) e dunque la velocità si mantiene pressoché costante e pari a quella critica di fuoriuscita. Via via che il rilascio procede il flusso critico viene superato e si manifestano le differenze legate alle diverse sezioni di scarico.

Le correlazioni sperimentali, anche in questo caso, tendono a sovrastimare le dimensioni delle particelle anche se l'ordine di grandezza è pressoché rispettato. Quella proposta da Allen fornisce risultati simili alle simulazioni condotte con il metodo di Hulsbosch mentre il metodo di Witlox si discosta anche in maniera rilevante. Tuttavia in nessun caso le particelle predette superano i 100 μm di diametro.

Tutte le simulazioni condotte fino a questo punto riguardano sistemi di tubazione non interrati. Le rotture in sezioni sopraelevate di tubazione potrebbero accadere presso stazioni di pompaggio o in aree destinate al monitoraggio dei parametri operativi dell'infrastruttura. In tali punti (soprattutto nelle sezioni di pompaggio) variazioni locali della pressione del fluido in corrispondenza delle pompe potrebbero incrementare infatti la possibilità di cedimenti della struttura.

Nel caso delle tubazioni interrate, invece, si è visto che gli scenari più consistenti si verificano solo a seguito di rotture consistenti. Nella sezione 3.5.2., infatti, è indicato che solo rotture di natura catastrofica riescono a movimentare il terreno che sovrasta la tubazione generando dunque un evento di rilascio. Nelle simulazioni dimensionali si è fatto uso della modellazione in quadranti esposta nella medesima sezione.

La principale differenza da eventi di rilascio liberi dall'impedimento del terreno riguarda la velocità di fuoriuscita della sostanza e l'impatto con il suolo. Questi due aspetti agiscono in maniera contrastante nel senso che la presenza del suolo determina una perdita di energia cinetica (e dunque di velocità) che favorisce particelle più grandi mentre la collisione con il suolo induce fenomeni di rottura e frammentazione meccanica delle particelle. In questo lavoro si è deciso di trascurare l'effetto di frammentazione indotto dalla collisione col suolo pertanto i risultati ottenuti sono caratterizzati da un certo grado di sovrastima, non

precisamente quantificabile data la mancanza di modelli che riescano a stimare la dinamica della frammentazione.

La velocità di uscita dal foro è rilevante nella determinazione del diametro massimo stabile d_{max} e dunque nella distribuzione da *breakup* aerodinamico primario fornita dalle equazioni (4.19 – 23). Una diminuzione della velocità, infatti, fa aumentare in maniera consistente la dimensione delle particelle così come indicato dalla (4.15).

Le distribuzioni finali derivanti dal *breakup* termodinamico e dalla solidificazione risultano pertanto più grandi anche se in misura non eclatante dal momento che le accresciute dimensioni consentono fenomeni di ebollizione e dunque di ulteriore frammentazione.

I grafici che seguono raccolgono queste osservazioni. Le diverse curve rappresentano, per diversi gradi di surriscaldamento, la variazione del diametro medio di Sauter con la velocità di uscita dall'orifizio. Quest'ultima è espressa come percentuale di quella massima senza impedimenti.

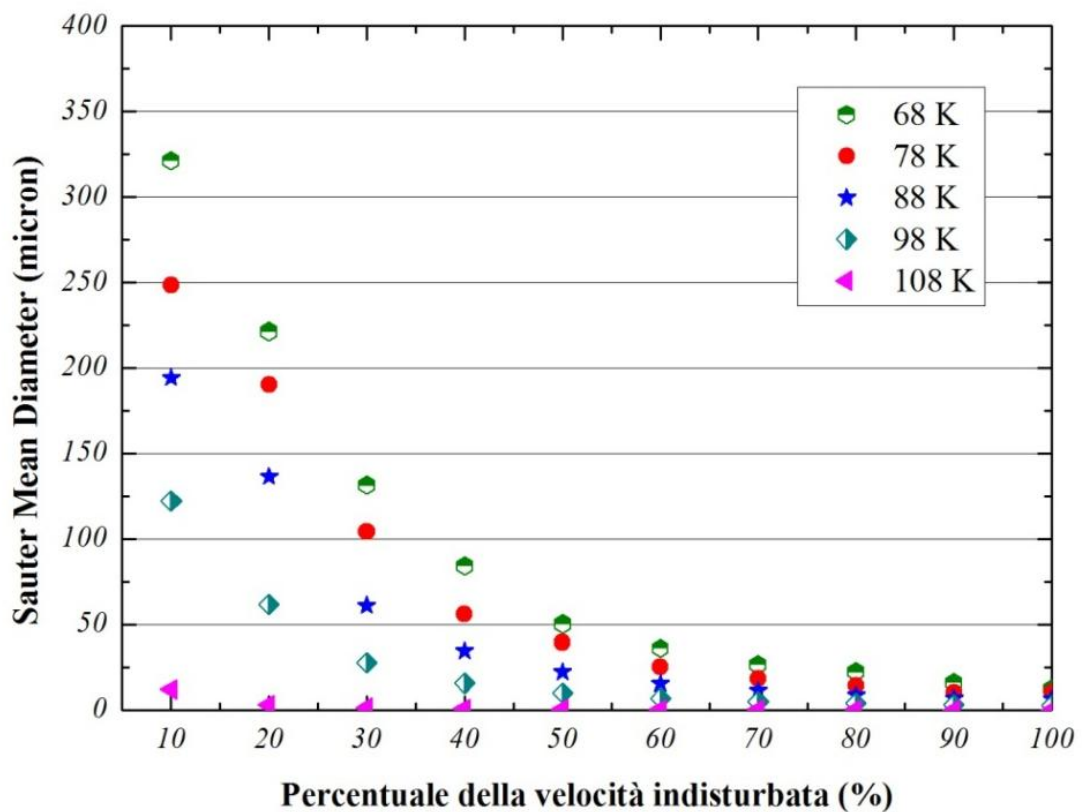


Figura 4.14. SMD delle particelle di CO₂. Tubazione ad 80 bar, 60 cm diametro e foro pari al 10% della sezione. Dipendenza dalla velocità di uscita dal foro. Riduzioni della velocità nascono dalla perdita di momento indotta dalla collisione con il suolo.

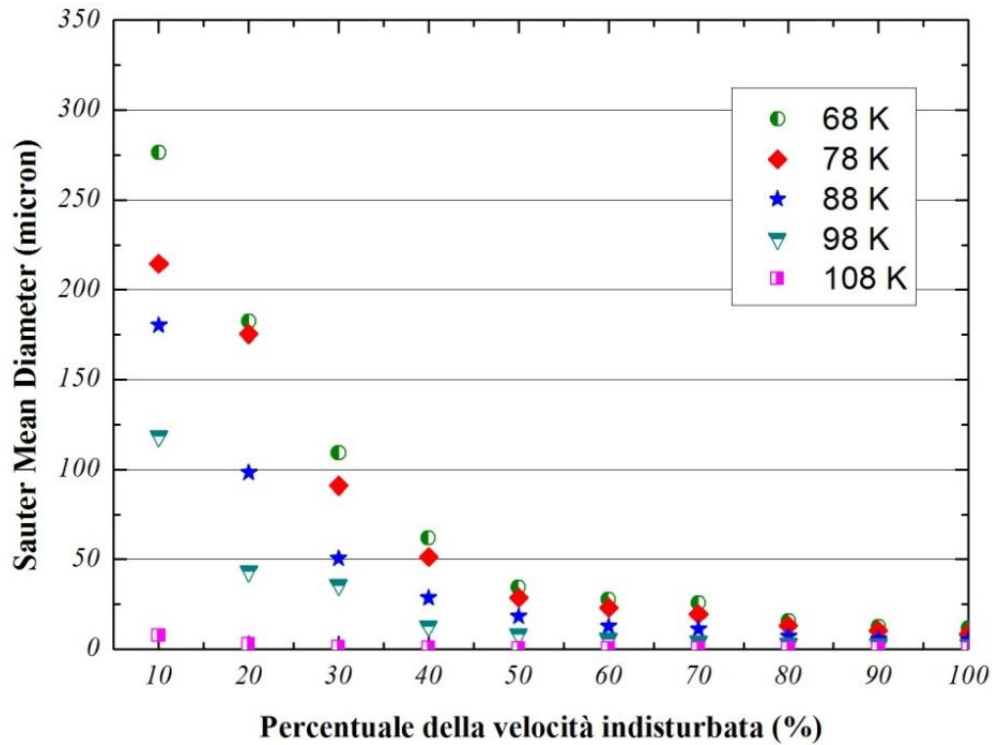


Figura 4.15. SMD delle particelle di CO_2 . Tubazione a 100 bar, 60 cm diametro e foro pari al 10% della sezione. Studio della dipendenza dalla velocità di uscita dal foro.

Dai grafici riportati si evince come la velocità sia determinante nella definizione della dimensione finale delle particelle. Per gradi di surriscaldamento entro i 100 K il ruolo è determinante ma oltre la temperatura pare ridurre drasticamente l'influenza della velocità. L'aumento della pressione, inoltre, contribuisce a limitarne ulteriormente il contributo. In effetti le condizioni termodinamiche alle più alte pressioni e temperature, come già visto, inducono fenomeni di *breakup* primario così intensi da generare particelle troppo piccole e l'andamento decrescente della velocità non riesce comunque ad essere determinante. Nei casi illustrati in cui la diminuzione della velocità modifica sensibilmente la distribuzione delle particelle, si ha un aumento del diametro medio di Sauter anche di un ordine di grandezza. Ad esempio, con riferimento alla figura 4.15, per un grado di surriscaldamento pari a 78 K una riduzione della velocità al 10 % comporta una crescita del diametro medio di circa un ordine di grandezza superando anche i 200 μm .

Anche la correlazione sperimentale di Witlox presenta una dipendenza dalla velocità analoga, almeno in linea generale. Riprendendo infatti la correlazione corrispondente (4.33) si può esplicitare la velocità nel seguente modo:

$$SMD \propto We_l^{-0,533} Re_l^{-0,014} \propto u_0^{-1,08} \quad (4.55)$$

La (4.34) mostra che, a parità di altre condizioni (geometria e dimensione del foro, proprietà termodinamiche ovvero temperatura e pressione della CO₂ a monte del rilascio), il diametro medio di Sauter decresce in modo esponenziale con la velocità di fuoriuscita. La rappresentazione seguente di figura 4.16 ne mostra l'andamento, con le grandezze espresse in modo normalizzato.

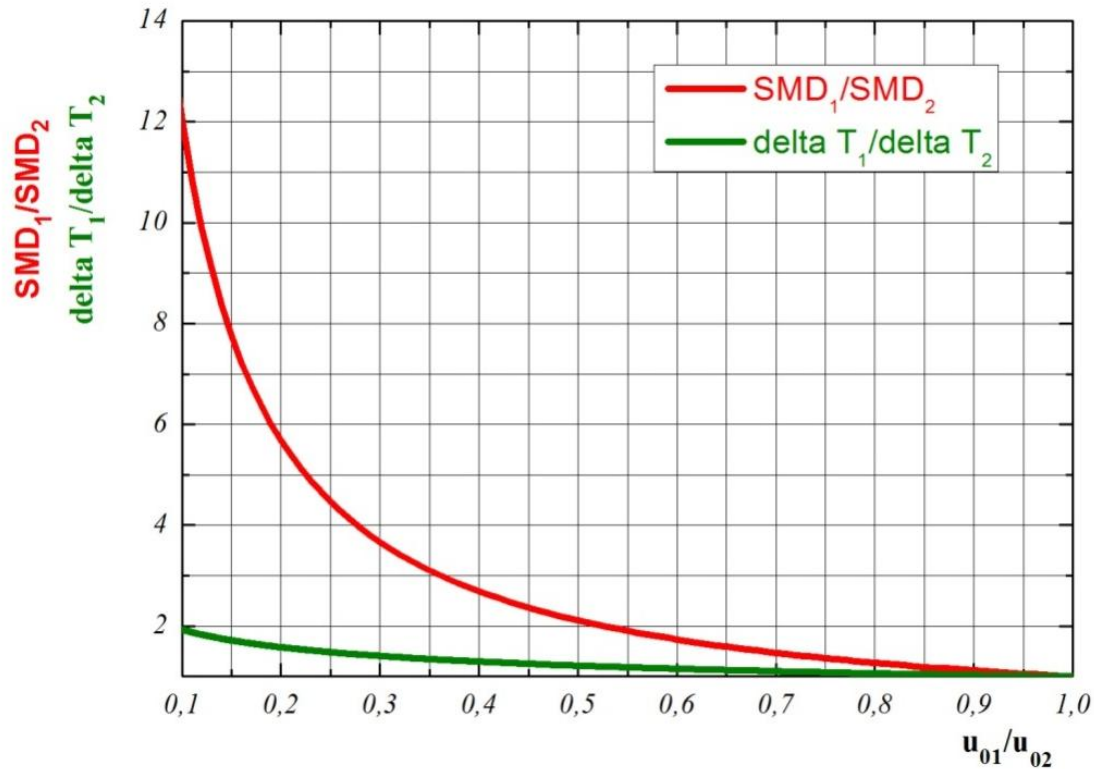


Figura 4.16. Dipendenza del SMD e della posizione dei gradi di surriscaldamento di transizione secondo Witlox dalla velocità normalizzata di fuoriuscita dalla tubazione.

Si nota che al diminuire della velocità di uscita dal foro fino al 10% di quella indisturbata, il diametro medio di Sauter aumenta anche di 12 volte. Nello stesso intervallo, inoltre, si nota che la posizione del grado di surriscaldamento che separa i vari regimi così come descritti dalle equazioni (4.33 – 34) varia fino a raggiungere valori doppi rispetto a quelli iniziali. Pertanto non è corretto assumere che il diametro vari soltanto con un andamento come quello rappresentato in figura bensì va legato allo spostamento dei vari intervalli che determinano il prolungamento o meno del regime di transizione al *flashing breakup*. Al diminuire della velocità, infatti, i punti di transizione A e C si spostano verso valori superiori facendo traslare dunque le regioni rappresentative dei vari regimi di *breakup*.

La riduzione della velocità, come detto, rispecchia l'impatto del getto con il suolo. È sottinteso che il rilascio riesca a smuovere il terreno soprastante e dunque le analisi condotte si riferiscono soltanto a rotture con fori di grande diametro (ovverosia di tipo catastrofico).

Rilasci dai quadranti laterali della tubazione determinano le distribuzioni dimensionali riportate nel range 18 – 30 % della velocità indisturbata mentre una fuoriuscita verticale verso il basso è collocabile negli intervalli estremi alle minime velocità. Quest'ultimo, tuttavia, non riesce a movimentare il suolo e si suppone che il rilascio determini una fuoriuscita di CO₂ che solidifica quasi istantaneamente. I vapori derivanti dalla sublimazione, poi, percorrerebbero le porosità del terreno fino a liberarsi in atmosfera.

I rilasci da tubazioni interrato possono certamente determinare ulteriori pericoli se sono affiancate da altre reti. Il getto di CO₂, molto freddo, potrebbe coinvolgere le altre tubazioni indebolendone i materiali e determinando possibili effetti domino che aggraverebbero considerevolmente gli scenari.

4.4.2 Risultati basati sulle serie di dati sperimentali

Come anticipato nei precedenti paragrafi, le serie di dati sperimentali disponibili sono molto ridotte e rendono difficile la convalida di qualsiasi modello. In questo lavoro il riferimento è ad un paio di campagne sperimentali commissionate rispettivamente nel 2006 e nel 2012 da parte di *British Petroleum (BP)* e *Shell*.

4.4.2.1 Descrizione sommaria degli esperimenti.

Entrambe le campagne sperimentali vennero condotte in un padiglione nell'area di Spadeadam, ubicata nel nord dell'Inghilterra ed ebbero come obiettivo quello di comprendere più approfonditamente le dinamiche connesse ai rilasci di CO₂.

Il sistema di apparecchiature si componeva dei seguenti elementi:

- un serbatoio di rilascio del volume di 6,3 m³ dotato di pre – riscaldatori a camicia utili ad imporre una certa temperatura al fluido contenutovi. L'apparecchiatura era ricoperta di materiale coibentante essenziale per mantenere pressoché costante tale temperatura;
- una tubazione flessibile da 2 pollici e lunga 2 metri che connetteva l'uscita del serbatoio con l'orifizio di espansione;
- una tubazione da 2 pollici e lunga 4 metri che univa il serbatoio con l'innesto alla linea di trasporto dell'azoto per pressurizzare il sistema;
- una serie di tubazioni lunga 130 metri e di diametro pari a 6 pollici di connessione ai serbatoi di azoto ad alta pressione;
- una tubazione di connessione tra l'uscita del serbatoio e l'orifizio di scarico dotata di un sistema di valvole di blocco per controllare il rilascio;

- un sistema di rilascio dotato di orifizio sostituibile con diametri nominali pari a ¼, ½ e 1 pollice. Il centro del foro di rilascio era posto ad 1,10 metri dal suolo.

Lo schema seguente dà rappresentazione sommaria dell'apparecchiatura sperimentale.

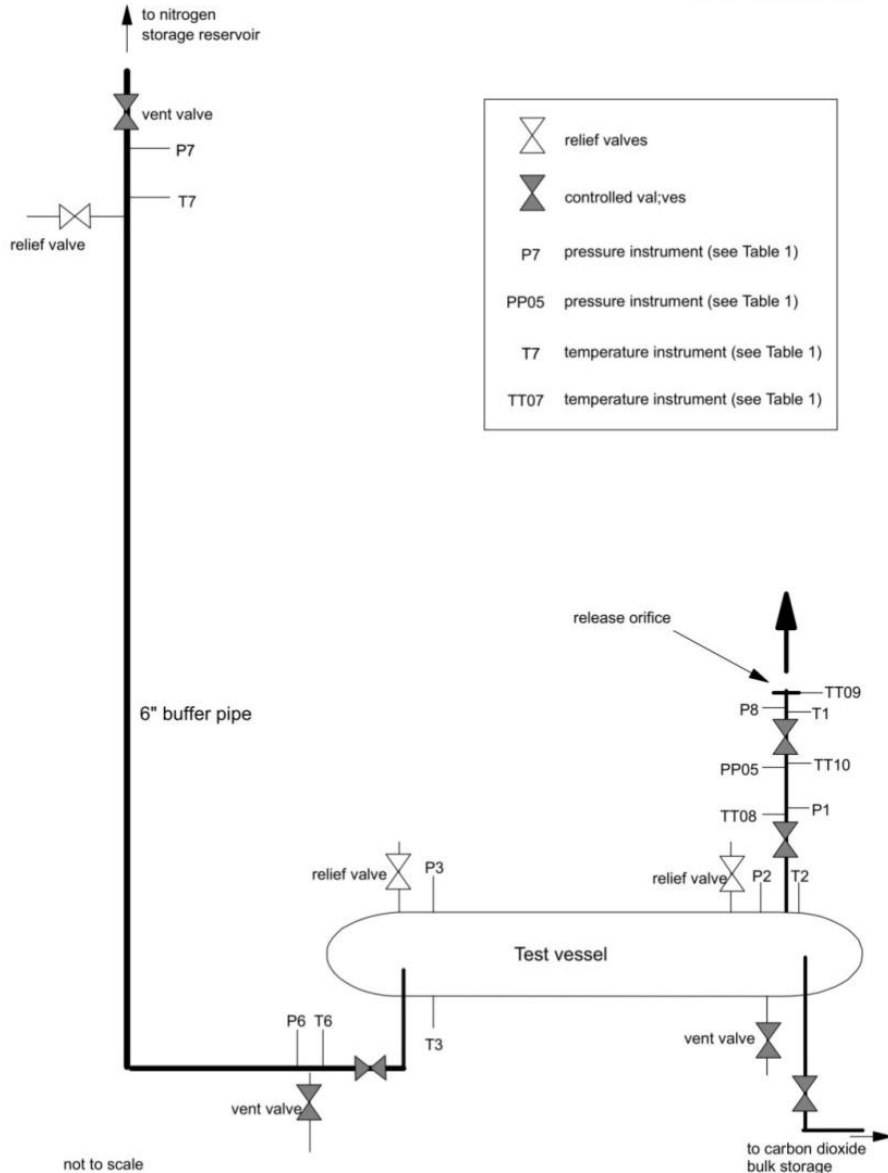


Figura 4.16. Diagramma schematico del sistema di stoccaggio e rilascio usati nelle campagne sperimentali (fonte: Advantica).

In aggiunta alle apparecchiature elencate fu organizzata anche una complessa catena di misurazioni sia entro il sistema di stoccaggio e trasporto che sul campo coinvolto dal rilascio. Le principali apparecchiature consistevano in misuratori delle condizioni della CO₂ quali pressione e temperatura dentro al serbatoio, ai sistemi di tubazione, all'orifizio e a valle del punto di rilascio a diverse distanze nonché portata, concentrazione e velocità. Le misure erano completate dalla raccolta di dati sulle condizioni atmosferiche relative alla direzione e all'intensità del vento, alla pressione e alla temperatura ambientale nonché all'umidità relativa

e infine all'intensità della radiazione solare. Le apparecchiature di misura sul campo erano disposte a ventaglio secondo una disposizione predefinita utile a fornire un'indicazione sull'evoluzione della nube nel tempo e nello spazio.

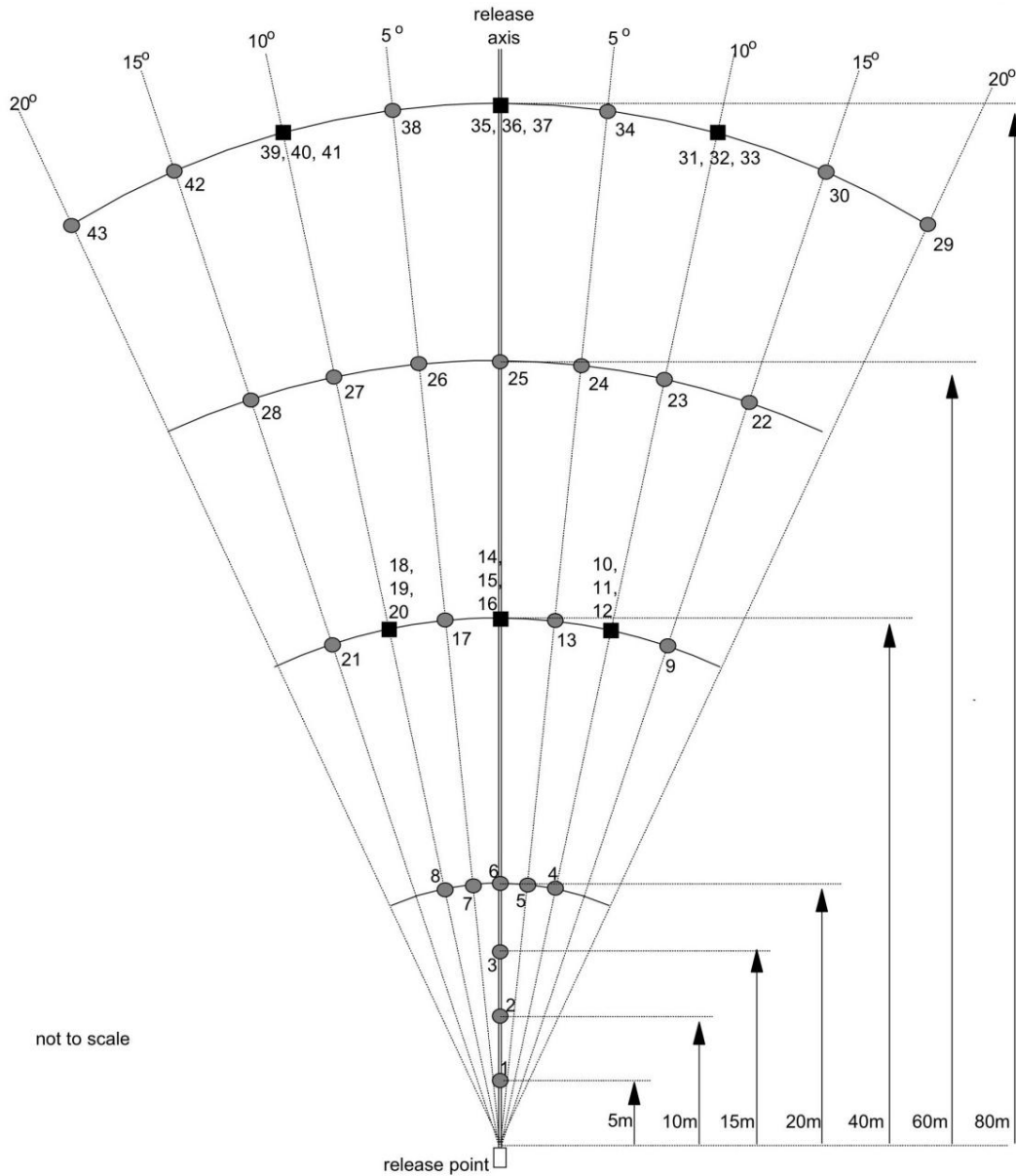


Figura 4.17. Schema del layout della strumentazione di misura sul campo di rilascio (fonte: Advantica).

Come si nota, il numero degli apparecchi di misura è molto consistente e la disposizione complessa dunque si rimanda ai documenti originali accessibili dal portate del *De Norske Veritas* (DNV) per ulteriori approfondimenti e chiarificazioni.

Di seguito, invece, viene riportata una fotografia del campo di rilascio.



Figura 4.18. Fotografia del campo di rilascio, dell'orifizio e della strumentazione di misura (fonte: Advantica).

I programmi di lavoro di entrambe le fasi sperimentali furono organizzati in diversi esperimenti con l'obiettivo di spaziare attraverso diversi scenari di rilascio. Le principali condizioni di rilascio comprendevano la variazione dei seguenti parametri:

- pressione e temperatura di rilascio, includendo anche rilasci liquidi e allo stato di fluido supercritico;
- dimensione dell'orifizio;
- direzione del rilascio (i risultati dei rilasci verticali verso il basso e contro un ostacolo non sono stati resi noti).

La tabella 4.1 seguente riassume le condizioni generali dei diversi esperimenti con indicazione sulla tipologia e sulle condizioni di rilascio atmosferiche.

Ognuno di essi è numerato così come indicato nelle relazioni documentali originali.

Tabella 4.1. Elenco degli esperimenti di rilascio di CO₂ condotti nelle due fasi sperimentali al campo di Spadeadam (UK). Ciascun esperimento è descritto dalle condizioni termodinamiche della CO₂, dalla geometria del foro di rilascio e dalle condizioni atmosferiche. I dati sono quelli reperibili nelle relazioni ufficiali di Advantic.

FASE 1 (2006)								
<i>Condizioni</i>	<i>Test1</i>	<i>Test2</i>	<i>Test3</i>	<i>Test5</i>	<i>Test6</i>	<i>Test11</i>	<i>Test8R</i>	<i>Test9</i>
<i>Pressione (barg)</i>	103,4	155,5	133,5	157,68	156,7	82,03	148,7	154,16
<i>Temperatura (°C)</i>	5	7,84	11,02	9,12	9,48	17,44	149,37	69,17
<i>Diametro orifizio (mm)</i>	11,94	11,94	11,94	25,62	6,46	11,94	11,94	11,94
<i>Durata del rilascio (s)</i>	60	59	60	40	120	58	132	179
<i>Temperatura ambiente (°C)</i>	14,2	7,5	10,6	5,8	6,1	11,6	11,1	8,2
<i>Pressione ambiente (mbara)</i>	999,4	958,2	972,5	985,4	938,4	960,2	957,1	958,9
<i>Umidità relativa (%)</i>	74,4	96	95,8	96,7	1	94	100	99,9
<i>Velocità del vento ad 1,65 m (m/s)</i>	4	3,44	3,37	5,13	2,2	5,99	0,76	4,04
FASE 2 (2012)								
<i>Condizioni</i>	<i>Test3</i>	<i>Test5</i>	<i>Test11</i>	<i>Test1</i>	<i>Test2</i>	<i>Test4</i>	<i>Test14</i>	<i>Test16</i>
<i>Pressione (barg)</i>	144,8	148,8	81,9	148,3	147,1	148,2	151,6	150,6
<i>Temperatura (°C)</i>	8,2	13,7	-1,4	23	18	20,1	65	31,7
<i>Diametro orifizio (mm)</i>	12,7	25,4	12,7	12,7	25,4	6,3	12,7	12,7
<i>Durata del rilascio (s)</i>	120	40	120	90	145	>700	315	370
<i>Temperatura ambiente (°C)</i>	11,2	9	3,6	14,7	10,3	13,8	0	-2,9
<i>Pressione ambiente (mbara)</i>	1017	905	995	1006	1005	975,5	1005	997
<i>Umidità relativa (%)</i>	66	91	78	83	77	77	88	88
<i>Velocità del vento ad 1 m (m/s)</i>	2,92	0,14	2,10	3,17	4,58	2,37	0,06	0,04

I vari esperimenti differiscono innanzitutto per lo stato fisico della CO₂ al momento del rilascio. Ricordando che la pressione critica della CO₂ è pari a 73 bar e la temperatura critica 31,04 °C, si nota che gran parte degli esperimenti è stata condotta in condizioni subcritiche. In questo contesto lo stato viene definito supercritico quando sia la temperatura che la pressione sono superiori a quelle che competono al punto critico.

Relativamente alla fase 1 della campagna sperimentale, tutti i test eccetto gli ultimi due prevedono la manipolazione di CO₂ allo stato liquido (o di liquido denso). Analogamente, la fase 2 prevede rilasci di CO₂ inizialmente allo stato liquido eccetto i test 14 e 16 che invece coinvolgono CO₂ allo stato supercritico.

Innanzitutto per modellazione si intende, come è stato già ampiamente discusso, la determinazione delle proprietà del getto e della CO₂ nell'espansione alla pressione atmosferica. Il fenomeno dell'espansione copre intervalli temporali molto brevi e in tale orizzonte temporale si realizzano tutti i fenomeni spiegati nel capitolo precedente. Le proprietà della CO₂ e il fenomeno dell'espansione sono tali da indurre fenomeni di flash già all'interno dell'orifizio. In tutti i casi, inoltre, le condizioni all'orifizio sono superiori a quelle del punto triplo dunque è esclusa la formazione di solido prima dell'uscita dall'apparecchiatura. Uno degli scopi delle campagne è stato quello di valutare il deposito o meno di ghiaccio secco o verosimilmente di CO₂ allo stato solido.

Le figure seguenti mostrano quanto è stato osservato in alcune prove sperimentali.



Figura 4.19. Rilascio di CO₂ attraverso l'orifizio da 1'' (fonte: Advantica).



Figura 4.20. Deposito di particolato solido sulla superficie della strumentazione e del suolo (fonte: Advantica).

In alcune prove sperimentali, come indicato nella figura 4.20, sono stati osservati dei depositi di solido. Non sono state condotte analisi specifiche per determinarne la reale natura tuttavia nei reports degli esperimenti si sostiene siano di CO_2 solida. In generale, un deposito si manifesta se il particolato che si forma a seguito del rilascio ha dimensione sufficiente per superare le trasformazioni termodinamiche che si manifestano durante il *rainout*. Nel caso della CO_2 queste possono riassumersi essenzialmente nella sublimazione. Il fenomeno verrà descritto e modellato nel capitolo seguente anche se molti suggeriscono in via preliminare che lo *snowout* di CO_2 interessi solamente particolato di dimensione superiore ai 100 – 200 μm .

La stima delle dimensioni delle particelle solide è stata eseguita ricorrendo ai modelli di *breakup* già ampiamente introdotti. Per inizializzare il modello secondo Hulsbosch e i calcoli secondo le correlazioni di Witlox si è deciso di utilizzare i dati di velocità all'orifizio calcolati e ottenuti dal software Phast (DNV) mentre per usufruire della correlazione di Allen, le condizioni di post espansione sono state valutate dalla relazione (4.36) e comparate con quelle stimate dallo stesso software.

In generale, così come stimato da Koorneef et al. (Koorneef et al., 2010), i parametri che incidono maggiormente sull'ammontare di portata massiva in uscita da una tubazione sono la pressione, il diametro della tubazione e la dimensione del foro.

Al crescere della pressione, il flusso iniziale risulta più grande ma poi cala con intensità crescente al variare di questo parametro. Il diametro invece agisce principalmente sulla durata del flusso critico: diametri maggiori mantengono il flusso critico per un intervallo temporale più lungo anche se la durata globale del rilascio si accorcia. Infine, al crescere della

dimensione del foro, le rotture puntuali manifestano un incremento della portata massiva uscente dal contenimento.

Nei casi sperimentali in esame il diametro della tubazione non è stato un parametro di indagine dunque non agisce come variabile incidente sui risultati, però i rimanenti parametri determinano scenari anche molto differenti. La figura 4.21 mostra le correlazioni tra la pressione e la portata massiva uscente dall'orifizio, parametriche nella dimensione dell'orifizio. Esse derivano da interpolazione delle misure sperimentali raccolte e vanno dunque utilizzate con molta cautela.

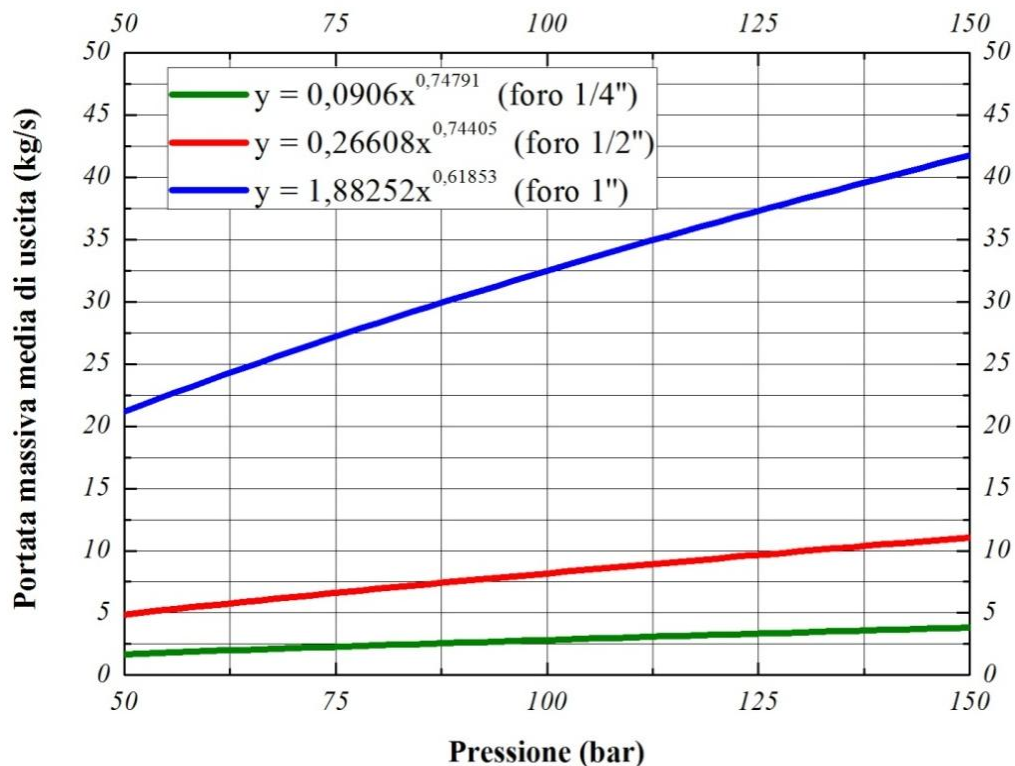


Figura 4.21. Andamento della portata media di fuoriuscita da fori di diversa dimensione, in funzione della pressione nella tubazione (fonte: Advantica).

4.4.2.2 Risultati della modellazione.

I risultati ottenuti dalle simulazioni sono raccolti nella tabella che segue. Riassume, per ogni esperimento della tabella (4.1), i valori dei diametri medi di Sauter valutati mediante i modelli già utilizzati in precedenza.

Tabella 4.2. Diametri medi di Sauter (micron) derivanti dall'applicazione dei modelli di breakup ai dati sperimentali.

FASE 1 (2006)								
<i>Correlazioni</i>	<i>Test1</i>	<i>Test2</i>	<i>Test3</i>	<i>Test5</i>	<i>Test6</i>	<i>Test11</i>	<i>Test8R</i>	<i>Test9</i>
<i>Hulsbosch et al.</i>	5,4	2,2	5,7	1,6	0,6	3,5	-	-
<i>Witlox et al.</i>	11,4	8,7	8,6	11,5	6,7	8,6	2,37	2,42
<i>Allen et al.</i>	6,1	4,7	4,65	4,5	4,5	4,6	0,99	1,05
FASE 2 (2012)								
<i>Correlazioni</i>	<i>Test3</i>	<i>Test5</i>	<i>Test11</i>	<i>Test1</i>	<i>Test2</i>	<i>Test4</i>	<i>Test14</i>	<i>Test16</i>
<i>Hulsbosch et al.</i>	4,1	2,1	9,2	0,5	0,5	1,7	-	-
<i>Witlox et al.</i>	8,7	8,6	14,8	4,4	5,7	4,6	2,74	2,91
<i>Allen et al.</i>	4,5	3,3	7,8	2,1	2,2	3	1,04	1,18

In nessun caso e con nessuno dei modelli impiegati risultano particelle superiori ai 14 μm di diametro. La correlazione di Witlox tende nuovamente a fornire risultati leggermente superiori a quelli degli altri due modelli ma complessivamente l'ordine di grandezza si conserva. Queste dimensioni sono estremamente inferiori a quelle caratteristiche di uno *snowout* e derivano sia dalle alte pressioni in gioco che dalle dimensioni molto piccole degli ugelli utilizzati.

Le previsioni più piccole sulle dimensioni emergono dai test con CO_2 allo stato supercritico ovvero dai test 8R, 9, 14 e 16. Va detto che non esistono modelli né metodi validati per valutare le dimensioni di particelle derivanti da getti di fluidi supercritici. La particolarità di questi rilasci sta nel fatto che per tutti gli stati termodinamici che competono alla regione di fluido supercritico non è possibile definire una demarcazione interfase e dunque una tensione superficiale. In questo modo verrebbero a cadere le basi di tutti i modelli considerati finora. Esistono studi sul comportamento di getti supercritici liberati in ambiente subcritico, come quelli condotti da Roy et al. (Roy et al., 2013), tuttavia non si prestano al caso della CO_2 date le differenti proprietà che possiede.

Dunque nel lavoro in esame si è deciso di descrivere il comportamento dei rilasci di CO_2 supercritica assumendo una dinamica simile a quella di un getto subcritico con tensione superficiale molto ridotta. L'assunzione è molto limitante ma l'unica implementabile data l'assenza di studi e modelli specifici.

L'incertezza riguarda anche la successione di stati termodinamici attraversati nell'espansione. Mentre per un getto subcritico l'andamento è quello descritto nella 4.3.1.4, quello relativo

all'espansione del getto supercritico non è noto. Alcuni (Cheroudi et al., 2012; Barata et al., 2003) hanno osservato che le espansioni da regioni supercritiche sono simili nella sostanza all'espansione di un gas ideale. Ciò tuttavia non spiega perché in alcune condizioni sperimentali è stata osservata la formazione di ghiaccio secco.

Alla luce di queste osservazioni, i getti dei test 8R, 9, 14 e 16 sono stati modellati ricorrendo soltanto alle correlazioni semiempiriche essendo ignoto il percorso degli stati termodinamici durante l'espansione. Le proprietà all'orifizio sono state calcolate assumendo la densità corrispondente alle condizioni reali di stoccaggio della CO₂ mentre la tensione superficiale assunta per gli stati supercritici è quella che compete alle condizioni di temperatura appena inferiori a quelle del punto critico.

I grafici che seguono illustrano i profili dimensionali delle particelle di CO₂ solida nel tempo, correlati a quello della velocità di uscita dal foro per la prova supercritica delle due campagne sperimentali (test 8R, 9, 14 e 16).

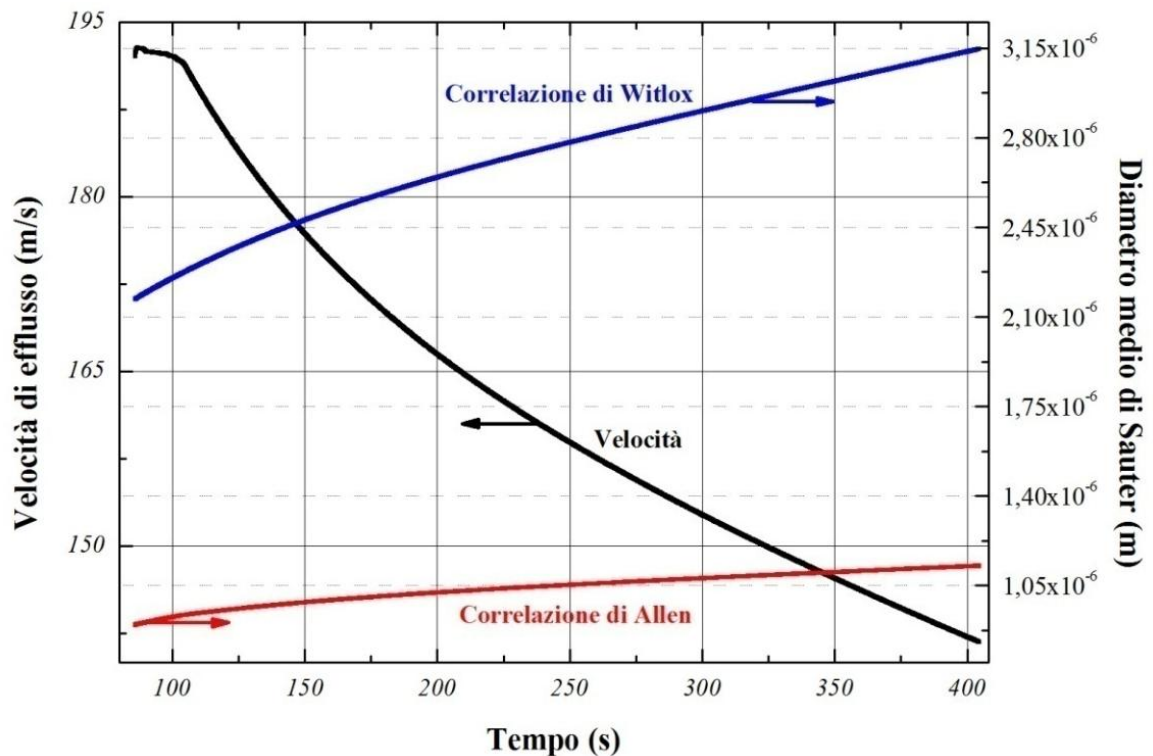


Figura 4.22. Test 14 supercritico. Andamento della velocità di efflusso e dei diametri medi di Sauter delle particelle valutati secondo i modelli di Witlox e Allen.

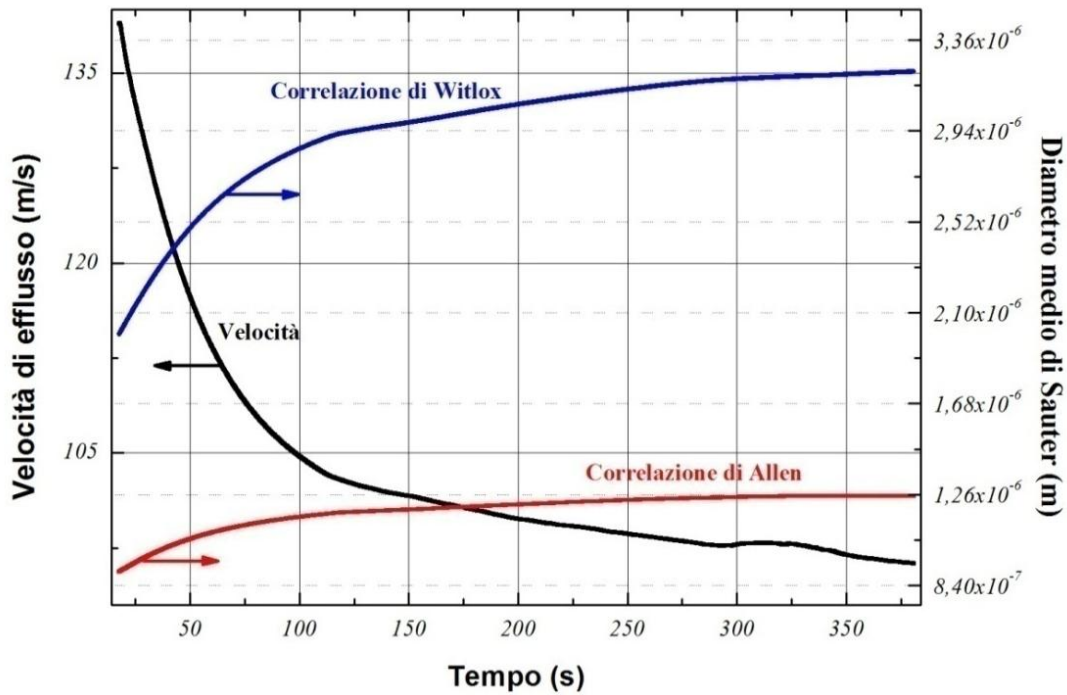


Figura 4.15. Test 16 supercritico. Andamento della velocità di efflusso e dei diametri medi di Sauter delle particelle valutati secondo i modelli di Witlox e Allen.

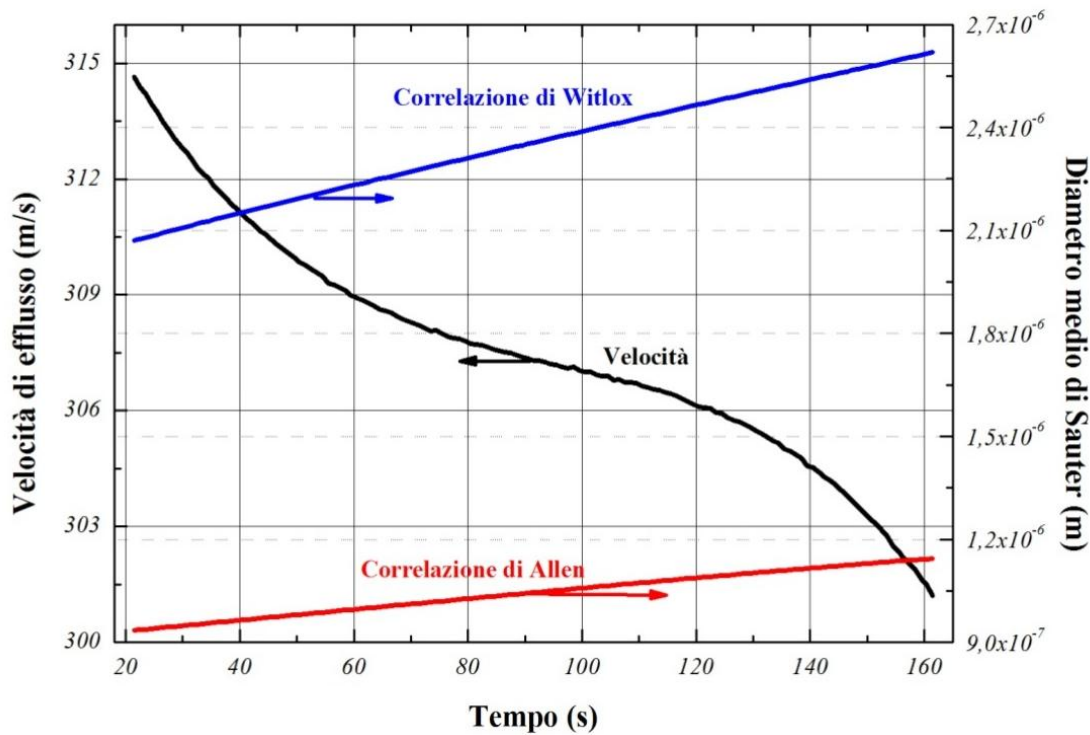


Figura 4.16. Test 16 supercritico. Andamento della velocità di efflusso e dei diametri medi di Sauter delle particelle valutati secondo i modelli di Witlox e Allen.

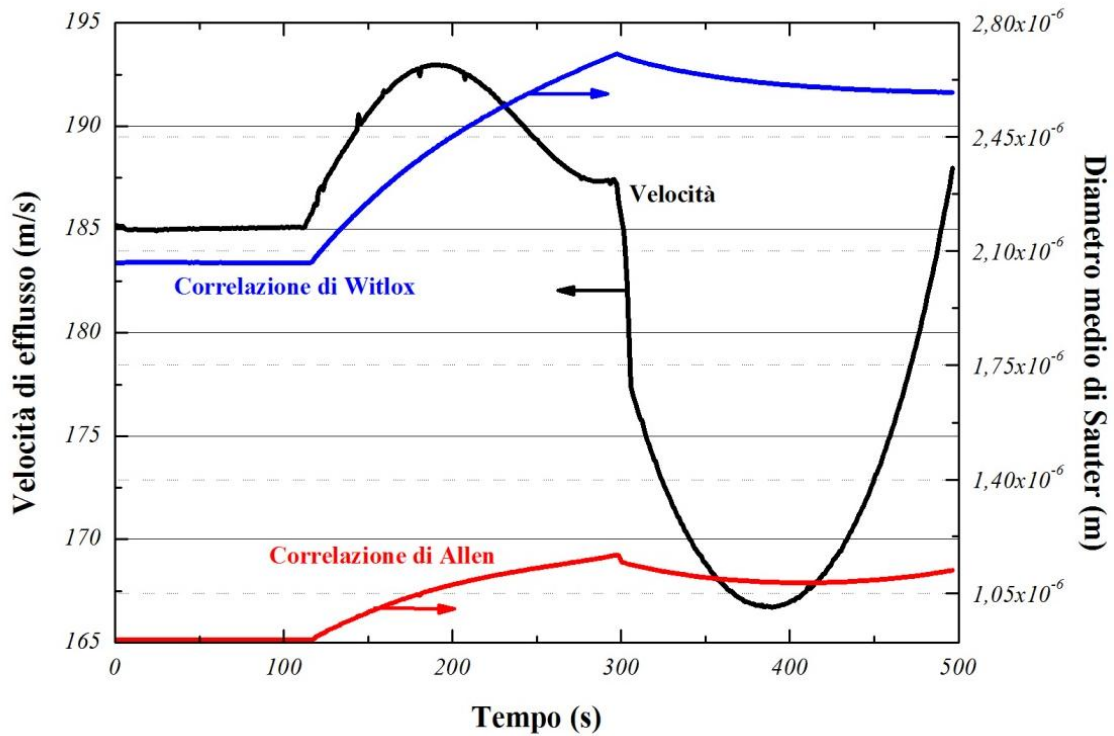


Figura 4.17. Test 9 supercritico. Andamento della velocità di efflusso e dei diametri medi di Sauter delle particelle valutati secondo i modelli di Witlox e Allen.

Le ipotesi adottate in questa modellazione dei quattro casi di getto supercritico ha portato, come si nota, a dimensioni delle particelle molto ridotte. Esse risultano nettamente inferiori a quelle dei casi precedenti subcritici poiché difficilmente superano un SMD di $3 \mu m$. Tale ristrettezza dimensionale deriva innanzitutto dalle condizioni termodinamiche a monte molto pesanti, caratterizzate da valori di pressione e temperatura molto elevati. Come visto entrambi questi parametri gravano fortemente sulla dimensione finale delle particelle anche per il fatto che determinano velocità di fuoriuscita dall'orifizio anche molto sostenute.

Un altro fattore determinante è portato dalla tensione superficiale. Questa grandezza fisica e la sua modellazione, come già ampiamente discusso, incidono fortemente sui risultati finali e in questo caso il suo valore molto ristretto, quasi nullo data la vicinanza alle condizioni del punto critico scelte per la modellazione, contrae sensibilmente le dimensioni delle particelle. Scegliendo valori differenti per la tensione superficiale, i risultati non cambiano sensibilmente se si assumono valori nell'intorno di quelli del punto critico ovvero per valori di temperatura entro il 5 % di quella che compete al punto critico.

Questa trattazione, basata su ipotesi da verificare, si scontra certamente con la carenza di riscontri sperimentali che aiuterebbero la validazione delle ipotesi stesse nonché la formulazione di un modello più robusto e completo. La necessità di modelli differenti nasce

anche dal fatto che tutti quelli attualmente disponibili basano la formulazione sulla conoscenza e sulla disponibilità di valori noti e finiti della tensione superficiale, aspetto incompatibile e difficilmente applicabile a situazioni che contemplano condizioni termodinamiche supercritiche.

Capitolo 5

Modellazione della ricaduta della CO₂

Il quinto capitolo di questo lavoro ha come scopo quello di descrivere la termo e fluidodinamica di una particella di CO₂ solida dopo la sua depressurizzazione fino alla pressione atmosferica. I fenomeni che determinano questa dinamica sono numerosi e nel complesso determinano se la particella di ghiaccio secco riesca o meno a raggiungere il suolo prima di sublimare completamente. Lungo la traiettoria, infatti, la massa e la temperatura della particella cambiano continuamente a causa della sublimazione, dell'attrito e di trasferimenti di calore indotti dall'irraggiamento proveniente dall'ambiente circostante.

5.1 Introduzione

Come visto, il rilascio da una tubazione determina una consistente depressurizzazione del sistema fino al raggiungimento della pressione atmosferica. Il meccanismo di rilascio della CO₂ induce la formazione di un getto instabile di sostanza bifase: quella gassosa inizia a disperdersi nell'ambiente circostante mentre quella liquida va incontro a fenomeni di ebollizione che la frammentano in piccole gocce. Parallelamente, la velocità del getto aumenta fintantoché non raggiunge uno stato di post – espansione oltre il quale le interazioni con l'ambiente circostante assumono più rilevanza delle dinamiche del getto stesso. Prima di raggiungere questo stato anche la temperatura cambia con continuità e decresce fino a raggiungere quella di equilibrio con l'ambiente esterno. La CO₂ subisce infatti un calo di temperatura che la porta fino a -78,4 °C ovvero alla temperatura atmosferica di equilibrio e giunge in questo stato sottoforma di ghiaccio secco poiché la fase liquida residua, termodinamicamente inammissibile sotto il punto triplo, ha subito un processo di solidificazione.

Partendo da questa situazione di post – espansione, le particelle di ghiaccio secco interagiscono con l'ambiente circostante e tendono a portarsi in equilibrio in modo isobaro con la temperatura dell'ambiente esterno. In questo processo la massa iniziale della particella diminuisce per l'effetto della sublimazione mentre la sua temperatura varia secondo un bilancio termico che considera tutti i contributi agenti sulla particella. In questo lavoro i

contributi considerati sono: *heat transfer* di calore latente e sensibile, flusso termico legato all'attrito dissipativo, irraggiamento solare ed ambientale.

L'accoppiamento della dinamica della massa della particella con quella della temperatura determina se e con quale dimensione la stessa raggiunga il suolo. In prima analisi pare chiaro che solo particelle di una certa dimensione riescono a giungere al suolo per contribuire, assieme ad altre, al deposito di un banco di ghiaccio secco. Quelle più piccole, invece, perdono massa a tal punto da essere convertite interamente in CO₂ gassosa sottraendosi dunque dal deposito al suolo e andando a contribuire alla formazione della nube di CO₂ dispersa nell'ambiente.

5.2 Modello analitico della ricaduta al suolo.

5.2.1 Ipotesi del modello.

Il modello analitico si basa innanzitutto su alcune ipotesi di base semplificative, tese a rendere agevole l'analisi e la risoluzione. Quella principale è che l'analisi della termo – fluido dinamica non riguarda l'intera popolazione delle particelle bensì è limitata alle sole particelle aventi un diametro medio di Sauter pari a quello risultante dalle varie simulazioni precedenti. In sostanza è stato implementato un approccio di tipo Lagrangiano che segue la singola particella nella sua dinamica.

In aggiunta, sono state formulate le seguenti ipotesi:

- la particella mantiene forma sferica in tutto il dominio della simulazione;
- le forze agenti sul sistema particella sono quelle dovute alla forza peso, alla spinta di Archimede e all'attrito dinamico;
- la diffusione dell'aria nella CO₂ solida è assunta trascurabile;
- il vento agisce in maniera attiva, influenzando la dinamica della particella.

I parametri indagati sono la velocità iniziale della particella, le sue dimensioni e la sua massa, le condizioni climatiche e la posizione dell'orifizio rispetto al suolo. Non è stato semplificato alcun meccanismo ovvero ogni fenomeno è stato descritto mediante la sua vera dinamica.

Lo stato iniziale di tutte le simulazioni corrisponde a quello di post – espansione ovvero sia ad 1 atmosfera e a – 78,4 °C. Data la rapidità dei fenomeni connessi all'espansione è stato assunto che nel percorso la particella non si sia discostata dalla traiettoria di uscita dall'orifizio.

5.2.2 Sistema fisico di riferimento.

Il sistema assunto è di tipo tridimensionale ed è descritto da una terna di coordinate: la coordinata x indica la distanza orizzontale percorsa dalla particella, y l'altra direzione ad essa perpendicolare mentre z l'altezza dal suolo. Quest'ultima coordinata ha direzione perpendicolare al piano (x, y) ed è positiva verso l'alto. La quota zero corrisponde al suolo. La figura 5.1 seguente dà rappresentazione grafica del sistema di coordinate.

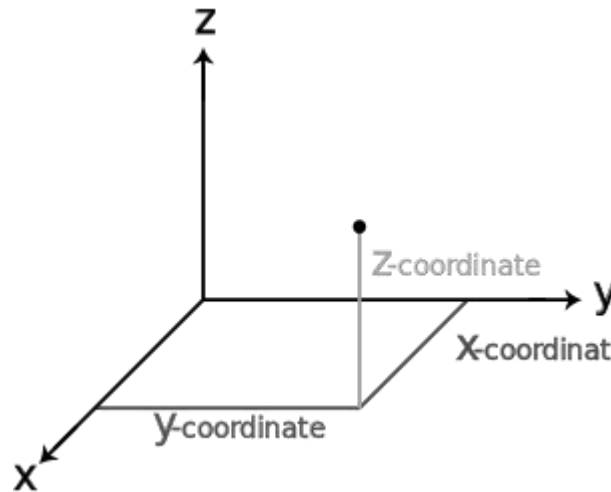


Figura 5.1. Sistema di coordinate tridimensionale adottato nella modellazione della ricaduta al suolo.

5.2.3 Forze agenti sulla particella

Le forze agenti sulla particella in volo sono tre:

1. la forza peso F_p diretta come l'asse z ma con verso opposto:

$$\mathbf{F}_p = m\mathbf{g} = -m|\mathbf{g}|\mathbf{u}_z \quad (5.1)$$

Nella (5.1) con m viene indicata la massa della particella in kg , con \mathbf{g} il vettore accelerazione di gravità di modulo $|\mathbf{g}|$ pari a $9,81 \text{ m/s}^2$ e con \mathbf{u}_z il versore diretto con direzione e verso dell'asse verticale z .

2. La spinta di Archimede F_b legata al fatto che il moto della particella si sviluppa in un ambiente occupato da un altro fluido e pari a:

$$\mathbf{F}_b = \rho_{air} V_d \mathbf{g} = \rho_{air} \left(\pi \frac{d^3}{6} \right) |\mathbf{g}|\mathbf{u}_z \quad (5.2)$$

Con V_d è indicato il volume della particella in m^3 , con ρ_{air} la densità dell'aria in kg/m^3 e con d il diametro della particella di CO₂ solida in m .

3. La forza F_a dovuta all'attrito:

$$\mathbf{F}_a = K\mathbf{v}_r = -K|\mathbf{v}_r|\mathbf{u}_r = -\frac{1}{2}f\rho_{air}A_{tr}|\mathbf{v}_r|\mathbf{u}_r \quad (5.3)$$

Tale forza, come si nota dalla (5.3) ha stessa direzione ma verso opposto al vettore velocità relativa aria – particella \mathbf{v}_r . Il vettore velocità relativa \mathbf{v}_r è definito nel modo che segue:

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_d - \mathbf{v}_v = \sqrt{(v_{dx} - v_{vx})^2 + (v_{dy} - v_{vy})^2 + (v_{dz} - v_{vz})^2}\mathbf{u}_r \quad (5.4)$$

Il vettore $\mathbf{v}_d = (v_{dx}, v_{dy}, v_{dz})$ rappresenta la velocità della particella mentre $\mathbf{v}_v = (v_{vx}, v_{vy}, v_{vz})$ quella del vento, ovverosia dell'aria circostante.

Il parametro K nella (5.3) rappresenta il coefficiente di attrito ed è pari a:

$$K = \frac{1}{2}f\rho_{air}A_{tr} \quad (5.5)$$

Con A_{tr} (in m^2) si intende l'area trasversale esposta dalla particella durante la caduta ovverosia:

$$A_{tr} = \pi \frac{d^2}{4} \quad (5.6)$$

Nella (5.5), f rappresenta il fattore di attrito ed è rappresentabile mediante una funzione del numero di Reynolds Re della particella nel modo che segue così come proposto da Perry et al. (2007):

$$f(Re) = \begin{cases} \frac{24}{Re} & \text{per } Re < 0,1 \\ \frac{24}{Re}(1 + 0,14 Re^{0,7}) & \text{per } 0,1 < Re < 1000 \\ \approx 0,445 & \text{per } 1000 < Re < 350000 \end{cases} \quad (5.7-9)$$

Nelle relazioni 5.7 – 8 il numero di Reynolds della particella è espresso come:

$$Re = \frac{|\mathbf{v}_r|d}{\nu} \quad (5.10)$$

ν rappresenta la viscosità cinematica della CO_2 espressa ricorrendo alla densità e alla viscosità dinamica così come introdotte nel capitolo 2.

Nelle forze sopraelencate i parametri dimensionali della particella (massa e dimensioni geometriche) sono variabili nel tempo e nello spazio così come la sua velocità e dunque il numero di Reynolds (5.10).

5.2.4 Sistema delle equazioni del moto.

Le equazioni che descrivono il moto della particella nello spazio e nel tempo sono 3, una per ogni direzione fissata dal sistema di coordinate. L'equazione generale vettoriale che governa il moto è la seconda legge della dinamica di Newton:

$$\sum \mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (5.11)$$

Le forze agenti sulla particella sono quelle illustrate precedentemente dunque la (5.11) diviene:

$$\mathbf{F}_p + \mathbf{F}_b + \mathbf{F}_a = m\mathbf{a} \quad (5.12)$$

La (5.12) è un'equazione vettoriale che ne raccoglie tre, una per ogni direzione del moto. Sviluppando algebricamente il sistema (5.12) si perviene alle tre equazioni che regolano il moto della particella di CO₂ in aria:

$$m \frac{dv_{dx}}{dt} = -\frac{1}{2} f \rho_{air} A_{tr} |\mathbf{v}_r| = -\frac{1}{2} f \rho_{air} A_{tr} (v_{dx} - v_{vx}) \quad (5.13)$$

$$m \frac{dv_{dy}}{dt} = -\frac{1}{2} f \rho_{air} A_{tr} (v_{dy} - v_{vy}) \quad (5.14)$$

$$m \frac{dv_{dz}}{dt} = -\frac{1}{2} f \rho_{air} A_{tr} (v_{dz} - v_{vz}) + m|\mathbf{g}| - \rho_{air} \left(\pi \frac{d^3}{6} \right) |\mathbf{g}| \quad (5.15)$$

La risoluzione numerica simultanea delle equazioni (5.13 – 15) assieme alle corrispondenti relazioni spazio – tempo consente di ottenere la traiettoria nello spazio e nel tempo della particella di CO₂ solida. È insito nel procedimento che sono state escluse a priori, per semplicità, tutte le possibili cause che potrebbero deviare il moto del corpo come collisioni con altre particelle e fenomeni di coalescenza.

5.2.5 Mass transfer per sublimazione.

La relazione di *mass transfer* descrive come varia la massa della particella di CO₂ nel corso del moto ovvero nel tempo. Nel caso in esame il meccanismo che sottrae massa alla particella è quello della sublimazione: il gradiente di concentrazione di CO₂ tra le condizioni nelle immediate vicinanze della particella e quelle nel *bulk* ovvero nell'ambiente indisturbato determina una forza motrice che trasferisce massa dalla particella all'ambiente circostante.

Trascurando fenomeni reattivi e di diffusione dell'aria nella particella solida, il fenomeno fisico è di natura prettamente convettiva e coinvolge un flusso di massa attraverso la

superficie esterna della particella. Ricorrendo all'usuale relazione che lega il flusso di massa al gradiente di concentrazione si ottiene l'equazione generale del *mass transfer* seguente:

$$\frac{dm}{dt} = -Ah_m PM_{CO_2} (c_s - c_\infty) \quad (5.16)$$

Nell'equazione (5.16), A rappresenta la superficie della particella sferica esposta all'ambiente circostante, con PM_{CO_2} la massa molecolare della CO_2 mentre $(c_s - c_\infty)$ è la *driving force* di concentrazione del *mass transfer* che si può calcolare ricorrendo all'ipotesi di gas ideale. c_s indica la concentrazione della CO_2 nelle immediate vicinanze della superficie sferica mentre c_∞ indica la concentrazione della stessa nell'ambiente indisturbato. Dunque le due concentrazioni si possono esprimere con riferimento alla pressione di sublimazione della CO_2 e alla sua concentrazione atmosferica. In particolare:

$$c_s = \frac{P^{sat}(T_d)}{R_g T_d} \quad (5.17)$$

Nell'equazione precedente con $P^{sat}(T_d)$, in Pa , è indicata la tensione di vapore del solido in equilibrio con il gas circostante, che si compone sostanzialmente di CO_2 pura, valutata alla temperatura della particella. L'assunzione è che la particella sia isoterma ovvero che non siano presenti gradienti di temperatura interni. Con R_g , invece, viene indicata la costante universale dei gas pari a $8314 J kmol^{-1} K^{-1}$ e con T_d la temperatura assoluta della particella, valutata con il bilancio termico riportato più avanti.

La concentrazione della CO_2 nell'ambiente indisturbato, invece, fa leva sull'ipotesi che il mix di gas atmosferico si comporti come una miscela ideale di gas ideali e dunque assumendo che la CO_2 rappresenti circa lo 0,0394 % in volume di questa miscela si ottiene:

$$c_\infty = \frac{P_{atm} \cdot y_{CO_2}}{R_g T_{amb}} = \frac{0,0394 P_{atm}}{R_g T_{amb}} \quad (5.18)$$

Nella (5.18) T_{amb} rappresenta la temperatura assoluta dell'ambiente entro cui avviene il rilascio.

Nella (5.16), h_m rappresenta il coefficiente di *mass transfer* e deriva da correlazioni empiriche basate sul legame tra numero di Sherwood, di Reynolds e di Prandtl. Non essendo noto a priori se e quando nel sistema la convezione sia naturale o forzata, le correlazioni distinguono tra i due regimi. Il criterio per definirne la natura si basa sulla seguente relazione che indica la condizione di convezione naturale trascurabile:

$$Re > 0,4 Gr^{1/2} Sc^{-1/6} \quad (5.19)$$

Il numero di Grashof della particella Gr è valutato nel modo che segue:

$$Gr = \frac{d^3 g \rho_{air} (\rho_s - \rho_{air})}{\mu_{air}^2} \quad (5.20)$$

Quando dominano i meccanismi legati alla convezione naturale, h_m viene valutato dalla seguente correlazione di Steinberg e Treybal (Steinberg and Treybal, 1960):

$$Sh = \frac{h_m d}{D_{CO_2-air}} = Sh_0 + 0,347 (Re Sc^{1/2})^{0,62}. \quad (5.21)$$

Sh_0 dipende dal valore del prodotto tra il numero di Grashof e di Schmidt della particella e in particolare:

$$Sh_0 = 2 + 0,569 (Gr Sc)^{0,25} \quad \text{per } Gr Sc < 10^8 \quad (5.22)$$

$$Sh_0 = 2 + 0,0254 (Gr Sc)^{0,33} Sc^{0,244} \quad \text{per } Gr Sc \geq 10^8 \quad (5.23)$$

La relazione (5.21) è valida per $2 \leq Re \leq 30000$ e $0,6 \leq Sc \leq 3200$.

Nei casi in cui, invece, domini la convezione forzata il coefficiente h_m è definito dalla seguente relazione:

$$Sh = \frac{h_m d}{D_{CO_2-air}} = 2 + 0,6 Re^{0,5} Sc^{0,33}. \quad (5.24)$$

La precedente relazione ha validità nei seguenti range: $1500 \leq Re \leq 12000$ e $0,6 \leq Sc \leq 1.85$.

Nelle correlazioni (5.21 – 24) il diametro d della particella è legato alla massa, valutata mediante l'equazione (5.15), dalla seguente relazione:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi \rho_s}}. \quad (5.25)$$

5.2.6 Heat transfer.

La particella in caduta scambia calore mediante diversi meccanismi e i flussi risultanti che la interessano determinano la variazione della sua energia interna. Assumendo per semplicità che il corpo sia internamente isoterma, il bilancio di energia è il seguente:

$$m c_{P,CO_2}^s \frac{dT_d}{dt} = \sum Q. \quad (5.26)$$

Il termine a destra della (5.26) considera tutti i flussi di calore che interessano la particella. Nel caso in esame ne sono stati considerati cinque:

1. Trasferimento di calore sensibile legato al gradiente di temperatura particella – ambiente circostante. Viene espresso nel modo che segue:

$$Q_s = h_Q A (T_{amb} - T_d) \quad (5.27)$$

Nella formula di cui sopra T_{amb} rappresenta la temperatura dell'ambiente esterno, h_Q rappresenta il coefficiente convettivo di scambio del calore e dipende, analogamente ad h_m , dal regime di moto convettivo. In particolare se la convezione è naturale, vale la relazione di Yuge (Yuge, 1960):

$$Nu = \frac{h_Q d}{\lambda_{air}} = 2 + 0,43 (Pr Gr)^{0,25} \quad (5.28)$$

La relazione (5.28) vale per $Sc \approx 1$ e $1 < Ra < 10^5$.

Se la convezione è invece forzata, si può ricorrere alla correlazione di Ranz e Marshall (Ranz and Marshall, 1952) ovvero:

$$Nu = \frac{h_Q d}{\lambda_{air}} = 2 + 0,6 Re^{0,5} Pr^{0,33} \quad (5.29)$$

In questo contesto si è deciso di assumere costante la conduttività termica dell'aria λ_{air} e pari a $0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2. Trasferimento di calore latente connesso a due meccanismi: il primo relativo al processo di sublimazione superficiale della particella, il secondo derivante dal vapore acqueo contenuto nell'aria che condensa sulla superficie della particella. Il flusso di calore Q_l dunque si compone di questi due contributi e quello relativo alla condensazione dell'umidità è valutato secondo la relazione (Parkinson e Washington, 1979):

$$Q_l = L_{s,CO_2} \frac{dm}{dt} + \rho_{air} L_{v,H_2O} C_E |\mathbf{v}_r| A q_A \quad (5.30)$$

Nella (5.30) L_{v,H_2O} è il calore latente di condensazione dell'acqua assunto costante e pari a $2,5e + 06 \text{ J/kg}$, C_E è un coefficiente di trasferimento del calore latente pari a $1,75e - 03$ così come suggerito da Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008) e q_A rappresenta l'umidità specifica. Quest'ultima viene valutata a partire dalla tensione di vapore reale dell'acqua p_w in Pa (dipendente dalla tensione di vapore $p_{sat,w}$ in Pa e dall'umidità relativa RH) e dalla pressione atmosferica p_{atm} nel modo che segue:

$$q_A = 0,622 \frac{p_w}{p_{atm} - p_w} = 0,622 \frac{p_{sat,w} RH}{p_{atm} - p_{sat,w} RH} \quad (5.31)$$

La tensione di vapore dell'acqua è calcolata mediante una correlazione tipo Antoine con i dati provenienti dal database del DIPPR:

$$p_{sat,w} = \exp \left(73,649 - \frac{7258,2}{T_{amb}} - 7,304 \ln T_{amb} + 4,16e - 06 T_{amb}^2 \right) \quad (5.32)$$

3. Il moto della particella interessa velocità molto elevate. L'attrito che si sviluppa durante la discesa potrebbe essere molto intenso e dunque non trascurabile. Questo fenomeno che si realizza con il compimento di lavoro contro la forza di attrito, genera calore secondo la seguente relazione:

$$Q_a = |\mathbf{F}_a| |\mathbf{v}_r| = \frac{1}{2} f \rho_{air} A_{tr} |\mathbf{v}_r| |\mathbf{v}_r| \quad (5.33)$$

4. Un'ulteriore fonte di calore deriva dall'irraggiamento solare mediante la sua irradianza. La relazione che descrive il fenomeno viene riportata di seguito:

$$Q_{irr} = I A_{tr} a \quad (5.34)$$

Nella (5.34) I rappresenta l'irradianza solare, variabile e dipendente dal luogo simulato e dalla sua ubicazione geografica mentre a indica l'assorbività della CO₂ solida.

5. Anche l'ambiente trasferisce un flusso radiativo alla particella ed è quantificabile nel modo che segue:

$$Q_{amb} = \sigma_B \varepsilon_l \bar{T}^3 A (T_{amb} - T_d) \quad (5.35)$$

Nella (5.35) σ_B è la costante di Boltzmann assunta pari a $5,67e - 08 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$, ε_l l'emissività della particella a grandi lunghezze d'onda mentre \bar{T} è la media aritmetica istantanea tra la temperatura della particella e quella dell'ambiente circostante.

La somma di questi cinque contributi determina la variazione dell'energia interna della particella e dunque della sua temperatura nello spazio e nel tempo. Pertanto la (5.26) diviene:

$$m c_{p,CO_2}^s \frac{dT_d}{dt} = Q_s + Q_l + Q_a + Q_{irr} + Q_{amb} \quad (5.36)$$

La risoluzione del modello analitico dunque consiste nell'accoppiamento delle 3 equazioni del moto (5.13 – 15), delle altrettante relazioni spazio – tempo, del bilancio di massa nella forma (5.16) e di quello dell'energia (5.36). Essa consente di determinare i fenomeni fisici che

interessano la particella di CO₂ solida nel suo moto di caduta verso il suolo, considerando tutti i parametri che rivestono un ruolo nel meccanismo globale ovvero sia la sua dimensione, la velocità, la temperatura, tutte le forze agenti sul corpo, il coefficiente di diffusione e le condizioni ambientali. Come già anticipato, i valori iniziali relativi alla particella sono quelli compatibili con le condizioni di post – espansione e le sue dimensioni sono quelle che risultano assumendo come diametro quello medio risultante dalle simulazioni condotte nel capitolo precedente. Oltre alle simulazioni dei casi base già discussi in precedenza sono state condotte anche delle analisi di sensibilità su alcuni parametri, ritenuti fondamentali, come le dimensioni iniziali della particella, la sua velocità e quella del vento e le condizioni ambientali.

5.3 Risultati della modellazione.

La modellazione della termo - fluidodinamica è tesa a stabilire se e sotto quali condizioni le particelle riescano a giungere al suolo potendo determinare la formazione di un banco di ghiaccio secco.

Come visto precedentemente i parametri che influiscono sulla dinamica complessiva sono numerosi ma nel presente lavoro è stato deciso di indagare innanzitutto quelli correlati alle condizioni ambientali oltreché quelli relativi alle dimensioni delle particelle e alla velocità del getto. Si desidera ribadire che la temperatura iniziale non rappresenta un parametro di indagine dal momento che è assunta pari a quella di equilibrio alla pressione atmosferica ovvero -78,4 °C.

Il procedimento di analisi si articola in due parti: la prima ha lo scopo di comprendere in generale quali e con che peso i vari parametri incidano sull'esito del deposito al suolo mentre la seconda prevede l'applicazione del modello alle situazioni sperimentali già descritte. L'analisi dell'incidenza delle varie grandezze può essere di aiuto nella comprensione delle condizioni più critiche che potrebbero determinare depositi al suolo di ghiaccio secco.

5.3.1 Analisi di sensibilità sui parametri del modello.

Come descritto nella sezione 5.2, il modello esplicita la dipendenza dalla posizione dell'orifizio rispetto al suolo, dal diametro iniziale delle particelle, dal loro campo di moto, dalle proprietà termodinamiche e dalle condizioni ambientali. Queste ultime raccolgono la dipendenza dalla temperatura, dall'umidità, dal tenore di irraggiamento solare e dal campo di moto del vento.

Allo scopo di dare ordine all'analisi, le condizioni ambientali indagate corrispondono a quelle rappresentative delle classi di stabilità atmosferica di Pasquill. La tabella che segue ne riporta i lineamenti principali.

Tabella 5.1 Classi di stabilità atmosferica proposte da Pasquill – Gifford.

Velocità superficiale del vento (m/s)	Insolazione diurna			Notte	
	Forte > 700 W/m ²	Moderata 350 – 700 W/m ²	Debole < 350 W/m ²	Nuvolosità > 4/8	Nuvolosità < 3/8
< 2	A	A – B	B	-	-
2 – 3	A – B	B	C	E	F
3 – 5	B	B – C	C	D	E
5 – 6	C	C – D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

Nello studio della dipendenza dalle condizioni atmosferiche, per ogni classe è stata assunta una velocità del vento media tra quelle riportate nella prima colonna. Relativamente all'insolazione diurna, invece, si è fatto uso dei valori limite nel caso di irraggiamento forte (700 W/m²) e debole (350 W/m²) mentre un valore medio per la classe moderata (525 W/m²). Per situazioni notturne, infine, tale valore è stato assunto nullo. È stata esclusa la possibilità che ci siano manifestazioni piovose.

L'indagine della posizione dell'orifizio rispetto al suolo ha interessato rilasci da una tubazione di 60 cm di diametro sia sopraelevata che interrata. Nel primo caso sono stati distinti secondo la direzione in rilasci orizzontali da 1 metro di altezza, rilasci obliqui a 45 ° verso il basso e verso l'alto rispettivamente da 0,85 e 1,15 m dal suolo, rilascio verticale verso l'alto da 1,35 m e verso il basso da 0,7 m. Nel secondo, invece, in rilasci a velocità ridotta diretti a 45 ° verso l'alto così come illustrato nella sezione 3.5.2.

Le dimensioni iniziali sono quelle corrispondenti agli ordini di grandezza ottenuti dalle precedenti simulazioni. In particolare i diametri assunti sono stati pari a 10, 20 e 50 µm estendendo l'analisi anche a dimensioni di 100, 200 e 500 µm allo scopo di indagare le dimensioni che discriminano situazioni di potenziale deposito da casi di sola dispersione.

5.3.1.1 Dipendenza dalle dimensioni iniziali delle particelle.

Nella distinzione tra le dimensioni sopra riportate, le condizioni meteorologiche assunte sono quelle rappresentative dell'Italia negli anni 2000 – 2009 così come raccolte dall'Istituto

Nazionale Italiano di Statistica (ISTAT). In dettaglio la temperatura assunta è di 14 °C, l'umidità relativa al 70 % e la radiazione solare incidente pari a 1400 W/m². La velocità media del vento al suolo invece ammonta a 2 m/s.

La velocità di post espansione delle particelle è quella compatibile con le condizioni termodinamiche di stoccaggio tali da generare le particelle con la dimensione indagata. Il riferimento è a tubazioni operanti a pressioni di 80 e 100 bar con sezioni di uscita pari al 10 al 20 % di quella totale. Dai calcoli eseguiti è emerso che nei diversi casi affrontati la velocità di post espansione varia percentualmente poco rispetto al valore medio e dunque si è deciso di assumere, per tutti i casi, una velocità media di post espansione pari a 200 m/s per i rilasci da tubazione ad 80 bar e di 225 m/s a 100 bar.

Il grafico di figura 5.2 riporta la traiettoria delle particelle più piccole, ovvero di quelle con dimensione pari a 10, 20 e 50 µm, sottoposte al getto orizzontale ad 1 m dal suolo. La rappresentazione riporta in ascissa, su scala logaritmica, il tempo mentre in ordinata l'altezza dal suolo.

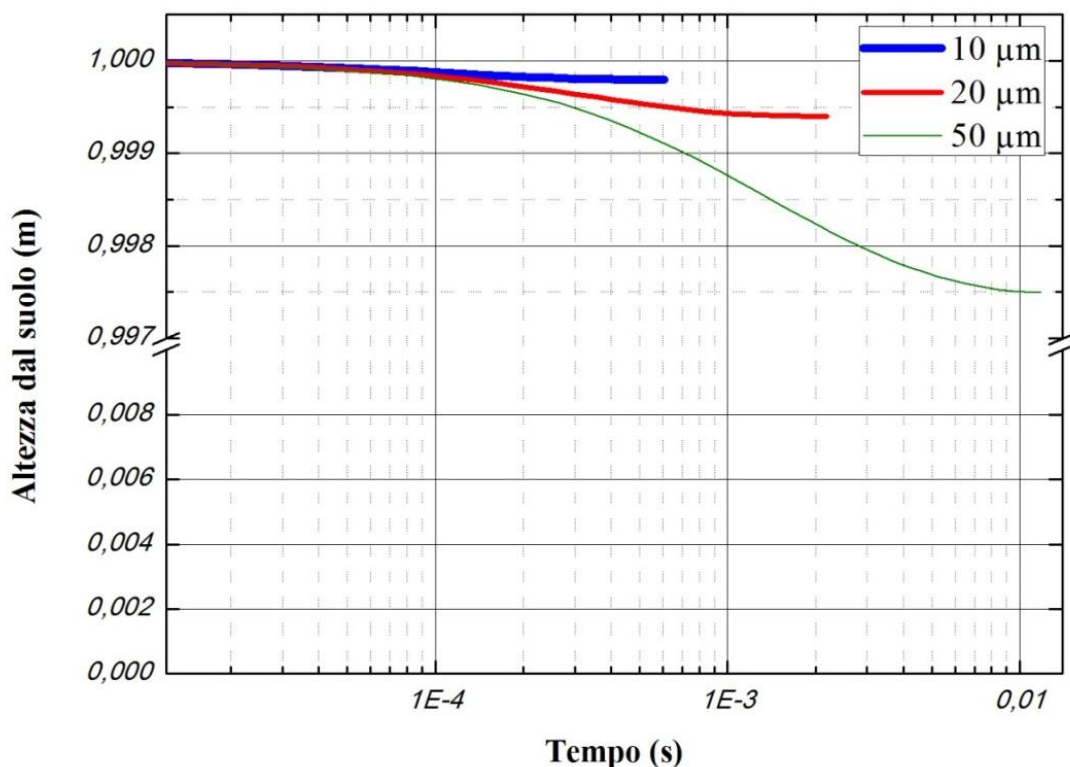


Figura 5.2. Rappresentazione dell'altezza dal suolo contro il tempo (su scala logaritmica) delle particelle rilasciate ad 1 m di altezza, parametrica nel diametro. Condizioni ambientali medie presenti in Italia. La velocità di post – espansione è compatibile con tubazioni ad 80 bar.

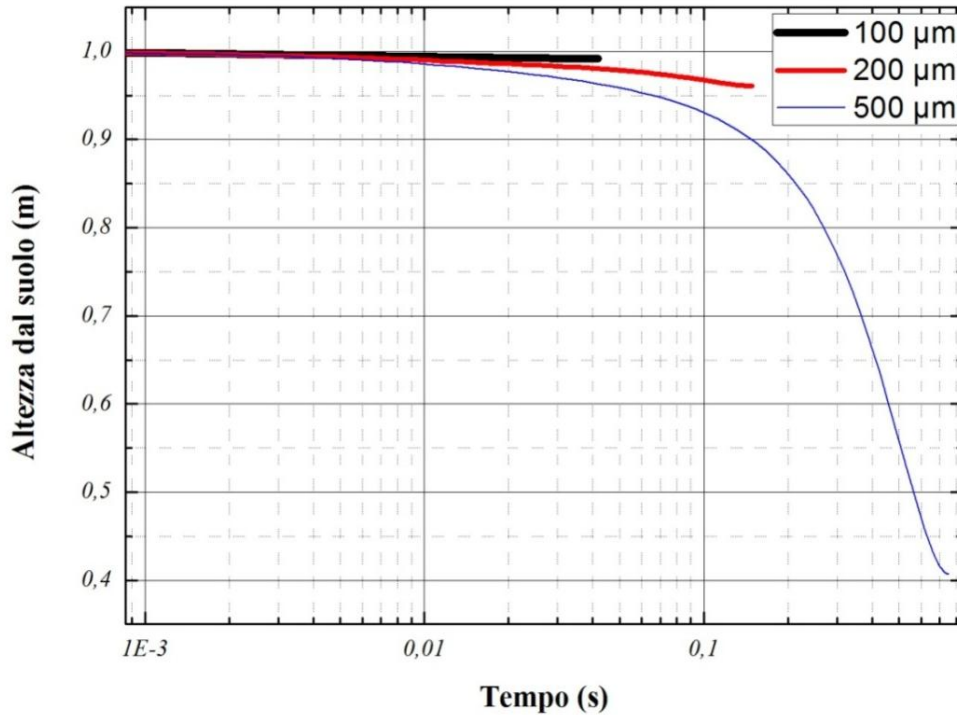


Figura 5.3. *Rappresentazione dell'altezza dal suolo contro il tempo (su scala logaritmica) delle particelle rilasciate ad 1 m di altezza, parametrica nel diametro. Condizioni ambientali medie presenti in Italia. La velocità di post – espansione è compatibile con tubazioni ad 80 bar.*

Entrambe le precedenti rappresentazioni mostrano chiaramente che, nel caso di getto orizzontale da 1 m dal suolo, nessuna particella di dimensione inferiore almeno ai 500 μm riesce a raggiungere il suolo. Quelle più piccole (in figura: 10, 20, 50 e 100 μm) vengono rallentate ma non hanno componente di forza peso sufficiente per deviare in maniera rilevabile dalla traiettoria orizzontale del getto. Inoltre, il fenomeno sublimativo le esaurisce in tempi molto rapidi, dell'ordine di qualche millesimo di secondo. Anche le dinamiche di quelle più grandi (200 e 500 μm) si completano in frazioni di secondo tuttavia possiedono una componente della forza peso tale da deviarle verso il suolo. Questa deviazione è altresì possibile per la maggiore rilevanza della forza di attrito, proporzionale all'area trasversale esposta, che tende a rallentare con più vigore le particelle più grandi. Per semplicità l'analisi trascura ogni possibile collisione o causa di deviazione della traiettoria particellare poiché non valutabile in modo deterministico e anche il fatto che la conformazione geometrica di un qualsiasi getto preveda una certa apertura angolare che imprime traiettorie diverse alle particelle più esterne.

Alcuni tentativi di simulazione hanno mostrato che sotto le condizioni in esame riescono a giungere al suolo con dimensione apprezzabile particelle di CO₂ con diametro superiore ad

almeno 700 μm . Nel caso di rilasci da tubazioni sopraelevate, tuttavia, è molto improbabile che si abbiano rotture tali da generare particelle di questa dimensione.

Non vengono riportati i risultati delle simulazioni con getti diretti obliquamente e verticalmente verso l'alto poiché le conclusioni sono analoghe e la traiettoria parabolica che si forma non consentirebbe alcun deposito di particelle di CO_2 .

Rilasci da tubazioni a 100 bar, invece, implicano velocità di post espansione superiori che, a parità di dimensione delle particelle, ne allungherebbero la traiettoria esaurendole però già ad altezze superiori a quelle del caso ad 80 bar. In più le accresciute velocità incrementano gli attriti che, come verrà mostrato più avanti, costituiscono una fonte di riscaldamento della particella e dunque uno stimolo ulteriore alla sublimazione.

Situazioni di rilasci diretti obliquamente verso il basso e verticali contro il suolo portano a conclusioni molto diverse dalle precedenti. La figura 5.4 mostra l'andamento del diametro di particelle a dimensioni iniziali differenti in funzione dell'altezza dal suolo per rilasci obliqui verso il basso.

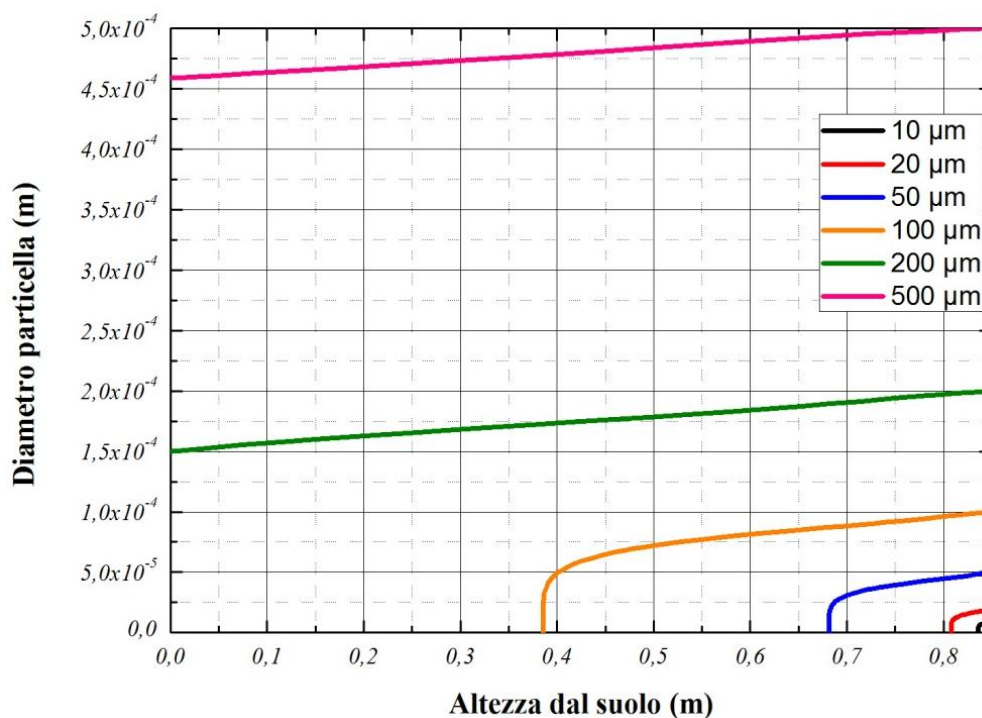


Figura 5.4. Rappresentazione del diametro delle particelle contro l'altezza dal suolo rilasciate a 45° verso il basso da 0,85 m, parametrica nel diametro iniziale. Condizioni ambientali medie presenti in Italia. La velocità di post - espansione è compatibile con tubazioni ad 80 bar.

Le particelle più piccole, ancora una volta, non riescono a giungere al suolo prima di essere completamente sublimato. Il diametro iniziale che discrimina tra particelle che sublimano completamente da quelle che iniziano a giungere al suolo si aggira sui 170 μm . Oltre questa

soglia, infatti, le particelle riescono a giungere al suolo con dimensioni via via crescenti. Come si nota dalla figura 5.4 le particelle con diametro iniziale di 200 μm perdono nella caduta circa il 25 % della loro dimensione iniziale mentre se di 500 μm vi giungono perdendo meno del 10 % del diametro iniziale. A seguito di un deposito continuato tali particelle potrebbero formare un cumulo di ghiaccio secco nelle vicinanze del punto di rottura (mediamente entro 1 metro). Le soglie dimensionali in gioco sono applicabili ai rilasci dalle tipologie di tubazioni indagate in precedenza e la probabilità di ottenere distribuzioni dimensionali ancor più compatibili con il deposito crescono al diminuire della pressione di trasporto e della temperatura della CO₂ nella tubazione.

Rilasci diretti verticalmente verso il basso conducono a conclusioni simili nonostante l'intuizione porti a pensare, essendo il percorso verso il suolo più breve, ad una maggiore probabilità di deposito. In effetti la soglia dimensionale diminuisce leggermente portandosi a circa 130 μm ma la differenza importante che non conduce a risultati di molto differenti è la componente della forza di attrito che ora si oppone interamente alla forza peso rallentando e riscaldando le particelle in misura maggiore.

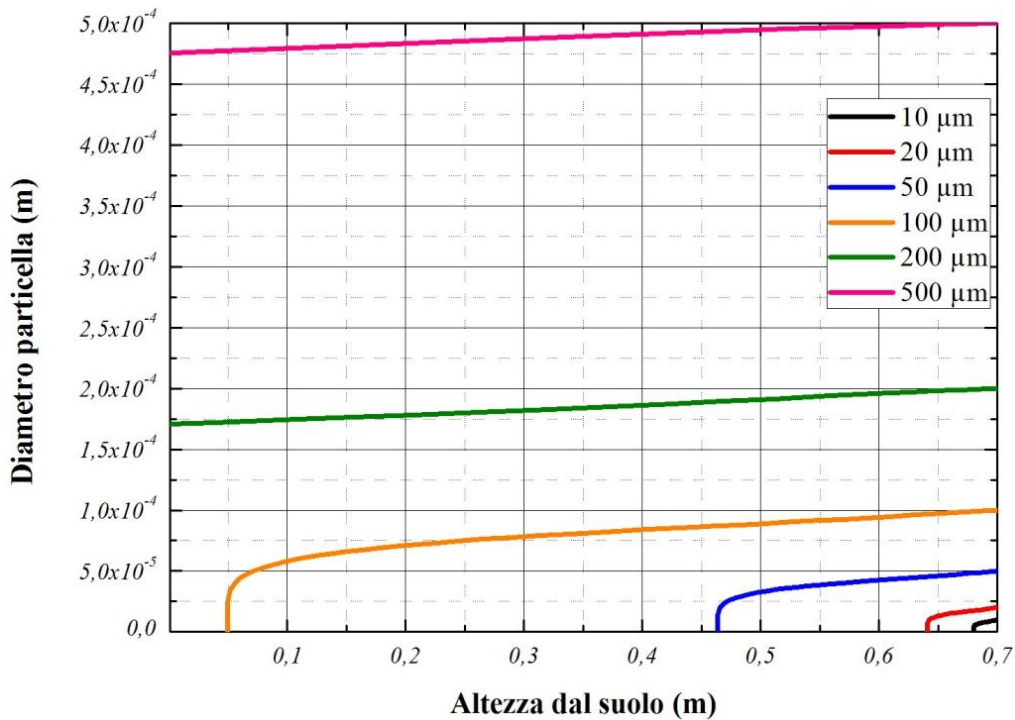


Figura 5.5. Rappresentazione del diametro delle particelle contro l'altezza dal suolo rilasciate verticalmente verso il basso da 0,7 m, parametrica nel diametro iniziale. Condizioni ambientali medie presenti in Italia. La velocità di post – espansione è compatibile con tubazioni ad 80 bar.

Anche in questi due casi sopra descritti un aumento di velocità di post espansione imputabile a pressioni di trasporto della CO₂ superiori non modificano sensibilmente le diverse

situazioni. Dunque in linea di massima i comportamenti e i risultati evidenziati si possono estendere con fiducia almeno fino a pressione operative di 100 bar.

5.3.1.2 Dipendenza dalle condizioni ambientali.

L'indagine dei diversi parametri ambientali prevede l'analisi della termo fluido dinamica della particella variando la temperatura dell'ambiente esterno, il grado di umidità relativa e le classi di stabilità atmosferica. Mentre nella precedente sezione le condizioni ambientali corrispondevano a quelle medie dell'Italia ora l'analisi prevede, a parità di velocità di post espansione e di diametro della particella, di variare singolarmente i vari parametri ambientali. La velocità di post espansione è stata mantenuta a 200 m/s mentre le dimensioni delle particelle selezionate corrispondono a 20, 100 e 500 μm .

La tabella che segue riassume le variabili considerate e i diversi valori usati nell'indagine.

Tabella 5.2 Variabili legate alle condizioni ambientali considerate nell'analisi e loro valori.

Parametro	Valori indagati
Temperatura ambiente	273,15; 283,15; 293,15 K
Umidità relativa	40; 80; 100 %
Classe di stabilità	A; B; C; D
Diametro	20;100;200;500 μm
Velocità post – espansione	200 m/s

I risultati riportati di seguito sono tesi ad individuare ed evidenziare quali tra i parametri sopra riportati incidano maggiormente sulla dinamica della particella.

Dai calcoli eseguiti va specificato, innanzitutto, che la dinamica delle particelle a 20 μm non risente di alcuna variazione dei parametri ambientali. Per questo motivo non vengono riportati i relativi risultati. E' ovvio che tale indipendenza è soltanto apparente dal momento che i parametri ambientali comunque modificano la dinamica ma l'intero fenomeno sublimativo si esaurisce in tempi così brevi da annullare ogni sensibile differenza.

L'incidenza, invece, è più evidente per le dinamiche che interessano le particelle più grandi (100 e 500 μm).

Il primo parametro indagato è la temperatura dell'ambiente entro cui si scarica il getto di CO_2 . Il grafico che segue riporta infatti la variazione dimensionale della particella in funzione dell'altezza dal suolo, per i valori della temperatura ambiente riportati nella tabella 5.2. Le simulazioni sono condotte a parità di classe di stabilità e di grado di umidità relativa.

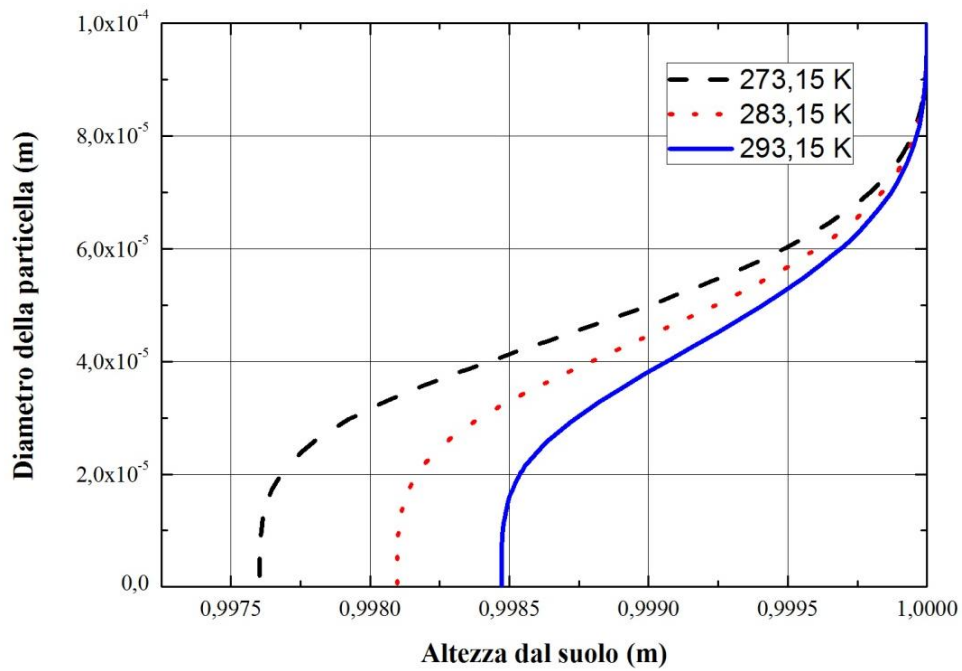


Figura 5.6. Andamento del diametro della particella con l'altezza dal suolo, parametrica nella temperatura ambiente. Diametro iniziale della particella pari a 100 μm , rilasciata orizzontalmente a 1 metro dal suolo.

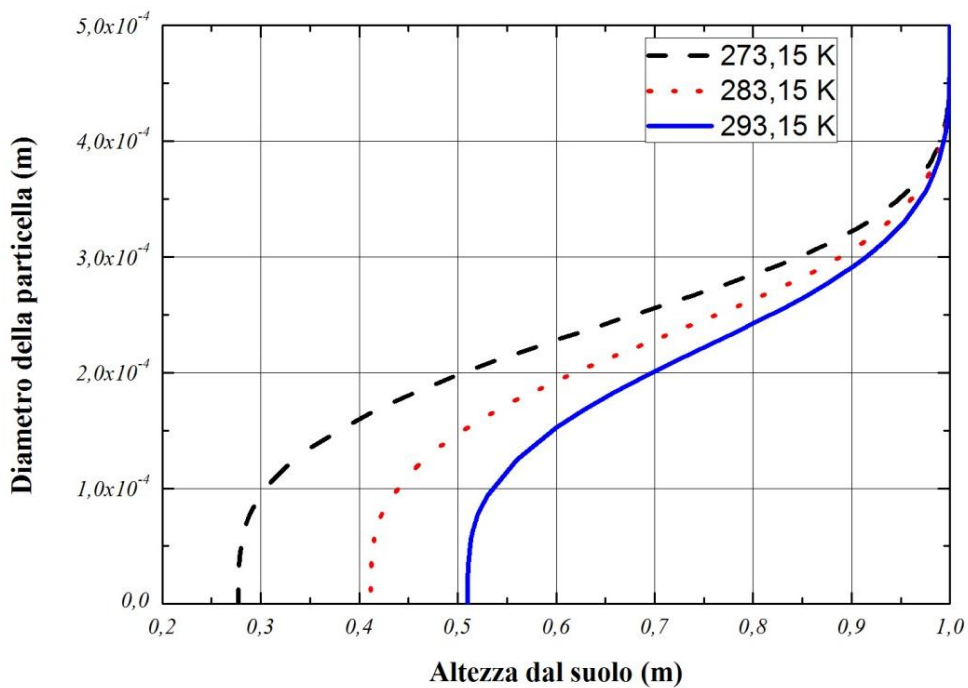


Figura 5.7. Andamento del diametro della particella con l'altezza dal suolo, parametrica nella temperatura ambiente. Diametro iniziale della particella pari a 500 μm , rilasciata orizzontalmente ad 1 metro dal suolo.

Le due rappresentazioni grafiche mostrano chiaramente che un aumento della temperatura dell'ambiente entro cui avviene il rilascio porta ad un consumo più rapido della particella, a parità di altre condizioni. Questo fatto è meno evidente per la particella di diametro iniziale

pari a $100\ \mu\text{m}$ che essenzialmente sublima pochi centimetri al di sotto della traiettoria orizzontale di rilascio. La dinamica di quella a $500\ \mu\text{m}$, invece, risente sensibilmente di un aumento della temperatura a tal punto che temperature inferiori a circa $-5\ ^\circ\text{C}$ determinano depositi al suolo anche a seguito di rilasci orizzontali.

Il fatto è più determinante nel caso di rilasci obliqui verso il basso poiché un calo di temperatura di pochi gradi al di sotto dello zero aumenta sensibilmente la possibilità che vi sia del deposito al suolo di particelle anche con dimensione pari a $120 - 140\ \mu\text{m}$. Contrariamente a prima, tuttavia, l'effetto della temperatura sulla dinamica delle particelle di $500\ \mu\text{m}$ è molto più contenuto di quello rilevato sulle particelle più piccole. Il grafico di figura 5.8 ne dà testimonianza.

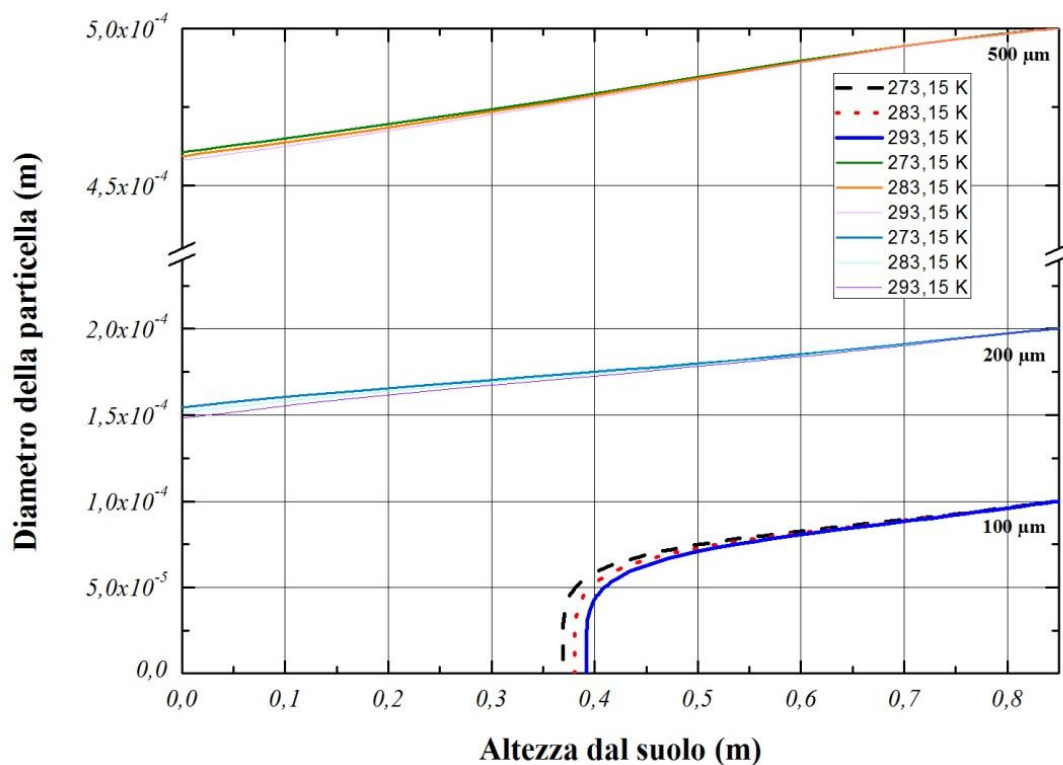


Figura 5.8. Andamento del diametro della particella con l'altezza dal suolo, parametrica nella temperatura ambiente. Diametro iniziale della particella pari a 100 , 200 e $500\ \mu\text{m}$, rilasciata obliquamente verso il basso a $0,85$ metri dal suolo.

Le particelle più grandi, in alto nella figura, non risentono delle variazioni di temperatura in modo sensibile e nonostante l'incremento di $20\ ^\circ\text{C}$ giungono sostanzialmente al suolo con la stessa dimensione, pari a circa $460\ \mu\text{m}$. Analogamente, l'effetto sulle particelle di $200\ \mu\text{m}$ non è rilevante anche se leggermente più marcato delle precedenti.

In modo analogo accade per rilasci diretti verticalmente verso il basso. La temperatura agisce con maggiore vigore sulla dinamica delle particelle più piccole portando quelle aventi

dimensione a partire da poco oltre i 100 μm depositarsi al suolo per i valori di temperatura indagati. Oltre questa soglia dimensionale la temperatura ambientale è irrilevante nella determinazione o meno del deposito al suolo. Va detto che in aggiunta a queste osservazioni è da tenere in considerazione anche il fatto che il cumulo che si forma va via via crescendo in altezza diminuendo pertanto lo spazio che la particella deve percorrere per incontrare una superficie su cui depositarsi.

La figura 5.9 che segue illustra le conclusioni riportate sopra.

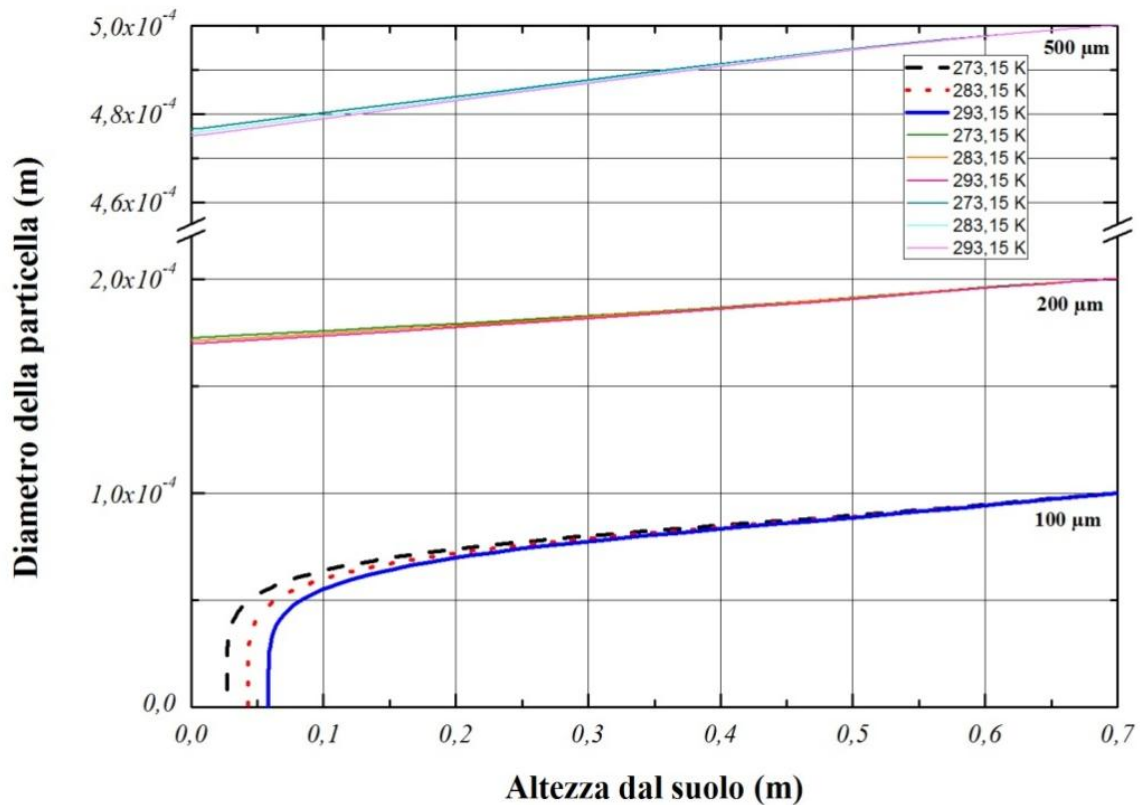


Figura 5.9. Andamento del diametro della particella con l'altezza dal suolo, parametrica nella temperatura ambiente. Diametro iniziale della particella pari a 100, 200 e 500 μm , rilasciata verticalmente verso il basso a 0,7 metri dal suolo.

Il parametro temperatura, dunque, agisce principalmente sulle dinamiche delle particelle più grandi interessate da getti orizzontali e su quelle più piccole se coinvolte in getto obliqui o diretti verticalmente verso il basso. Al decrescere della temperatura ambiente il fenomeno sublimativo viene depresso e ciò prolunga il tempo di vita delle particelle aumentando i valori dimensionali di soglia che potenzialmente potrebbero dare deposito.

La temperatura agisce prevalentemente modificando il peso del flusso del calore sensibile rispetto a quello totale così come mostrato dalla (5.27) ma altresì sul *mass transfer* inducendo modifiche sia sulla forza motrice di concentrazione (5.15) che sul coefficiente di diffusione

molecolare. Esiste anche il contributo del calore radiativo proveniente dall'ambiente esterno nel quale la temperatura ambiente ha un ruolo importante ma il quantitativo in gioco, rispetto agli altri contributi al bilancio termico, è così ridotto da non determinare alcuna differenza.

In effetti il bilancio termico della particella, come indica la (5.36), è determinato da cinque flussi di calore. Alcuni sono rilevanti su altri e determinano globalmente la dinamica termica del corpo. In particolare, dalle simulazioni è emerso che i flussi che contribuiscono in misura determinante sul bilancio globale sono quello sensibile, quello latente interno e quello imputabile all'attrito. Di questi, mentre quello sensibile e quello di frizione contribuiscono a riscaldare la particella, quello latente induce un raffreddamento, sottraendo calore interno dal sistema.

Il peso relativo non mantiene proporzione tra i diversi casi affrontanti poiché dipende fortemente dalle dimensioni iniziali della particella e dalle condizioni entro cui si attua la termo fluido dinamica. Ovviamente però tutti i flussi tendono ad annullarsi via via che la particella va consumandosi e così anche per il flusso globale nonostante cambi segno nel dominio del fenomeno. Il fatto che ciò accada comporta che in certi intervalli temporali il flusso netto sia verso la particella, riscaldandola, mentre in altri sia uscente determinandone un raffreddamento. In appendice sono raccolti i grafici che rappresentano, per ciascuna delle situazioni affrontate, il peso relativo dei diversi flussi di calore rispetto a quello totale.

La comprensione dei diversi contributi al flusso totale è importante anche per stabilire l'influenza dell'umidità relativa sulla dinamica della particella. La (5.29) esplicita che il flusso imputabile al calore latente consta di un contributo legato all'assorbimento di calore interno della particella e di un altro, entrante nel sistema, correlato alla condensazione dell'umidità sulla sua superficie.

Per ogni tipologia di rilascio sopra menzionata è stato deciso di eseguire un'analisi di sensibilità sull'umidità relativa ovvero, mantenendo invariati i restanti parametri, di variarla assumendola pari al 40, 80 e 100 %.

La figura 5.10 riportata di seguito mostra l'incidenza dell'umidità relativa sui getti inclinati verso il basso, rilasciati in un ambiente avente classe di stabilità A.

Il grafico illustra soltanto l'andamento valido per le particelle di 500 μm , per le ragioni che verranno esposte poco oltre.

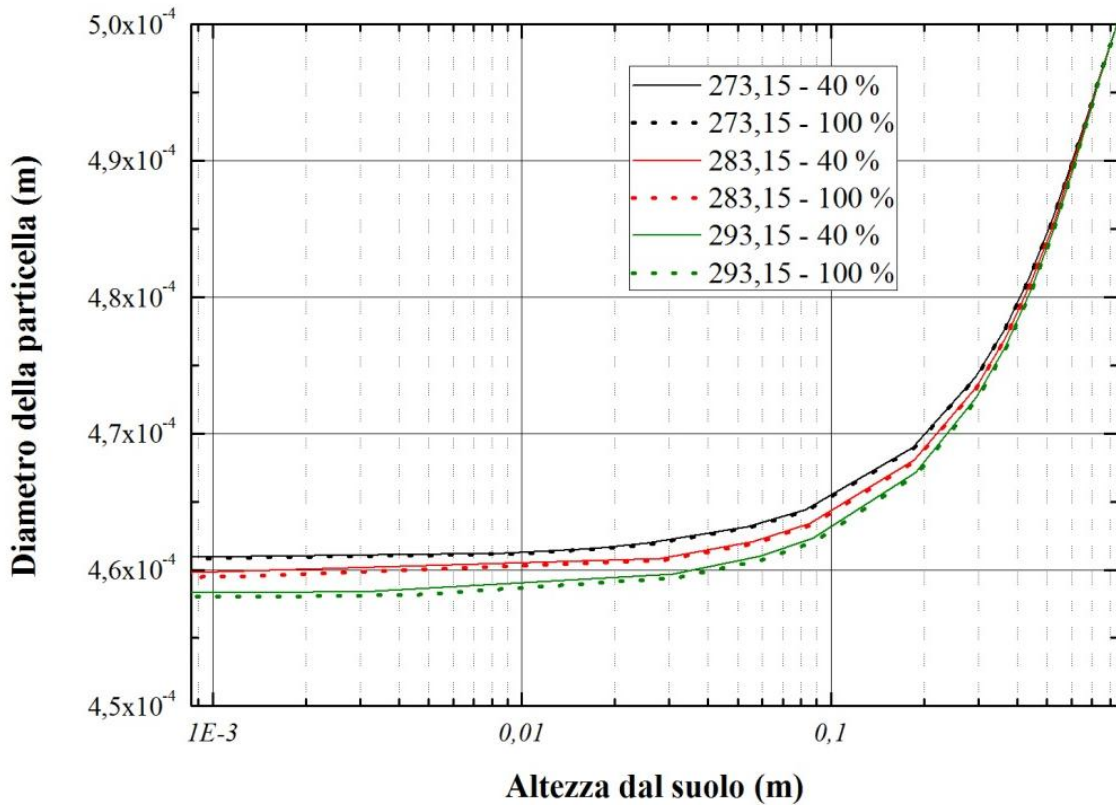


Figura 5.10. Andamento del diametro della particella con l'altezza dal suolo, in funzione della temperatura dell'ambiente e parametrica nel valore di umidità relativa. Rilascio obliquo verso il basso da 0,85 m. Particella di diametro iniziale a 500 μm .

L'umidità, da quanto appare, incide in modo del tutto trascurabile sulla dinamica della particella. Il grafico, già di per sé costruito su scale semilogaritmiche, evidenzia un differenza estremamente contenuta già con le particelle a 500 μm ovverosia con quelle più grandi. Nelle restanti rappresentazioni relative alle particelle a 20, 100 e 200 μm queste differenze si assottigliano a tal punto da non essere per nulla rilevabili. Il motivo risiede, come anticipato, nel peso relativo che hanno i diversi contributi termici sul bilancio di energia complessivo. L'umidità relativa contribuisce, condensando, a trasferire del calore alla particella riscaldandola e stimolando la sublimazione. Tuttavia nei casi sopra esposti, nei quali l'influenza dell'umidità è parsa più rilevabile, il corrispettivo flusso termico è più piccolo di parecchi ordini di grandezza rispetto a quello totale. Nelle figure 5.11 - 12 seguenti viene data un'indicazione generale del peso relativo delle cinque portate di calore rispetto a quella complessiva. I dati si riferiscono alle particella di 20 e 500 micron e sono utili per avere un'idea di massima sugli ordini di grandezza in gioco. Per ulteriori particolari si rimanda ai grafici riportati in appendice.

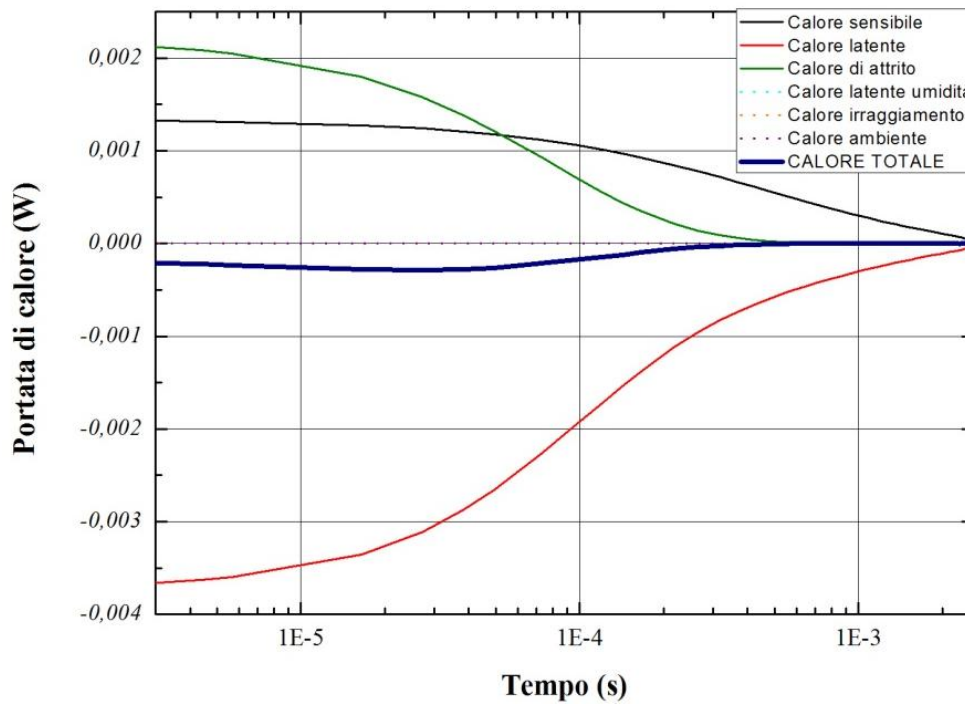


Figura 5.11. Incidenza delle portate di calore rispetto a quella totale. Particella da 20 micron, rilascio obliquo verso il basso, temperatura dell'ambiente 273,15 K e umidità relativa al 40 %.

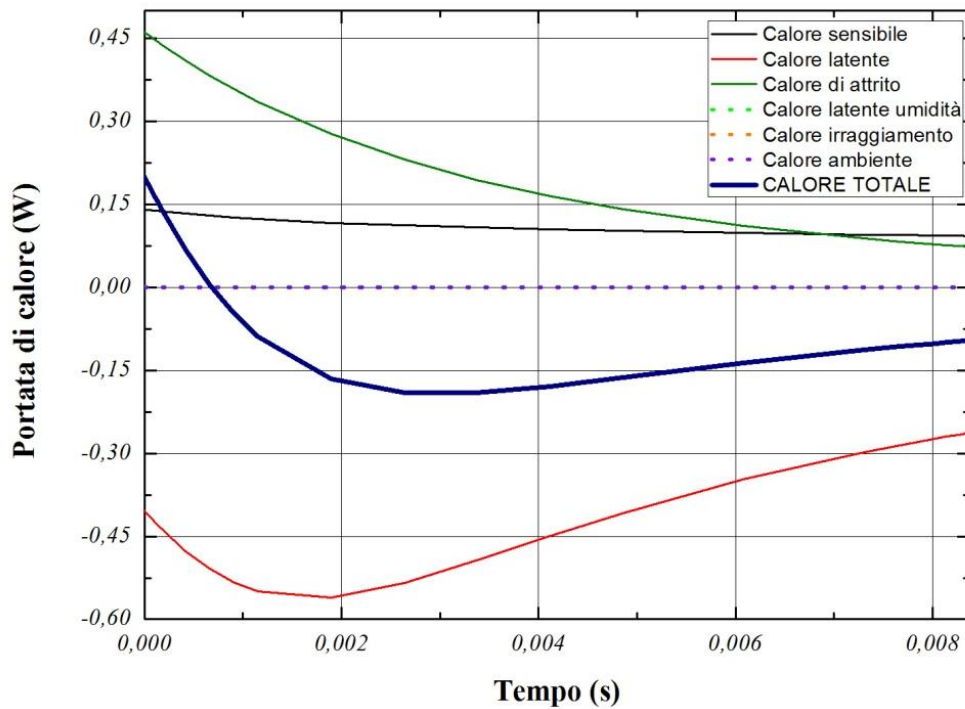


Figura 5.12. Incidenza delle portate di calore rispetto a quella totale. Particella da 500 micron, rilascio obliquo verso il basso, temperatura dell'ambiente 273,15 K e umidità relativa al 40 %.

In entrambi i casi (ma il discorso si può tranquillamente estendere anche agli altri casi) i contributi maggiori al bilancio termico sono dati dalla portata connessa al calore latente della particella, al calore sensibile e a quello d'attrito. Esse sono rappresentate rispettivamente in

entrambe le figure precedenti con colorazione rossa, nera e verde. Sia la portata di calore sensibile che quella dovuta all'attrito sono positive e dunque contribuiscono a riscaldare la particella mentre quella legata al calore latente sottrae calore e dunque la porta a raffreddarsi. Nessuna delle tre portate è trascurabile anche se in molti lavori su questo argomento il calore connesso all'attrito non è quasi mai stato preso in esame. Tuttavia, specialmente per le particelle più grandi, che espongono maggiore superficie trasversale, il suo contributo è paragonabile a quello latente. L'attrito, nelle particelle più grandi, è responsabile del leggero riscaldamento iniziale del corpo che poi però si annulla lasciando spazio all'azione del flusso latente negativo.

Le portate connesse al calore latente portato dall'umidità, a quello legato all'irraggiamento e al calore radiativo ambientale sono nettamente inferiori alle precedenti e dunque trascurabili. I valori caratteristici sono più piccoli mediamente di quattro ordini di grandezza. Nella dinamica delle particelle più piccole, così come mostrato nella figura 5.11, i valori diventano paragonabili a quelli principali soltanto negli istanti finali del fenomeno. Tuttavia questa incidenza tardiva non modifica nella sostanza i risultati complessivi dato che, negli stati finali, il corpo è così piccolo e ormai prossimo all'esaurimento.

La figura 5.13 mostra a riguardo le incidenze medie percentuali delle diverse portate di calore riferite rispettivamente alla dinamica di una particella di 20 micron e di 500 micron.

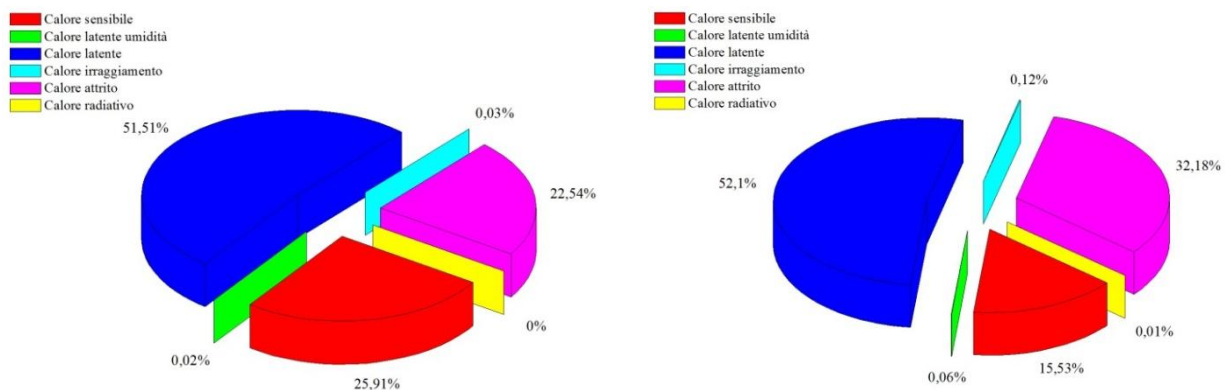


Figura 5.13. Incidenza delle portate di calore rispetto a quella totale. A sinistra particella da 20 micron, a destra particella da 500 micron. Temperatura ambiente 273,15 K, umidità relativa 40 %, classe di stabilità A.

Le due rappresentazioni grafiche sono soltanto indicative ma, in generale, gli ordini di grandezza esposti vengono rispettati. Al crescere della temperatura ambientale il contributo del calore sensibile aumenta (anche se di pochi punti percentuali) mentre al crescere dell'umidità relativa è il corrispondente contributo ad aumentare ma mai oltre l'1% rispetto al totale. Il contributo del calore sensibile si attesta mediamente sul 20 – 25 % del totale, quello

latente incide per circa la metà mentre l'attrito determina una portata di calore che ammonta anche a più del 20 %.

Alla luce di quanto detto, dunque, è da attendersi in conclusione che né il grado di umidità relativa né l'intensità della radiazione solare abbiano effetto sulla dinamica della sublimazione della particella di CO₂. L'attrito, invece, assume un ruolo tanto importante quanto la portata connessa al calore latente e a quello sensibile.

Per getti diretti verticalmente verso il basso le conclusioni sono simili e l'incidenza dei diversi parametri finora analizzati non cambia. Nemmeno le soglie dimensionali per il deposito cambiano dal momento che nella traiettoria verticale verso il basso la componente dell'attrito incide con più vigore. Il giudizio sull'eventuale deposito, però, non può prescindere dal considerare che l'altezza crescente del cumulo in formazione accorcia lo spazio che la particella deve percorrere prima di trovare una superficie di deposito.

Tra i parametri del modello rimane da analizzare l'incidenza della classe di stabilità atmosferica. Questa, come visto, accorpa sia la velocità del vento che l'intensità dell'irraggiamento solare.

Mentre l'indicazione sull'ammontare dell'irraggiamento è precisa, quella sulla velocità del vento è da assumere come media locale. Le particelle in esame, tuttavia, sono piccole e risentono in modo importante del campo di vento presente localmente. Questo, almeno, per getti orizzontali ed eventualmente obliqui o verticali verso il basso poiché quelli diretti verso il basso è altamente improbabile che diano deposito, sotto qualsiasi condizione atmosferica. Dalle simulazioni eseguite è emerso che tale sensibilità riguarda soprattutto la componente verticale del vento. Mentre infatti le due componenti orizzontali (ovverosa lungo l'asse x ed y) contribuiscono soltanto a modificare la posizione dell'eventuale punto di deposito, quella verticale può favorire così come opporsi considerevolmente alla componente della forza peso che contribuisce ad avvicinare il corpo alla superficie di deposito. Se le particelle fossero di dimensione consistente o se fossero dotate di densità elevate allora quanto detto non sussisterebbe ma nel caso in esame va considerato.

A tale scopo, per capire l'incidenza della velocità del vento sulla dinamica complessiva è stato deciso, mantenendo invariati gli altri parametri (temperatura 283,15 K e umidità relativa 80 %), di indagare le classi di stabilità A, C e D utilizzando gli spettanti valori di irraggiamento solare e di velocità media del vento. Nella definizione delle componenti vettoriali del campo medio della velocità, l'analisi è stata completata distinguendo una componente verticale prima verso l'alto e poi verso il basso. In tal modo è stato possibile distinguere una situazione ventosa a favore e un'altra di ostacolo al deposito.

La prossima rappresentazione grafica (figura 5.14) raccoglie le dinamiche delle particelle di 200 e 500 micron al variare delle classi di stabilità sottoposte a getto orizzontale ad 1 m dal suolo, mantenendo la temperatura ambientale a 283,15 K e l'umidità relativa all'80 %.

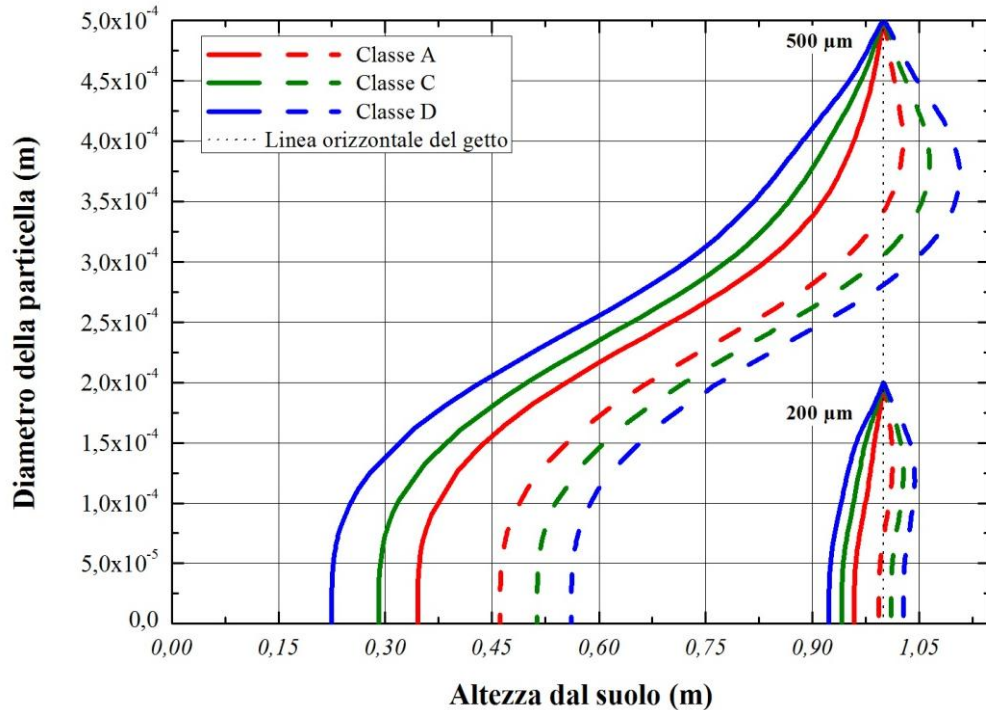


Figura 5.14. Dinamica delle particelle da 200 e 500 micron per diverse classi di stabilità atmosferica così come definite nella tabella 5.1. Getto orizzontale ad 1 m dal suolo, temperatura ambiente 283,15 K, umidità relativa 80 %.

Al variare della classe di stabilità, ovvero dell'intensità del campo medio del vento e del grado di irraggiamento solare, la dinamica delle particelle cambia. Questa variabile, come si nota dalla figura 5.14 incide in misura maggiore rispetto a quelle indagate in precedenza. Al crescere della dimensione delle particella tale influenza si manifesta con più vigore anche se, in nessuno dei due casi in esame, le conclusioni dell'analisi cambiano. Come visto precedentemente, infatti, nel caso di rilasci orizzontali nessuna particella fino ad almeno 500 μm dà deposito al suolo e questo vale anche al variare della classe di stabilità atmosferica. E' da notare che, in qualsiasi caso di vento favorevole al deposito, un passaggio da una classe tipo A ad una tipo D avvicina al suolo le particelle ma ciò non è sufficiente per determinare un deposito. Nonostante ciò una concomitanza di temperature ambiente basse (anche già nel range 0 – 5 °C) e di una classe atmosferica neutrale o stabile (oltre quella D) potrebbe portare al deposito di particelle aventi diametri di 400 – 500 μm .

La situazione che coinvolge i getti obliqui verso il basso risente in modo meno marcato dell'incidenza delle classi di stabilità. La figura 5.15 che segue riassume gli andamenti del

diametro delle particelle con l'altezza per un getto obliquo verso il basso da 0,85 m rispetto al livello del suolo.

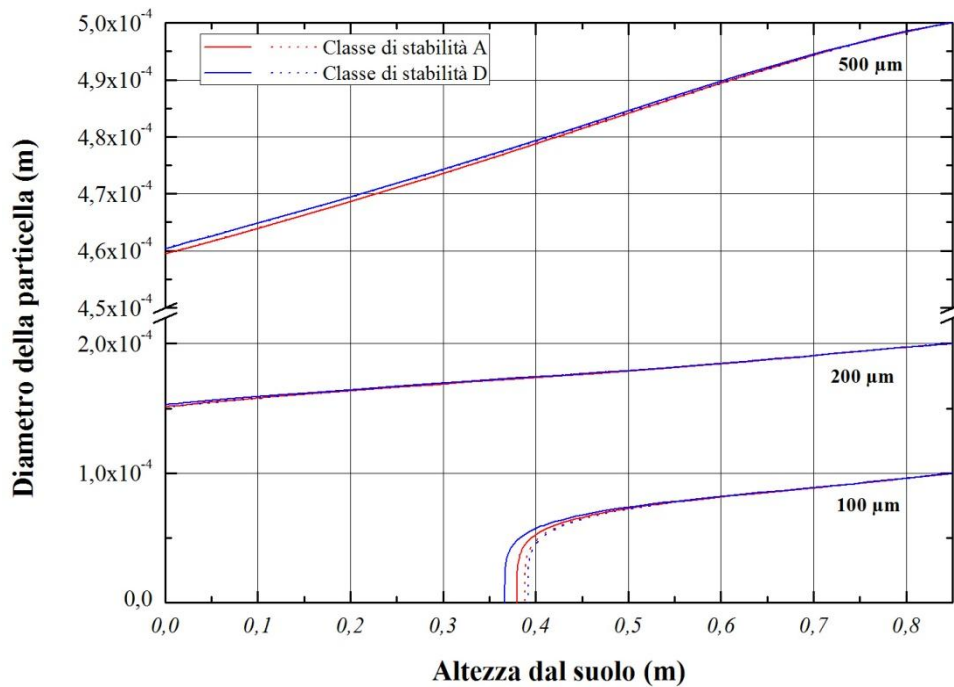


Figura 5.15. Dinamica delle particelle da 100, 200 e 500 micron per diverse classi di stabilità atmosferica così come definite nella tabella 5.1. Getto obliquo verso il basso a 0,85 m dal suolo, temperatura ambiente 283,15 K, umidità relativa 80 %.

La dinamica delle particelle, come si nota, non risente delle diverse classi di stabilità. Questa osservazione si può tranquillamente estendere anche ai casi di rilascio verticale verso il basso. In effetti la scarsa incidenza del vento sulla dinamica delle particelle è giustificabile osservando che, diversamente dai casi connessi a rilasci orizzontali, la particella conserva parte della sua energia cinetica iniziale e il vento non riesce comunque ad incidervi sensibilmente. Per le particelle di 100 μm , tuttavia, ciò non è del tutto corretto poiché vengono rallentate fino ad acquistare la velocità del campo di vento locale e infatti per queste l'incidenza del vento è più marcata anche se non determinante. Per gli stessi motivi una variazione nell'intensità del vento e nel grado di irraggiamento non modifica le dimensioni di soglia per il deposito riportate nelle dissertazioni precedenti. Nel caso di getti obliqui queste rimangono pari a 135 μm (temperatura ambiente 273,15 K; umidità relativa 80%), 150 μm (283,15 K; 80 %) e 180 μm (293,15 K; 80 %).

Quanto detto finora è difficilmente estendibile al caso di rilasci da tubazioni interrata. Si è visto nel capitolo precedente che rilasci di questo genere comportano distribuzioni dimensionali con diametri medi più grandi rispetto ai casi analizzati. La diminuzione in

velocità che risulta dall'impatto col suolo genera particelle anche di dimensione superiori ai 300 – 350 µm.

La sostanziale differenza dai casi di getti sopraelevati risiede innanzitutto nel fatto che le particelle incontrano da subito un substrato di deposito. Un'analisi simile a quelle condotte, dunque, perde di significato poiché i fenomeni in gioco sono differenti e, di certo, l'azione delle condizioni atmosferiche è del tutto insignificante rispetto, ad esempio, alle dinamiche dell'impatto e della frammentazione meccanica.

L'incidenza del vento, della temperatura ambiente, dell'irraggiamento e dell'umidità relativa diventano rilevanti solo in un secondo momento ovvero quando il banco di ghiaccio secco si è formato. Questi parametri, infatti, giocano un ruolo determinante, assieme alla conduzione di calore dal suolo, nel definire la velocità di sublimazione superficiale del corpo e dunque nel quantificare la portata di anidride carbonica che lascia la superficie del cumulo.

Si ritiene che l'unico metodo adatto per descrivere le complesse dinamiche connesse all'impatto particelle – suolo sia quello di ricorrere alla simulazione fluidodinamica computazionale (CFD).

Tuttavia, in prima analisi, è possibile limitarsi a supporre che una certa frazione della massa in uscita dall'orifizio si depositi al suolo. Tale frazione non è pari a quella risultante dal flash che interessa la CO₂ in uscita poiché, come ampiamente discusso, è soggetta al fenomeno sublimativo che trasferisce massa alla fase vapore.

Per un'analisi delle dinamiche termiche e sublimative connesse al banco di ghiaccio secco, già depositato al suolo, si rimanda al lavoro di Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008)

5.3.1.3 Applicazione del modello ai dati sperimentali.

Nella sezione in esame vengono presentati i risultati ottenuti applicando il modello della termo fluido dinamica della particella ai diversi esperimenti presentati nella sezione 4.4.2.

Le campagne sperimentali sono due e ciascuna è composta da 8 esperimenti, 6 condotti in condizioni "standard" e 2 con fluido allo stato supercritico. Per ogni esperimento è stato applicato il modello in esame considerando le condizioni ambientali reali (temperatura, umidità relativa, velocità del vento, ...) registrate sul campo e inizializzandolo usufruendo dei diametri calcolati sia mediante il modello di Hulsbosch che di Witlox. Le dimensioni ottenute dalla correlazione di Allen non sono state usate poiché si collocano a valori intermedi rispetto alle altre due così come indicato nella tabella 4.2. Nella presente sezione, tuttavia, per brevità

sono inseriti soltanto i risultati delle particelle avente diametri iniziali calcolati con la correlazione di Witlox, non differendo le altre di troppo.

I due grafici che seguono riportano, come già fatto in precedenza, l'andamento della dimensione della particella contro l'altezza dal suolo rispettivamente per la prima e la seconda serie di campagne sperimentali. Si rammenta che tutti i rilasci sono a configurazione orizzontale, con il centro dell'orifizio posto a 1,10 metri dal suolo.

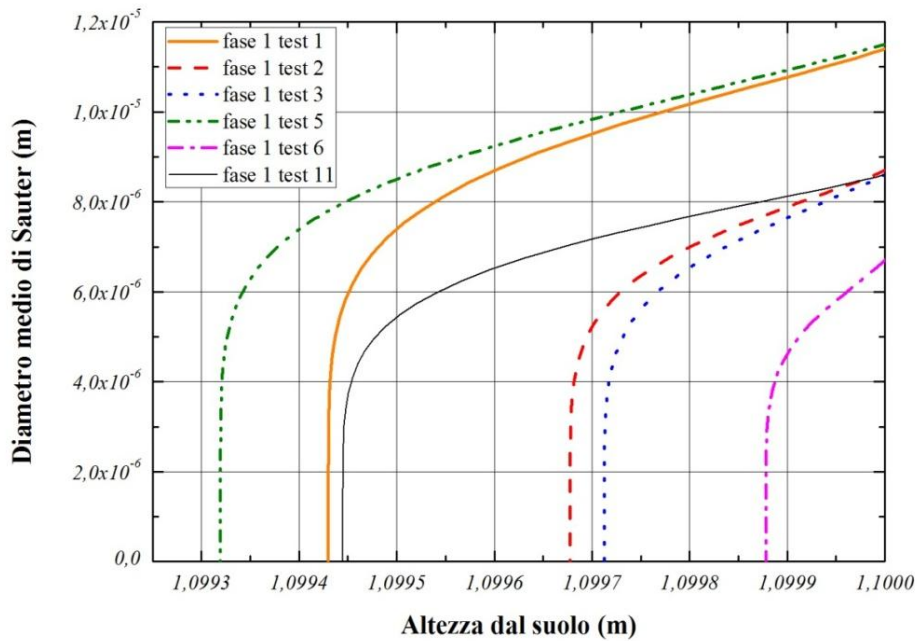


Figura 5.16. *Diametro delle particelle, valutate secondo Witlox, contro altezza dal suolo. Condizioni al contorno basate sulle campagne sperimentali della Fase 1 (tabella 4.2).*

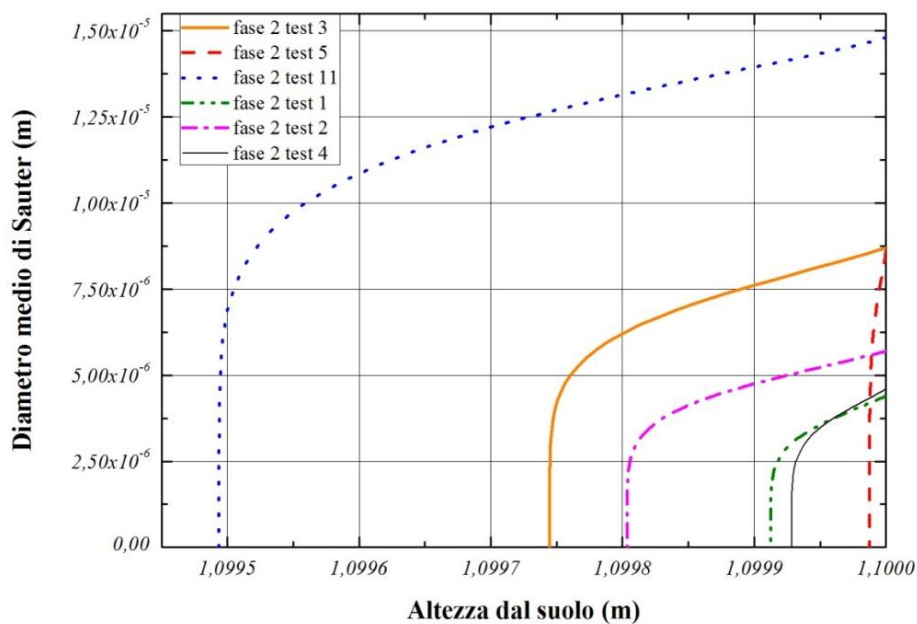


Figura 5.17. *Diametro delle particelle, valutate secondo Witlox, contro altezza dal suolo. Condizioni al contorno basate sulle campagne sperimentali della Fase 2 (tabella 4.2).*

Entrambi i grafici non riportano gli andamenti delle particelle derivanti da getti di CO₂ allo stato iniziale di fluido supercritico dato che le dimensioni risultanti sono molto più contenute di quelle dei restanti esperimenti.

È palese come la dinamica connessa ad ogni esperimento si esaurisca dopo pochi centimetri. In effetti i diametri medi di Sauter risultanti non superano i 15 μm e ciò porta ad un esaurimento quasi istantaneo della particella. I risultati grafici fanno riferimento alla direzione del vento rilevata nel corso degli esperimenti ma la componente verticale è stata impostata con direzione verso il basso in modo da analizzare la condizione più a favore del deposito al suolo. Se questa fosse diretta verso l'alto, invece, le particelle verrebbero sollevate dalla loro traiettoria nativa portandole all'esaurimento ad una quota più alta di quella rilevata nelle figure 5.16 – 17.

Anche rilevando il fatto che la geometria conica di un getto possa portare le particelle periferiche rispetto alla traiettoria centrale ad assumere una direzione inclinata verso il basso, è da escludere la possibilità di deposito per tutti gli esperimenti. Come visto, infatti, le particelle dovrebbero avere dimensione media di almeno 150 μm affinché possano dare deposito al suolo e tutte le condizioni di rilascio in esame escludono questa eventualità.

Tuttavia, dalla figura 4.12, emerge che in certe prove sperimentali vi è del deposito al suolo di materiale solido. Il fatto che non sia stato raccolto alcun campione della sostanza solida allontana di fatto la possibilità di stabilirne la natura e assumere che si tratti di ghiaccio secco è un'affermazione molto pesante che richiederebbe ulteriori approfondimenti. Alla luce dei risultati delle simulazioni, infatti, sembra esclusa qualsiasi condizione favorevole al deposito al suolo ma a riguardo è necessario precisare alcuni aspetti.

Innanzitutto, i modelli utilizzati per la predizione delle distribuzioni dimensionali non considerano l'eventualità della dell'incidenza di una nucleazione anche di tipo eterogeneo. Nelle situazioni in esame, a rigore, ciò non è da escludere almeno per le ragioni che seguono. La prima risiede nel fatto che il getto si scarica in ambiente atmosferico e indubbiamente vi è la presenza di particolato che offre superficie utile alla nucleazione eterogenea. Poi, data la disposizione della strumentazione e la presenza di superfici solide (suolo, elementi della strumentazione, ...) vi è la possibilità che queste costituiscano un substrato per l'eventuale stimolo alla nucleazione eterogenea. In effetti, dalla figura 4.12, da un'attenta osservazione emerge che il deposito del particolato solido si ha in corrispondenza e nelle vicinanze di alcune strutture della strumentazione, poste in linea retta con il getto oltreché sul suolo.

Tutte queste considerazioni, però, rimangono inverificate dal momento che non è possibile prevedere se e in quale misura questi fenomeni siano rilevanti. Infatti la presenza e la

posizione delle superfici utili alla nucleazione eterogenea sono praticamente imprevedibili e dipendono esclusivamente dalla configurazione e dalla topografia del campo di rilascio, non noto ovviamente a priori.

L'unica considerazione dotata di fondamento smentisce il fatto che si tratti di ghiaccio secco. Infatti, in corrispondenza di alcuni punti del getto, la strumentazione ha rilevato un drastico calo di umidità relativa a valori anche del 25 – 30 %. In effetti, il campo di temperatura entro il getto raggiunge valori anche di -78 °C e ciò determina, sicuramente, il congelamento del vapore acqueo contenuto nel volume d'aria interessata dal fenomeno che dunque diminuisce per cambiamento di fase, depositandosi al suolo. Secondo questa interpretazione, dunque, il particolato solido depositato al suolo è ghiaccio d'acqua derivante dal congelamento di parte dell'umidità relativa presente nel volume d'aria.

Fintantoché non saranno condotte analisi allo scopo di determinare la natura dei depositi connessi tali affermazioni rimarranno soltanto delle congetture prive di certo fondamento.

Capitolo 6

Modellazione CFD di scenari connessi al rilascio di CO₂ da infrastrutture CCS

Quanto contenuto nel presente capitolo ha lo scopo di illustrare l'elaborazione di alcuni scenari di rilascio della CO₂ modellati mediante gli strumenti offerti dalla fluidodinamica computazionale (CFD). Il lavoro si focalizza su una geometria attribuibile sostanzialmente a scenari connessi da rottura di tubazioni interrata. L'attenzione è focalizzata sulla modellazione di rilasci monofase (CO₂ gassosa) sia da un banco di ghiaccio secco che da una tubazione interrata. L'obiettivo è quello di comprendere l'incidenza relativa di questi due fenomeni sull'esposizione dell'organismo umano all'anidride carbonica emessa.

6.1 Introduzione.

La fluidodinamica computazionale è la tecnica che consente di studiare complessi fenomeni di tipo fluidodinamico mediante l'ausilio di un calcolatore.

Risolvere un problema di fluidodinamica significa essenzialmente risolvere, in maniera numerica, le equazioni di Navier – Stokes e tutte le equazioni ad esse collegate, derivanti dalla modellazione di fenomeni che possono intervenire nel meccanismo fisico complessivo (trasporto di materia, trasporto di calore, fisiche connesse a campi elettromagnetici, ...). La risoluzione analitica di queste equazioni, infatti, è possibile solo in casi molto limitati legati a flussi in regime laminare e in geometrie semplici. In presenza di regimi turbolenti e di geometrie complesse, l'approccio non può prescindere da una risoluzione numerica ovverosia assistita da calcolatore.

E' superfluo sottolineare come la disponibilità hardware sia requisito indispensabile per procedere alla risoluzione di geometrie complesse, costituite da numerosi elementi da risolvere, in tempi ragionevoli.

6.2 Come lavora il CFD.

Come accennato i codici CFD sono costruiti sugli algoritmi dedicati alla risoluzione di complessi fenomeni di trasporto. Al fine di facilitare l'accesso alla loro risoluzione tutti i

pacchetti commerciali di CFD includono delle sofisticate interfacce per agevolare l'inserimento dei parametri del problema e per esaminare poi i risultati del calcolo. Tutti i codici, dunque, contengono tre elementi principali:

1. il pre – processore (*pre – processor*)
2. il risolutore (*solver*)
3. il post – processore (*post – processor*).

Di seguito viene presentata una breve analisi di ciascuno di questi elementi costitutivi.

6.2.1 Pre - processor.

L'operazione di *pre – processing* consiste nell'inserimento e nell'inizializzazione di un problema di fluidodinamica mediante un'opportuna interfaccia offerta dal pacchetto CFD commerciale. Segue poi la trasformazione di questi input in una forma adatta ad essere manipolata dal risolutore.

Le principali attività dell'utente durante la fase di *pre – processing* sono le seguenti:

- definizione della geometria nel dominio di interesse (dominio computazionale);
- generazione della griglia (*mesh*) ovvero suddivisione del dominio in un certo numero di domini piccoli e non sovrapposti (*sub – domains*). Questo step si conclude dunque con la creazione di una griglia di celle dette volumi di controllo;
- selezione dei fenomeni fisici e chimici necessari alla modellazione del sistema in esame;
- definizione delle proprietà dei fluidi coinvolti;
- definizione di appropriate condizioni al contorno (*boundary conditions*) nelle celle che coincidono o sono in contatto con i contorni del dominio.

Le soluzioni dei problemi fluidodinamici (vettore velocità, pressione, temperatura, ...) sono definite presso i nodi di ciascuna cella. L'accuratezza della soluzione è governata dal numero di celle contenute nella *mesh* e cresce all'aumentare di queste ultime, anche se parallelamente i tempi di calcolo lievitano considerevolmente. In generale, le *mesh* ottimali non sono uniformi nel senso che sono più fitte in aree dove i gradienti delle grandezze fisiche sono più marcati e più larghe in regioni a gradienti più contenuti. E' compito dell'utente progettare *meshes* che rappresentino un buon compromesso tra accuratezza desiderata e costi nella soluzione.

6.2.2 Solver.

Esistono tre principali tecniche di risoluzione numerica di problemi CFD: il metodo alle differenze finite, il metodo agli elementi finiti e i metodi spettrali. Nel presente lavoro l'attenzione sarà rivolta al metodo agli elementi finiti ovvero a quello maggiormente diffuso nei codici CFD commerciali e anche in quello utilizzato in questa analisi: Comsol Multiphysics® (*release 4.3b*).

Brevemente, l'algoritmo numerico della tecnica agli elementi finiti si articola nei seguenti passi:

- integrazione delle equazioni che governano il fenomeno studiato su tutti i volumi di controllo che compongono il dominio;
- discretizzazione ovvero conversione delle equazioni differenziali risultanti in un sistema di equazioni algebriche;
- soluzione delle equazioni algebriche mediante un metodo iterativo.

Il primo passo, ovvero l'integrazione, distingue il metodo agli elementi finiti dai restanti. Esso infatti fornisce una soluzione che esprime la conservazione di alcune rilevanti proprietà entro ciascuna cella. In generale, la conservazione di una generica variabile Γ del sistema (ad esempio una componente della velocità, l'entalpia, ...) entro un volume di controllo di dimensione finita, può essere espressa secondo un bilancio tra i diversi processi che tendono ad accrescerla o a diminuirla ovvero:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Variazione di } \Gamma \\ \text{nel volume di controllo} \\ \text{rispetto al tempo} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Velocità netta} \\ \text{di incremento di } \Gamma \\ \text{dovuta alla convezione} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocità netta} \\ \text{di incremento di } \Gamma \\ \text{dovuta alla diffusione} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocità netta} \\ \text{di produzione di } \Gamma \\ \text{nel volume di controllo} \end{array} \right] \quad (6.1)$$

I diversi codici CFD contengono tecniche di discretizzazione adatte al trattamento dei fenomeni di trasporto chiave ovvero convezione e diffusione ma anche dei termini sorgente e alla velocità di cambiamento delle grandezze rispetto al tempo. I fenomeni sottesi alla fluidodinamica sono spesso complessi e caratterizzati da forti non linearità dunque sono necessarie procedure di risoluzione iterative.

6.2.3 Post - processor.

Le moderne *suites* di CFD sono dotate di opzioni di visualizzazione e trattamento dei risultati anche molto avanzate. Esse includono:

- visualizzazione del dominio geometrico e della *mesh*
- rappresentazione grafica dei vettori
- rappresentazioni 2D e 3D di superficie

- opzioni grafiche di *particle tracking*
- opzioni di manipolazione grafica (rotazioni, traslazioni, creazione di animazioni di fenomeni dinamici, ...)
- *tools* per l'esportazione dei risultati in formati differenti.

6.3 Simulazione 2D del rilascio di CO₂ su terreno piatto.

Come applicazione CFD al caso di rilasci da CO₂ si è deciso di predisporre una geometria che rifletta un rilascio da tubazione interrata collocata in un ambiente sostanzialmente pianeggiante e privo di ostacoli. In una geometria 2D ciò si traduce in un trapezio per la ricostruzione della forma del cratere, con la base minore corrispondente al segmento di rilascio e ad un rettangolo per catturare lo spessore interessato dal moto del vento. Di seguito viene data rappresentazione della geometria.

6.3.1 Geometria 2D.

Di seguito, in figura 6.1, viene riportata la schematizzazione della geometria utilizzata nelle simulazioni 2D. Essa si compone superiormente di un rettangolo avente base di 100 m e altezza di 30 m. Sotto è collocato, ad 8 metri dall'ingresso a sinistra, un trapezio avente base minore di 0,6 m, base maggiore di 3 m e altezza di 1,5 m. L'altezza di quest'ultimo è stata selezionata considerando che, generalmente, le tubazioni sono collocate ad 1 metro di profondità nel suolo.



Figura 6.1. Geometria 2D utilizzata per ricreare le condizioni di rilascio da tubazione interrata in COMSOL®.

Una geometria come quella presentata consente di catturare, a livello 2D, quanto avviene a valle del rilascio proveniente idealmente dalla base minore del trapezio.

In figura 6.2 viene invece riportata la stessa geometria, ma corredata delle informazioni che verranno illustrate più avanti relative alle *boundary conditions*.



Figura 6.2. Geometria 2D con indicazione delle principali boundary conditions implementate.

6.3.2 Griglia computazionale.

Come visto, una delle fasi più importanti nel processo di modellazione mediante approccio CFD è la generazione della *mesh* ovvero della griglia computazionale. Il meccanismo di genesi di questa griglia dipende dal tipo e dall'estensione dell'area di interesse da modellare e dalle condizioni al contorno imposte. Nel caso di un terreno piatto, privo di ostacoli, la procedura di costruzione non è complessa. Al contrario, in presenza di ostacoli artificiali e/o naturali la procedura si complica considerevolmente dal momento che si rivela necessario includere tutti gli ostacoli che influenzino il flusso modellandoli esplicitamente.

Nel caso in esame va prestata particolare attenzione all'operazione di *meshing* sia in vicinanza del punto di rilascio che dell'ingresso dell'aria ovvero in quei settori dove i gradienti delle grandezze sono rilevanti e molto variabili. Tali confini sono collocati rispettivamente presso il trapezio e lungo il lato verticale sinistro del rettangolo. In queste aree, dunque, per facilitare la convergenza del metodo numerico risolutore si è deciso di rendere la *mesh* più fine rifinandola con un numero maggiore di elementi, rispetto a quelli utilizzati nelle altre zone del dominio.

La struttura di *meshing* utilizzata prevede elementi semplici di forma triangolare nelle aree non di *boundary layer* (ovvero in vicinanza di pareti) e in quest'ultime di forma quadrilatera.

In questa fase sono stati eseguiti molti tests sull'influenza del dominio computazionale e della dimensione della griglia al fine di assicurare l'indipendenza della soluzione ottenuta dal dominio geometrico e dalla dimensione della *mesh*. A tal fine si è deciso di eseguire sequenze di simulazioni su mesh diverse con un grado crescente di rifinitura (le dimensioni degli elementi sono state progressivamente ridotte del 20% ad ogni nuova simulazione). Da questa analisi è emerso che il numero sufficiente di elementi della griglia ammonta

approssimativamente a 742000 per la simulazione 2D e a oltre 1300000 per quella tridimensionale.

6.3.3 Modello teorico.

L'approccio utilizzato nella simulazione è di tipo RANS ovvero basato su una procedura *Reynolds – averaged Navier – Stokes*.

Come noto la turbolenza causa nel flusso la formazione di vortici caratterizzabili con un ampio range di scale temporali e di lunghezza. Esistono diversi metodi numerici tesi a catturare gli effetti più importanti legati alla turbolenza e tra questi figurano quelli basati su approccio RANS. Secondo tale procedura di calcolo, l'attenzione è focalizzata sul flusso medio e sugli effetti della turbolenza sulle proprietà medie del flusso. Prima dell'implementazione numerica le equazioni di Navier – Stokes vengono mediate nel tempo. Tale operazione introduce dei termini ausiliari da modellare che esprimono sostanzialmente le interazioni tra le diverse fluttuazioni turbolente. Questi termini sono modellati mediante i modelli classici della turbolenza come $k - \varepsilon$ o *Reynolds stress model* (RSM).

Nel caso in esame l'approccio RANS è basato sulla modellazione $k - \varepsilon$ della turbolenza. Nonostante nei lavori di Schatzmann and Leitl (Schatzmann and Leitl, 2002) venga riportato che tra i modelli di turbolenza, quelli basati su approccio *Large Eddy Simulation* (LES) siano migliori nella modellazione di rilasci atmosferici, essi risultano eccessivamente dispendiosi in termini di tempo di calcolo e dunque difficilmente implementabili.

Secondo approccio RANS tutte le equazioni di conservazione esprimono soltanto il moto dei vortici più grandi consentendo l'uso di griglie non eccessivamente fitte e sofisticate. Pertanto l'uso di questo metodo risulta ragionevolmente economico. Nel lavoro presente, inoltre, è stato assunto che sia l'aria che l'anidride carbonica si comportino come gas ideali.

Le equazioni del modello sono le seguenti:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \mathbf{u}_j) = S_m. \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \mu_t) \left(\frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{u}_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho \mathbf{g}_i + S_{ui}. \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p T) + \frac{\partial}{\partial x_j} [\mathbf{u}_j (\rho c_p T)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\lambda + \lambda_t) \left(\frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \sum_i h_i \vec{J}_i \right] + S_h. \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_n) + \frac{\partial}{\partial x_j}[\mathbf{u}_j(\rho Y_n)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho(D_{n,m} + D_t) \frac{\partial Y_n}{\partial x_j} \right] + S_n. \quad (6.5)$$

Nella (6.3) μ_t rappresenta la viscosità turbolenta, nella (6.4) λ_t la conduttività termica turbolenta e nella (6.5) D_t corrisponde al coefficiente di dispersione turbolento. Tutte queste grandezze sono caratteristiche turbolente del particolare fenomeno di trasporto che si sta modellando (trasporto di quantità di moto, *heat transfer* e *mass transfer*).

Il processo di modellazione secondo approccio RANS può essere effettuato solo se la viscosità turbolenta è calcolabile a partire da altre variabili. Esistono diversi metodi per derivare tale grandezza e nel presente lavoro si è fatto ricorso a quello standard $k - \varepsilon$ (Launder and Spalding, 1974). Esso consiste di due equazioni ulteriori tese a modellare rispettivamente l'energia cinetica turbolenta k e la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε . Le due equazioni del modello sono le seguenti (Comsol documentation):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}[\mathbf{u}_j(\rho k)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}[\mathbf{u}_j(\rho \varepsilon)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}. \quad (6.7)$$

Nelle precedenti equazioni (6.6 – 7) i valori delle diverse costanti sono quelli proposti dagli autori stessi del modello ovvero: $C_{\varepsilon 1} = 1.44$, $C_{\varepsilon 2} = 1.92$, $\sigma_k = 1.0$ e $\sigma_\varepsilon = 1.3$. La viscosità turbolenta è modellata nel modo seguente:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (6.8)$$

dove $C_\mu = 0.09$.

La scelta del modello RANS $k - \varepsilon$ oltre ad essere sostenuta dalla ragionevole richiesta hardware e temporale per il calcolo, lo è anche dal fatto che in numerose applicazioni ha dato buoni risultati (vedasi ad esempio Burman, 1998; Kim and Baik, 2003; Sklavounos and Rigas, 2004).

Nel software utilizzato, ovvero *Comsol Multiphysics*[®], per la modellazione si è fatto ricorso al pacchetto *Non Isothermal Flow* ovvero ad una modellazione accoppiata tra campo di moto e interazioni derivanti da un campo di temperatura non omogeneo. In tale modellazione rientra anche la gestione di densità dipendenti dalla temperatura, come nel caso in esame.

Il modello contiene la formulazione dell'equazione di continuità e del momento. Questa viene accoppiata ad un'equazione che esprime la conservazione dell'energia con riferimento sia al caso di trasferimento di calore in fluidi che in solidi. Nel lavoro in esame interessa soltanto il trasferimento di calore in fluidi e l'equazione assume la forma che segue:

$$\rho C_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right] = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) + \boldsymbol{\tau} : \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \bigg|_p \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \rho \right) + Q \quad (6.9)$$

Nella (6.9) C_p rappresenta la capacità termica specifica a pressione costante (J/(kg K)), T la temperatura assoluta, \mathbf{q} è il flusso di calore scambiato per conduzione (W/m²), $\boldsymbol{\tau}$ è il tensore degli stress viscosi (Pa) e Q contiene tutte le altre sorgenti di calore oltre al riscaldamento viscoso (W/m³).

Accoppiata a questo tipo di modellazione è anche stata inserita la descrizione dei fenomeni di trasporto di specie concentrata, inclusa in *Comsol Multiphysics*[®] sotto la denominazione *Transport of Concentrated Species*. Questa interfaccia contiene le equazioni, le condizioni al contorno e tutti i termini per modellare il trasporto di specie chimiche in miscele risolvendo la frazione massiva. Supporta la simulazione del trasporto di specie mediante convezione, migrazione e diffusione sia 1D che 2D e 3D. A tal fine include dei modelli di diffusione che, nel caso in esame, sono rappresentati da una modellazione secondo legge di Fick.

L'equazione che descrive il *mass transfer* per una specie è la seguente:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho \omega_i) + \nabla \cdot (\rho \omega_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (6.10)$$

Nella precedente equazione ω_i rappresenta la frazione massiva mentre \mathbf{j}_i (in kg/(m² s)) il flusso massivo relativo alla velocità media e R_i (in kg/(m³ s)) l'espressione della velocità che indica eventuali fonti di produzione o consumo. \mathbf{j}_i include contributi dovuti alla diffusione molecolare, al flusso di massa derivante dalla migrazione in un campo elettrico e alla diffusione termica.

La somma delle diverse equazioni di trasporto condotta su tutte le specie fornisce l'equazione di conservazione della massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (6.11)$$

Tale conclusione è valida assumendo che:

$$\sum \omega_i = 1; \quad \sum \mathbf{j}_i = 0; \quad \sum R_i = 0 \quad (6.12)$$

Usando la (6.11) si ottiene che il trasporto di una singola specie i è dato da:

$$\rho \frac{\partial}{\partial t}(\omega_i) + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\omega_i = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i. \quad (6.13)$$

Un numero di equazioni pari alle specie presenti nel sistema, meno una, è indipendente e risolvibile mediante la (6.13). La frazione massiva della specie che rimane viene ricavata dal primo vincolo indicato dalle (6.12).

Il flusso di massa \mathbf{j}_i dovuto alla diffusione molecolare viene approssimato secondo una legge di Fick ovvero:

$$\mathbf{j}_i = -\rho_i D_{i,kl}^{Fick} \frac{\nabla x_i}{x_i}. \quad (6.14)$$

Nell'equazione 6.14, $D_{i,kl}^{Fick}$ rappresenta una matrice di diffusione (i cui elementi sono espressi in m²/s) che descrive la diffusione della specie i nella miscela.

Quando vengono gestite simulazioni in cui si fa uso di diffusività multicomponente basate sulla legge di Fick, la somma dei flussi di massa relativi non è vincolata ad essere pari a zero. Per ridurre l'errore, dunque, è importante selezionare come specie non risolta quella avente frazione massiva più alta. Anche se ciò non è noto a priori è comunque possibile agire sul settaggio della simulazione per ovviare a ciò.

6.3.4 Condizioni al contorno.

La soluzione analitica delle equazioni di Navier – Stokes esiste, come accennato, solo per flussi con fisiche molto semplici e sotto condizioni ideali. I flussi reali, invece, sono risolvibili solo numericamente usando opportune condizioni al contorno. Queste ultime specificano delle proprietà presso gli enti geometrici (curve o superfici) del dominio con lo scopo di definire univocamente la simulazione.

In generale, per una simulazione 2D vi sono almeno 4 condizioni al contorno da imporre: una all'ingresso, un'altra all'uscita e due rispettivamente per il confine superiore ed inferiore del dominio. Nel caso di simulazione 3D, invece, tale numero sale ad almeno 6 includendo anche le superfici laterali del dominio.

Di seguito vengono elencate le condizioni al contorno utilizzate nella simulazione CFD.

6.3.4.1 Inlet condition.

La condizione scelta lungo il contorno all'ingresso del dominio, ovvero, nel lato sinistro verticale del rettangolo in figura 6.1 è del tipo Dirichlet ovvero sono stati forniti i valori delle variabili lungo detto contorno. Essa rappresenta sostanzialmente la variazione della velocità media del vento. Il profilo di ingresso del vento, infatti, non è uniforme poiché in realtà la sua velocità è più piccola vicino al suolo e sale via via che ci si allontana. Tale profilo scelto richiede la conoscenza della velocità del vento ad una quota prefissata che nel caso in esame corrisponde a 10 m dal livello del suolo ed è dato da una correlazione nella forma di legge di potenza. In particolare la velocità del vento viene definita come:

$$u_{wind}(y) = \frac{u_f}{K} \ln\left(\frac{y + y_0}{y_0}\right). \quad (6.15)$$

La (6.15) esprime la variazione della velocità del vento u_{wind} (in m/s) con la quota y ; K è la costante di Von Karman assunta pari a 0,42; y_0 è una misura della rugosità superficiale del suolo (in m) ed è tabulata in vari riferimenti tra cui vedasi quelli proposti da Irwin (Irwin, 1979) mentre u_f rappresenta una *friction velocity* (in m/s) calcolabile da:

$$u_f = \frac{K u_{10m}}{\ln\left(\frac{10+y_0}{y_0}\right)}. \quad (6.16)$$

u_{10m} indica la velocità del vento a 10 m di quota.

La condizione all'ingresso, dato l'uso di un modello RANS $k - \varepsilon$, è stata completata dando indicazione delle variabili k ed ε . Nel lavoro in esame sono state assunte le seguenti funzioni:

$$k = 3,33u_f^2 \quad (6.17)$$

$$\varepsilon = u_f^3 [K(y + y_0)]^{-1}. \quad (6.18)$$

Le equazioni (6.17 – 18) derivano da quanto proposto nei lavori di Richards and Hoxey (Richards and Hoxey, 1993) e ripresi successivamente dagli stessi autori e anche da Reichrath and Davies (Reichrath and Davies, 2002).

Tutte le equazioni sopra riportate sono state implementate in *Comsol Multiphysics*® come *user defined function* (UDF).

6.3.4.2 Outlet condition.

La condizione di uscita dal dominio computazionale è stata definita imponendo che i gradienti delle diverse variabili del modello siano nulli. Questo approccio assume dunque che il flusso risulti completamente sviluppato e che i valori delle diverse variabili non cambino con la

direzione del flusso. Tale condizione al contorno è di comune uso per flussi esterni ma bisogna prestare attenzione a collocarla sufficientemente distante dalla sorgente dell'inquinante per evitare la diffusione di significativi errori nell'intero dominio di calcolo.

6.3.4.3 Condizione al contorno superiore.

La condizione al contorno nella parte superiore del dominio è importante per assicurare un profilo del vento stabile ed equilibrato. Come proposto da Richards and Hoxey (Richards and Hoxey, 1993) e come richiamato da Labovsky and Jelemensky (Labovsky and Jelemensky, 2011) è stato imposto che lungo l'intero confine lo *shear stress* sia costante e pari a:

$$\tau = \rho u_f^2. \quad (6.17)$$

In questo modo, così come convalidato da Hargreaves and Wright (Hargreaves and Wright, 2007) il flusso viene guidato superiormente da uno *shear stress* e l'energia non viene rimossa dall'attrito con il suolo, aspetto ritenuto errato dagli stessi autori.

6.3.4.4 Condizione al contorno inferiore.

La condizione al contorno lungo il bordo inferiore è una condizione di *no slip*. Le componenti della velocità, dunque, sono nulle e le altre variabili sono fissate secondo delle funzioni di parete (*wall functions*).

Questo tipo di approccio semplifica considerevolmente la griglia computazionale in prossimità della superficie inferiore agevolando il calcolo dal momento che non richiede la risoluzione dello strato limite turbolento vicino alla parete.

6.3.4.5 Altre condizioni al contorno.

L'accoppiamento tra equazioni del moto, del bilancio dell'energia e del trasporto di specie ha richiesto l'inserimento di ulteriori condizioni al contorno.

In particolare, con riferimento alle equazioni del bilancio dell'energia, è stata posta una condizione di isolamento termico nella parte inferiore del dominio. Ciò in corrispondenza della posizione del suolo, qui inteso come entità isolante dal punto di vista termico. All'ingresso del campo di moto del vento è stata imposta una temperatura pari a quella ambiente. Su tutti i confini del dominio, ad eccezione di quelli corrispondenti al suolo, è stato inserito un contributo all'equazione dell'energia derivante dall'irraggiamento solare. In questo modo è stato possibile tenere in considerazione il contributo ulteriore al bilancio termico portato dall'energia trasmessa dal sole. Tale grandezza è funzione della classe di stabilità

scelta per la simulazione e viene modellata come una sorgente di calore posizionata lungo i confini sopra citati (unità di misura: W/m^2).

6.3.5 Soluzione.

Le simulazioni CFD sono state condotte con l'ausilio del software *Comsol Multiphysics*[®]. La dispersione della CO_2 è stata modellata dunque usando un set di equazioni di conservazione risolte numericamente, addizionate delle due equazioni di bilancio per l'energia cinetica turbolenta e della sua velocità di dissipazione.

Data l'assenza di dati sperimentali basati su casi reali di incidente e conseguente rilascio, è stato simulato un rilascio da tubazione interrata i cui parametri sono stati ottenuti mediante una modellazione al software Phast (DNV). Questo ha fornito, nel tempo, la velocità di uscita della CO_2 dalla tubazione conseguente alla rottura, la portata e il valore istantaneo della frazione di CO_2 liquida. In tal modo è stato possibile distribuire quantitativi di CO_2 tra le diverse fasi con lo scopo di dotarsi dell'ammontare della stessa che contribuisce alla formazione del banco di ghiaccio. Noti questi valori, sono state infatti eseguite alcune simulazioni. In un primo momento queste hanno riguardato la sola emissione costituita dalla sublimazione della CO_2 dall'ipotetico banco di ghiaccio secco e le successive hanno previsto un confronto tra queste e la dispersione della frazione gassosa della CO_2 che non ha partecipato alla formazione del banco di ghiaccio. La portata di CO_2 derivante dalla sublimazione del banco di ghiaccio secco è stata modellata come una sorgente di CO_2 pura. L'estensione del banco di ghiaccio secco, invece, è stata valutata a partire dal valore della massa totale dello stesso, ottenibile dai risultati forniti dalla simulazione al software Phast (DNV).

La velocità di uscita della CO_2 dalla tubazione viene invece riportata nel grafico 6.3 seguente. Essa è stata ottenuta, come già indicato, da una simulazione mediante il software Phast (DNV) e corrisponde ad un rilascio dovuto a rottura a ghigliottina di una tubazione con diametro pari a 60 cm. La breccia è posta a 4200 m dalla posizione della valvola di sezionamento. La portata che scorre entro la tubazione è pari a 251,67 kg/s e si nota che a seguito del rilascio viene a delinearsi un flusso critico di tipo *choked flow* che perdura almeno per 250 s. Il profilo corrisponde ad uno stato stazionario che si attesta su una velocità di uscita di circa 276 m/s e che viene raggiunto in un intervallo di tempo trascurabile rispetto ai tempi globali del fenomeno.

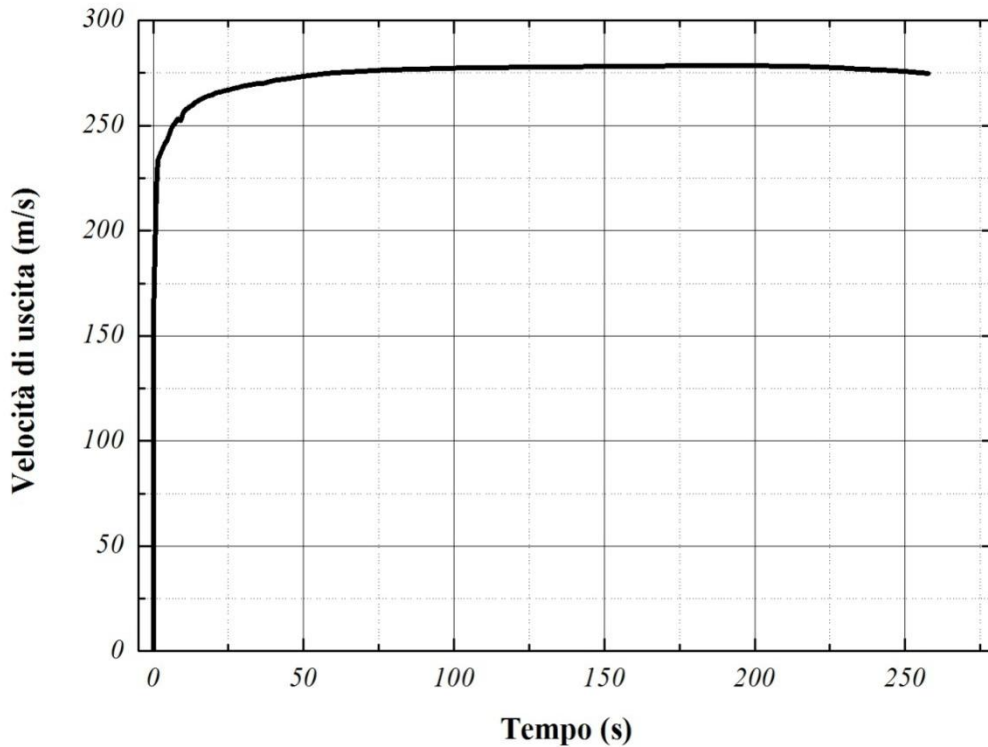


Figura 6.3. Portata di CO₂ gassosa rilasciata dalla rottura di una tubazione CCS in funzione del tempo così come riportato in Vianello et al. (2013).

Questo profilo costituisce la condizione di ingresso della CO₂ nel dominio fisico ed è stata implementata, come nel caso del campo di moto del vento, mediante *user defined function* (UDF).

Analogamente a quanto discusso in precedenza, tale condizione al contorno è stata completata mediante la scelta del valore per k ed ε . A tal riguardo si è deciso di utilizzare le relazioni che seguono (Malalasekera and Versteeg, 2012):

$$k = \frac{2}{3} (u_{CO_2,out} \cdot T_i)^2 = \frac{2}{3} (u_{CO_2,out} \cdot 0,16Re_d^{-1/8})^2 \quad (6.18)$$

$$\varepsilon = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{0,07d} \quad (6.19)$$

E' evidente la necessità di eseguire delle simulazioni in stato transitorio e non allo stazionario. La portata di scarico della CO₂, infatti, varia continuamente nel tempo e dunque rende di fatto inammissibile considerare il fenomeno come stazionario. Questa necessità si riflette in un dispendio pesante di risorse hardware e temporali dettate in primis dalla difficoltà nel portare a convergenza il *solver* CFD. In aggiunta a tutto ciò va sottolineato come lo strato limite atmosferico, nella sua fisica reale, si presenti turbolento e instabile, supportando ancora l'utilità inevitabile di una simulazione in stato transitorio.

Nella modellazione del rilascio di CO₂ è stato considerato come stato iniziale quello di post – espansione, ovvero quello che compete alla CO₂ nello stato caratterizzato da una pressione di 1 atm e da una temperatura di -78,4 °C. Precisamente, tale punto non corrisponderebbe all'ingresso fisico della CO₂ nel sistema ma assumendo che l'espansione abbia una scala temporale e dunque spaziale molto contenuta è possibile eseguire una prima simulazione partendo da questa ipotesi.

Un'ulteriore osservazione riguarda i campi di moto da simulare. Nel caso in esame infatti va prestata attenzione al fatto che i campi di moto che costituiranno quello complessivo sono almeno due: quello determinato dal vento in ingresso e quanto attinente al rilascio della CO₂. Tuttavia, mentre quest'ultimo non raggiunge mai lo stazionario, il campo di moto del vento possiede una natura “stazionaria” nel senso che sia prima che dopo il fenomeno del rilascio si mantiene invariato. Tale osservazione è utile al fine di inizializzare correttamente la simulazione. A tale scopo è stato deciso di iniziare la simulazione con l'ingresso del vento e soltanto dopo un certo lasso di tempo dalla sua entrata di inserire anche quello della CO₂. In tal modo viene assicurato un campo di moto del vento già in regime sviluppato, restringendo possibili errori di interferenza con il rilascio di CO₂, oggetto dello studio.

La simulazione dinamica, dipendente dal tempo, è stata risolta mediante l'ausilio di un algoritmo a schema implicito (*Backward Differentiation Formula – BDF*). Esso fa uso di formule di differenziazione all'indietro e il suo grado di accuratezza varia da uno (es. Eulero all'indietro) a cinque. Tale metodo è molto stabile e robusto anche se soffre di problemi di rilassamento e per questo motivo lo step temporale di integrazione è stato fissato a valori molto stretti. La tolleranza assoluta è stata mantenuta pari a quella di default ovvero a 10⁻³.

Già dalle prime simulazioni, tuttavia, è emersa una grave indisponibilità di risorse hardware per condurre la simulazione. Questo ha comportato tempi inaccettabili per la risoluzione dello stato transitorio e dunque si è fatto ricorso a simulazioni in stato stazionario, come verrà più avanti sottolineato. Ciò inoltre, come si avrà occasione di rimarcare, non inficia i risultati ottenibili data la natura stazionaria dei principali fenomeni coinvolti nella modellazione.

6.3.6 Risultati.

6.3.6.1 Risultati su dominio 2D.

Nella presente sezione vengono presentati alcuni risultati ottenuti dalla simulazione.

Innanzitutto viene fornita la rappresentazione analitica e grafica del campo di moto del vento, implementato mediante UDF così come definite nella sezione 6.3.4.1.

La rappresentazione che segue mostra la velocità del vento in funzione della quota, per diverse configurazioni del terreno. In generale, terreni di varia natura vengono differenziati mediante una lunghezza di rugosità y_0 come indicato nelle relazioni della sezione 6.3.4.1. Essa è approssimativamente pari a ad 1/10 dell'altezza media degli elementi che sono presenti sulla superficie rugosa. La tabella che segue riassume i valori di y_0 più comuni per terreni di diversa natura.

Tabella 6.1 Lunghezza di rugosità per diverse tipologie di terreno.

Tipologia di terreno	z_0 (m)
Mare aperto (al largo almeno 5 km)	0,0002
Pianura fangosa senza vegetazione né ostacoli	0,005
Terreno aperto piatto con qualche ostacolo	0,03
Terreno con coltivazioni di piccola entità e rari ostacoli grandi	0,1
Terreno con coltivazioni di grande entità	0,25
Terreno alberato, con siepi e/o con numerosi ostacoli	0,5
Terreno con grandi ostacoli regolari (foreste, conglomerati urbani, ...)	1
Centro abitato con edifici di varie dimensioni	2 o superiore

Per definire appieno il campo di moto del vento, tale tabella va accoppiata a quella riportata nella sezione 5.3.1. Completando la UDF del campo di moto del vento con gli opportuni parametri è poi possibile implementare nel CFD l'*inlet* del vento.

Le rappresentazioni grafiche che seguono mostrano, per una classe di stabilità atmosferica neutra, la funzione che lega la velocità del vento con la quota per terreni di diversa tipologia. Tutte le simulazioni sono state condotte considerando la suddetta classe di stabilità.

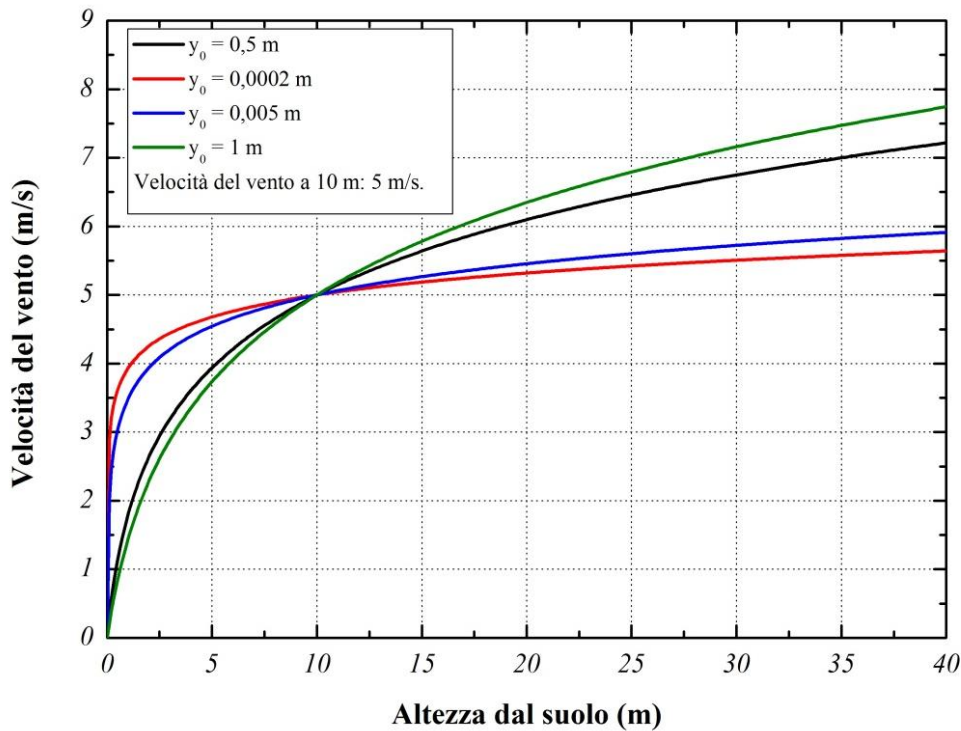


Figura 6.4. Velocità del vento (in m/s) in funzione dell'altezza dal suolo (in m). La velocità del vento a 10 m è pari a 5 m/s. Le curve sono parametriche nel valore della rugosità superficiale y_0 .

L'immagine che segue, invece, mostra la rappresentazione grafica sulla geometria scelta del campo di moto del vento considerando una rugosità superficiale pari a 0,03 m corrispondente ad un terreno di pianura aperto con sporadici ostacoli. Questa tipologia di terreno può adattarsi bene alle condizioni in cui è possibile trovare una reale tubazione CCS.

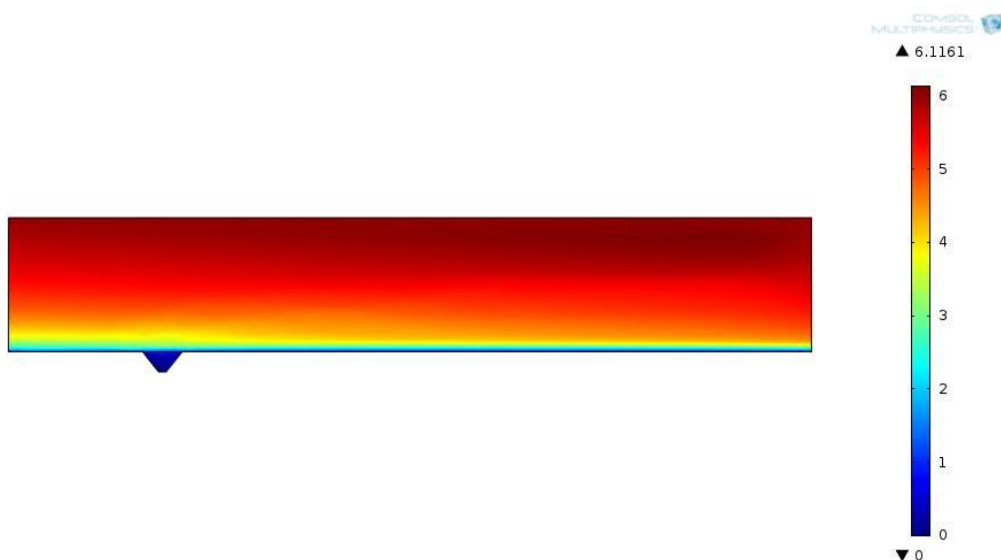


Figura 6.5. Rappresentazione grafica della velocità del vento (in m/s) calcolata mediante Comsol Multiphysics®. Da notare la comparsa di errori di calcolo computazionale al confine destro del dominio, opportunamente distante dal punto di rilascio affinché non inficino la modellazione della dispersione.

Va detto che, ovviamente, al variare della classe di stabilità e della scelta relativa alla lunghezza caratteristica della rugosità è necessario inizializzare nuovamente il campo di moto del vento.

Come prima simulazione si è presa in considerazione la dispersione della CO₂ derivante dalla sublimazione di un ipotetico banco di ghiaccio secco, formatosi a seguito del rilascio. Come già anticipato, tale banco si comporta da sorgente differita e prolungata nel tempo di una certa portata di CO₂ gassosa. Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008) hanno proposto un metodo analitico per valutare la portata di CO₂ che abbandona la superficie di ghiaccio secco in funzione di molti parametri tra cui l'irraggiamento solare, la temperatura del suolo e la velocità del vento. Il calcolo del flusso di CO₂ che sublima dal banco di ghiaccio fa riferimento a questo modello ed è stato assunto che il banco di ghiaccio ricopra una porzione della faccia del tronco di cono (o, equivalentemente, un lato del trapezio nella geometria 2D). Essa ammonta all'incirca a $10,35 \text{ m}^2$.

La simulazione è stata condotta in stato stazionario con lo scopo di indagare la situazione corrispondente al caso di un rilascio cessato ma caratterizzata da un grado di potenziale pericolo dovuto all'emissione continuata dal banco di ghiaccio rimanente dall'incidente. Una simile evenienza potrebbe manifestarsi allorché fossero necessari interventi di soccorso e manutenzione nella zona colpita. Dall'applicazione del modello di Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008) è infatti emerso che la portata che sublima raggiunge e si attesta sempre su uno stato stazionario dopo alcune ore dalla formazione del banco, ovvero in tempo compatibili con le operazioni di soccorso ed intervento.

A tale scopo vengono di seguito riportate alcune rappresentazioni grafiche che mostrano l'andamento della concentrazione molare della CO₂ rilevata lungo la coordinata spaziale del dominio e a diverse altezze dal suolo. Tra queste, quella più significativa è posta a 1,5 m dal suolo e corrisponde alla comune posizione delle alte vie respiratorie di una persona in posizione eretta. Tutte queste rappresentazioni derivano da diverse simulazioni, condotte variando principalmente la velocità del vento e la lunghezza caratteristica della rugosità superficiale allo scopo di indagare l'incidenza di questi parametri sulla concentrazione della CO₂ negli strati limite vicini al suolo.

Di seguito vengono dunque riportati tre diversi scenari, corrispondenti ad una situazione con $z_o = 0,03 \text{ m}$ (terreno aperto) e un campo di moto del vento caratterizzato rispettivamente da $u_{10m} = 2; 6 \text{ e } 8 \text{ m/s}$. Le forme sull'asse delle ascisse delimitano la posizione e l'estensione del cratere.

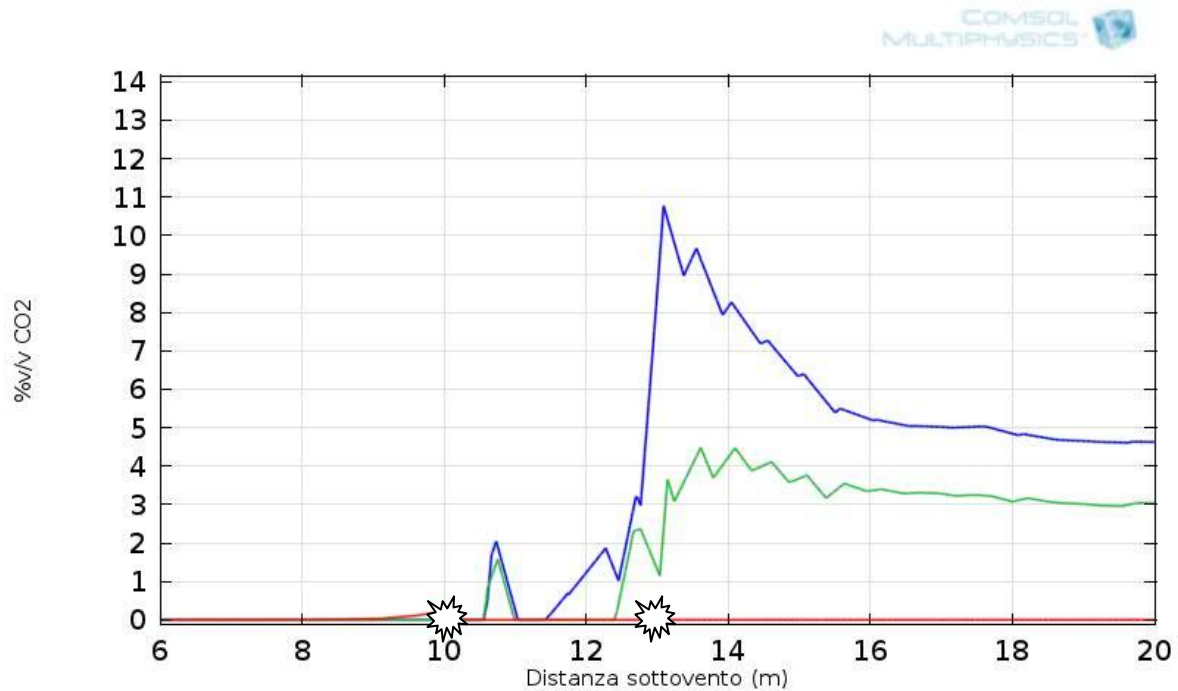


Figura 6.6. Percentuale in volume di CO_2 presente lungo la coordinata sottovento al rilascio. Velocità del vento: 2 m/s, lunghezza caratteristica della rugosità: 0,03m (terreno aperto). Il grafico è parametrico nell'altezza dal suolo: curva blu (1,5 m); curva verde (2 m) e curva rossa (2,5 m).

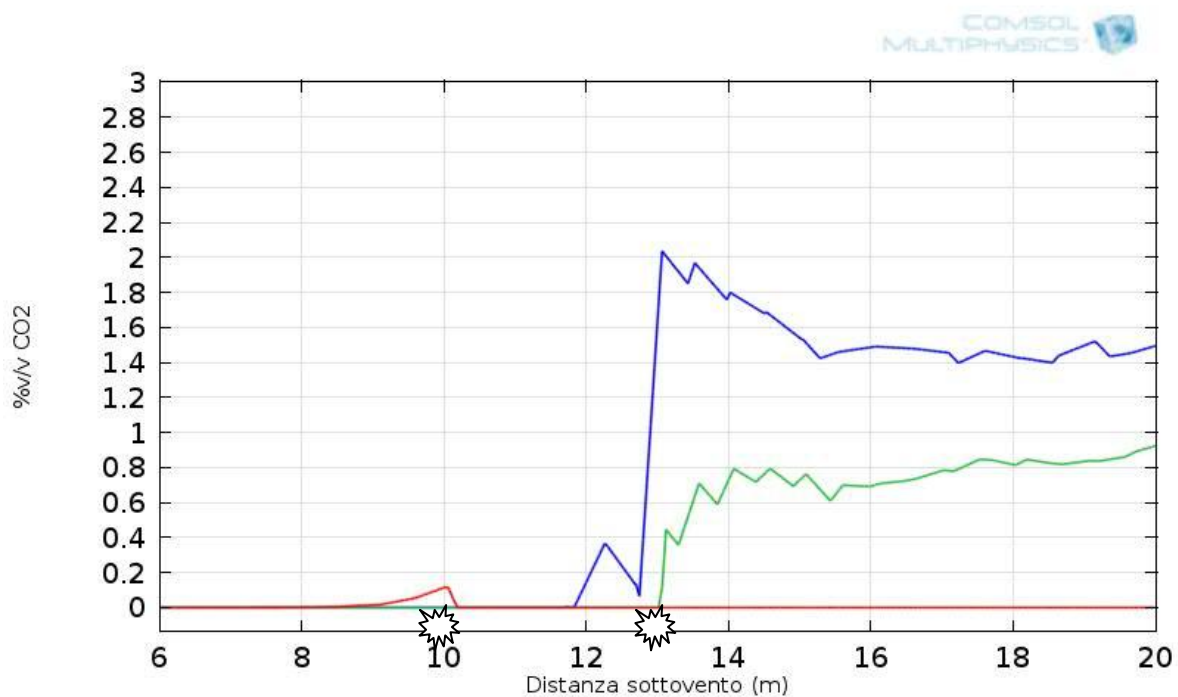


Figura 6.7. Percentuale in volume di CO_2 presente lungo la coordinata sottovento al rilascio. Velocità del vento: 6 m/s, lunghezza caratteristica della rugosità: 0,03m (terreno aperto). Il grafico è parametrico nell'altezza dal suolo: curva blu (1,5 m); curva verde (2 m) e curva rossa (2,5 m).

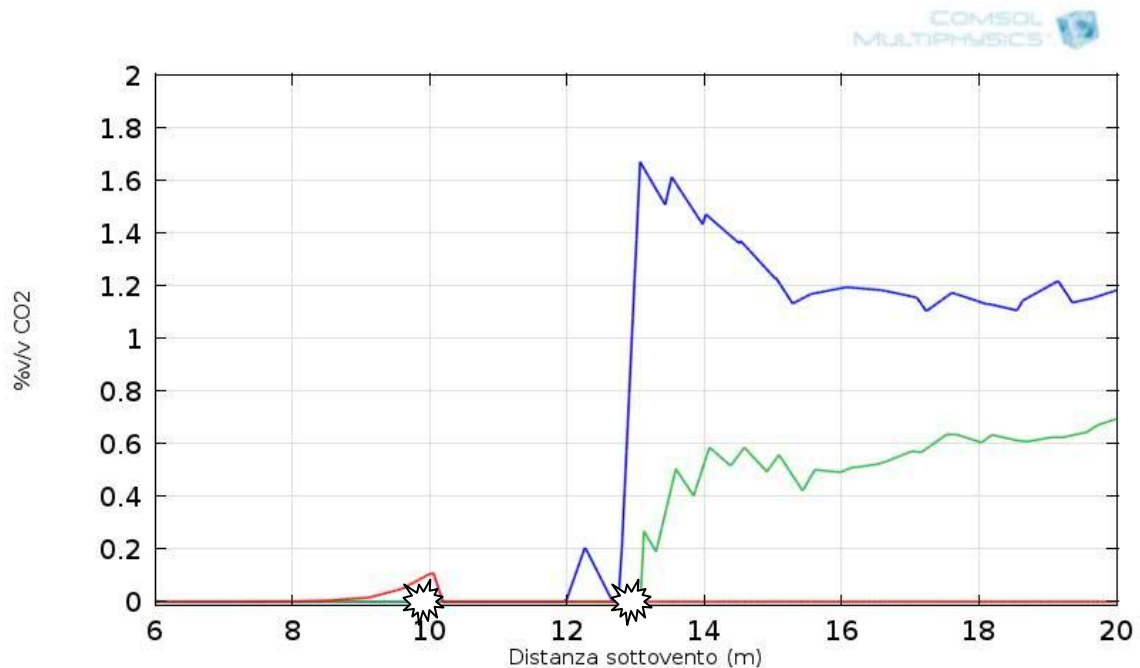


Figura 6.7. Percentuale in volume di CO₂ presente lungo la coordinata sottovento al rilascio. Velocità del vento: 8 m/s, lunghezza caratteristica della rugosità: 0,03m (terreno aperto). Il grafico è parametrico nell'altezza dal suolo: curva blu (1,5 m); curva verde (2 m) e curva rossa (2,5 m).

I tre grafici precedenti mostrano l'andamento della frazione volumetrica percentuale di CO₂ in funzione della distanza dal punto di rilascio, collocato tra 10 e 13 metri nella geometria scelta. La parametrizzazione permette di mettere in evidenza come la CO₂, più densa dell'aria, tenda a stratificare al basso. Infatti, in tutte e tre i grafici, al diminuire della distanza dal suolo la frazione volumetrica di CO₂ rispetto all'aria aumenta. Le figure si limitano a mostrare i profili a 1,5 m, 2 m e 2,5 m dal suolo ma mostrano come la concentrazione della sostanza possa determinare pericoli in caso di soste anche non prolungate presso la sorgente di emissione. Con riferimento infatti ai limiti di esposizione acuta citati nella sezione 2.2.1.4 è evidente come ad un'altezza di 1,5 m (profilo blu nelle figure) e ad una distanza sottovento almeno entro i 10 m dall'area di rilascio, si riscontrino concentrazioni che raggiungono anche l'unità percentuale di CO₂.

La situazione peggiore si manifesta in presenza di un campo di vento molto debole (figura 6.6) che non consente uno spostamento e una dispersione adeguati della CO₂ rilasciata rispetto alla posizione del punto di rilascio. Nel caso in esame, un campo di moto del vento con velocità di 2 m/s comporta una frazione volumetrica di CO₂ che immediatamente a valle del rilascio (entro almeno 4 m) si attesta su valori attorno all'8 - 9 %. Ciò significa che, sulla base dei limiti di tossicità della CO₂ indicati nella sezione 2.2.1.4, il tempo massimo di esposizione non può superare i 10 - 15 minuti. Già per valori più bassi, infatti, si ha

un'accelerazione del battito cardiaco e al prolungarsi della sosta possono subentrare conseguenze anche più gravi.

Queste osservazioni devono tuttavia misurarsi con le tempistiche di intervento dell'operatore, non note a priori che potrebbero protrarsi nel tempo. In effetti, stando per almeno 20 minuti il limite del 3 % non deve essere superato e quest'ultimo cala anche al 2 % per soste superiori ai 60 minuti, tempistiche compatibili con un intervento di soccorso o manutenzione.

Osservando i grafici è evidente come l'assunzione di una posizione sottovento aggravi l'esposizione alla CO₂. Al momento del rilascio e dell'intervento, tuttavia, la dinamica ventosa non è nota a priori dunque è sempre necessario sottrarsi alla direzione prevalente del vento. Nei grafici non viene riportata la frazione percentuale di CO₂ presente entro il cratere dato che, in ogni caso, si manifesta con valori nettamente superiori (anche fino all'80 – 90 %) e dunque indiscutibilmente pericolosi, anche letali in pochi minuti.

Un altro parametro degno di nota è rappresentato, come visto in altre simulazioni, dalla temperatura ambientale e dal grado di irraggiamento solare. Entrambi agiscono direttamente sulla portata di CO₂ che lascia il banco di ghiaccio secco e la temperatura incide anche sul coefficiente di diffusione e dunque anche sulla successiva dispersione della sostanza. Come visto in altre circostanze questi due parametri favoriscono, secondo dinamiche diverse, la sublimazione del ghiaccio secco e tale incidenza è tenuta in considerazione anche nel modello proposto da Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008) e implementato in *Comsol Multiphysics*[®]. L'analisi ha previsto alcune simulazioni condotte variando la temperatura ambiente e il grado di irraggiamento solare. A tale scopo sono state eseguite tre simulazioni a diverse temperature ambiente, rispettivamente di 276,15 K; 283,15 K e 293,15 K. La velocità del vento è stata mantenuta pari a 6 m/s (a quota 10 m dal suolo).

In figura 6.8 è rappresentata la frazione volumetrica della CO₂ presente alle medesime altezze dal suolo utilizzate nelle simulazioni precedenti ma con una temperatura ambiente pari a 275,15 K. Il calo della temperatura oltre a deprimere la sublimazione del banco di ghiaccio secco, la cui temperatura superficiale si mantiene a -78,4 °C, diminuisce anche il valore del coefficiente di diffusione della CO₂ in aria così come indicato nel capitolo 2 del presente lavoro.

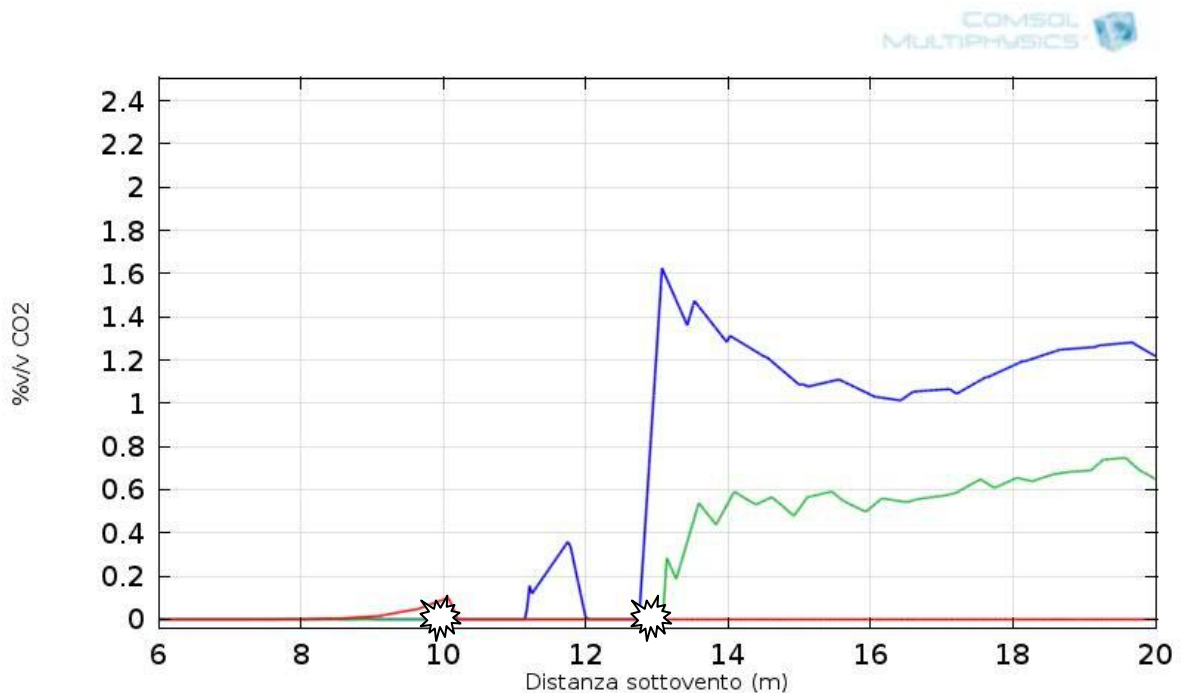


Figura 6.8. Percentuale in volume di CO₂ presente lungo la coordinata sottovento al rilascio. Velocità del vento: 6 m/s, lunghezza caratteristica della rugosità: 0,03m (terreno aperto). Il grafico è parametrico nell'altezza dal suolo: curva blu (1,5 m); curva verde (2 m) e curva rossa (2,5 m). Temperatura ambiente: 276,15 K.

Il grafico, da confrontare con l'analogia figura 6.6, mostra una leggera contrazione del picco di frazione volumetrica che si abbassa dal 2 % a poco più dell'1,5 %. Anche il profilo a 2 m di quota non varia di molto, attestandosi mediamente sullo 0,5 %. A 2,5 metri di quota, invece, la situazione non varia assolutamente essendo la presenza della CO₂ estremamente limitata rispetto ai precedenti casi. Al diminuire della temperatura, dunque e come atteso, la quantità di CO₂ stratificata diminuisce ma non considerevolmente. Un calo di circa 8 K contrae neanche di un punto percentuale la presenza di CO₂ ad altezza uomo, conservando la situazione di potenziale pericolo già descritta.

Al crescere della temperatura, invece, la situazione peggiora in maniera pesante data la crescente quantità di CO₂ emessa a seguito delle incrementate temperature. La figura 6.9 mostra i risultati della dispersione in un ambiente con temperatura di 293,15 K.

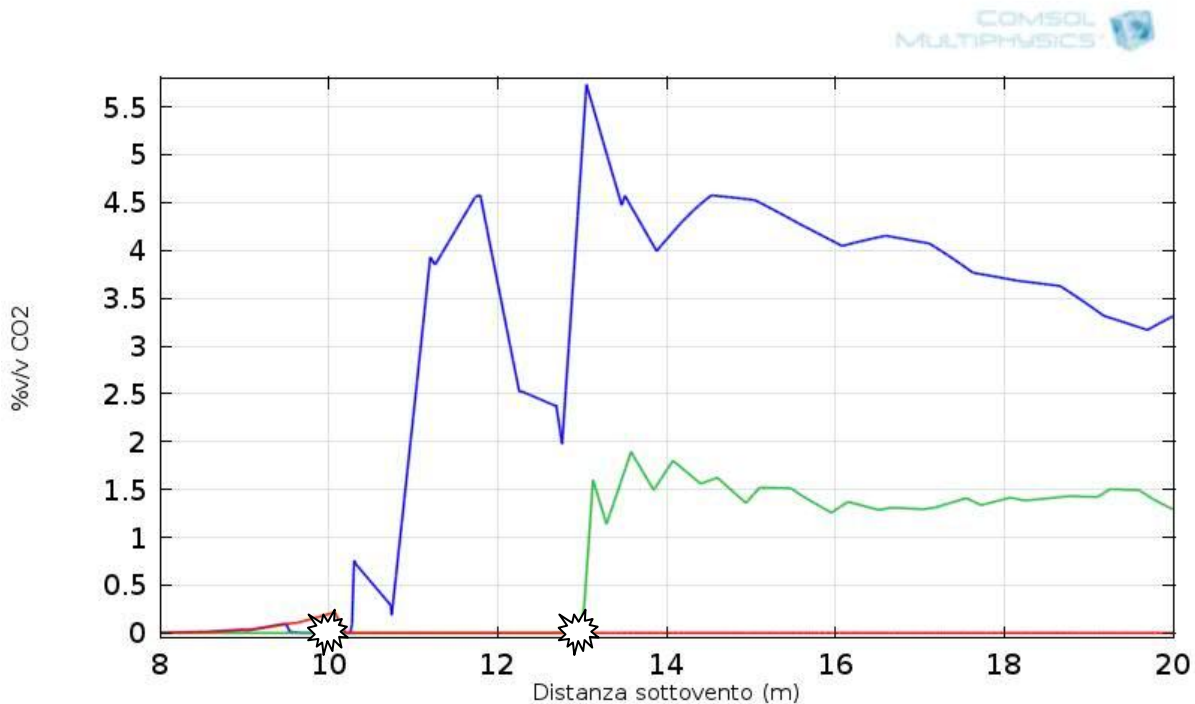


Figura 6.9. Percentuale in volume di CO_2 presente lungo la coordinata sottovento al rilascio. Velocità del vento: 6 m/s, lunghezza caratteristica della rugosità: 0,03m (terreno aperto). Il grafico è parametrico nell'altezza dal suolo: curva blu (1,5 m); curva verde (2 m) e curva rossa (2,5 m). Temperatura ambiente: 293,15 K.

Il picco nei pressi del banco di ghiaccio secco aumenta considerevolmente e ad una quota di 1,5 m dal suolo si attesta, localmente, su valori di circa 3,5 %. Sotto queste condizioni, dunque, un aumento della temperatura ambiente esercita un effetto peggiorativo nei confronti delle conseguenze di una sosta degli operatori in prossimità del punto di rilascio. L'aumento della temperatura da un lato incrementa l'effetto sublimativo e aggrava le sue conseguenze su scala locale e dall'altro esercita un'azione stimolante alla diffusione (tramite il coefficiente di diffusione). Quest'ultima tuttavia non è sufficiente a favorire in modo determinante la dispersione della sostanza che tende pertanto a stazionare ancora una volta nei pressi del cratere.

L'analisi del grado di irraggiamento solare ha fatto emergere un'incidenza meno marcata di quella attesa. Nei risultati delle simulazioni, che qui non vengono riportati, il discostamento dai profili sopra presentati è insignificante. Tuttavia nelle simulazioni caratterizzate da un campo di moto del vento debole, le differenze si manifestano anche se ancora una volta risultano trascurabili rispetto a quelle legate a variazioni di temperatura dell'ambiente.

In tutti e tre i casi, il profilo di frazione volumetrica di CO_2 lungo la coordinata spaziale va scemando raggiungendo, dopo qualche decina di metri dal punto di rilascio valori compatibili con la concentrazione in atmosfera di CO_2 . In ogni caso, il picco di concentrazione si colloca

entro pochi metri dal punto di rilascio e non si sposta considerevolmente al variare del campo di moto del vento.

Una rappresentazione 3D del dominio riuscirebbe a rendere meglio l'estensione della zona di pericolo lungo le 3 dimensioni. A tale scopo è stato necessario creare un dominio su 3 dimensioni che viene di seguito introdotto.

6.3.6.2 Risultati su dominio 3D.

Al fine di ottenere dei risultati su scala tridimensionale è stato riprodotto un dominio analogo a quello 2D, delle stesse dimensioni ma con un'estensione in profondità di 15 m per catturare la dispersione della CO₂ nelle zone limitrofe al rilascio, non sottovento.

La chiusura del modello ha previsto anche l'inserimento di due ulteriori condizioni al contorno sulle facce laterali, non presenti nel precedente dominio. Tali condizioni sono state espresse in *Comsol Multiphysics*® come *Periodic Flow Condition*. Questa opzione realizza la situazione in cui il fluido che lascia una faccia di confine entra da quella opposta corrispondente e manifesta l'appartenenza del dominio ad uno più vasto che lo circonda.

In questo dominio, la sensibilità della soluzione alla mesh è stata ritenuta tollerabile con un numero di elementi pari circa a 1300000. Va detto che la costanza e l'accuratezza ottenute non sono state in assoluto soddisfacenti ma un ulteriore aumento della *mesh* avrebbe comportato l'impossibilità pratica di completare la simulazione con le risorse hardware disponibili. Per lo stesso motivo e per l'estesa richiesta temporale nel calcolo è stata eseguita un'unica simulazione a riguardo, impostando come condizioni al contorno meteo – climatiche quelle rilevate in Italia e pesate su una scala temporale annuale. Le informazioni relative sono le stesse riportate nella sezione 5.3.1.1.

La figura 6.10, sul dominio tridimensionale, il risultato della simulazione della dispersione di CO₂ dal banco di ghiaccio secco. Nella rappresentazione è indicata la concentrazione molare di CO₂ nella zona che insiste sul cratere, ipotizzato formatosi da una rottura accidentale di una tubazione con diametro di 60 cm.

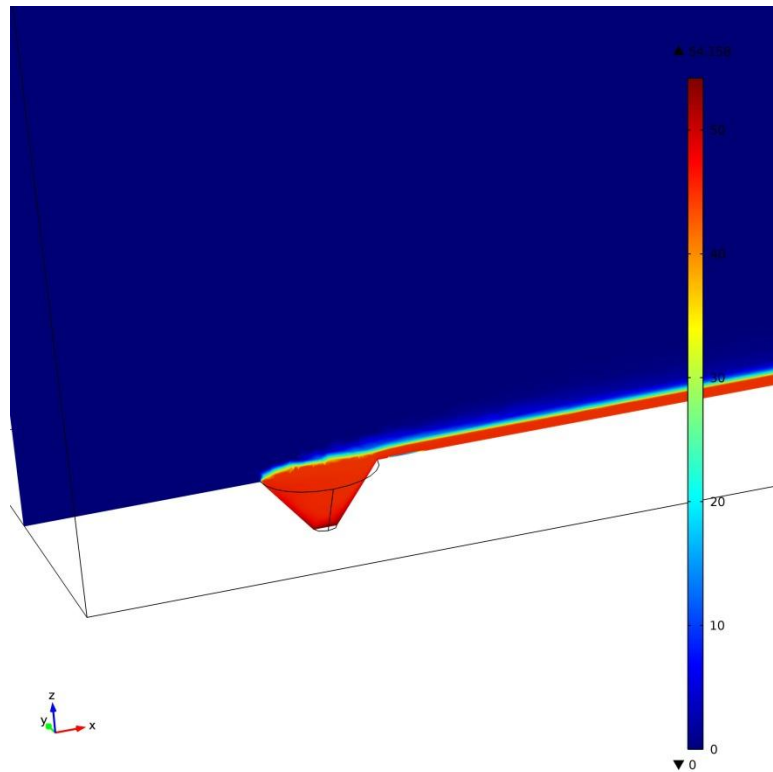


Figura 6.10. Simulazione 3D della dispersione di CO_2 dal banco di ghiaccio secco posto sulla parete del cratere. Le condizioni ambientali sono quelle medie italiane. Il grafico riporta la concentrazione molare di CO_2 su una superficie di taglio del dominio e posta esattamente a metà della geometria del cratere.

L'ammontare di CO_2 rilasciata, utilizzata nel modello, è quella che si ottiene dal modello proposto da Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008). Essa rappresenta la media dei valori della portata ottenuti dalla risoluzione analitica del modello nelle prime ore successive alla formazione del banco di ghiaccio. In tale frangente di tempo, dai calcoli è emerso che la portata media nelle 50 ore successive alla formazione del banco di ghiaccio ammonta a circa $5,85 \text{ g}_{CO_2}/(\text{m}^2\text{s})$.

Allo scopo di indagare le zone di pericolosità limitrofe al punto di rilascio è stato fatto del *post processing* cercando di visualizzare graficamente le aree interessate mediante delle isosuperfici a frazione volumetrica costante di CO_2 . In particolare sono state indagate le seguenti frazioni volumetriche: 2,8 %; 4 %; 7,5 % e 17 % e allo scopo di confrontarle con i limiti di esposizione suggeriti da Ridgway (Ridgway, 2007).

Le immagini che seguono riportano, nell'ordine indicato, la frazione volumetrica di CO_2 presente ad 1,5 m di altezza dal suolo.

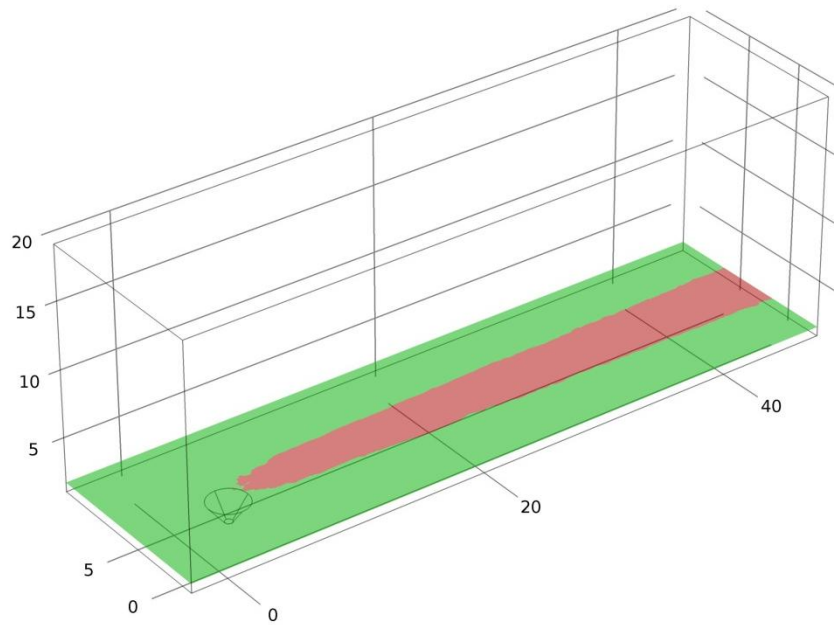


Figura 6.11. Rappresentazione grafica planare delle aree in cui è presente della CO₂ con frazione volumetrica pari al 2,8 %. Il piano è posto ad 1,5 m dal suolo.

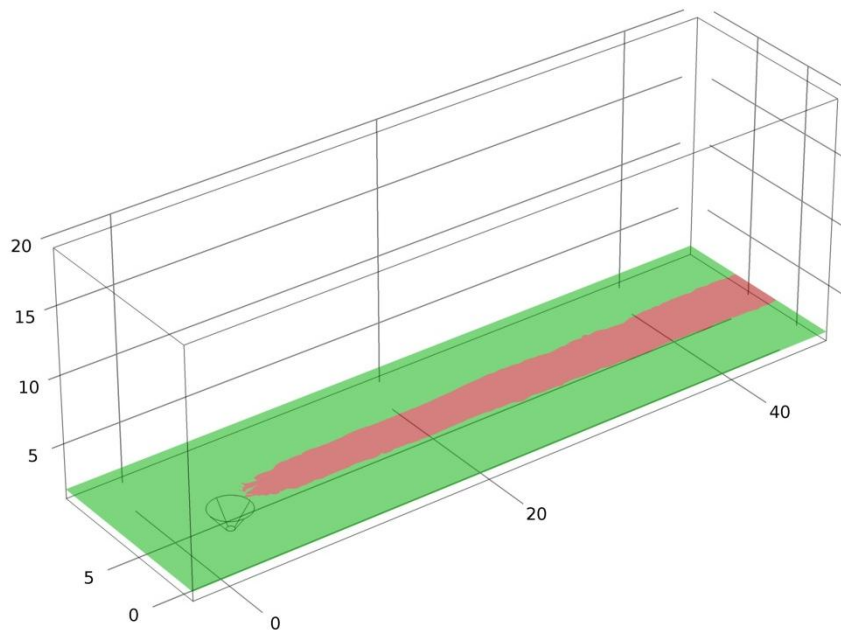


Figura 6.12. Rappresentazione grafica planare delle aree in cui è presente della CO₂ con frazione volumetrica pari al 4 %. Il piano è posto ad 1,5 m dal suolo.

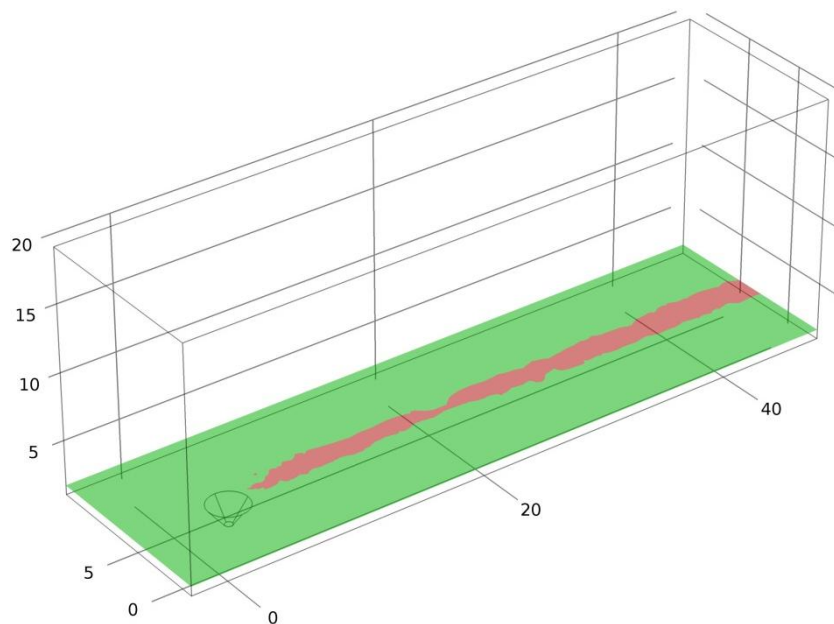


Figura 6.13. *Rappresentazione grafica planare delle aree in cui è presente della CO₂ con frazione volumetrica pari al 7,5 %. Il piano è posto ad 1,5 m dal suolo.*

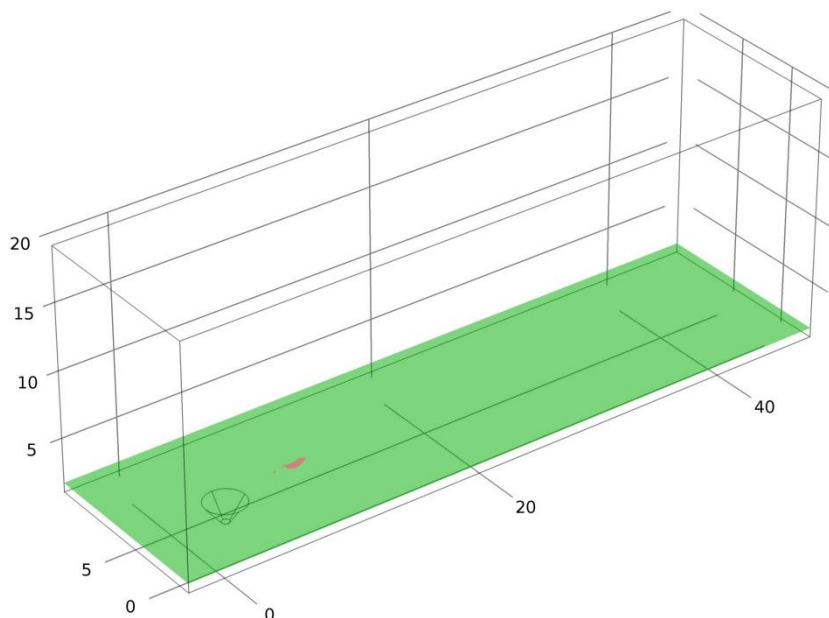


Figura 6.14. *Rappresentazione grafica planare delle aree in cui è presente della CO₂ con frazione volumetrica pari al 17 %. Il piano è posto ad 1,5 m dal suolo.*

L'estensione della simulazione è limitata a 50 m in lunghezza ma l'interesse, con i grafici sopra riportati, è quello di indagare l'area di rischio limitrofa al banco di ghiaccio secco. Il piano di analisi è collocato ad 1,5 m dal suolo e si nota un'estensione non trascurabile

dell'area caratterizzata da CO₂ presente con frazione volumetrica pari a 7,5 %. Essa si estende per tutta la lunghezza indagata e lateralmente per circa 2 m dall'asse longitudinale. Ciò significa che, in presenza del banco di ghiaccio e nell'area delimitata, una sosta superiore a 15 minuti diventa estremamente pericolosa per l'incolumità degli operatori. Avvicinandosi al punto di rilascio mantenendo la stessa quota, la situazione si aggrava, e si toccano punte di concentrazione anche vicine al 18 % in corrispondenza del cratere e della posizione appena a valle del rilascio. La figura che segue dà testimonianza di quanto affermato.

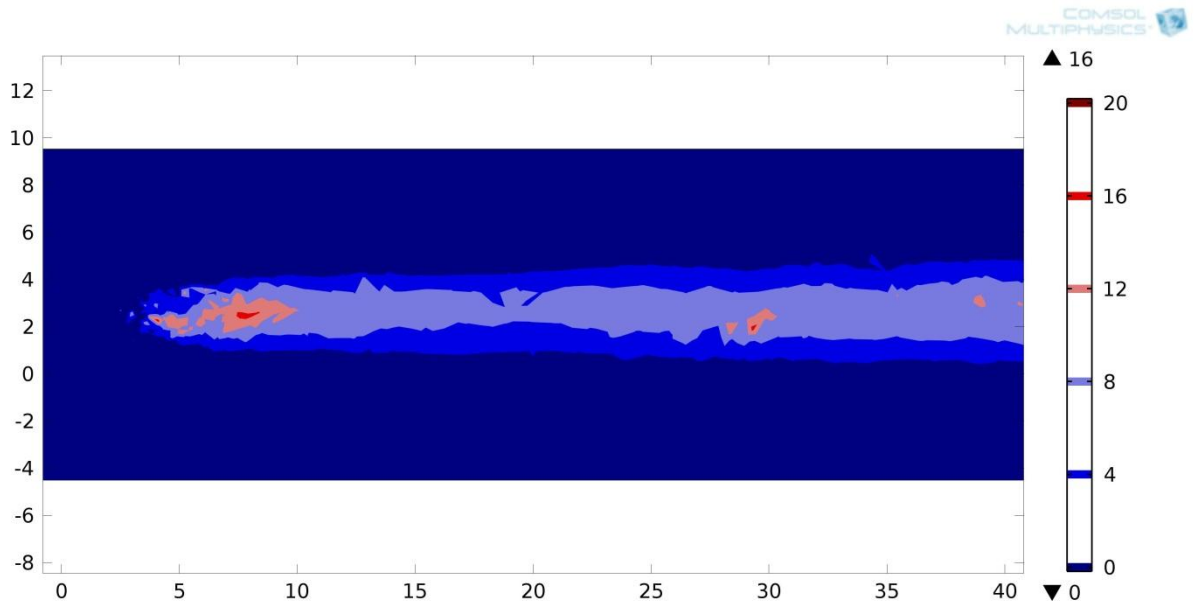


Figura 6.15. Andamento della frazione in volume di CO₂ su un piano di taglio posto a 1,5 m dal suolo. Il punto di rilascio copre un'estensione circolare di raggio 3 m centrata alle coordinate (2,5; 2,5).

I risultati sono basati, come già anticipato, sulle condizioni meteo – climatiche medie presenti in Italia. Tuttavia vale la pena indagare la situazione, già emersa critica, di un campo di moto del vento estremamente debole (2 m/s) che non determina un forte spostamento della CO₂. Mantenendo dunque inalterate le restanti condizioni meteo – climatiche è stata condotta un'ulteriore simulazione per verificare la distribuzione della CO₂ in un campo di vento debole.

Analogamente al grafico sopra riportato, viene di seguito riportata un'immagine della frazione volumetrica di CO₂ ad 1,5 m dal suolo.

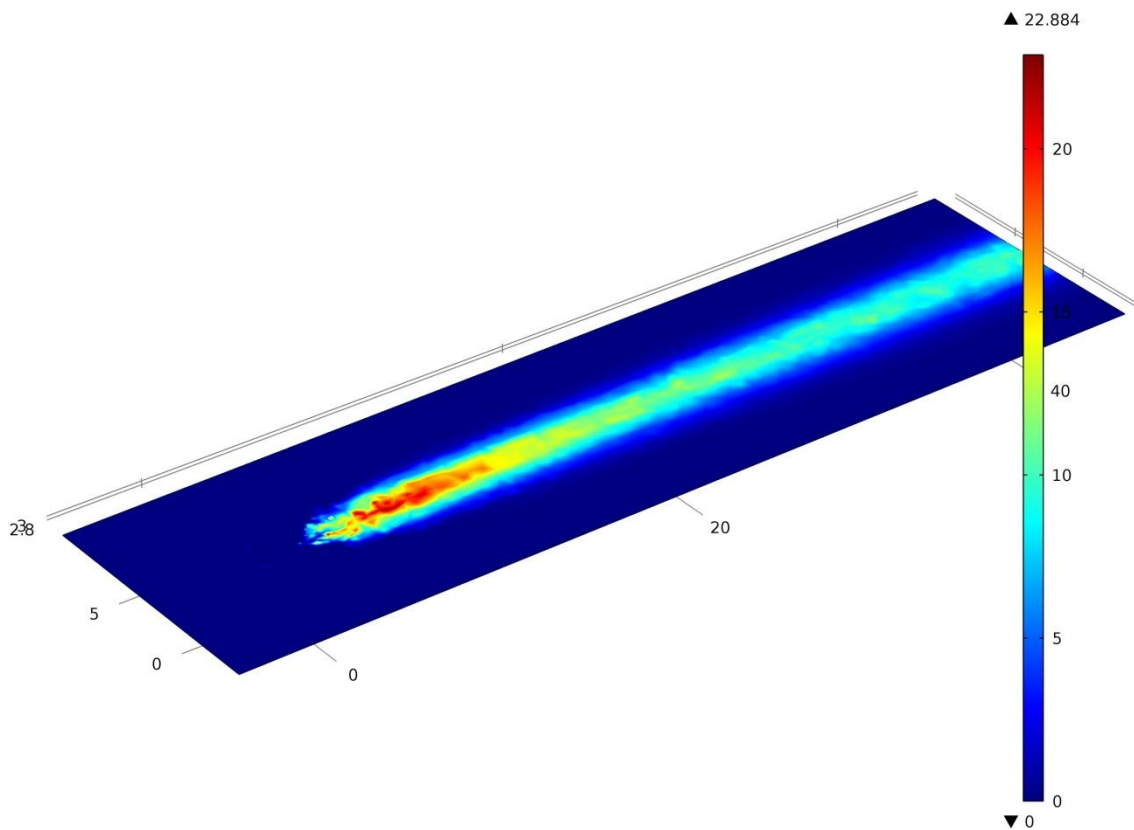


Figura 6.16. Andamento della frazione in volume di CO₂ su un piano di taglio posto a 1,5 m dal suolo. Campo di moto del vento debole (2 m/s), le rimanenti condizioni meteo – climatiche sono quelle italiane.

Dalla figura 6.16 emerge la presenza di aree con picchi che raggiungono anche il 20 % in volume di CO₂ delineando circostanze che possono rivelarsi fatali per l'organismo. In un campo di moto del vento come quello in analisi ma in generale in aree e situazioni poco ventose la pericolosità di una sosta può incrementare in modo anche estremamente repentino. Ciò non toglie la possibilità di un intervento ma delinea la necessità di dotarsi di dispositivi di protezione individuale nonostante l'ambiente non confinato possa alterare la percezione del rischio.

In aree più fredde e con minore insolazione tale rischio diminuisce essendo contratta la portata ma il rischio da esposizione acuta non andrebbe mai sottovalutato.

Inoltre, un gas denso come una nube di CO₂ fredda tende, come visto, a rimanere a ridosso del terreno stratificando dunque la dispersione viene influenzata fortemente dalla topografia locale come dalla presenza di buche, avvallamenti o ostacoli vari. La zona del rilascio non è collocabile a priori ma al crescere della complessità della topografia e delle aree limitrofe in posizione sottoelevata il rischio incrementa.

Il rischio dunque non è legato solo alla presenza del banco di ghiaccio inteso come sorgente differita ma anche ad un rilascio vero e proprio di CO₂ a seguito della rottura della tubazione

interrata. A tale scopo è stata impostata un'ulteriore simulazione, sotto le stesse condizioni meteo – climatiche, che permette di riprodurre un rilascio da tubazione interrata.

Le risorse hardware disponibili non hanno permesso una simulazione in transitorio, naturale nel caso di un rilascio con portata e velocità variabili nel tempo e dunque si è optato per una simulazione in stato stazionario. Tale scelta tuttavia non inficia il risultato se si prende a riferimento solo l'intervallo temporale entro il quale si verifica la condizione di *choked flow*, caratterizzata da un flusso pressoché costante nel tempo, così come rappresentato nella figura 6.2. Lo studio di questa situazione ha previsto l'analisi di due circostanze differenti. La prima costituita da un solo rilascio di CO₂ gassosa che non dà deposito di ghiaccio e secco e una seconda simulazione che ha interessato sia la presenza del rilascio di CO₂ che del banco di ghiaccio secco.

Come ampiamente discusso nei precedenti capitoli, la modellazione ha riguardato un getto di CO₂ derivante da tubazione interrata. In questo modo, dopo la formazione del cratere, il getto che risulta di maggiore interesse è quello obliquo rivolto contro la parete del cratere stesso. E' in tale circostanza infatti che si manifesta anche la formazione del banco di ghiaccio secco. Alla luce di questa considerazione, dunque, il profilo di velocità è stato adattato alla situazione considerando la perdita di momento e dunque di velocità a seguito della presenza del suolo. Tale diminuzione ammonta, così come suggerito nel lavoro di Koorneef et al. (Koorneef et al., 2010), al 70 % del profilo indisturbato. Le figure che seguono raccolgono alcuni risultati della simulazione del rilascio di CO₂ gassosa e dell'emissione dal banco di ghiaccio secco con le condizioni al contorno appena illustrate.

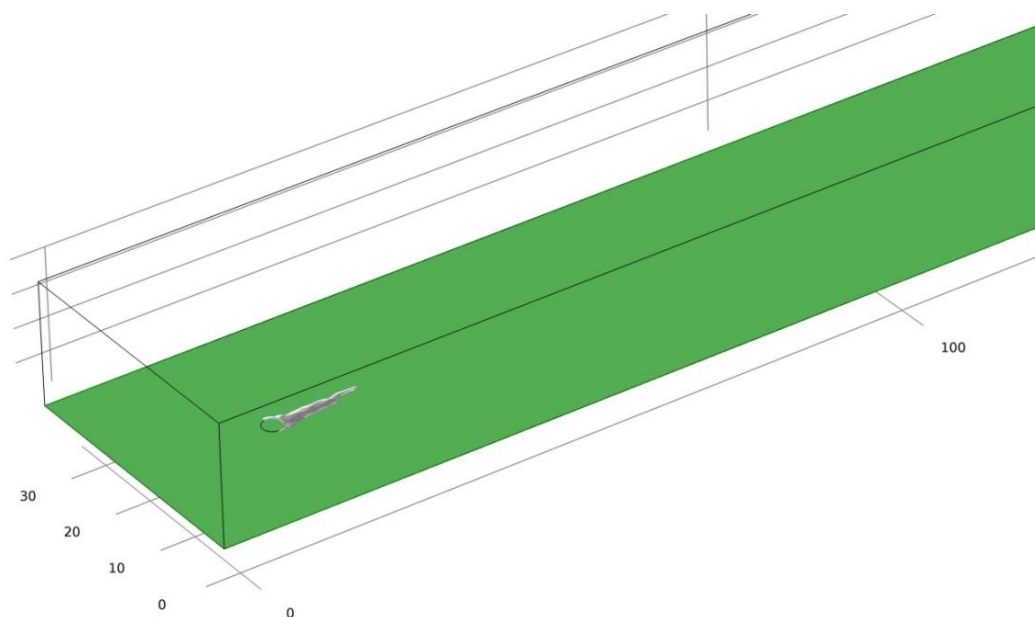


Figura 6.17. Isosuperficie con frazione volumetrica di CO₂ pari al 40 %. La forma geometrica circolare rappresenta la sezione superiore del cratere.

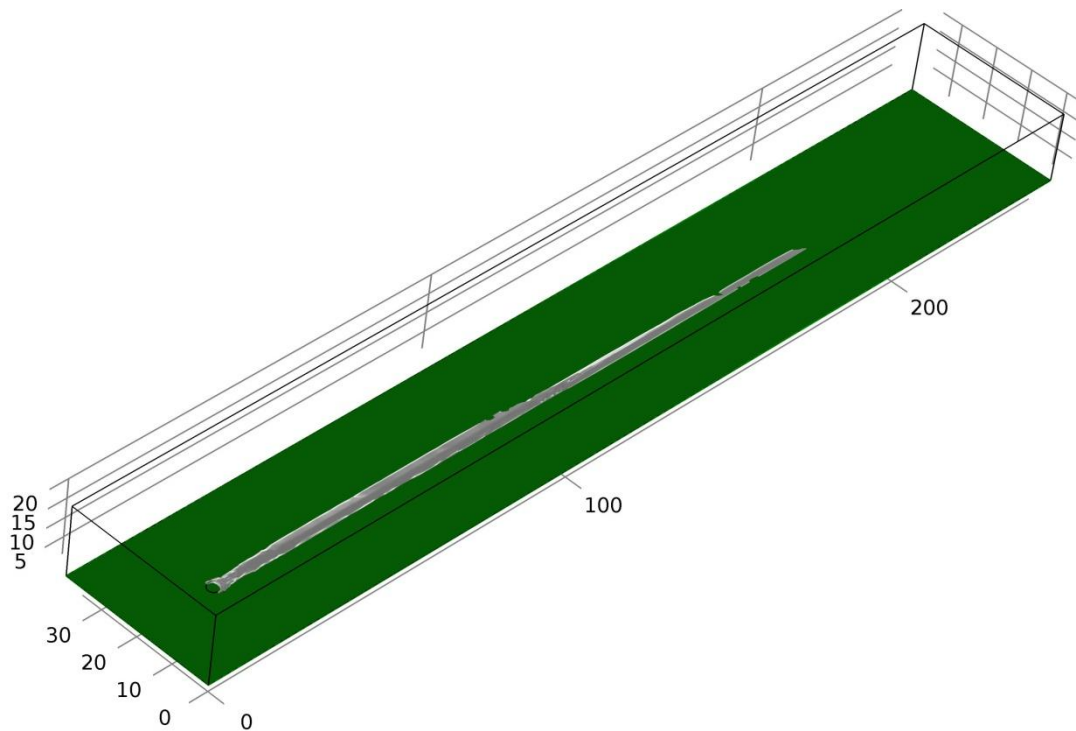


Figura 6.18. *Isosuperficie con frazione volumetrica di CO_2 pari al 20 %.* La forma geometrica circolare rappresenta la sezione superiore del cratere.

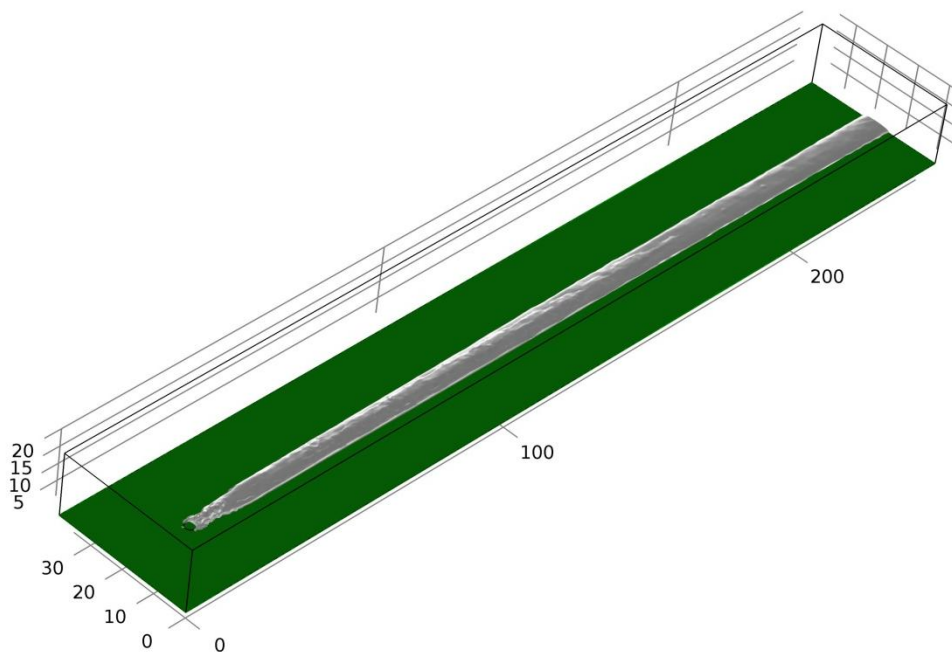


Figura 6.19. *Isosuperficie con frazione volumetrica di CO_2 pari al 4,5 %.* La forma geometrica circolare rappresenta la sezione superiore del cratere.

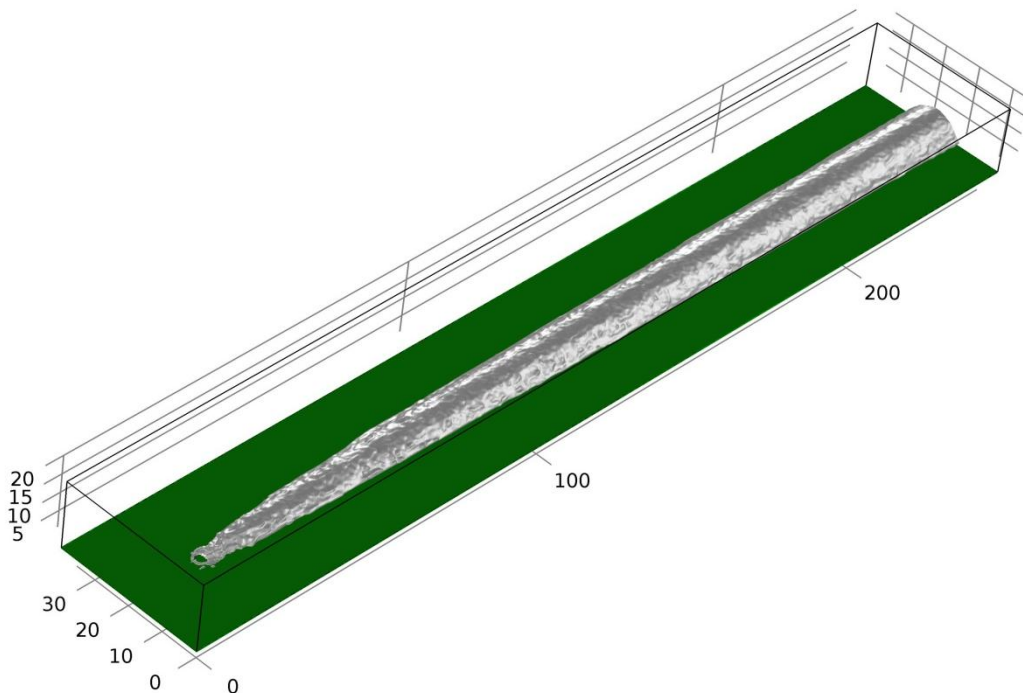


Figura 6.20. Isosuperficie con frazione volumetrica di CO₂ pari allo 0,5 %. La forma geometrica circolare rappresenta la sezione superiore del cratere.

Osservando le diverse immagini, a frazione volumetrica di CO₂ decrescente, emerge come le aree interessate dalla dispersione siano molto estese. Il confine è limitato a circa 250 m a valle del punto di rilascio ma il rilascio interessa sicuramente un'area superiore come si può notare dalla tendenza presente al confine di uscita.

La dispersione della CO₂ comporta la formazione di una struttura geometrica nettamente confinata in direzione del campo di moto del vento. Ciò non va generalizzato dal momento che la simulazione in esame ha assunto un campo di vento regolare ed entrante da una direzione ben determinata oltre ad una direzione del rilascio parallela alla precedente. Le condizioni meteo – climatiche sono determinanti ma nelle zone limitrofe al rilascio assumono un ruolo meno pesante (ad eccezione della direzione ovviamente). I cambiamenti di velocità e direzione del vento sono più rilevanti nello spostamento della massa di CO₂ negli istanti successivi al rilascio, ad una certa distanza a valle ma presso la quale la dispersione e il *mixing* con l'aria hanno proceduto alla diluizione. Lo studio in esame però vuole concentrarsi sulle condizioni più favorevoli alla dispersione nello spazio della CO₂ ovvero caratterizzate da una classe di stabilità neutrale o estremamente stabile (velocità del vento elevate e con grado di insolazione da medio a basso). Questo perchè nello studio del rilascio della CO₂ si ritiene più importante analizzare l'estensione del *plume* piuttosto che la frazione in volume vicino al punto di rilascio dal momento che la probabilità di presenza di bersagli nella zona immediatamente vicina a tale punto e nei primi istanti temporali è altamente improbabile.

Ritornando all'analisi delle simulazioni dei rilasci emerge che l'area interessata dalla dispersione della CO_2 si estende anche lungo la direzione trasversale rispetto all'asse del rilascio. Ciò a testimonianza della presenza di dispersione trasversale della sostanza che va via via crescendo allontanandosi dal punto di rilascio e che oltre ad espandere l'area interessata dalla presenza della CO_2 , la distribuisce diluendola via via che ci si allontana dal punto di rilascio. L'immagine che segue, che fa riferimento ad un'altezza di 1,5 m dal suolo, chiarisce tale affermazione.

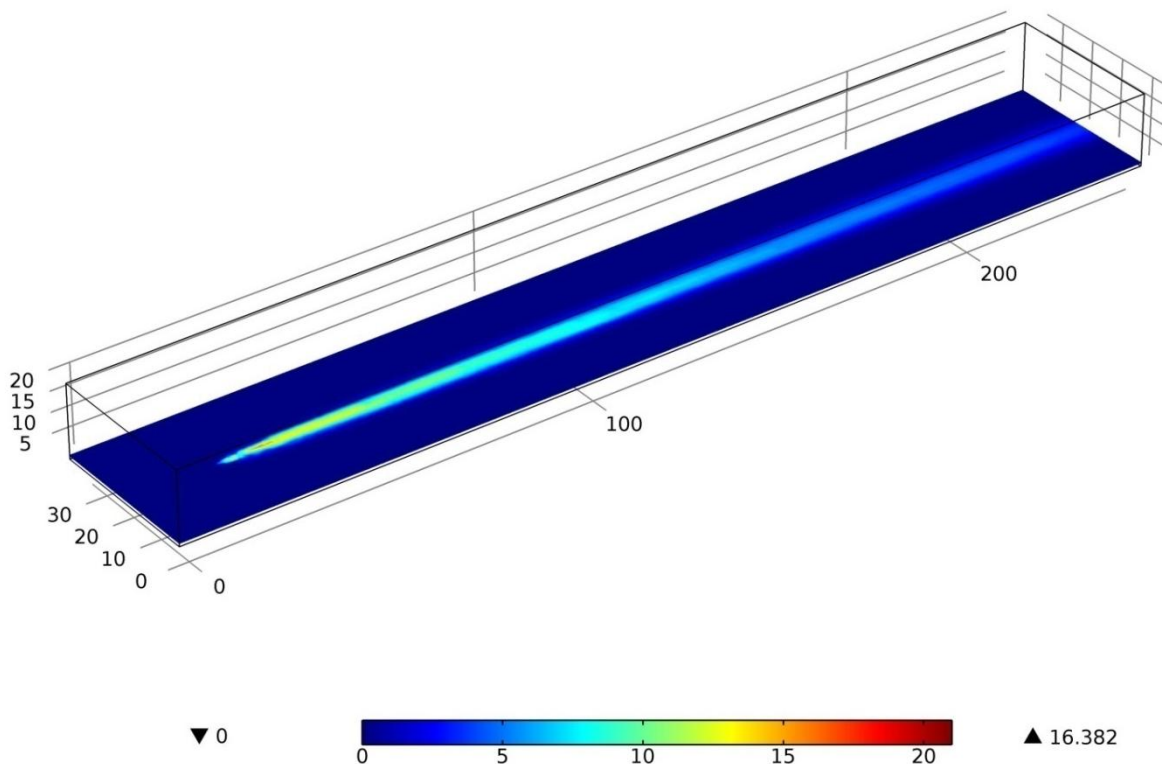


Figura 6.21. Rappresentazione della frazione in volume di CO_2 su un piano di taglio posto a 1,5 m di altezza dal suolo. Rilascio obliquo di CO_2 , assenza di emissione dal banco di ghiaccio secco e condizioni meteo medie italiane.

Il picco di concentrazione, pari al 16 % circa in volume di CO_2 , si colloca ad una distanza di un paio di metri dal punto di rilascio ma valori fino al 10 % si possono riscontrare anche fino a 75 m.

Tale condizioni, raggiunta a stazionario, e dunque già nei primi istanti che seguono il rilascio come indicato dalla figura 6.2 copre sottovento una distanza pari almeno a 250 m. In tale punto la diluizione determinata dal mixing porta la CO_2 a concentrazioni medie non superiori 2,4 %. E' ovvio che ad altezze inferiori dal suolo le stratificazioni determinano concentrazioni anche nettamente superiori. Al suolo, come mostra l'immagine che segue, i picchi e le alte

concentrazioni si estendono longitudinalmente per distanze superiori ad indicare la tendenza del gas pesante a stratificare.

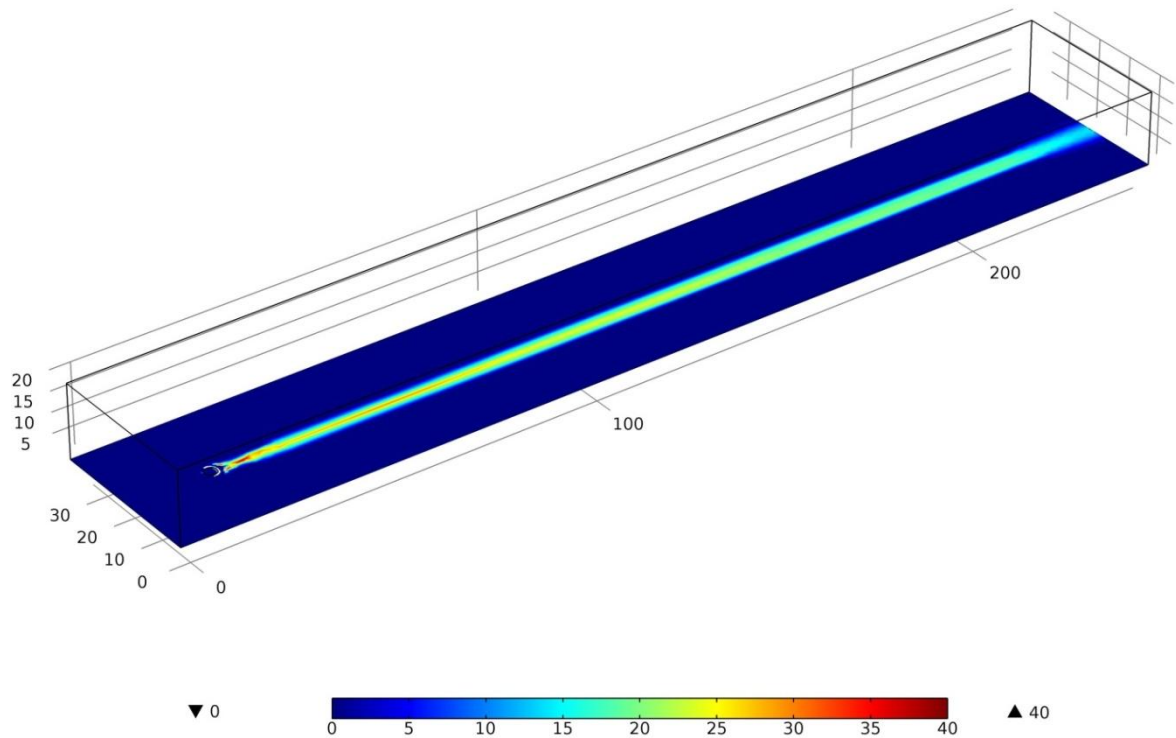


Figura 6.22. Rappresentazione della frazione in volume di CO₂ sul suolo. Rilascio obliquo di CO₂, assenza di emissione dal banco di ghiaccio secco e condizioni meteo medie italiane.

Tali concentrazioni al suolo tuttavia non sono rilevanti ai fini del rischio indotto su di un bersaglio umano ma servono a delineare la forte stratificazione che si produce a seguito del rilascio. Il rischio diventa considerevole se lungo il percorso della CO₂, come nel caso del rilascio dal banco di ghiaccio secco, si trovano avvallamenti o anche costruzioni con locali interrati che verrebbero presto invasi dalla CO₂.

La conformazione della nube che si forma dal rilascio non va intesa come assoluta dato che rilascio e campo di moto del vento sono paralleli. In caso di direzioni differenti, il *plume* acquisterebbe una conformazione anche nettamente differente soprattutto lontano dal rilascio quando la quantità di moto si avvicina a quella posseduta e trasmessa dal vento.

In conclusione dunque, nel caso di rilascio di sola CO₂ gassosa dalla tubazione con le proprietà elencate, il *plume* che viene a delinarsi presenta ad altezza uomo frazioni in volume che giungono anche al 16 % entro 30 m assialmente e localizzate al suo centro. La struttura che si forma è conica e sullo stesso piano gli estremi si estendono trasversalmente anche per 10 m. I picchi in frazione di volume si allontanano dal punto di rilascio al crescere dell'altezza dal suolo ma parallelamente vanno diminuendo in intensità. Per esempio, a 12 m dal suolo, il

picco in frazione si colloca a oltre 200 m dal punto di rilascio e si attesta sullo 0,21 % in volume di CO₂.

E' interessante capire se queste conclusioni siano le stesse oppure differenti nel caso di compresenza dell'emissione dal banco di ghiaccio. A tale scopo è stata eseguita una seconda simulazione che ha previsto sia l'emissione che la contemporanea emissione dal banco di ghiaccio in formazione. Mantenendo le stesse condizioni ambientali è stata dunque inserita un'ulteriore sorgente di emissione. Dato il carattere stazionario della simulazione il valore assunto per il flusso di CO₂ dalla superficie del banco è quello mediato nell'intervallo corrispondente allo sviluppo del *choked flow* dalla breccia della tubazione. In questo intervallo, che si estende per circa 250 s, tale valore si aggira sui 18 g/(m²s) di CO₂. La figura 6.23, riportata di seguito, mostra il risultato ottenuto sovrapponendo il rilascio di CO₂ gassosa a quello derivante dal banco di ghiaccio secco.

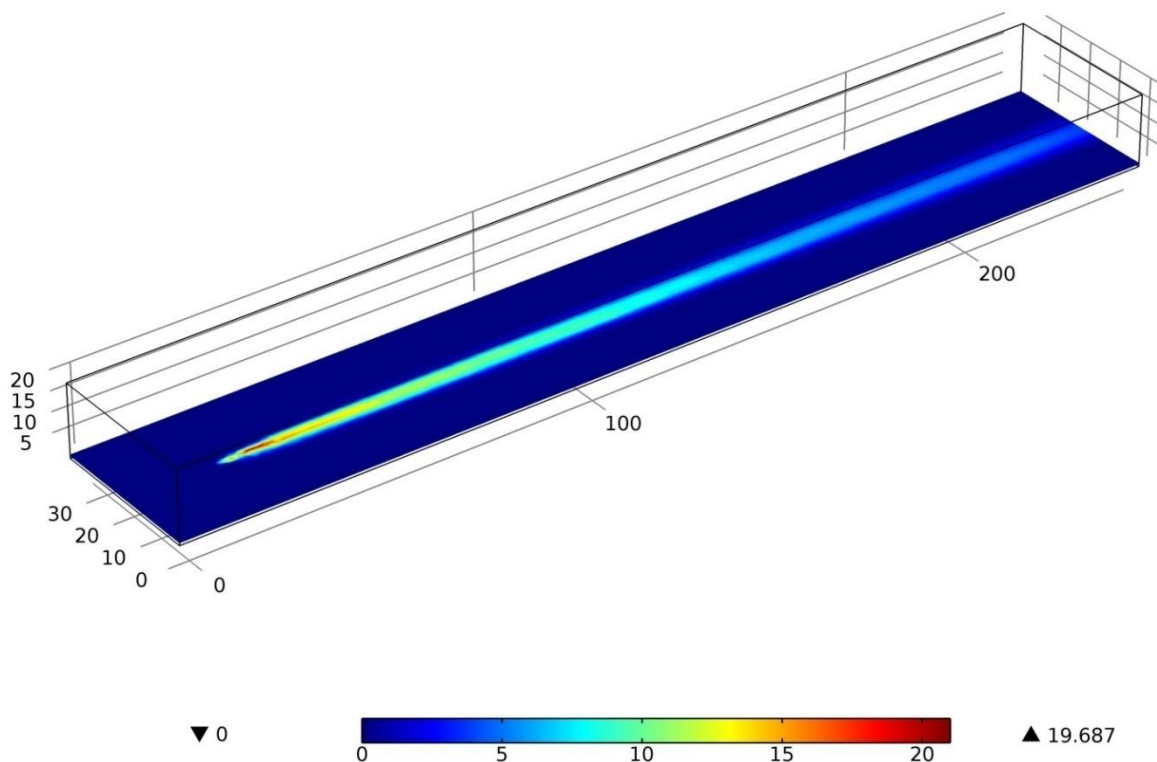


Figura 6.23. Rappresentazione della frazione in volume di CO₂ sul suolo. Rilascio obliquo di CO₂, in presenza di emissione dal banco di ghiaccio secco e condizioni meteo medie italiane.

Il confronto è da eseguire con la figura 6.20, che riporta lo stesso rilascio ma in assenza di una sorgente secondaria determinata dal banco di ghiaccio secco. A prima vista le caratteristiche del rilascio paiono essere le stesse tuttavia analizzando meglio emerge che in prossimità del rilascio il picco di CO₂ cresce di qualche punto percentuale portandosi ad oltre il 19 % rispetto al precedente 16 %. Questo picco è localizzato pressoché nella stessa area ovvero

entro 3 metri dal termine del cratere tuttavia si riscontra un allungamento dell'area interessata da frazioni comprese tra l'8 e il 13 %. In effetti, mentre nel caso senza banco di ghiaccio tale area si estende entro i 29 metri, ora si riscontrano zone al 13 % anche a posizioni vicine ai 48 m. Oltre, ovvero allontanandosi ulteriormente dal punto di rilascio, non si apprezzano differenze degne di nota.

Ciò è spiegabile secondo la ragione che segue. Essa è insita negli effetti locali che determina il banco nel senso che contribuisce alla presenza della CO₂ solo su estensioni vicine al punto di rilascio, su una scala nettamente inferiore rispetto a quella caratteristica del getto. Ciò non significa che il banco non abbia alcun effetto sulla fisica del rilascio ma che i suoi effetti sono rilevanti solo negli strati bassi dato che la quantità di moto della CO₂ che lo abbandona si adegua immediatamente al campo di moto di gran lunga predominante del vento e del rilascio. I picchi di concentrazione attesi potrebbero, inizialmente, apparire più alti e non limitati a pochi punti percentuali. Tuttavia gli effetti del rilascio dal banco interessano gli strati più bassi non essendo presenti forze o motivi affinché vi sia un mixing che trasferisca, senza diluire, verso quelli superiori. Infatti, data la maggiore densità della CO₂ rispetto al fluido circostante, essa tende a stazionare al basso arricchendo gli strati più vicini al suolo. Inoltre poi la quantità di moto del getto investe il banco di ghiaccio e trascina la CO₂ che libera ma, poi, entra nelle stratificazioni basse di un campo di moto che va rallentando adeguandosi alla velocità del vento e dunque tende a sostare al basso e su distanze vicine al rilascio. In effetti, indagando meglio i valori a quote vicine al suolo, si può rilevare un importante aumento della frazione che, nei punti più vicini al rilascio, può anche raddoppiare. Queste marcate differenze, tuttavia, vanno appiattendosi al crescere della quota dal suolo.

I risultati CFD finora esposti mostrano che la presenza del banco di ghiaccio secco determina un incremento di situazioni di pericolosità per la salute umana. La sorgente differita nel tempo che si genera può delineare, anche ad alcune decine di metri a valle, porzioni di spazio interessate da frazioni in volume di CO₂ pericolose per l'organismo umano. Tuttavia è importante puntualizzare alcune osservazioni anche sull'estensione temporale del fenomeno.

Il grafico di figura 6.24 mostra il profilo temporale di frazione liquida (in massa) legato alla tubazione discussa nella sezione 6.3.5.

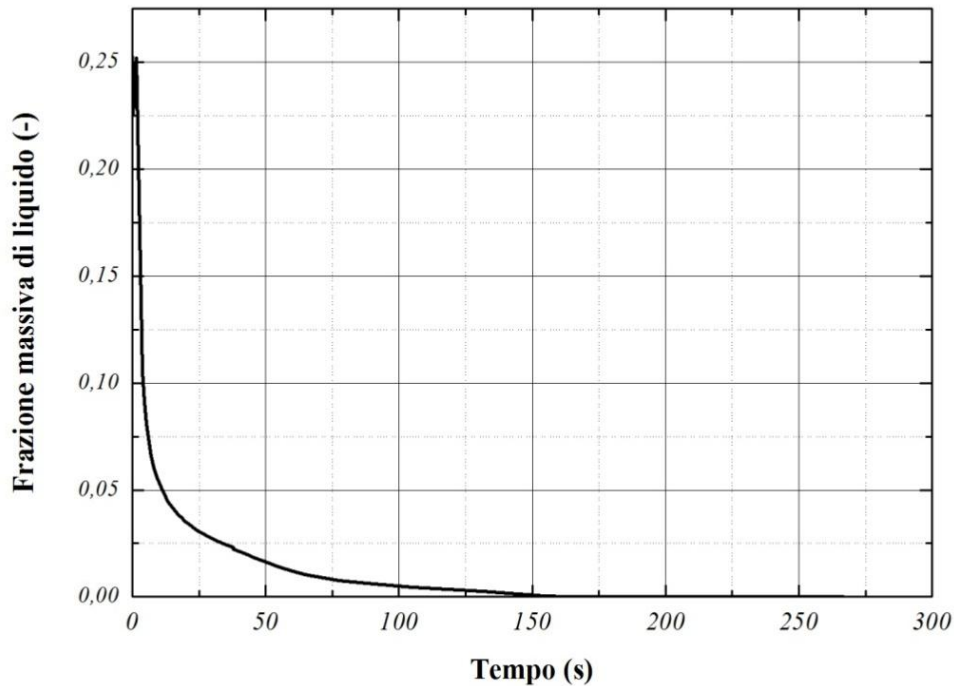


Figura 6.24. Andamento temporale della frazione in massa di CO_2 liquida prodotta dal rilascio descritto nella sezione 6.3.5.

Il profilo espresso in termini di frazione massiva è utile nella conversione alla rispettiva quantità di solido che si forma a seguito del rilascio, essendo valido il principio di conservazione della massa.

Integrando numericamente nel tempo la funzione costruita moltiplicando tale funzione temporale per il rispettivo profilo nel tempo della portata massiva rilasciata, si ottiene la quantità di CO_2 residua dopo il rilascio. Da tale calcolo emerge che, complessivamente, il banco di ghiaccio secco che si forma ha una massa di circa 30500 kg ovvero $30,5 \text{ t}$.

Sempre integrando nel tempo il profilo della portata che sublima dal banco, ottenuto dal modello di Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008) e accoppiando il valore a quanto ottenuto e al fatto che l'estensione media superficiale sia di circa 10 m^2 si trova che il tempo utile per l'esaurimento completo del banco ammonta a non meno di 9 giorni.

Questa osservazione mette in evidenza un fatto importante ovvero la diversità di scala temporale tra i diversi fenomeni connessi ad un rilascio accidentale di CO_2 da infrastrutture CCS. La figura 6.25 ha lo scopo di mettere in evidenza questo concetto e si riferisce ad una posizione sottovento generica nello spazio ma vicina al punto di rilascio (entro qualche decina di metri).

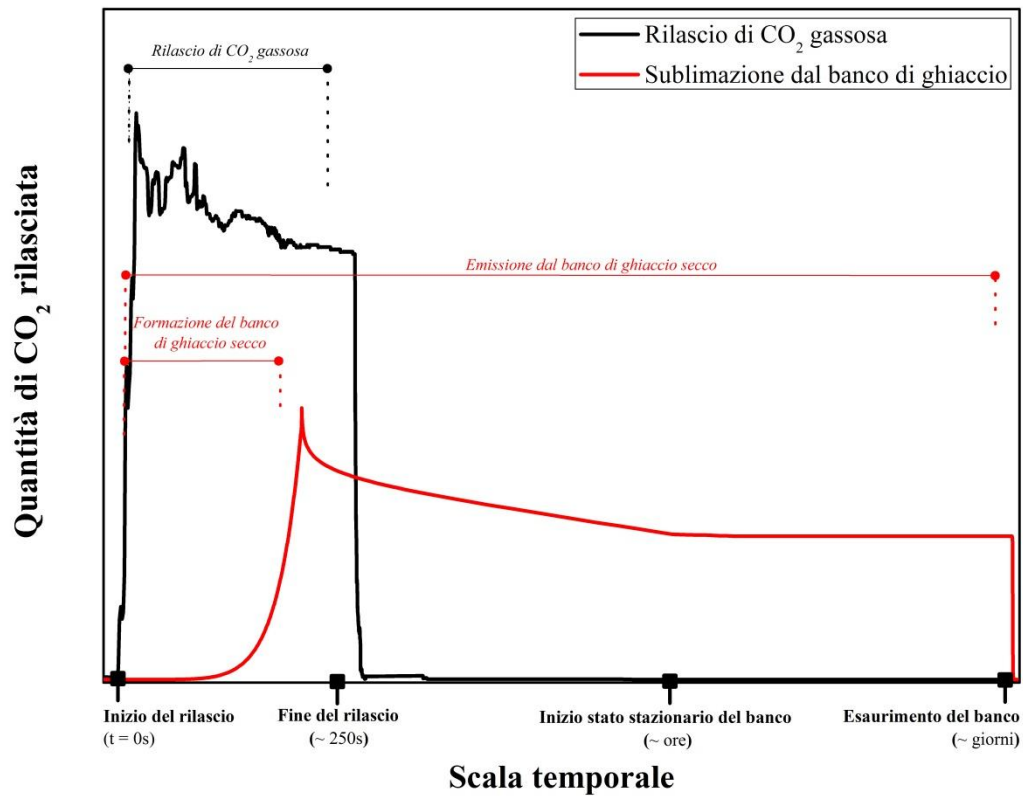


Figura 6.25. Scansione temporale dei principali fenomeni connessi ad un rilascio accidentale di CO₂ da infrastruttura per CCS.

La rappresentazione 6.25 soprastante, non in scala, mostra come già ampiamente discusso che i principali fenomeni sono due: il rilascio diretto della frazione gassosa di CO₂ mediante il getto e la sublimazione del ghiaccio secco che costituisce il banco. Questi due fenomeni, però, si sviluppano su scale temporali estremamente diverse. Infatti mentre il rilascio, dipendentemente dalle condizioni di trasporto della CO₂ e dalla lunghezza del tratto di pipeline sezionato dalle valvole, si conclude in alcuni minuti, la sublimazione del banco di ghiaccio secco può protrarsi per ore se non giorni, in funzione della sua estensione. Le quantità indicate nell'asse delle ordinate della figura 6.25 non sono in scala in quanto dipendono dalla particolare circostanza incidentale che viene a delinearsi ma danno un'idea, nel tempo, del peso relativo tra i due contributi. Nei primi istanti la sorgente rilevante di rischio è determinata dalla CO₂ gassosa accompagnata e dispersa dal getto. Contemporaneamente, però, la frazione liquida che poi solidifica dà vita al banco di ghiaccio. La sua estensione, che determina anche la quantità di CO₂ gassosa connessa alla sublimazione e il suo profilo nel tempo, dipende dal particolare profilo temporale della frazione non gassosa di CO₂ legata al rilascio e dunque va calcolata caso per caso. In generale, però, il tempo utile alla sua formazione è più breve di quello corrispondente al rilascio poiché la frazione liquida di CO₂ che esce dalla tubazione va diminuendo nel tempo. Inoltre, il processo sublimativo

inizia quasi istantaneamente con il deposito al suolo del ghiaccio secco. Dalla modellazione proposta da Mazzoldi et al. (Mazzoldi et al., 2008) la quantità di CO₂ emessa raggiunge molto rapidamente un massimo e poi va stabilizzandosi, in alcune ore, mantenendosi ad uno stato stazionario. L'emissione continua anche per giorni e dunque per unintervallo temporale molto più ampio di quello del rilascio.

Nel calcolo delle conseguenze del rilascio si può in generale trascurare la formazione del banco di ghiaccio secco ma soltanto nei primi istanti del fenomeno e comunque solo dopo aver verificato che il quantitativo di ghiaccio secco e dunque la portata di CO₂ emessa non siano rilevanti in relazione alle quantità complessive rilasciate. In questo caso, dunque, assumere l'intero rilascio come costituito da sola CO₂ gassosa tralasciando l'eventualità della formazione del banco consente un'analisi sicuramente conservativa. Nello studio però delle conseguenze ad ore o giorni di distanza dal momento del rilascio è essenziale sottolineare e ricordare che è il banco di ghiaccio secco a costituire la principale sorgente di rischio.

Tutto ciò consente di affermare non solo che il banco di ghiaccio secco costituisce localmente una situazione di pericolo ma anche che tale pericolosità permane per giorni dopo il rilascio. Quest'aspetto è rilevante poiché suggerisce di adottare, anche a giorni di distanza dal rilascio, un comportamento sempre cauto sia nelle operazioni di salvataggio che di sola manutenzione dell'infrastruttura e rimozione del banco. Atteggiamenti poco attenti e la mancata dotazione di dispositivi di protezione individuale possono, come visto dai risultati delle simulazioni, generare condizioni di tossicità e talvolta anche di letalità per l'organismo umano.

Conclusioni

Gli obiettivi di questo lavoro si sono concentrati sia sulla stima della dimensione delle particelle che seguono ad un rilascio accidentale di CO₂ da infrastrutture per *Carbon Capture and Storage* che sulla successiva termo fluido dinamica di tali particelle nella ricaduta verso il suolo.

La stima dimensionale delle particelle è stata condotta ricorrendo ad alcuni modelli sia analitici che di natura empirica nei quali sono stati presi in considerazione tutti i fenomeni rilevanti nella modellazione del rilascio quali le condizioni termodinamiche del fluido, la velocità di uscita, la dimensione del foro, i meccanismi di *breakup* e la solidificazione a ghiaccio secco.

I risultati hanno mostrato che sia le condizioni termodinamiche di trasporto del fluido che la geometria del foro sono determinanti sulla dimensione finale delle particelle di ghiaccio secco. Compatibilmente con le condizioni di trasporto reali della CO₂ è emerso che le particelle difficilmente superano i 50 µm nel caso di trasporto ad 80 bar e i 30 µm a 100 bar. In generale le stime dalle correlazioni sperimentali sovrastimano questi risultati, ottenuti invece dall'applicazione di un modello più preciso anche se gli ordini di grandezza sono rispettati; in questo caso le dimensioni si contengono sotto ai 120 – 130 µm . Un aumento sia di temperatura che di pressione determinano sempre una contrazione delle dimensioni delle particelle. Al contrario, invece, una diminuzione della velocità imputabile ad esempio alla presenza di ostacoli e all'impatto col suolo contribuisce a incrementare anche di dieci volte tale dimensione. Sia il modello analitico che quelli empirici ne hanno dato testimonianza.

Tuttavia tutti i risultati ottenuti sono difficilmente validabili data l'estrema carenza di dati sperimentali a riguardo. I pochi disponibili, peraltro usati come riscontro, sono incompleti e non consentono in alcun modo di eseguire un'analisi di sensibilità sui diversi parametri.

La successiva fase di modellazione della ricaduta al suolo ha coinvolto la costruzione di un modello analitico costituito da un accoppiamento tra bilanci di moto, materia ed energia. Questo con l'obiettivo di investigare la termo fluido dinamica della particella di ghiaccio secco in volo e di determinare i parametri più influenti sulla dinamica complessiva. Gli esiti della modellazione hanno mostrato una marcata influenza sia della dimensione iniziale delle particelle che della velocità relativa tra particella e aria. Al crescere della dimensione delle particelle il deposito al suolo è più probabile. Ciò è vero per rilasci diretti obliquamente e verticalmente verso il basso poiché un aumento di dimensioni delle particelle non discrimina sensibilmente depositi o meno al suolo nel caso di rilasci orizzontali. Nel caso di rilasci

obliqui verso il basso, sotto condizioni meteo medie italiane, la soglia dimensionale si aggira sui 170 μm che cala a 130 μm nel caso di rilasci diretti verticalmente verso il basso. Il parametro temperatura ambiente non ha un ruolo importante nella dinamica complessiva se non nel caso di rilasci orizzontali ma un suo calo, anche di 20 K, non modifica le conclusioni sul deposito al suolo. L'umidità relativa, analogamente, non manifesta alcun ruolo apprezzabile e le variazioni che induce nella termo fluido dinamica sono così sottili da essere di fatto impercettibili e un simile discorso vale anche per la classe di stabilità atmosferica ad esclusione del caso di getti orizzontali.

Queste considerazioni portano alla necessità di in un'analisi più precisa del fenomeno, condotta con lo scopo di indagare meglio i singoli contributi termici al bilancio termico complessivo della particella. E' emerso, a sostegno delle precedenti osservazioni, un ruolo determinante sia del contributo imputabile al calore sensibile, a quello latente e infine anche a quello derivante dall'attrito. Quest'ultimo ha portato alla luce un risultato importante; nella maggior parte delle più recenti dissertazioni riguardanti la formazione e il deposito di ghiaccio secco a seguito di rilasci accidentali da infrastrutture CCS, non viene mai menzionato quando esso sia determinante nel definire la termo fluido dinamica complessiva della particella. Tale contributo derivante dalle alte velocità in gioco, in certe situazioni, giunge a pesare sul flusso di calore anche per più del 30 % rispetto a quello totale e in generale non influisce mai per meno del 20 %. Parallelamente a questi risultati è comunque emerso che nel caso di rilasci orizzontali non si ha deposito al suolo, a meno che non siano coinvolte particelle di dimensione incompatibile con le conseguenze di un rilascio accidentale. Si ha invece del deposito al suolo nel caso di rilasci obliqui e verticali verso il basso. Le due situazioni non sono molto differenti e la dimensione di soglia si aggira, sotto condizioni medie italiane e circostanze compatibili con le condizioni operative delle tubazioni reali, sui 120 – 130 μm e dunque vi sono concrete possibilità che si formi un deposito di ghiaccio secco.

La carenza di dati sperimentali e i pochi disponibili, ma incompleti, non permettono la possibilità di validare queste considerazioni. Si desidera sottolineare che una sperimentazione in questo senso, anche su scala reale in campo aperto, è quantomeno suggeribile al fine di colmare le lacune conoscitive e discriminare i fattori rilevanti da quelli trascurabili.

Concludendo sono stati poi indagati gli effetti sulla salute umana della sublimazione di un banco di ghiaccio secco mediante un codice commerciale di calcolo CFD. Sia su una geometria 2D che 3D di dimensioni reali è emerso che nei pressi del banco di ghiaccio, entro almeno 40 m sottovento, sussistono porzioni di spazio entro le quali la frazione in volume di CO_2 ad altezza uomo è incompatibile con soste prolungate. Un aumento della temperatura

ambientale nonché una situazione meteorologica stabile aggravano sensibilmente i pericoli confermando che durante attività di soccorso nonché di manutenzione è assolutamente necessario prestare seria attenzione operando cautamente onde evitare circostanze pericolose per la vita stessa degli operatori. Da un'analisi delle scale temporali connesse al fenomeno di rilascio e a quello della sublimazione dal banco di ghiaccio secco è infine emerso che la dinamica connessa al banco stesso può esaurirsi anche dopo alcuni giorni, rendendola di fatto la principale sorgente di rischio in caso di interventi di soccorso e manutenzione successivi all'incidente.

Nomenclatura

a	=	assorbività della CO ₂ (-)
A	=	superficie esposta al flusso di calore (m ²)
A_{tr}	=	area trasversale esposta dalla particella (m ²)
A^R	=	energia libera di Helmholtz (J)
C	=	coefficiente di efflusso (-)
C_p	=	capacità termica a pressione costante (J/K)
C_v	=	capacità termica a volume costante (J/K)
C_λ	=	costante della formula di Levich (-)
C_μ	=	costante della definizione di viscosità turbolenta (-)
c_{p,CO_2}^l	=	calore specifico a pressione costante della CO ₂ liquida (J/(kg K))
c_{p,CO_2}^s	=	calore specifico a pressione costante della CO ₂ solida (J/(kg K))
c_{p,CO_2}^g	=	calore specifico a pressione costante della CO ₂ gassosa (J/(kg K))
c_s	=	concentrazione molare di CO ₂ nelle vicinanze della superficie della particella (mol/m ³)
c_∞	=	concentrazione molare di CO ₂ nell'ambiente <i>bulk</i> (mol/m ³)
D_{AB}	=	coefficiente di diffusione binario (m ² /s)
d_o	=	diametro iniziale della particella sferica (m)
d_0	=	diametro dell'orifizio (m)
d_i	=	diametro della particella prima della solidificazione (m)
d	=	diametro della particella (m)
\bar{d}	=	valore medio della distribuzione logaritmica normale primaria (m)
d_{max}	=	diametro massimo ammissibile della particella (m)
d_{rand}	=	valore casuale del diametro della particella (m)
E	=	energia posseduta dal fluido surriscaldato (J)
F	=	energia persa per attrito (J)
\mathbf{F}_p	=	vettore forza peso
\mathbf{F}_b	=	vettore spinta di Archimede
\mathbf{F}_a	=	vettore forza di attrito
f	=	fattore di attrito della particella
f_{rand}	=	valore casuale della distribuzione logaritmica normale primaria
f_{max}	=	valore massimo della distribuzione logaritmica normale primaria
f_v	=	frazione di liquido vaporizzata (-)
$f(d)$	=	funzione logaritmica normale primaria

g	=	accelerazione di gravità (m/s^2)
g_c	=	gravità specifica (-)
\mathbf{g}	=	vettore accelerazione di gravità
Gr	=	numero adimensionale di Grashof (-)
h_m	=	coefficiente di trasporto di massa (m/s)
h_Q	=	coefficiente di scambio di calore per convezione ($\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$)
I	=	irradianza solare (W/m^2)
J	=	velocità di nucleazione omogenea
K	=	coefficiente di attrito della particella (kg/m)
k	=	energia cinetica turbolenta (m^2/s^2)
k_B	=	costante di Boltzmann (J/K)
k_f	=	frequenza di collisione
K_M	=	costante di Von Karman (-)
L_v	=	calore latente di vaporizzazione (J/mol)
L_s	=	calore latente di sublimazione (J/mol)
l	=	lunghezza del percorso dalla condizione di stagnazione a quella dell'orifizio (m)
m	=	massa (kg)
m_d	=	massa della particella (kg)
Nu	=	numero adimensionale di Nusselt (-)
Oh	=	numero adimensionale di Ohnesorge (-)
P	=	pressione (Pa)
p^{sat}	=	pressione di saturazione (Pa)
P_c	=	pressione critica (Pa)
P_r	=	pressione ridotta (-)
P_d	=	pressione dentro alla particella (Pa)
PM	=	peso molecolare (g/mol)
p_w	=	tensione di vapore reale dell'acqua (Pa)
\dot{Q}	=	flusso di calore evaporativo
Q_a	=	flusso di calore di attrito (W)
Q_l	=	flusso di calore latente (W)
Q_{amb}	=	flusso di calore dall'ambiente esterno (W)
Q_{irr}	=	flusso di calore da irraggiamento (W)
Q_s	=	flusso di calore sensibile (W)
R	=	costante universale dei gas ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)
Ra	=	numero adimensionale di Rayleigh (-)

Re	=	numero adimensionale di Reynolds (-)
RH	=	umidità relativa (-)
r_c	=	raggio critico di nucleazione (m)
r_1	=	raggio della bolla (m)
r_2	=	raggio della goccia (m)
S	=	entropia (J/K)
Sc	=	numero adimensionale di Schmidt (-)
Sh	=	numero adimensionale di Sherwood (-)
T	=	temperatura (K, °C)
T_c	=	temperatura critica (K)
T_r	=	temperatura ridotta (-)
T_{min}	=	temperatura di ebollizione minima (K)
T_d	=	temperatura della particella (K)
T_{eb}	=	temperatura di ebollizione in equilibrio con la pressione esterna (K)
T_{subl}	=	temperatura di sublimazione della CO ₂ a pressione atmosferica (K)
t	=	tempo (s)
u	=	velocità del fluido (m/s)
u_o	=	velocità relativa goccia – fluido atmosferico (m/s)
u_{jet}	=	velocità media del getto in condizione di post - espansione (m/s)
\mathbf{u}_{xyz}	=	versore diretto come il rispettivo asse cartesiano
u_f	=	<i>friction velocity</i> (m/s)
u_{10m}	=	velocità del vento a 10 m di quota dal suolo (m/s)
$u_{CO_2,out}$	=	velocità istantanea di uscita della CO ₂ dall'orifizio (m/s)
V	=	volume della particella (m ³)
v	=	volume molare (m ³ /mol)
v_c	=	volume molare critico (m ³ /mol)
v_{sat}	=	volume molare allo stato termodinamico di saturazione (m ³ /mol)
\mathbf{v}_r	=	vettore velocità relativa aria – particella
\mathbf{v}_d	=	vettore velocità della particella
\mathbf{v}_v	=	vettore velocità del vento
$v_{dx,dy,dz}$	=	componenti della velocità della particella lungo le direzioni dei rispettivi assi
W	=	lavoro meccanico (J)
We	=	numero adimensionale di Weber (-)
y_0	=	lunghezza caratteristica di rugosità superficiale (m)
y_{CO_2}	=	frazione molare di CO ₂ in atmosfera (-)

z	=	quota rispetto ad un riferimento (m)
$\Delta\tilde{H}$	=	variazione dell'entalpia molare (J/mol)
ΔH_v	=	calore di vaporizzazione del liquido (J/kg)
ΔG_{max}^*	=	energia libera di Gibbs di un nucleo con raggio critico (J)
$\Delta\tilde{S}$	=	variazione dell'entropia molare (J/K·mol)
$\Delta\tilde{V}$	=	variazione del volume molare (m ³ /mol)
Δt	=	intervallo temporale di discretizzazione (s)

Lettere greche

α	=	fase alfa
β	=	fase beta
γ	=	rapporto tra calori specifici (-)
ε	=	velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta (m ² /s ³)
ε_l	=	emissività alle grandi lunghezze d'onda (-)
λ	=	conduttività termica (W/(m K))
η	=	viscosità dinamica (cP)
μ_α	=	potenziale chimico riferito alla fase α (kJ/mol)
ν	=	varianza della distribuzione logaritmica normale primaria (m)
ρ	=	densità (kg/m ³)
ρ_a	=	densità del fluido presente nell'ambiente atmosferico (kg/m ³)
ρ_d	=	densità del fluido della goccia (kg/m ³)
σ	=	tensione superficiale (N/m)
ω	=	fattore acentrico (-)
ω_i	=	frazione in massa della specie i (-)

Acronimi

CFC	=	Clorofluorocarburo
CCS	=	<i>Carbon Capture and Storage</i>
DIPPR	=	<i>Design Institute for Physical Properties</i>
EGIG	=	<i>European Gas Pipeline Incident Data Group</i>
GHG	=	<i>Green House Gas</i>
IPCC	=	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LPG	=	<i>Liquefied Petroleum Gas</i>
NIOSH	=	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>

ppm	=	parti per milione
SNG	=	<i>Substitute Natural Gas</i>
STEL	=	<i>Short – Term Exposure Limit</i>
TNO	=	<i>Netherlands Organization for Applied Scientific Research</i>
TWA	=	<i>Time – Weighted Average</i>
UNFCCC	=	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>

Pedici

α, β	=	fasi termodinamiche α e β
air	=	proprietà dell'aria
c	=	proprietà allo stato termodinamico critico
f	=	stato finale della trasformazione
H_2O	=	proprietà dell'acqua
i	=	stato iniziale della trasformazione
l	=	proprietà della fase liquida
r	=	proprietà termodinamica ridotta
s	=	proprietà della fase solida
sat	=	proprietà allo stato termodinamico di saturazione
v	=	proprietà della fase gassosa
wind	=	proprietà del campo di moto del vento

Apici

E	=	proprietà termodinamica di eccesso
IG	=	proprietà allo stato di gas ideale
R	=	proprietà termodinamica ridotta

Appendice

Appendice al capitolo 5.

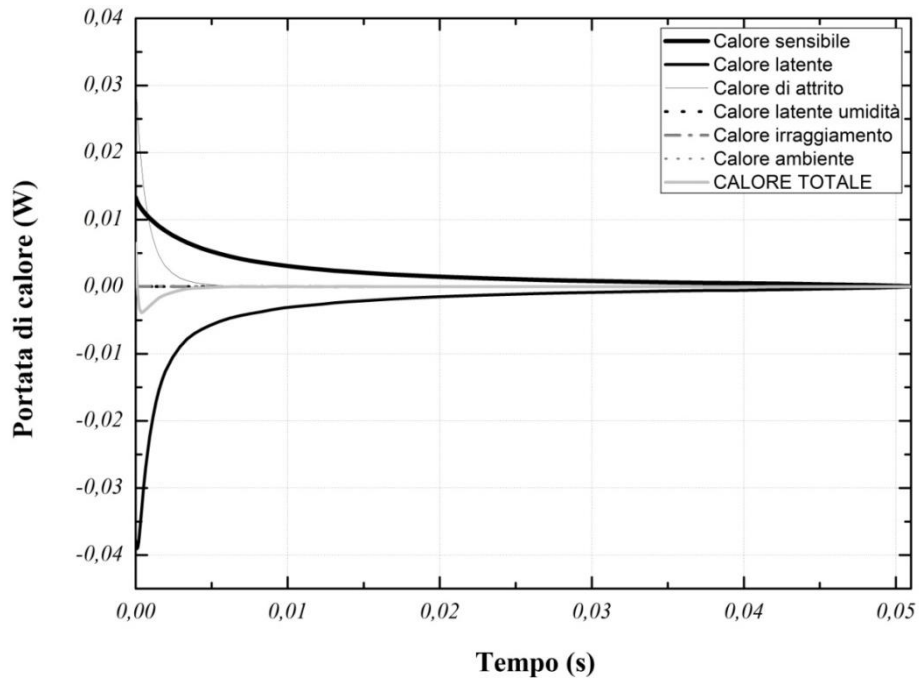


Figura A.1. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
Dimensione iniziale: 100 μm ; temperatura ambiente: 273,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

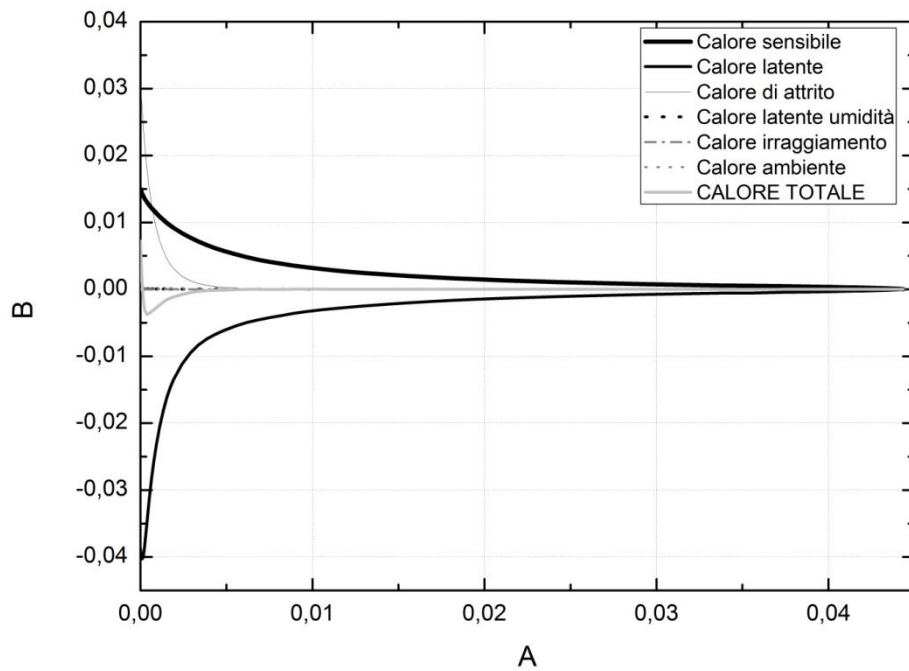


Figura A.2. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
Dimensione iniziale: 100 μm ; temperatura ambiente: 283,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

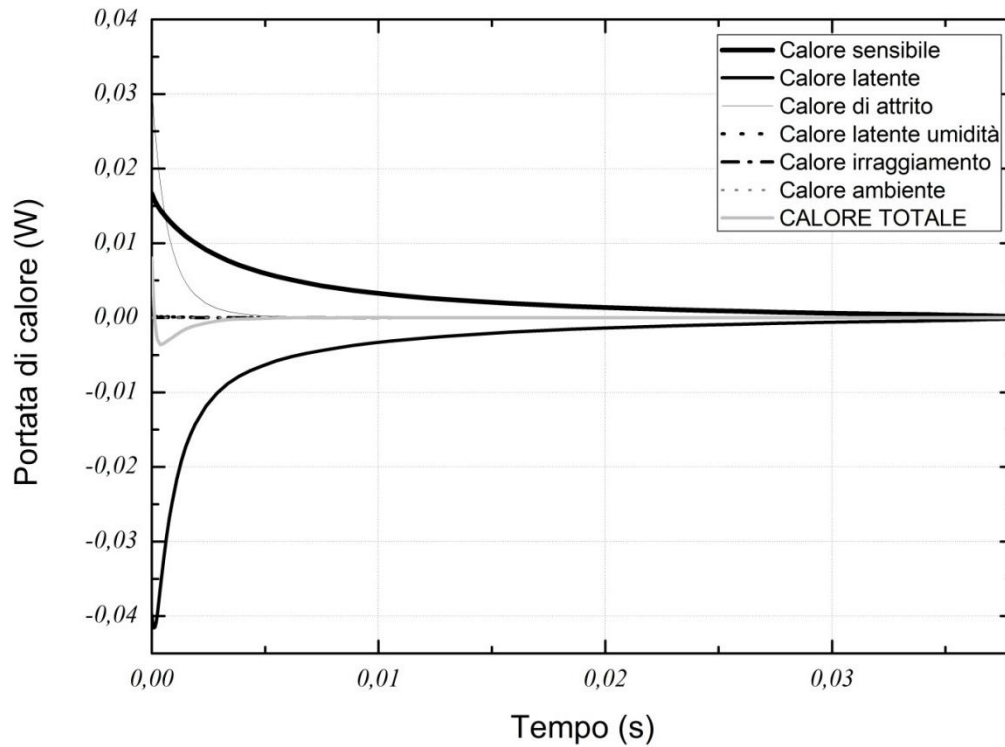


Figura A.3. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: 100 μm ; temperatura ambiente: 293,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

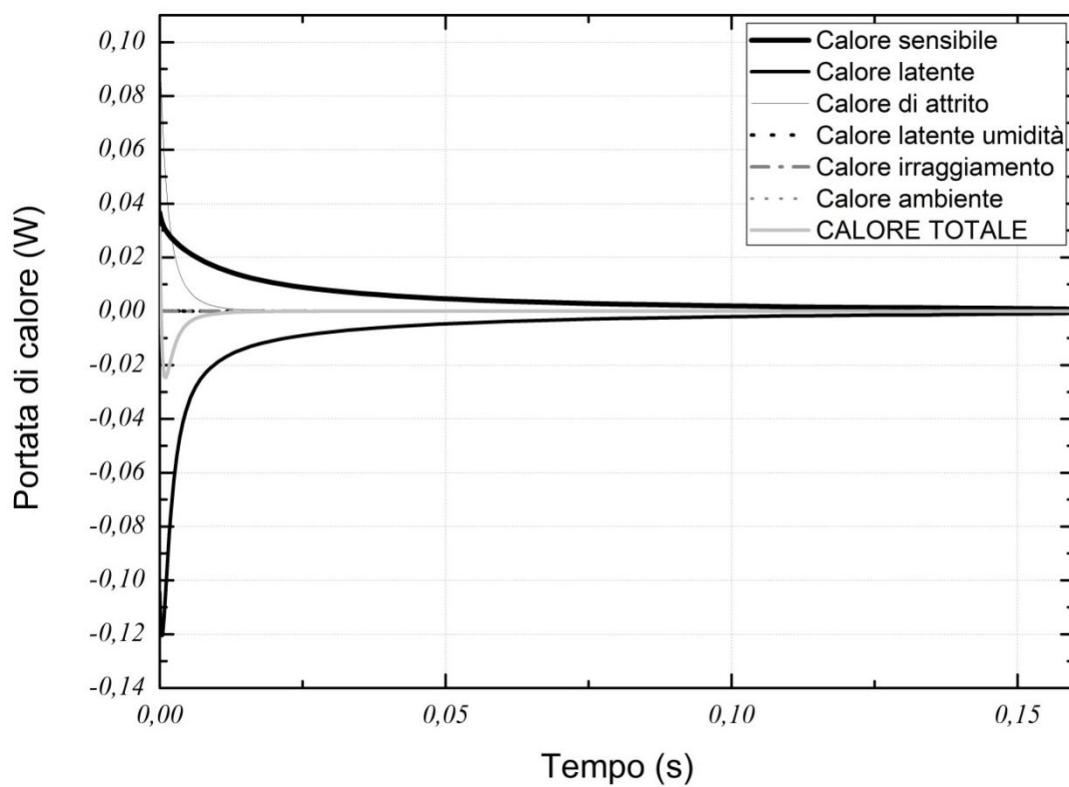


Figura A.4. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: 200 μm ; temperatura ambiente: 273,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

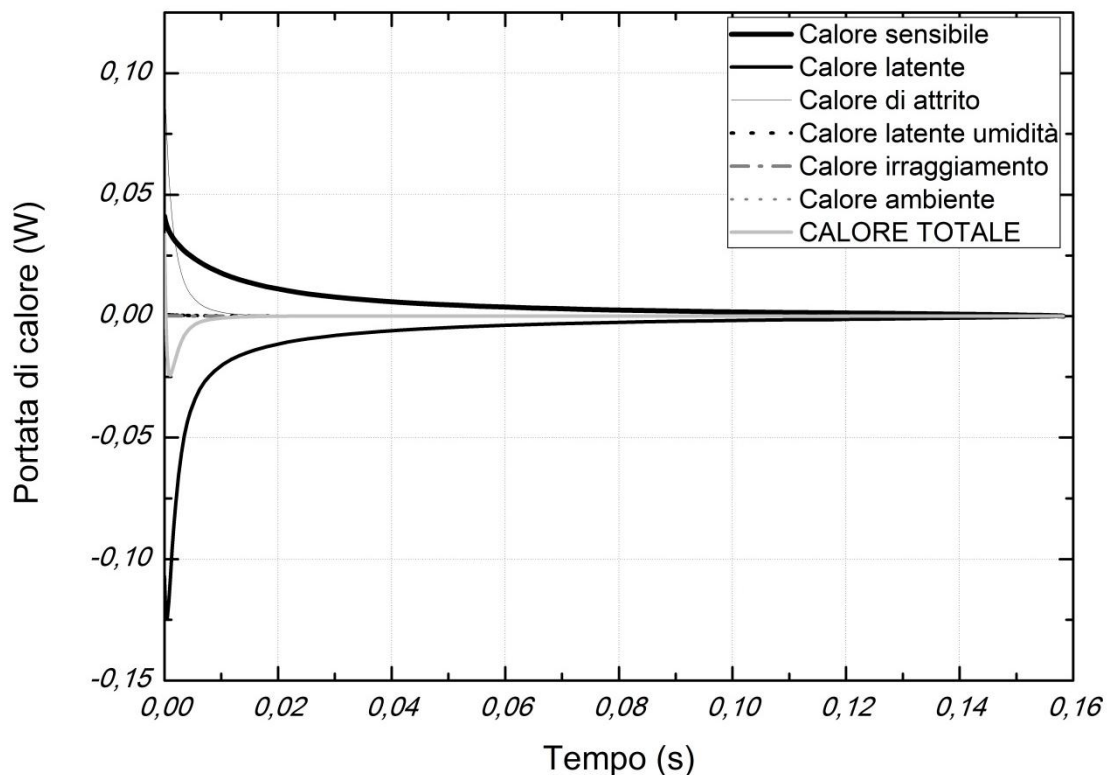


Figura A.5. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: 200 μm ; temperatura ambiente: 283,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

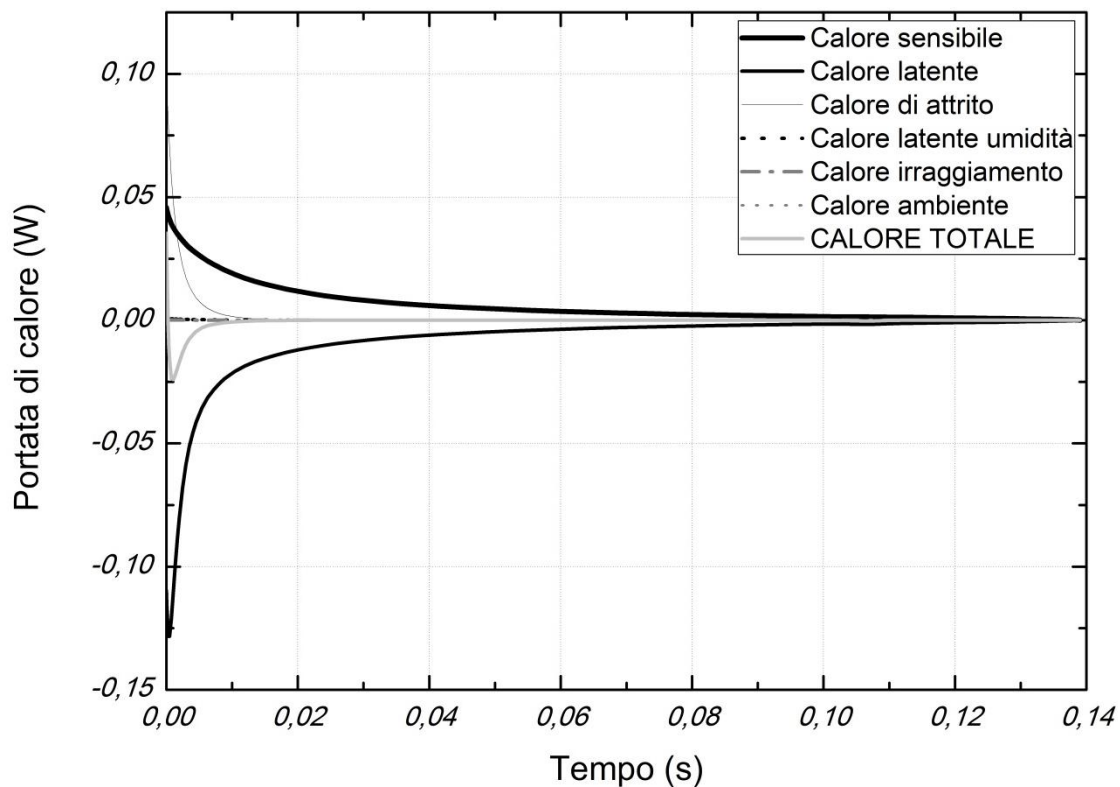


Figura A.6. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: 200 μm ; temperatura ambiente: 293,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

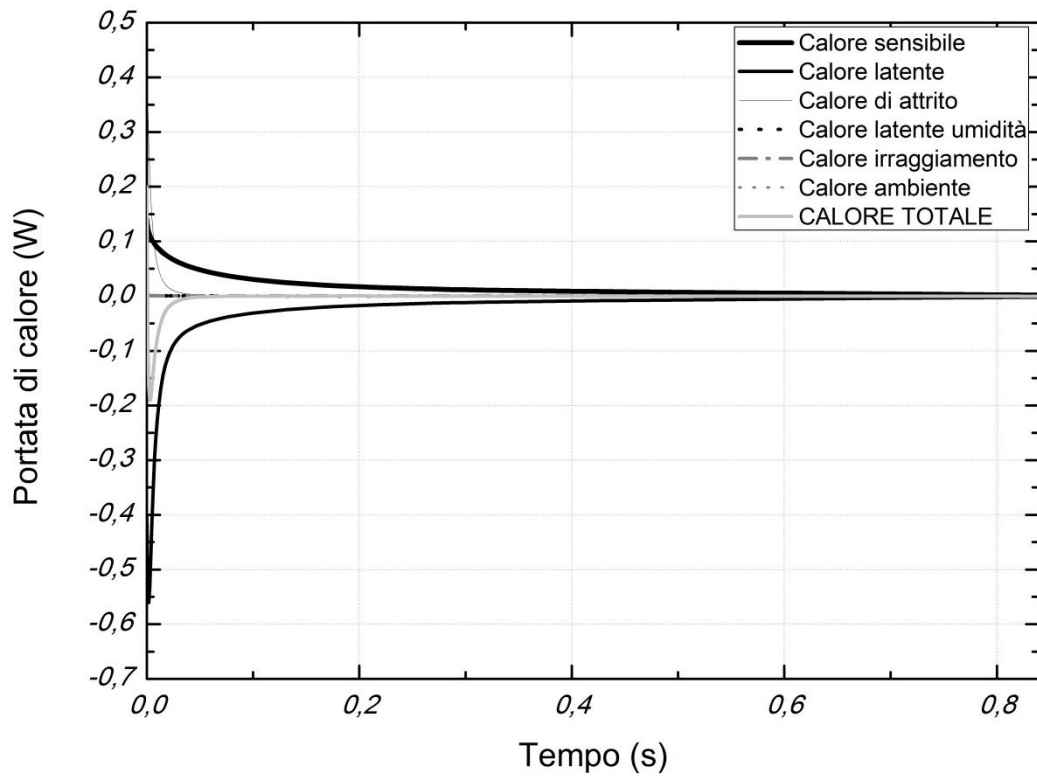


Figura A.7. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: $500\ \mu\text{m}$; temperatura ambiente: $273,15\ \text{K}$; umidità relativa: $40\ \%$; classe di stabilità A.

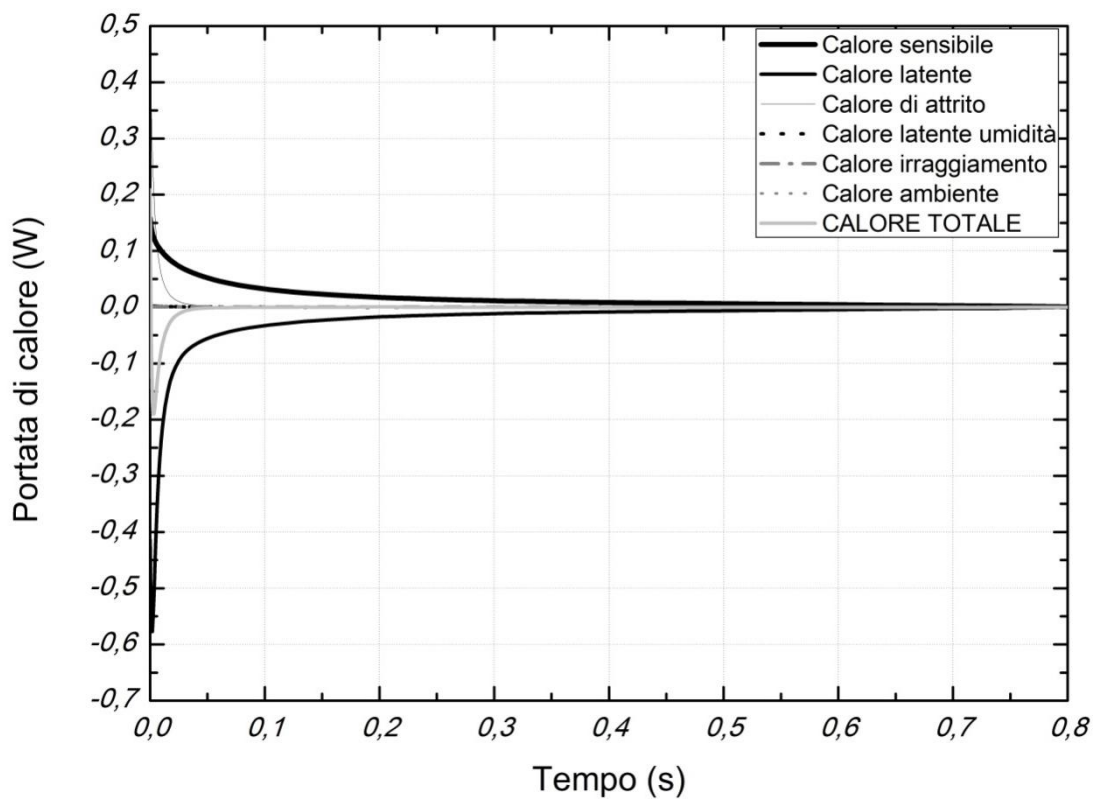


Figura A.8. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: $500\ \mu\text{m}$; temperatura ambiente: $283,15\ \text{K}$; umidità relativa: $40\ \%$; classe di stabilità A.

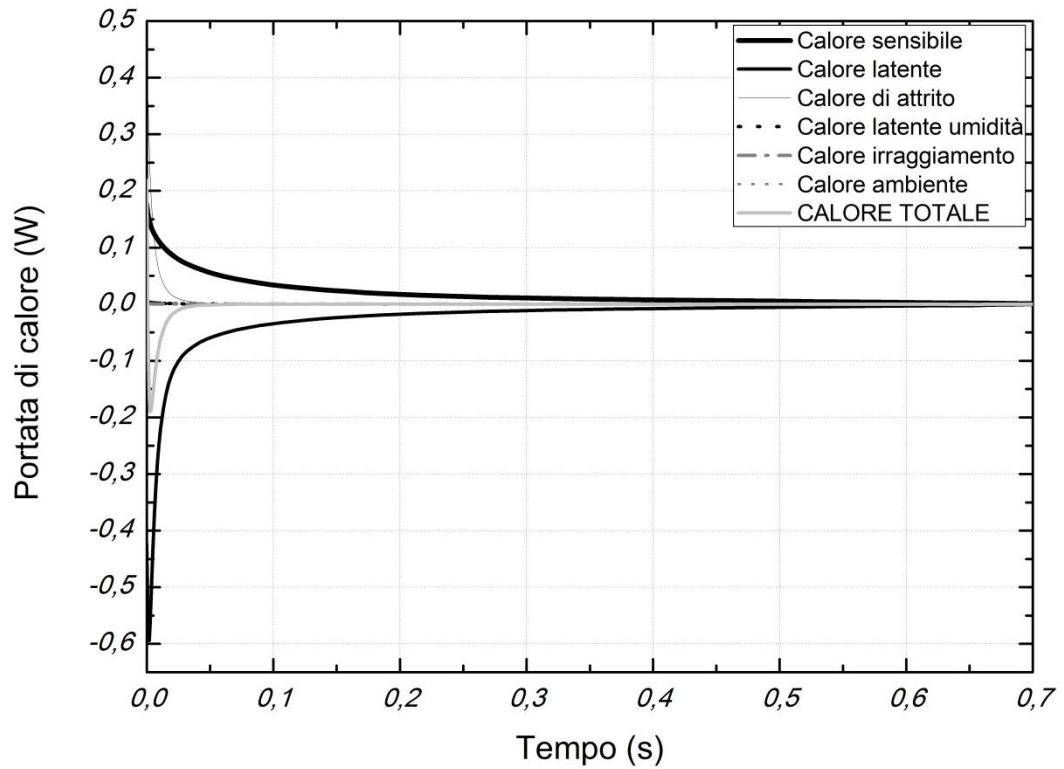


Figura A.9. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio orizzontale.
 Dimensione iniziale: 500 μm ; temperatura ambiente: 293,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

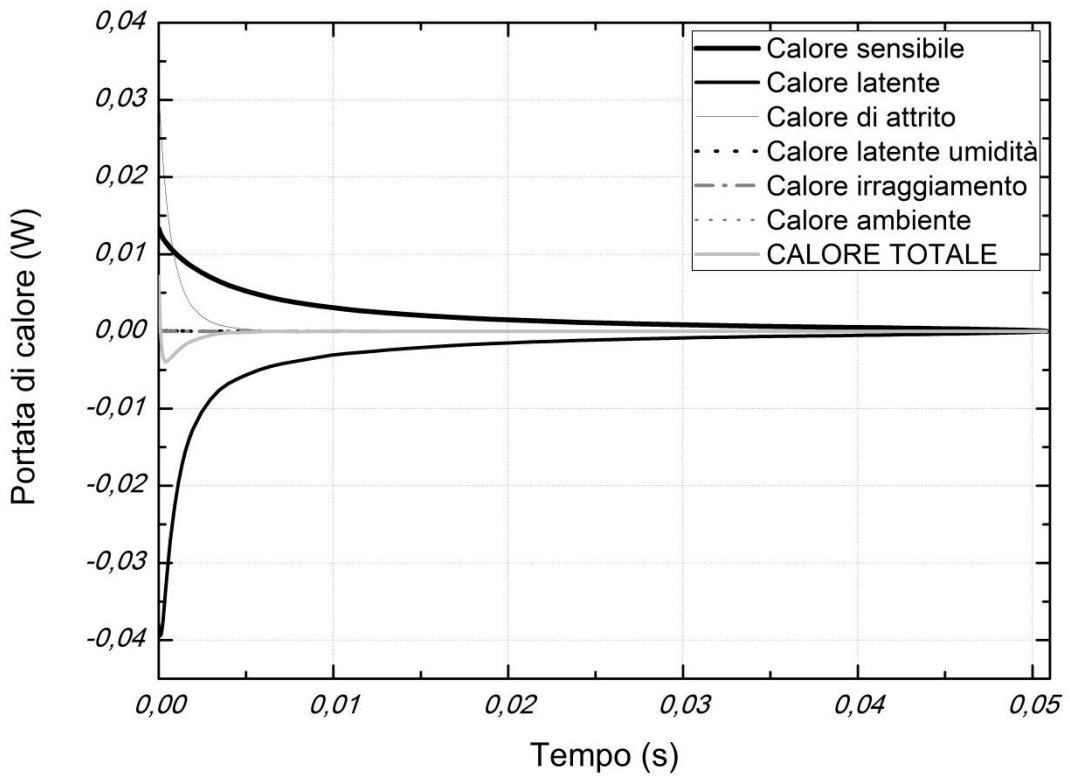


Figura A.10. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio obliquo basso.
 Dimensione iniziale: 100 μm ; temperatura ambiente: 273,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

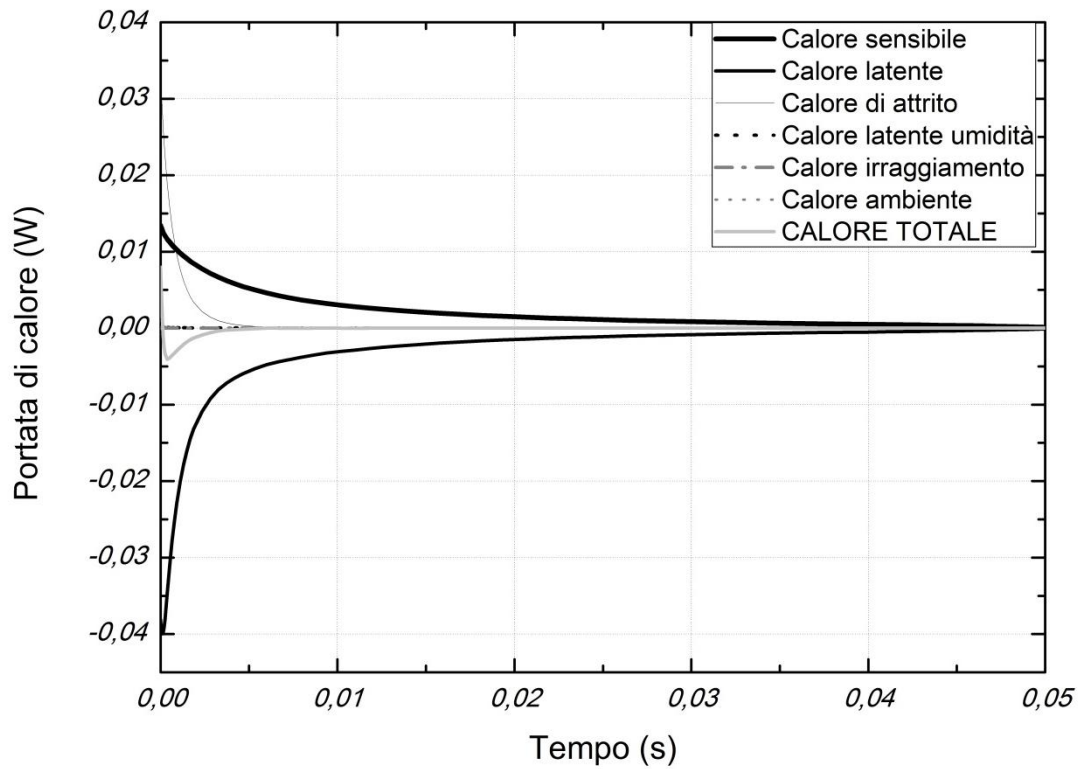


Figura A.11. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio verticale basso.
 Dimensione iniziale: $100\ \mu\text{m}$; temperatura ambiente: $273,15\ \text{K}$; umidità relativa: $40\ \%$; classe di stabilità A.

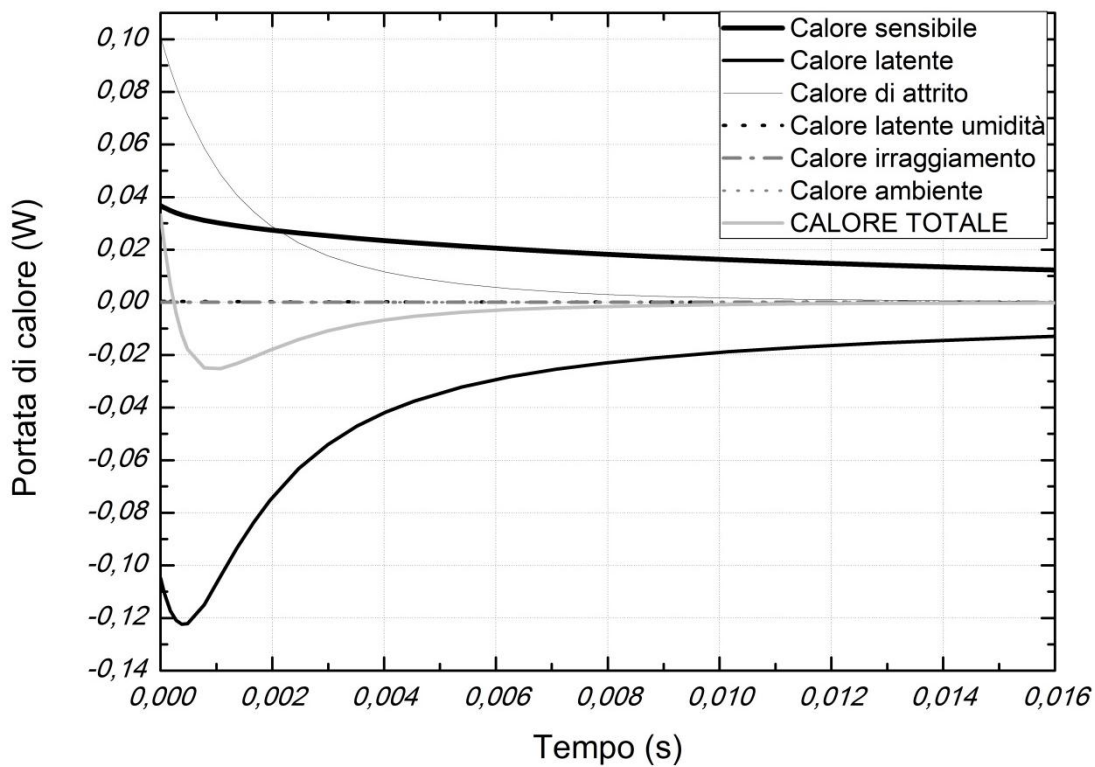


Figura A.12. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio obliquo basso.
 Dimensione iniziale: $200\ \mu\text{m}$; temperatura ambiente: $273,15\ \text{K}$; umidità relativa: $40\ \%$; classe di stabilità A.

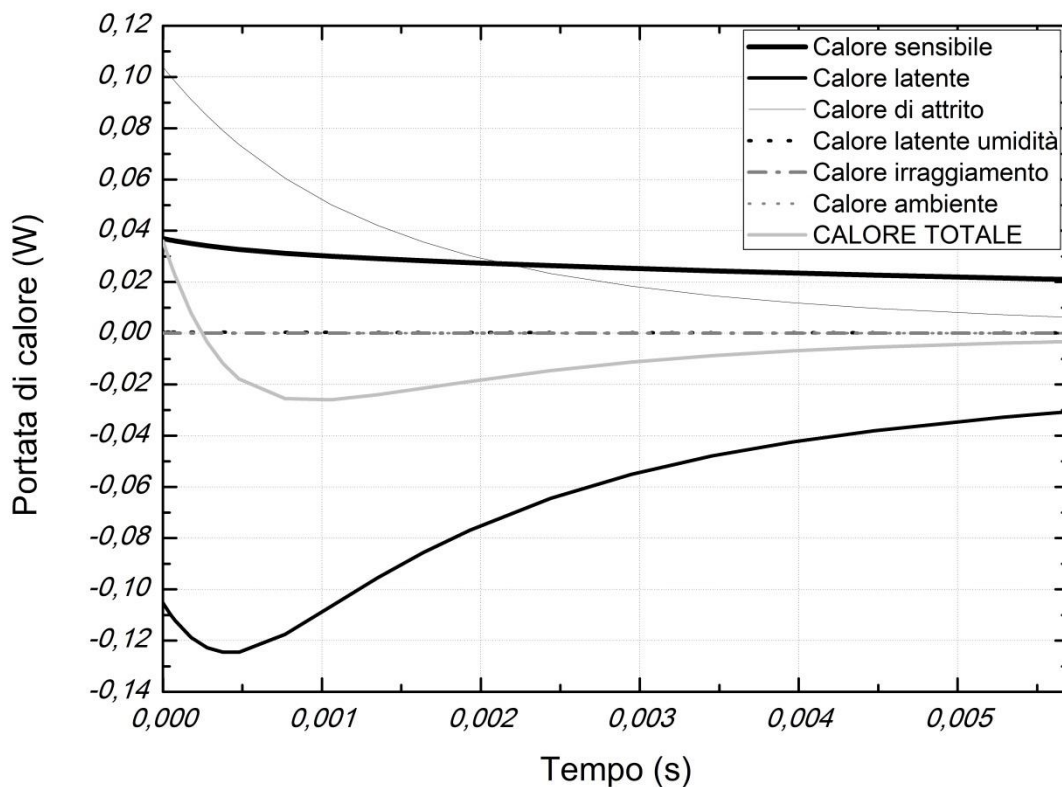


Figura A.13. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio verticale basso. Dimensione iniziale: 200 μm ; temperatura ambiente: 273,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

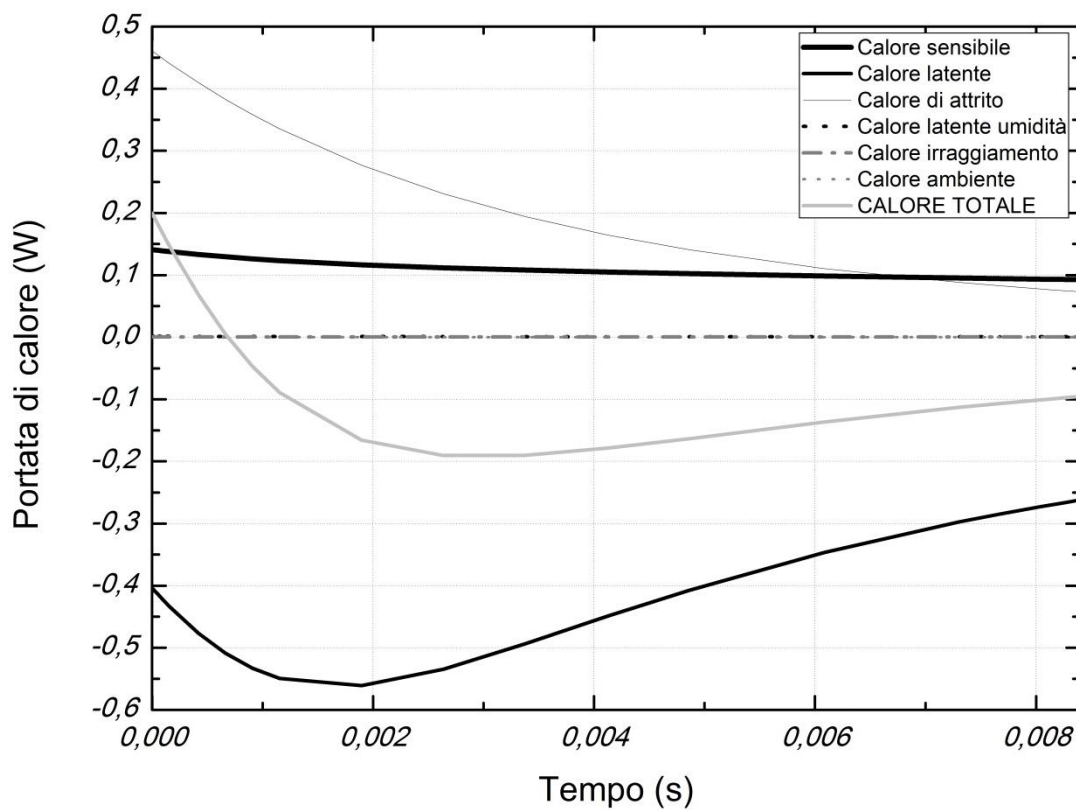


Figura A.14. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio obliquo basso. Dimensione iniziale: 500 μm ; temperatura ambiente: 273,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

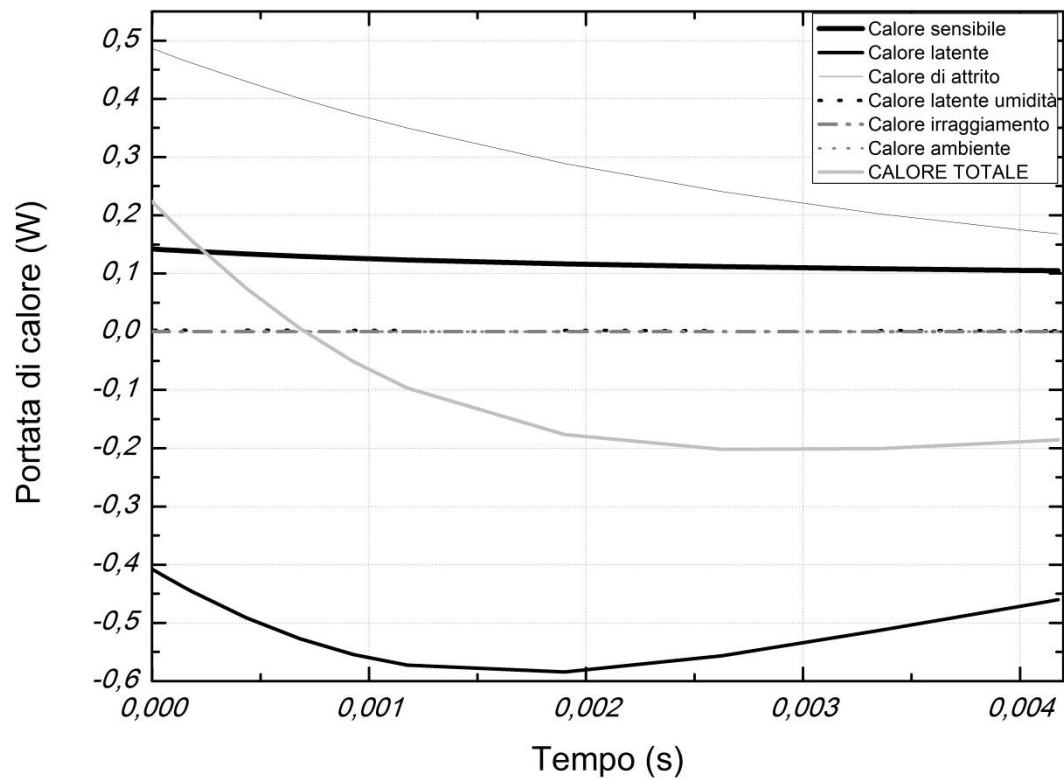


Figura A.15. Contributi al bilancio termico della particella di ghiaccio secco. Rilascio verticale basso. Dimensione iniziale: 500 μm ; temperatura ambiente: 273,15 K; umidità relativa: 40 %; classe di stabilità A.

Riferimenti bibliografici

Riferimenti bibliografici capitolo 1

Boden, T.A., Marland, G. e Andres R.J. (2010). Global, Regional and National Fossil – Fuel CO₂ Emissions. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., USA*. DOI 10.3334/CDIAC/00001_V2010.

Singer, S. F. (1970). Global effects of environmental pollution. *Eos Transactions American Geoph. Union*, 51, 476 – 478.

United Nations (1992). United Nations Framework Convention on Climate Change. Art. 2.

Riferimenti bibliografici capitolo 2

Bachu, S. (2003). Screening and ranking sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change, *Environmental Geology*, **44**, 277 – 289.

Fuller, E.N., Giddings, J.C. (1965). *J. Gas Chromatogr.*, **3**:222.

Fuller, E.N., P.D. Schettler, Giddings, J.C. (1966). *Ind. Eng. Chem.*, **58**(5):18.

Fuller, E.N, Ensley, K., Giddings, J.C. (1969). *J. Phys. Chem.*, **73**:3679.

Jarrel, P.M., Fox C.E., Stein M.H., Webb S.L. (2002). CO₂ flood environmental, health and safety planning, *Monograph 22 of Practical Aspects of CO₂ flooding*, chap. 9, Society of Petroleum Engineers, Richardson (U.S.A.).

NIOSH (1997). National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Pocket Guide to Chemical Hazards. *DHHS publication*, 97 – 140. US Government Printing Office, Washington DC (U.S.A.).

Ouyang, L. (2011). New Correlations for Predicting the Density and Viscosity of Supercritical Carbon Dioxide under Conditions Expected in Carbon Capture and Sequestration Operations. *The Open Petroleum Eng. Journal*, **4**, 13 – 21.

- Perry, R.H. and Green, D.W. (2007). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, D.W. Green (ed.), McGraw – Hill, Montreal (CA), 27.4 – 27.24.
- Poling, B.E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. (2004). *The Properties of Gases and Liquids* (5thed.). McGraw-Hill Book Co., New York (U.S.A.).
- Ridgway, P. (2007). Summary Derivation of Provisional SLOT and SLOD DTLs for CO₂, *HSE Internal Paper*.
- Span, R., Wagner, W. (1996). A new equation of state for CO₂ covering the fluid region from the triple – point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, *Journal of Phys. Chem. Data*, **25**(6), 1509 – 1596.
- Topham, S. (2003). “Carbon Dioxide”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, chap. 11, Wiley-VCH, Weinheim September 2005.
- Vesovic, V., Wakeham, W.A., Olchowky, G.A., Sengers, J.T., Watson, R., and Millet, J. (1990). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**:763.
- Walas, S.M. (1985). *Phase Equilibrium in Chemical Engineering*. Butterworth – Heinemann, 1985.

Riferimenti bibliografici capitolo 3

- Aspelund, A., Mølnvik, M.J., De Koeijer, G. (2006). Ship Transport of CO₂ Technical Solutions and Analysis of Costs, Energy Utilization, Exergy Efficiency and CO₂ Emissions. *Chemical Engineering Research and Design*, **84**(9), 847 – 855.
- Bachu, S. (2000). Sequestration of CO₂ in Geological Media: Criteria and Approach for Site Selection in Response to Climate Change. *Energy Conversion and Management*, **41**(9), 953 – 970.
- Bartenev, A.M., Gelfand, G.M., Makhviladze, G.M., Roberts, J.P. (1996). Statistical Analysis of Accident on the Middle Asia – Centre Gas Pipelines. *J Hazard.Mater.*, **46**(1), 57 – 69.
- Bricard, P., Friedel, L. (1998). Two – phase Jet Dispersion. *J. Hazard.Mater.*, **59**(2-3), 287 – 310.
- Britter, R.E. (1989). Atmospheric Dispersion of Dense Gases. *Annu. Rev. Fluid Mec*, **21**, 317 – 344.

- Cameron-Cole (2005). Air Dispersion Modelling of Well Blowout and Pipeline Rupture Scenarios. Salt Creek Field. *RETEC EDM International Inc., Centennial Archaeology Inc.* Environmental Assessment Howell Petroleum Phase III/IV CO₂ Enhanced Oil Recovery Project. U.S. Department of the Interior, Bureau of Land Management, Casper Field Office.
- deVisser, E., Hendriks, C., Barrio, M., Mølnvik, M.J., De Koeijer, G., Liemark, S., Le Gallo, Y. (2008). Dynamics CO₂ quality recommendations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 478 – 484.
- Dooley, J.J., Davidson, C.L., Dahowski, R.T., Wise, M.A., Gupta, N., Kim, S.H., Malone, E.L. (2006). Carbon Dioxide Capture and Geological Storage: A Key Component of a Global Energy Technology Strategy to Address Climate Change, *Joint Global Change Research Institute*, Battelle Pacific Northwest Division, PNWD-3602, College Park MD.
- EGIG (2007). European Gas Pipeline Incident Data Group 7th Report.
- Farris, C. (1983). Unusual design factors for supercritical CO₂ pipeline. *Energy Progress*, **3**, 150 – 158.
- Gibson – Poole, C.M., Root, R.S., Lang, S.C., Streit, J.E., Hennig, A.L., Otto, C.J., Unterschultz, J. (2005). Conducting Comprehensive Analysis of Potential Sites for Geological CO₂ Storage. *Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Vol.1, Ed.M.Wilson, J. Gale, E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy, T. Morris, and K. Thambimuthu. *Elsevier Science*, 637 – 681.
- Gunter, W.D., Bachu, S., Benson, S. (2004). The Role of Hydrogeological and Geochemical Trapping in Sedimentary Basins for Secure Geological Storage for Carbon Dioxide. *Geological Storage of Carbon Dioxide: Technology*. S. Baines and R.H. Worden (eds.). Special Publication of Geological Society, London, UK. Special Publication 233, 129 – 145.
- IEA GHG (2009). CO₂ storage in depleted gas fields, report number 2009/01. *International Energy Agency R&D programme*.
- IPPC (2005). Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B.O., Davidson, H.C., de Coninck, Loos, M., Meyer, L.A.]. *Cambridge University Press*. United Kingdom, New York, U.S.A., 442 pp.

- Koornneef, J., Spruijt, M., Molag, M., Ramirez, A., Turkenburg, W., Faaij, A. (2010). Quantitative Risk Assessment of CO₂ transport by pipelines – A Review of Uncertainties and their Impacts. *Journal of Hazardous Materials*, **117**, 12 – 27.
- Mazzoldi, A., Hill, T., Colls, J.J. (2008). CO₂ transportation for Carbon Capture and Storage: sublimation of Carbon Dioxide from a Dry Ice Bank. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2**(2), 210 – 218.
- McKinsey and Company (2008). *Carbon Capture and Storage, assessing the economics*, London.
- Michael, K., Allison, G., Golab, A., Sharma, S. Shulakova, V. (2009). CO₂ storage in saline aquifers II – Experience from existing storage operations. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT9), *Energy Procedia*, **1**, 1973 – 1980.
- Mohitpour, M., Golshan, H., Murray, A. (2003). Pipeline design and Construction: A Practical Approach. *American Society of Mechanical Engineers*, New York U.S.A.
- Molag, M., Raben, I.M.E. (2006). Externe Veiligheid Onderzoek CO₂ Buisleidingbij Zoetermeer. *TNO*, Apeldoorn, 46.
- OGP (2010). Risk Assessment Data Directory: Consequence Modelling. *International of Oil and Gas Producers*. Report no. 434 – 7. London UK.
- Seevam, P.N., Race, J.M., Downie, M.J. (2007). Carbon Dioxide Pipelines for Sequestration in the UK: an engineering gap analysis. *Journal of Pipeline Engineering*, **6-3**, 133 – 146.
- TetraTech (2007). Final Risk Assessment Report for the FutureGen Project Environmental Impact Statement. Lafayette, CA, U.S.A..
- Turner, R., Hardy, N., Hooper, B. (2006). Quantifying the Risks to the Public Associated with a CO₂ Sequestration Pipeline: a Methodology and Case Study. *Greenhouse Gas Control Technologies*, **8**, Trondheim.

Riferimenti bibliografici capitolo 4

- Allen, J.T. (1998). Laser – based Measurements in Two – phase Flashing Propane Jets. Part two: Droplet Size Distribution. *J. Loss Prevention*, **11**, 299 – 306.

- Barata, J., Gokalp, I., Silva, A. (2003). Numerical Study of Cryogenic Jets Under Supercritical Conditions. *J. Prop. Power*, **19**, 142 – 147.
- Bricard, P., Friedel, L. (1998). Two – phase Jet Dispersion. *Journal of Hazardous Materials*, **59**, 287 – 310.
- Brodkey, R. (1967). The Phenomena of Fluid Motions. *Addison – Wesley*. Reading, MA, Chap. 17 – 1C(b).
- Calay, R.K., Holdo, A.E. (2008). Modelling the Dispersion of Flashing Jets using CFD. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1198 – 1209.
- Carey, V.P. (2007). Liquid – vapor Phase Change Phenomena. 2nd ed., *Taylor and Francis Group*. Boca Raton.
- Chehroudi, B., Talley, D., Coy, E. (2002). Visual Characteristics and Initial Growth Rates of Round Cryogenic Jets at Subcritical and Supercritical Pressures. *Phys. Fluids*, **14**, 850 – 861.
- Crowe, C. T. Multiphase Flow Handbook, *Taylor & Francis Group, LLC*. chap. 8, 2006, Boca Raton, FL, U.S.A.
- Hsiang, L. P., Faeth, G. M. (1992). Near – Limit Drop Deformation and Secondary Breakup. *Int. J. Multiphase Flow*, **18**(5), 635 – 652.
- HSE Report: The Health and Safety Risks and Regulatory Strategy Related to Energy Developments – An Expert Report by the Health and Safety Executive Contributing to the Government’s Energy Review, 2006.
- Hulsbosch – Dam, C., Spruijt, M., Necci, A., Cozzani, V. (2012). An Approach to Carbon Dioxide Particle Distribution in Accidental Releases. *Chemical Engineering Transactions*, **26**.
- Kolev, N.I. (1993). Fragmentation and Coalescence Dynamics in Multiphase Flows. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **6**, 211 – 251.
- Kukkonen, J. (1990). Modelling Source Terms for the Atmospheric Dispersion of Hazardous Substances. *Commentationes Physico – Mathematicae*, **115**:1990, Finnish Society of Sciences and Letters, Helsinki.
- Levich, V.G. (1962). Physicochemical Hydrodynamics. *Prentice – Hall*, Englewood Cliff, 639 – 650.

- Liu, Y.H., Maruyama, S. (2010). Agglomeration Process of Dry Ice Particles Produced by Expanding Liquid Carbon Dioxide. *Advanced Powder Technology*, **21**, 652 – 657.
- Mazzoldi, A., Hill, T., Colls, J.J. (2009). A Consideration of the Jet – Mixing Effect when Modelling CO₂ Emissions from High Pressure CO₂ Transport Facilities. *Energy Procedia*, **1**, 1571 – 1578.
- Morrow, T.B., Bass, R.L., Lock, J.A. (1983). A LPG Pipeline Break Flow Model. *Journ. Of Energy Resources Technology*. Vol. 105.
- Perry, K.F. (2005). Natural Gas Storage Industry Experience and Technology: Potential Application to CO₂ Geological Storage, in Thomas DC and Benson SM (Eds). *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO₂ Capture Project*. Oxford, UK, Elsevier London, Elsevier, 815 – 826.
- Pilch, M., Erdman, C.A. (1987). Use of Break-up Time and Data and Velocity History Data to Predict the Maximum Size of Stable Fragments for Acceleration – induced Break – up of a Liquid Drop. *International Journal of Multiphase Flow*, **13**, 741 – 757.
- Ramamurthi, K., Nandakumar, K. (1999). Characteristic of Flow Through Small Sharp – edged Orifices. *Flow Measurement and Instrumentation*, **10**, 133 – 143.
- Razzaghi, M. (1989). Droplet Size Estimation of Two – Phase Flashing Jets. *Nuclear Engineering and Design*, **114**, 115 – 124.
- Retiz, R.D., Bracco, F.V. (1982). Mechanism of Atomization of a Liquid Jet. *Phys. Fluids*, **25**(10), 1730 – 1742.
- Robert, H., Perry and Don, W., Green. Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th ed., *McGraw Hill*, 1997, New York, U.S.A.
- Roy, A., Joly, C., Segal, C. (2013). Disintegrating Supercritical Jets in a Subcritical Environment. *Journal of Fluid Mechanics*, **717**, 193 – 202.
- The Yellow Book (2005, revisited). Method for the Calculation of Physical Effects due to Releases of Hazardous Materials (liquids and gases). C.J.H., R.A.P.M., Weterings. *TNO*, 2nd revisited edition (2005). The Hague.
- Witlox, H.W.M., Harper, M., Oke, A. (2009). Modelling of Discharge and Atmospheric Dispersion for Carbon Dioxide Releases. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **22**, 795 – 802.

- Witlox, H.W.M., Harper, M., Oke, A., Bowen, P.J., Kay, P. (2010). Sub – cooled and Flashing Liquid Jets and Droplet Dispersion I. Overview and Model Implementation/Validation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **23**, 831 – 842.
- Witlox, H.W.M., Harper, M., Oke, A., Bowen, P.J., Kay, P. (2010). Sub – cooled and Flashing Liquid Jets and Droplet Dispersion II. Overview and Model Implementation/Validation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **23**, 831 – 842.
- Witlox, H.W.M., Harper, M., Oke, A., Bowen, P.J., Clearly, P. (2007). Flashing Liquid Jets and Two – phase Droplet Dispersion II. Comparison and Validation of Droplet Size and Rainout Formulations. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 797 - 809.
- Woolley, R., Fairweat, M., Falle, S. (2012). CFD Modelling of Accidental Releases of Carbon Dioxide from Pipelines. *CO₂PipeHaz/CO₂CATE Joint Meeting*, Birmingham, UK.
- Zeng, Y., Lee, C.F. (2007). Modelling Droplet Break – up Processes under Micro – explosion Conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 2185 – 2193.

Riferimenti bibliografici capitolo 5

- Mazzoldi, A., Hill, T., Colls, J.J. (2009). A Consideration of the Jet – Mixing Effect when Modelling CO₂ Emissions from High Pressure CO₂ Transport Facilities. *Energy Procedia*, **1**, 1571 – 1578.
- Parkinson, C.L., Washington, W.M. (1979). A large – scale numerical model of sea ice. *J. Geophys. Res.*, **84**(C1), 311 – 337.
- Perry, R.H. and Green, D.W. (2007). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, D.W. Green (ed.), McGraw – Hill, Montreal (CA), 27.4 – 27.24.
- Ranz, W., Marshall, W. (1952). *Chemical Engineering Progr.*, **48**, 141.
- Steinberg, R.L., Treybal, R.E. (1960). *A.I.Ch.E. Journal*, **6**, 227.
- Yuge, T. (1960). *Journal of Heat Transfer*, **82**, 214.

Riferimenti bibliografici capitolo 6

- Baik, J. J., Kim, J. J. (2003). A CFD Model for Simulating Urban Flow and Dispersion. *Journal of Applied Meteorology*, **42**, 1636 – 1648.
- Burman, J. (1998). *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **74 – 76**, 315 – 325.
- Hargreaves, D.M., Wright, N.G. (2007). On the use of k-epsilon Model in Commercial CFD Software to Model Neutral Atmospheric Boundary Layer. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **95**, 355 – 369.
- Irwin, J.S. (1979). Theoretical Variation of the Wind Profile Power – Law Exponent as a Function of Surface Roughness and Stability. *Atmospheric Environment*, **13**, 191 – 194.
- Koornneef, J., Spruijt, M., Molag, M., Ramirez, A., Turkenburg, W., Faail, A. (2010). Quantitative Risk Assessment of CO₂ Transport by Pipelines. A Review of Uncertainties and their Impacts. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 12 – 27.
- Labovsky, J., Jelemensky, L. (2011). Verification of CFD Pollution Dispersion Modelling Based on Experimental Data. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **24**, 166 – 177.
- Launder, B.E., Spalding, D.B. (1974). The Numerical Computation of Turbulent Flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **3**, 269 – 289.
- Malalasekera, W., Versteeg, H.K. (2007). *An introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. Prentice Hall College div., 2nd edition.
- Mazzoldi, A., Hill, T., Colls, J.J. (2008). CO₂ Transportation for Carbon Capture and Storage: Sublimation of Carbon Dioxide from a Dry Ice Bank. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 210 – 218.
- Perry, R.H. and Green, D.W. (2007). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, D.W. Green (ed.), McGraw – Hill, Montreal (CA), 27.4 – 27.24.
- Reichrath, S., Davies, T.W. (2002). Computational Fluid Dynamics Simulations and Validation of the Pressure Distribution on the Roof of a Commercial multi – span venlo – type glasshouse. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **90**, 139 – 149.

- Richards, P.J., Hoxey, R.P. (1993). Appropriate Boundary Conditions for Computational Wind Engineering Models Using the $k - \epsilon$ Turbulence Model. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **46 – 47**, 145 – 153.
- Ridgway, P. (2007). Summary Derivation of Provisional SLOT and SLOD DTLs for CO₂, *HSE Internal Paper*.
- Schatzmann, M., Leitl, B. (2002). *Atmospheric Environment*, **36**(30), 4811 – 4821.
- Sklavounos, S., Rigas, F. (2004). *Journal of Hazardous Materials*, **108**(1 - 2), 9 – 20.

Siti Web.

<http://dippr.byu.edu/> (ultimo accesso: 22/08/2013)

<http://www.pbl.nl/en/publications> (ultimo accesso: 10/07/2013)

<http://www.dnvkema.com/services/ces/cfp/> (ultimo accesso: 18/07/2013)