

LE ESPLOSIONI DI GAS, VAPORI E POLVERI

Paolo Cardillo

Stazione sperimentale per i Combustibili
Viale Alcide De Gasperi, 320097 San Donato Milanese (MI)

1. Introduzione

Gran parte degli incidenti che si verificano nell'industria chimica deriva dalla considerevole energia latente nei sistemi e nei materiali utilizzati che, in talune circostanze, può essere rilasciata in quantità tale e con velocità troppo alta per essere assorbita dall'ambiente circostante. In senso generale, questo rilascio di energia in un tempo relativamente breve e in uno spazio relativamente ristretto, capace di generare un'onda di pressione che si propaga nello spazio circostante, è definito "esplosione".

2. Infiammabilità di gas e vapori

Una combustione esplosiva di gas e vapori può avvenire soltanto in presenza di condizioni ben definite: un combustibile, un ossidante e infine una sorgente di energia. Il combustibile e l'ossidante (comburente) sono quindi i reagenti che partecipano alla reazione; la sorgente di energia (innesco) fornisce la necessaria energia di attivazione.

Miscela combustibile-aria sono infiammabili o esplodibili (i due termini sono sinonimi) solo entro un ristretto intervallo di concentrazioni definito dal limite inferiore L_i e dal limite superiore L_s . Per definizione, questi due limiti rappresentano la minima e la massima concentrazione di combustibile (solitamente espressa come percentuale in volume) che può sostenere la propagazione della fiamma.

Nella Tabella 1 sono riportati, a titolo di esempio, i limiti di infiammabilità di alcuni gas e vapori. Molti combustibili hanno un intervallo di infiammabilità abbastanza ristretto; è allora relativamente facile evitare di manipolarli in condizioni pericolose. Altri hanno un intervallo tanto esteso che soltanto loro miscele molto "ricche" o molto "povere" di combustibile si trovano al di fuori dei limiti pericolosi.

Tabella 1 - Limiti di infiammabilità di alcuni gas e vapori (a temperatura e pressione ambiente e con aria come comburente)

	Li, % vol	Ls, % vol		Li, % vol	Ls, % vol
Idrocarburi			Idrocarburi		
Metano	5	15	Etilene	2,7	37
Etano	3	12,4	Propilene	2,4	11
Propano	2,1	9,5	Acetilene	2,5	100
Butano	1,8	8,4	Benzene	1,3	7,9
Pentano	1,4	7,8	Toluene	1,2	7,1
Esano	1,2	7,4	Xilene	1,1	6,4
Eptano	1,0	6,7	Stirene	1,1	6,1
Alcoli			Eteri		
A. metilico	6,7	36	E. metilico	3,4	18
A. etilico	3,3	19	E. etilico	1,9	48
A. propilico	2,2	14	E. vinilico	1,7	27
A. butilico	1,7	12	Ossido etilene	3,0	100
			Ossido propilene	2,8	37
Aldeidi			Chetoni		
Acetaldeide	4,0	60	Acetone	2,6	31
Acroleina	2,8	31	Metiletil chetone	1,9	10
Acidi/Anidridi			Esteri		
A. acetico	5,4		Acetato metile	3,2	16
An. acetica	2,7	10	Acetato etile	2,2	11
An. ftalica	1,2	9,2	Acetato vinile	2,6	13,4
Ammine			Inorganici		
Metilammina	4,2	21	Ammoniaca	15	28
Dimetilammina	2,8	14,4	Idrazina	4,7	100
Trimetilammina	2,0	12	Idrogeno	4,0	75
Etilammina	3,5	14	Ossido di carbonio	12,5	74
Dietilammina	1,6	10	Solfuro di carbonio	4,0	44

Quando il combustibile non è un composto singolo ma una miscela di più solventi e quindi non si trovano dati sperimentali sui limiti di infiammabilità, si può ricorrere a calcoli che si basano su criteri di additività, partendo dai limiti dei singoli composti.

Una regola molto usata è quella di Le Chatelier, nota come legge delle miscele. L'equazione è la seguente:

$$L_i = \frac{100}{\frac{c_1}{l_1} + \frac{c_2}{l_2} + \frac{c_n}{l_n}}$$

dove L_i = limite inferiore di infiammabilità della miscela in aria; c_1, c_2, \dots, c_n = percentuale di ciascun combustibile presente nella miscela, senza aria né gas inerti, cosicché $(c_1 + c_2 + \dots + c_n) = 100\%$; l_1, l_2, \dots, l_n = limiti inferiori di infiammabilità dei singoli componenti.

2.1. Parametri che influenzano le caratteristiche di infiammabilità

Le caratteristiche di infiammabilità dei gas e dei vapori sono influenzate da diversi parametri. I più importanti sono:

- natura del comburente
- temperatura e pressione
- presenza di gas inerti o di altri gas infiammabili.

Natura del comburente

Molti combustibili che non sono infiammabili in aria, possono invece accendersi e bruciare in ossigeno (es. alcuni idrocarburi alogenati). Per i gas e vapori il limite inferiore in ossigeno differisce di poco rispetto a quello in aria, mentre il limite superiore è molto più elevato. Con N_2O e con NO come comburenti l'intervallo di infiammabilità è meno esteso che con l'ossigeno. I valori con il cloro sono alquanto discordanti fra loro probabilmente per il fatto che le determinazioni sono estremamente più difficili che con gli altri comburenti (effetto di HCl che si forma e che modifica i limiti). Nella Tabella 2 sono riportati i limiti di infiammabilità di alcuni combustibili in miscela con diversi ossidanti, a $25^\circ C$ e pressione atmosferica.

Temperatura

La temperatura influenza notevolmente le caratteristiche di infiammabilità, in quanto agisce sulla tensione di vapore, sulla velocità di reazione, sui limiti di infiammabilità, sulla velocità di propagazione della fiamma, sulla tendenza all'autoaccensione, ecc.

Solitamente, un aumento di temperatura produce un allargamento dell'intervallo di infiammabilità, cioè il limite inferiore si abbassa mentre quello superiore si alza. I limiti variano linearmente con la temperatura e l'effetto si fa sentire soprattutto sul limite superiore. Allargandosi l'intervallo di infiammabilità all'aumentare della temperatura, aumenta anche la quantità di inerte da aggiungere per rendere la miscela non infiammabile e quindi diminuisce l'ossigeno minimo.

Tabella 2 - Limiti di infiammabilità di alcuni combustibili in miscela con diversi ossidanti, a 25 °C e pressione atmosferica

	Aria		O ₂		Cl ₂		N ₂ O		NO	
	Li	Ls	Li	Ls	Li	Ls	Li	Ls	Li	Ls
Metano	5	15	5,1	61	5,6	70	4,3	22,9	8,6	21,7
Etano	3	12,4	3	66	6,1	58	-	-	-	-
Etilene	2,7	36	2,9	80	-	-	1,9	40	-	-
Idrogeno	4	75	4	94	4	89	3	84	6,6	66

Nella Tabella 3 sono riportati, come esempio, i limiti di infiammabilità dell'etilene in aria, a diverse temperature e a pressione atmosferica.

Tabella 3 - Limiti di infiammabilità dell'etilene in aria a diverse temperature e a pressione atmosferica

Temperatura, °C	Li, % vol.	Ls, % vol.
25	2,7	37
100	2,5	43
250	2,2	58

Pressione

Anche la pressione influenza la velocità di reazione, la velocità di propagazione della fiamma e i limiti di infiammabilità. In generale pressioni più alte tendono ad allargare l'intervallo di infiammabilità, pressioni più basse a restringerlo. Con la riduzione della pressione, i limiti di infiammabilità si avvicinano tra loro: a livelli di pressione molto bassi la propagazione della fiamma può risultare talmente ostacolata che la miscela diventa non esplosiva. Aumentando la pressione, invece, l'intervallo di infiammabilità

si estende, soprattutto come conseguenza dell'innalzamento del limite superiore. In pratica, tuttavia, l'effetto della pressione sui limiti di infiammabilità non è sempre facilmente prevedibile, in quanto non si esercita sempre nello stesso senso ma è alquanto specifico di ciascuna miscela.

Nella Tabella 4 sono riportati i limiti di infiammabilità dell'etilene in aria, a diverse pressioni e a temperatura ambiente.

Tabella 4 - Limiti di infiammabilità dell'etilene in aria a diverse pressioni e a temperatura ambiente

Pressione, °C	Li, % vol.	Ls, % vol.
1	2,7	37
5	2,6	48
10	2,5	58
15	2,4	64
20	2,3	69

Anche in questo caso l'intervallo di infiammabilità si allarga, innalzandosi fortemente il limite superiore; il limite inferiore viene invece scarsamente influenzato.

Aggiunta di inerti

L'intervallo di infiammabilità di un gas o di un vapore con l'aria è sempre meno esteso di quello dello stesso combustibile con l'ossigeno; l'azoto presente nell'aria e che non reagisce chimicamente nella combustione, è dunque da considerare un diluente che diminuisce l'infiammabilità. La presenza di gas inerti (N₂, CO₂, ecc.) abbassa notevolmente il limite superiore di infiammabilità del combustibile, senza far variare sensibilmente quello inferiore. In tal modo il campo di infiammabilità si restringe sempre più; continuando nell'aggiunta dell'inerte fino a che i due limiti praticamente coincidono si delimita il "diagramma di infiammabilità" entro il quale tutti i punti corrispondono a miscele la cui composizione permette la propagazione della fiamma; al di fuori tutti i punti corrispondono a miscele non infiammabili (Fig. 1).

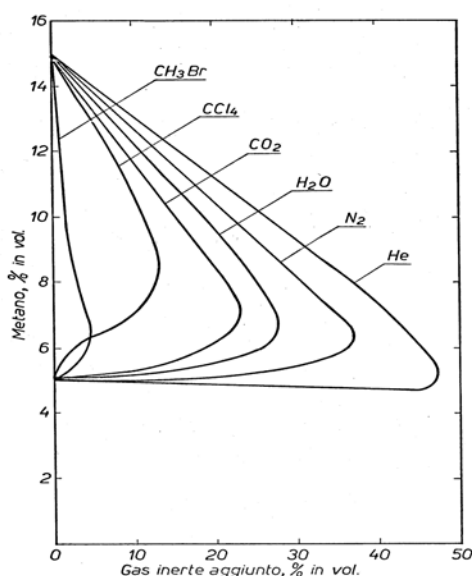


Fig. 1- Influenza dell'aggiunta di gas inerti, vapor d'acqua e inibitori sui limiti di infiammabilità di miscele metano-aria

Un gas inerte è tanto più efficace nel diminuire l'infiammabilità quanto più è alto il suo calore specifico. Nella Tabella 5 sono confrontati i valori massimi di gas inerti da aggiungere all'aria per ridurre l'infiammabilità del metano e i loro calori specifici.

Tabella 5 - Effetto di diversi gas inerti sull'infiammabilità del metano

Gas inerte	% in vol.	calore specifico, cal/mol °C
argo	51	5
elio	39	5
azoto	37	7
vapor d'acqua	29	8,1
anidride carbonica	24	8,9
tetracloruro di carbonio	13	19

Ossigeno minimo

Dal diagramma di infiammabilità è possibile determinare, con semplici considerazioni geometriche, la percentuale minima di ossigeno che consente ancora la propagazione della fiamma (MOC) (Fig. 2).

Tutte le miscele che giacciono sulle rette parallele al lato CN del triangolo (ossidante zero) hanno un contenuto costante di ossigeno (in quanto è costante la somma inerte + combustibile); la retta tangente al diagramma di infiammabilità è quella che dà la concentrazione minima di ossigeno. Al di sotto del valore critico dell'ossigeno minimo, nessuna miscela combustibile-aria-diluyente risulta infiammabile.

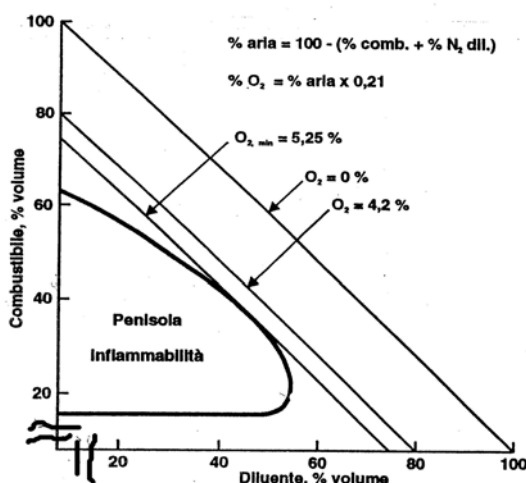


Fig. 2 - Determinazione grafica dell'ossigeno minimo (MOC)

2.2. Punto di infiammabilità

Nel caso di combustibili liquidi i limiti possono essere espressi oltre che in percentuale in volume anche in termini di temperatura. La temperatura più bassa alla quale il vapore sviluppato dal liquido forma con l'aria una miscela che si infiamma sotto l'azione di una sorgente di accensione è definita punto di infiammabilità (*flash point*). Valori sperimentali del punto di infiammabilità di singoli liquidi sono reperibili in letteratura. La Tabella 6 riporta il punto di infiammabilità di alcuni solventi.

Tabella 6 - Punto di infiammabilità di alcuni solventi, °C

acetato di etile	-4,0	dimetilformammide	+57,0
acetato di vinile	-7,0	dimetilsolfossido	+95,0
acetone	-17,0	1,4-diossano	+12,0
acetonitrile	+2,0	<i>n</i> -eptano	-3,0
acroleina	-26,0	<i>n</i> -esano	-21,0
alcol etilico	+12,0	etere etilico	-45,0
alcol metilico	+11,0	piridina	+20,0
benzene	-11,0	solfo di carbonio	-30,0
butilammina	-12,0	tetraidrofurano	-14,0
cicloesano	-20,0	toluene	+4,0
clorobenzene	+32,0	<i>o</i> -xilene	+32,0
dimetilacetammide	+77		

Il punto di infiammabilità è una importante proprietà di un liquido infiammabile dal punto di vista della sicurezza, in quanto consente di valutare il pericolo di incendio e di esplosione connesso con le operazioni di immagazzinamento, maneggio e trasporto. I liquidi con punto di infiammabilità relativamente basso richiedono particolari precauzioni, mentre punti di infiammabilità superiori a 50-60 °C perdono gradualmente il loro significato in relazione alla sicurezza.

Spesso l'interesse pratico è focalizzato sul punto di infiammabilità di miscele multicomponenti dei seguenti tipi: miscele in cui tutti i componenti sono infiammabili e miscele in cui alcuni componenti non sono infiammabili.

Il punto di infiammabilità di una miscela di liquidi non corrisponde necessariamente con quello del suo costituente a più basso *flash point*. Se a un liquido di dato punto di infiammabilità ne aggiungiamo un altro con punto di infiammabilità più alto, dovremmo aspettarci, in generale, che il punto di infiammabilità della miscela sia tra quello dei due liquidi presi separatamente. Frequentemente, invece, la miscela presenta

un punto di infiammabilità più basso di quello dei due combustibili. Ciò è dovuto alla formazione di una miscela azeotropica con una tensione di vapore più alta di quella dei suoi costituenti. In tali condizioni si raggiunge una concentrazione di vapori sufficiente per l'accensione ad una temperatura più bassa rispetto ai punti di infiammabilità dei singoli combustibili.

Un altro caso importante si ha con miscele di liquidi classificate come non infiammabili ma che lo possono diventare dopo un certo tempo. Per esempio, è possibile aggiungere sufficiente tetracloruro di carbonio al benzene in modo che la miscela non sia più infiammabile. Tuttavia, ristagnando la miscela in un recipiente aperto, il residuo mostrerà prima un alto punto di infiammabilità, che si abbasserà progressivamente fino a avvicinarsi a quello del benzene, man mano che evapora il tetracloruro di carbonio.

I componenti non infiammabili solitamente hanno un effetto inibente, nel senso che l'intervallo di infiammabilità della miscela risulterà più ristretto o addirittura annullato. Una eccezione, molto comune, è rappresentata dalle soluzioni acquose.

2.3. Sorgenti di innesco

Una miscela combustibile-aria, compresa entro i limiti di infiammabilità, si accende solo se un volume critico di miscela viene riscaldato quanto basta per iniziare la reazione a catena di combustione che provoca la propagazione della fiamma. Perché questo accada la sorgente di innesco deve trovarsi a una data temperatura o liberare una data quantità di energia.

Energia di accensione

È noto che l'energia di accensione varia al variare della concentrazione del combustibile e tende ad un minimo in prossimità della concentrazione stechiometrica; inoltre l'energia di accensione aumenta drasticamente in prossimità delle concentrazioni corrispondenti ai limiti di infiammabilità (Tabella 7).

2.4. Autoaccensione

La temperatura di autoaccensione è la temperatura più bassa a cui una miscela combustibile-comburente deve essere portata perché si accenda spontaneamente. Al di sotto di questa temperatura, per provocare l'accensione della miscela, si deve usare una sorgente esterna (fiamma, scintilla, filamento caldo, ecc.) mentre al di sopra ciò non è necessario (Tabella 8).

Tabella 7 - Energia minima di accensione di alcuni vapori

Combustibile	E_{min}, mJ	Combustibile	E_{min}, mJ
benzene	0,55.	cicloesano	1,380
cicloesene	0,525	ciclopentano	0,540
ciclopropano	0,240	dimetilsolfuro	0,480
etere dietilico	0,490	etere dimetilico	0,290
etil ammina	2,400	etilenimmina	0,480
furano	0,225	isoottano	1,350
isopropil ammina	2,000	metil etil chetone	0,530
metil formiato	0,400	solfuro di carbonio	0,015
tetraidrofurano	0,540	tiofene	0,390

Tabella 8 - Temperatura di autoaccensione di alcuni solventi, °C

Combustibile		Combustibile	
acetone	465	acetonitrile	524
alcol metilico	385	alcol etilico	363
cicloesano	245	dimetilacetammide	354
dimetilformammid e	445	dimetilsolfossido	215
diossano	180	esano	225
etere etilico	160	etere di petrolio	287
metil cellosalve	285	piridina	482

La temperatura di autoaccensione può essere definita solo tenendo conto del sistema in cui la determinazione viene effettuata. Così, sperimentando in sistemi in flusso, in sistemi statici, in reattori di differenti materiali ecc. si ottengono differenti temperature di autoaccensione.

La temperatura di autoaccensione risente degli stessi fattori che influenzano la velocità delle reazioni in fase gassosa:

- volume del reattore e sua geometria (rapporto superficie /volume)
- stechiometria (rapporto combustibile/ossigeno)
- presenza di inerti (N₂, CO₂, vapor d'acqua, ecc.)
- pressione
- ritardo all'accensione

- presenza di additivi (promotori, inibitori)
- effetti superficiali (catalisi)
- stato fisico del combustibile (nebbia, vapore).

2.5. Violenza delle esplosioni

Il termine "violenza" ha solo un significato intuitivo; gli effetti di un'esplosione possono essere espressi con grandezze fisiche misurabili come ad esempio la pressione massima che si origina durante l'esplosione e velocità massima di aumento della pressione.

Dalla conoscenza di tali parametri si ricavano orientamenti verso l'impiego di materiali più resistenti o di spessori maggiori o di dispositivi di sicurezza. La pressione che si genera in seguito ad una esplosione dipende dalla quantità totale di energia svolta durante la combustione ed è funzione della concentrazione di combustibile presente nella miscela; pertanto la pressione massima e la velocità massima di aumento della pressione si ottengono solitamente nei dintorni della quantità stechiometrica del combustibile.

3. Esplosibilità di polveri

Il termine "polvere" indica lo stato di suddivisione spinta in cui si trova una sostanza solida. Esplosioni di polveri possono avvenire in ogni attività in cui si maneggiano materiali solidi finemente suddivisi (metalli, sostanze organiche, polimeri, resine, carboni, legno, ecc.); la polvere può essere il prodotto finale di una lavorazione o di un processo o un sottoprodotto indesiderato. Persino sostanze molto comuni come la farina di grano, la polvere di cacao, lo zucchero a velo, il tè, il caffè, quando sono trattate, sotto forma di polvere, su scala industriale in processi di macinazione, trasporto, separazione, essiccamento, presentano un pericolo d'esplosione, spesso mascherato dal loro aspetto familiare.

Una polvere combustibile o ossidabile può esplodere quando - dispersa in un'atmosfera contenente sufficiente ossigeno per sostenere la combustione - è innescata da una sorgente di accensione di appropriata energia. Pertanto, ogni materiale solido in polvere che può bruciare in aria, può dar luogo ad un'esplosione con una violenza e con una velocità di reazione che aumentano con il grado di suddivisione del materiale. La reazione di ossidazione è chiaramente esotermica: normalmente, in un solido, il calore

generato è facilmente assorbito; in una polvere, invece, l'area superficiale su cui avviene l'ossidazione è molto estesa e le dimensioni delle particelle molto piccole perciò si verifica un aumento di temperatura con conseguente aumento della velocità di ossidazione che genera ulteriore calore in modo esponenziale.

Le esplosioni di polveri presentano diverse analogie con le esplosioni gassose, specialmente per quanto riguarda le reazioni coinvolte e quando la polvere ha una granulometria inferiore a 5 μm . Tuttavia, esistono significative differenze che rendono lo studio delle polveri più difficile rispetto a quello dei gas e vapori.

Perché avvenga un'esplosione di polvere deve essere presente un certo grado di turbolenza per disperdere la polvere in una sospensione (nube). Le esplosioni gassose possono invece avvenire anche con il gas in uno stato quiescente; inoltre le miscele gassose sono omogenee e consistono di particelle di dimensioni molecolari. Al contrario le sospensioni di polveri in aria formano un sistema eterogeneo; inoltre contengono particelle di dimensioni diverse, sempre però molto più grandi e quindi più pesanti delle molecole gassose e che tendono a ridepositarsi a causa della gravità. Data la differenza di densità tra i due componenti la miscela, la concentrazione di una sospensione è solitamente espressa come peso di polvere per volume di aria (mg/l o g/m^3). La concentrazione rappresenta un valore medio, statistico, soggetto a variazioni temporali e spaziali. Nel caso che si formi una nube di polvere, a causa della diversa velocità di caduta delle particelle, in funzione delle loro dimensioni, si ottiene nella miscela polvere-aria una separazione: la composizione della miscela subisce variazioni notevoli con alterazione delle caratteristiche della miscela stessa.

In comune con i gas infiammabili, le polveri miscelate con l'aria esibiscono un limite inferiore e un limite superiore di infiammabilità o di esplodibilità. Il limite inferiore o concentrazione minima esplodibile rappresenta la più piccola quantità di una polvere sospesa in un'unità di volume di aria capace di accendersi e di propagare la fiamma. In concentrazioni inferiori, le particelle della stessa polvere sono più lontane fra di loro quindi il calore liberato dall'ossidazione delle singole particelle non è sufficiente a riscaldare e ad accendere quelle adiacenti. Quando la concentrazione della polvere supera il limite inferiore e si avvicina al valore stechiometrico, la velocità di propagazione della fiamma e la "violenza" dell'esplosione aumentano. Una volta superata la concentrazione stechiometrica, l'effetto di raffreddamento dovuto all'eccesso di combustibile diventa sempre più marcato e si raggiunge una concentrazione corrispondente al limite superiore.

La determinazione sperimentale del limite superiore di infiammabilità di una polvere presenta notevoli difficoltà, in quanto bisogna essere certi che la nube costituente il

sistema eterogeneo polvere-aria abbia concentrazione uniforme e che non si formino zone in cui la concentrazione della polvere sia inferiore a quella corrispondente al limite superiore di infiammabilità. Poiché è estremamente raro che negli impianti e nelle attività industriali nubi di polvere possano essere mantenute in concentrazioni sopra il limite superiore di infiammabilità (e quindi al di fuori dell'intervallo pericoloso), l'interesse per questo limite è piuttosto scarso. Per questo motivo, ben pochi valori sono stati determinati sperimentalmente e le concentrazioni trovate cadono tra 2 e 6 g/l. Nella Tabella 9 sono confrontati gli intervalli di infiammabilità di alcuni gas/vapori e di alcune polveri.

Tabella 9-Limiti di infiammabilità di alcuni gas/vapori e di alcune polveri

	Li, % vol.	Li, mg/L	Us, % vol.	Us, mg/L
Gas/Vapori				
metano	5,0	38	15	126
etilene	2,7	35	36	700
benzene	1,3	47	7,9	300
ciclopropano	2,4	46	10,4	220
acetaldeide	4,0	82	36	1100
acetone	2,6	70	13	390
solfo di carbonio	1,3	45	50	3400
Polveri				
acido acetilsalicilico		15		2-6 g/L
acido benzoico		11		"
resina epossidica		12		"
fenolo formaldeide		15		"
Polietilene		38		"

Nella Fig. 3 sono confrontati i dati di esplodibilità del metano e della polvere di polietilene; anche la concentrazione del metano è espressa su base massa per unità di volume di aria (g/m^3). La curva del metano mostra, ben definiti, il limite inferiore e il limite superiore; quella del polietilene mostra il limite inferiore (uguale a quello del metano) ma non il limite superiore.

È importante sottolineare che la concentrazione della nube di polvere non è spazialmente uniforme per cui ritenere che sia possibile impedire un'esplosione rimanendo al di fuori dell'intervallo di infiammabilità, sebbene logicamente corretto, da un punto di vista pratico deve essere considerato impraticabile.

Perché una miscela polvere-aria, compresa entro i limiti di infiammabilità, si accenda, è necessario, come del resto per le miscele gassose, un innesco che può essere di vario tipo (scintilla, filo caldo, elettricità statica, ecc.).

Tutte le polveri combustibili richiedono un'energia minima di accensione che varia in funzione della natura chimica della polvere, dell'umidità, della posizione dell'innesco, della sua granulometria, dell'uniformità e della composizione della sospensione.

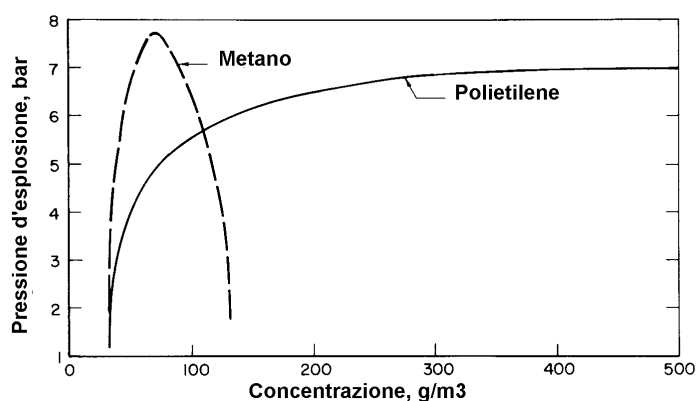


Fig. 3. - Confronto tra i limiti di infiammabilità del metano e della polvere di polietilene

Analogamente alle miscele gassose, l'energia di accensione è minima nei dintorni della composizione stechiometrica ed aumenta nelle vicinanze dei limiti. Fino a pochi anni fa si riteneva che l'energia minima di accensione delle polveri fosse di diversi ordini di grandezza maggiore di quella richiesta dai gas infiammabili. Ulteriori ricerche sui metodi di determinazione dell'energia di accensione, hanno tuttavia dimostrato che variando le caratteristiche di scarica della scintilla si ottengono valori prossimi a quelli dei gas.

Riassumendo, perché si propaghi un'esplosione da polvere devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

- la polvere deve essere combustibile
- la polvere deve poter formare una nube in aria (sospensione)

- la polvere deve avere una distribuzione delle particelle (granulometria) capace di propagare la fiamma
- la concentrazione della sospensione di polvere deve cadere entro l'intervallo di infiammabilità
- deve essere presente una sorgente di energia (innesco) sufficiente per iniziare la propagazione della fiamma entro la sospensione
- l'atmosfera entro cui è sospesa la nube deve contenere sufficiente ossigeno per sostenere la combustione

Se manca una sola di queste condizioni l'esplosione non può avvenire. Tutte le misure di prevenzione si basano quindi sull'eliminazione di una o più di queste condizioni.

3.1. Parametri che influenzano le esplosioni di polveri

Le reazioni esplosive polveri-aria sono influenzate da numerosi parametri, come le miscele gas-aria: composizione chimica, natura del comburente, reattività e potere calorifico, distribuzione granulometrica delle particelle e loro forma, grado di dispersione o agglomerazione, concentrazione di polvere nella nube, grado di turbolenza, condizioni ambientali (temperatura, pressione, umidità), energia di innesco e posizione dell'innesco, geometria del volume nel quale avviene la combustione, ecc.

Composizione chimica e reattività

Quando si propaga un'esplosione da polvere, avviene una reazione tra le particelle di polvere e l'ossigeno atmosferico e la velocità con cui l'ossigeno è consumato dipende dalla natura chimica della polvere.

Le polveri metalliche si comportano in maniera particolare: dalla reazione generalmente si formano ossidi solidi e rimane l'azoto gassoso proveniente dall'aria. È l'espansione dell'azoto, a causa del calore di reazione, che è responsabile dell'aumento di pressione. In alcuni casi, l'azoto atmosferico può reagire violentemente con il metallo per formare un nitrato che può essere instabile e decomporsi ad alta temperatura, facendo così aumentare la pressione. Alcuni metalli e i loro idruri (esempio zirconio) sono piroforici e si incendiano in assenza di una sorgente esterna di energia se le dimensioni delle particelle sono dell'ordine di 1 μm .

Per i composti organici, la combustione produce prevalentemente CO_2 e H_2O . Gli effetti di sovrappressione risultano quindi dall'espansione di questi gas, oltre che a

quella dell'azoto. Molti materiali contengono sostanze volatili e i pericoli d'esplosione tendono ad aumentare all'aumentare del contenuto di sostanze volatili. I materiali polimerici molto spesso contengono additivi che hanno lo scopo di impartire caratteristiche fisiche specifiche; se tali additivi non sono combustibili, per esempio la silice, il pericolo d'esplosione delle polveri del materiale è notevolmente ridotto.

Il calore di combustione (potere calorifico) è un parametro importante in quanto determina la quantità di calore che può essere liberata nell'esplosione. Quanto maggiore è il potere calorifico di una polvere, tanto più alta sarà la temperatura raggiunta dai gas di combustione.

Natura del comburente

L'aumento del tenore in ossigeno nell'atmosfera comburente esalta la combustibilità della polvere che si accende più facilmente, brucia più rapidamente e produce effetti più violenti di quanto si verifichi nella sola aria. Al contrario la riduzione del tenore in ossigeno, per aggiunta di gas inerti quali azoto, anidride carbonica, ecc., restringe il campo di infiammabilità.

Dimensioni delle particelle

La reattività di un materiale in polvere differisce enormemente da quella allo stato compatto ed è funzione del suo grado di suddivisione, ossia della sua granulometria.

La ragione sta nel fatto che la velocità della reazione è determinata dalla diffusione dell'ossigeno all'interno della sostanza: quanto maggiore è il grado di compattezza del solido, tanto più lenta risulterà la combustione. A parità di massa, la reattività dipende dalla superficie esposta, ovvero dall'area superficiale della particella.

L'area superficiale (o superficie specifica, espressa in cm^2/g o in m^2/g) aumenta fortemente con la polverizzazione della sostanza: a parità di forma delle particelle, l'area superficiale dipende dalla grandezza dei grani e, a parità di massa, dipende dalla forma.

I processi di combustione che avvengono durante un'esplosione di polvere coinvolgono reazioni chimiche all'interfaccia tra il solido combustibile e il gas comburente. Di conseguenza l'area superficiale disponibile per l'ossidazione e il trasferimento di calore ha un effetto significativo sull'inizio e sulla propagazione di un'esplosione di polvere. Man mano che le dimensioni delle particelle di una polvere diminuiscono la superficie

specificamente aumenta, per cui la polvere brucia più facilmente, è più facilmente disperdibile e rimane più a lungo in sospensione. Anche la pressione massima d'esplosione e la velocità massima di aumento della pressione aumentano al diminuire della granulometria mentre diminuiscono l'energia minima di accensione e la concentrazione minima esplodibile (limite inferiore) (Figg. 4 e 5).

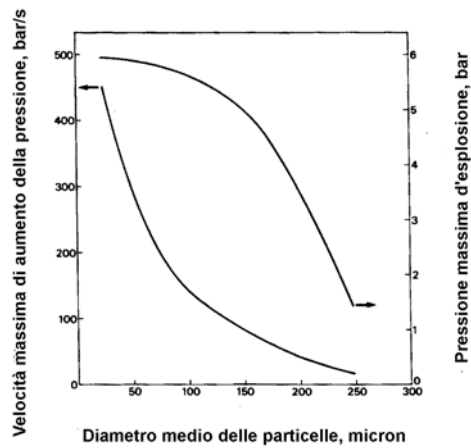


Fig. 4. - Influenza del diametro delle particelle sui parametri d'esplosione della polvere di polietilene

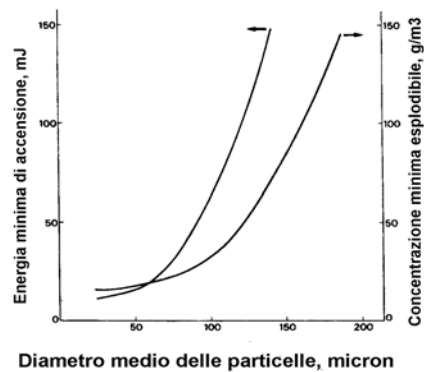


Fig. 5. - Influenza del diametro delle particelle sull'energia minima e sulla concentrazione minima esplodibile della polvere di polietilene

È difficile indicare una granulometria massima delle particelle al di sopra della quale non si ha più l'esplosione, poiché le diverse polveri hanno meccanismi di combustione differenti. Dall'esperienza tuttavia si può presumere che polveri con particelle di diametro superiore a 500 μm non siano esplodibili. Questo non significa che polveri di tali dimensioni non costituiscano un pericolo: diverse operazioni (es. trasporto pneumatico) possono provocare lo sminuzzamento delle particelle con formazione di frazioni più fini

Umidità

In generale, ma non per tutte le polveri, la presenza di umidità tende a diminuire l'esplodibilità. Infatti, all'aumentare dell'umidità le particelle di polvere diventano più coesive e producono agglomerati che sono più difficili da disperdere e quindi più difficili da accendere. Inoltre, parte del calore di combustione è consumato per vaporizzare l'umidità. Un aumento nella percentuale d'umidità provoca un aumento della temperatura di accensione, dell'energia di accensione e della concentrazione minima esplodibile.

Turbolenza

La presenza di condizioni turbolente nei sistemi industriali è quasi inevitabile, soprattutto nei casi in cui si utilizza aria per il trasporto pneumatico delle polveri. All'inizio di un'esplosione da polvere, un certo grado di turbolenza già esiste e tale turbolenza aumenterà al procedere del fronte di fiamma attraverso la polvere con una maggiore disponibilità di ossigeno sulla superficie attiva della singola particella. Questo provoca un aumento della velocità della reazione all'interfaccia solido-gas e un corrispondente incremento nei processi di trasferimento del calore. La turbolenza provoca anche una frammentazione del fronte di fiamma con una pressione d'esplosione maggiore.

Temperatura e pressione

La propagazione della fiamma accelera all'aumentare della temperatura in quanto:

- aumenta la velocità della reazione chimica
- viene ridotto l'effetto del raffreddamento dovuto all'umidità della polvere
- al diminuire del contenuto di umidità viene migliorata la disperdibilità della polvere.

La temperatura agisce sulle due fasi della miscela: su quella solida e su quella gassosa. Per quanto riguarda l'effetto sul solido, specialmente se il tempo di riscaldamento è prolungato, vengono notevolmente alterate le caratteristiche della polvere: può iniziare una combustione lenta di materie volatili o una ossidazione superficiale delle particelle. In ogni caso la reattività della polvere viene esaltata, in quanto diminuisce la differenza tra la temperatura iniziale e quella di autoinfiammabilità. Sulla fase gassosa la temperatura agisce in duplice modo, preriscaldando il comburente e, a causa della conseguente dilatazione di questo, alterando la composizione della miscela. In altre parole, le concentrazioni limite di una polvere in aria sono fornite a condizione ambiente e quindi la concentrazione del solido alla temperatura del fluido non è quella effettiva.

È stato condotto poco lavoro sperimentale sull'effetto della pressione iniziale e questo perché probabilmente la maggior parte dei processi avviene a pressione ambiente. È prevedibile che la pressione influenzi i limiti di infiammabilità di una polvere in quanto agisce soltanto sulla fase gassosa: poiché le variazioni di pressione modificano il volume della miscela, si producono alterazioni della concentrazione della polvere, per unità di volume di gas, con spostamento da una zona di concentrazione di sicurezza a una pericolosa.

L'aumento della pressione porta a effetti di entità più rilevante, in quanto, pur rimanendo immutata l'azione esplosiva della miscela (caratteristica della quantità di polvere dispersa), la pressione finale risulta più elevata, giacché è costituita dalla somma della pressione iniziale e dell'aumento prodotto durante l'esplosione.

Presenza di gas o polveri inerti

Una diminuzione del livello di ossigeno porterà ad una riduzione degli effetti esplosivi (in difetto di ossigeno la quantità di energia rilasciata è insufficiente a sostenere la propagazione della fiamma). La concentrazione limitante di ossigeno (MOC) varia da polvere a polvere e dipende anche dal gas inerte utilizzato, come per i gas e vapori.

Per le polveri metalliche i gas inerti più efficaci sono l'elio e l'argo; ad alta temperatura alcune polveri metalliche reagiscono con l'azoto e l'anidride carbonica.

Sia la violenza dell'esplosione che la sensibilità all'accensione di una nube di polvere diminuiscono al diminuire del contenuto di ossigeno dell'atmosfera in cui la polvere è dispersa.

L'aggiunta di gas inerti generalmente fa diminuire la pressione d'esplosione e la velocità di aumento della pressione mentre fa aumentare la temperatura di autoaccensione.

Anche l'aggiunta di polveri inerti (carbonati, cloruri alcalini e alcalino terrosi) può agire come inibitore dell'esplosione, in quanto interferisce con il processo di diffusione dell'ossigeno sulla superficie attiva della polvere combustibile e agisce da pozzo di calore.

Presenza di gas infiammabili (miscele ibride)

In diverse situazioni industriali può accadere che una polvere combustibile sia dispersa in un'atmosfera contenente un gas o un vapore infiammabile. Tali miscele sono definite ibride e l'esplosione ha un decorso combinato (effetto sinergico), coinvolgendo gas e polvere con effetti più violenti che con il solo gas o la sola polvere.

Sulla base dei risultati sperimentali è generalmente ritenuto che tali sistemi possano presentare pericoli d'esplosione anche quando le concentrazioni dei singoli componenti siano al di sotto dei loro limiti inferiori d'infiammabilità. Attualmente c'è una notevole necessità di informazioni su diversi sistemi ibridi, a causa dell'aumentato numero di processi industriali in cui tali sistemi sono presenti (per esempio l'essiccamento di polveri contenenti solventi infiammabili).

Le attuali conoscenze sulle miscele ibride si possono così riassumere:

- una polvere combustibile miscelata con aria contenente un vapore infiammabile esplose più violentemente che nella sola aria, anche se la concentrazione è al di sotto del suo limite inferiore;
- il limite inferiore delle miscele ibride è più basso di quello della polvere combustibile, anche se la concentrazione del gas infiammabile è al di sotto del limite inferiore;
- l'energia di accensione e la temperatura di autoaccensione delle miscele ibride sono più basse che quelle della sola polvere (piccole frazioni di metano nell'atmosfera comburente riducono il valore MIE di polveri di carbone di un fattore di circa 100 quando il contenuto di metano è aumentato da 0 al 3 %).

3.2. Effetti delle esplosioni di polveri

Un'esplosione di polvere non è altro che la combustione rapida di una nube di materiale particolato contenuto in uno spazio confinato o parzialmente confinato dove si genera calore con una velocità molto più alta di quella della sua dissipazione. Poiché la reazione avviene in un tempo molto breve, gli effetti risultano concentrati e le conseguenze si estrinsecano nel raggiungimento di alte temperature e di un

relativamente rapido aumento di pressione (a causa dell'espansione dei gas di combustione), con formazione di un'onda che si propaga nel mezzo circostante; le velocità di propagazione variano da pochi cm/s a qualche centinaio di m/s.

L'effetto esplosivo è funzione della granulometria della polvere, della percentuale di ossigeno della miscela, del grado di umidità, ecc. Se la miscela si trova in condizioni ambiente e in concentrazione stechiometrica, le pressioni massime che possono essere raggiunte durante l'esplosione sono di circa 8 bar per la maggior parte delle polveri, analogamente a quelle raggiunte nelle deflagrazioni gassose. Talvolta sono state misurate anche pressioni superiori (11-13 bar).

I parametri principali che determinano la violenza dell'esplosione sono: la pressione massima di esplosione e la velocità massima di aumento della pressione. Questi dati vengono solitamente usati per la progettazione dei dispositivi di sfogo dell'esplosione (*venting*). La pressione d'esplosione e la velocità di aumento della pressione dipendono dalla concentrazione di polvere: i valori di tali parametri aumentano man mano che la concentrazione aumenta (partendo dal limite inferiore), raggiungono un massimo per concentrazioni di poco superiori a quella stechiometrica e poi diminuiscono. In altre parole, questo significa che la violenza di un'esplosione dipende dalla quantità di polvere presente nell'unità di volume.

Esplosione primaria e secondaria

L'esplosione che si verifica all'interno di un'apparecchiatura viene generalmente definita "primaria". In seguito al cedimento della struttura, la pressione generata può coinvolgere depositi o strati di polvere presenti nelle vicinanze provocando una sospensione al di fuori dell'impianto. Può quindi verificarsi una successiva esplosione (o esplosione secondaria), con conseguenze spesso più disastrose.

3.3. Legge cubica e classificazione delle polveri

La legge cubica, dedotta da numerose prove sperimentali in grandi contenitori (da 1 a 60 m³), lega il volume del contenitore in cui avviene l'esplosione alla velocità massima di aumento della pressione, secondo l'espressione:

$$(dP/dt)_{\max} \cdot V^{1/3} = K_{St}$$

dove V è il volume espresso in m³ e K_{St} è una costante caratteristica per una data polvere. Le dimensioni di K_{St} sono bar.m.s⁻¹. In Tabella 9 sono riportati i valori di K_{St}

per alcune polveri di importanza industriale. Si osserva che i valori di K_{St} delle varie polveri sono espressi in un intervallo, in quanto la composizione di ognuna non è sempre identica e lo spettro di granulometria è relativamente ampio.

Tabella 9 - Valori di K_{St} per alcune polveri di interesse industriale

Polvere	P_{max} , bar	K_{St} , bar.m. s ⁻¹
PVC	6,7-8,5	27-98
polietilene	7,4-8,8	54-131
resina epossidica	7,8-8,9	108-174
lignite	8,1-10,0	93-176
cellulosa	8,0-9,8	56-229
pigmenti	6,5-10,7	28-344
alluminio	5,4-12,9	16-750

La legge cubica può essere considerata una legge di scala poiché i risultati ottenuti con apparecchi di piccole dimensioni, e quindi adatte a laboratori, possono essere trasferiti direttamente agli impianti industriali permettendo di dimensionare sistemi di protezione. Il metodo di calcolo dei dispositivi di sfogo, sviluppato in base alla legge cubica e reso di facile applicazione per mezzo di nomogrammi, è attualmente uno dei più validi. Il valore della costante K_{St} dipende dagli stessi fattori che influenzano la pressione massima di esplosione e la velocità massima di aumento della pressione.

La classificazione comunemente adottata suddivide le polveri combustibili in quattro classi di pericolo in relazione alla violenza dell'esplosione espressa dal valore della costante K_{St} . La correlazione tra i valori di K_{St} e la classe di appartenenza di una polvere è riportata in Tab. 10.

Tabella 10 - Correlazione tra i valori di K_{St} e la classe di esplosione di una polvere

Classe di esplosione	K_{St} , bar.m.s ⁻¹		Tipo di esplosione
	esplosivo, 10 kJ	scariche continue, 10 J	
St0	0	0	nessuna
St1	<200	<100	debole
St2	>200-300	>100-200	forte
St3	>300	>200	molto forte

Bibliografia

1. P. CARDILLO: Guida allo studio e alla valutazione delle esplosioni di gas e vapori. Monografia, Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese (in corso di stampa)
2. P. CARDILLO: Guida allo studio e alla valutazione delle esplosioni di polveri. Monografia, SC Sviluppo Chimico, Milano, 2002