



## **CRITERIS PEL TRACTAMENT DE LES SOLUCIONS DE SUBSTÀNCIES CLASSIFICADES EN LES AR I AQR**

### ÍNDEX

	Pàg.
1. SOLUCIONS DE SUBSTÀNCIES CLASSIFICADES.....	2
2. CÀLCUL DEL CABAL D'EVAPORACIÓ.....	3
3. CRITERI PER A CLASSIFICAR LES DISSOLUCIONS COM VOLÀTILS O POC VOLÀTILS ....	12
4. CÀLCUL DE LA DISPERSIÓ DEL NÚVOL TÒXIC .....	14
5. EXEMPLES.....	16
6. REFERÈNCIES .....	32

## 1. SOLUCIONS DE SUBSTÀNCIES CLASSIFICADES

Respecte de les solucions de substàncies classificades tant en les Anàlisis de Risc (AR) com en les Anàlisis Quantitatives de Risc (AQR) aplica el criteri CG-6 de la instrucció SIE 14/2008 de criteris per a la realització de les Anàlisis Quantitatives de Risc a Catalunya (Purple Book i criteris complementaris).

CG-6 Respecte del criteri CG-5, les substàncies que siguin solucions de substàncies classificades i que no estiguin classificades com a tal a efectes de la legislació vigent en matèria d'accidents greus (veure punt F del document *Aclariments a la interpretació del RD 1254/1999* en pàgina web [www.gencat.net/ogp/documents/accidents](http://www.gencat.net/ogp/documents/accidents)) com les solucions de clorur d'hidrogen, no es consideraran en l'AQR [PRPB-EP A2]<sup>4</sup>. Per altra banda, es consideraran els riscos de les substàncies d'acord amb les seves frases de risc.

Adicionalment, cal destacar que en la 20<sup>ena</sup> reunió del Comitè de les Autoritats Competents en matèria d'accidents greus la SDGSI a través de la DGPCE va trametre la següent consulta en el fòrum de preguntes i respostes respecte de la Directiva Seveso.

*Algunes solucions aquoses de substàncies tòxiques per inhalació (frase de risc R23) no estan classificades d'acord amb la directiva Seveso. És el cas de l'àcid clorhídric o del amoníac (que sí té una frase de risc R50 per concentracions de més de 30%). En cas de fuga amb aquestes substàncies, en contenir un gas que està classificat com tòxic per inhalació, aquest gas s'evapora a l'atmosfera. L'article 2 de la directiva indica que "la presència de substàncies perilloses" significa la presència real o anticipada .. o la presència d'aquelles que es considera poden ser generades en la pèrdua de control d'un procés industrial. Es pot considerar l'evaporació de les esmentades solucions com un "procés químic industrial" i les solucions corresponents incloses en la directiva?*

Essent la resposta:

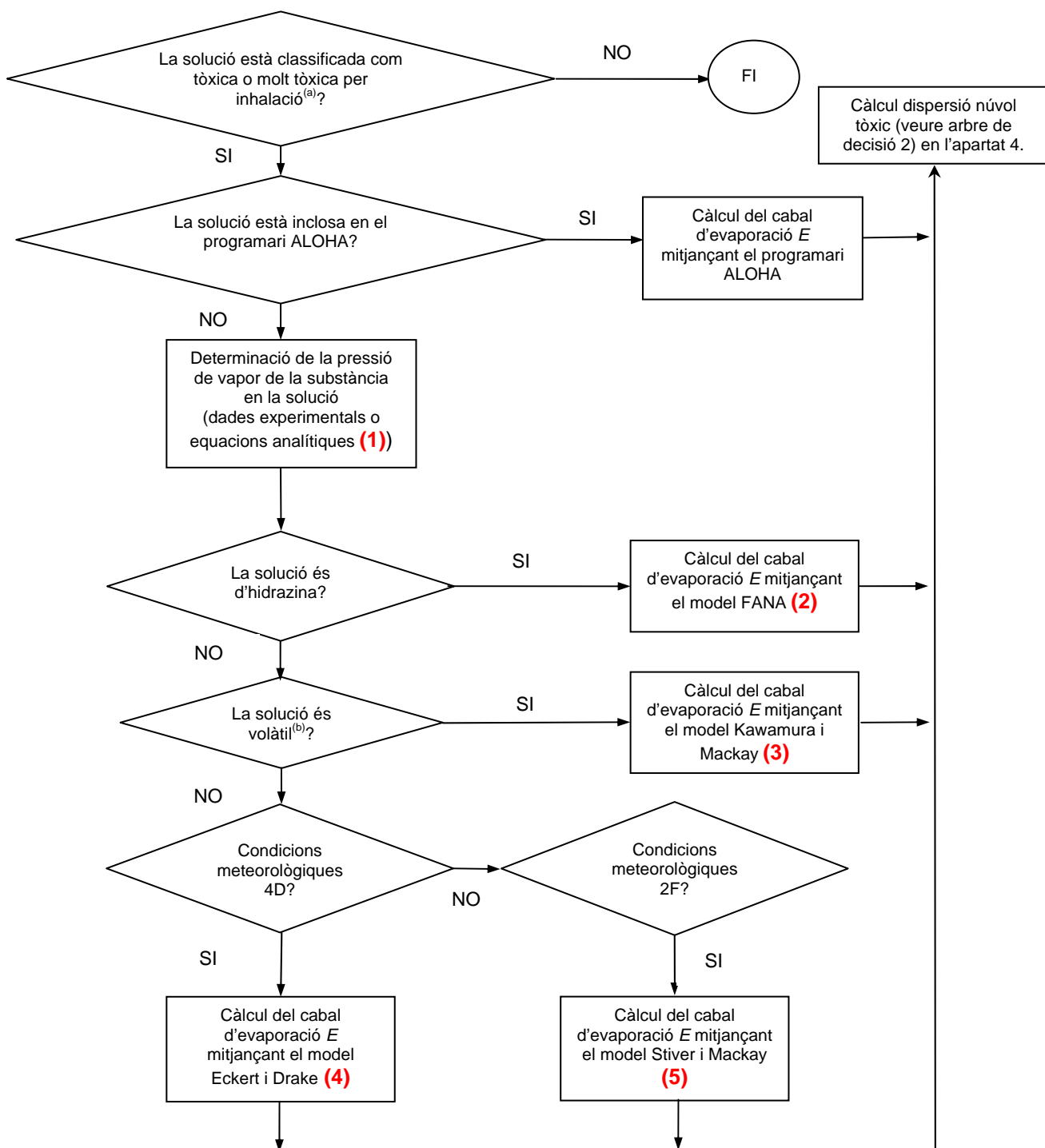
*No. L'evaporació de solucions aquoses després d'una fuga no pot ser considerada com un "procés químic industrial" i les solucions corresponents si no estan considerades en la directiva per les seves baixes concentracions no poden canviar el seu estatus (i no el canviaran).*

Aquesta pregunta/resposta apareixerà en la propera actualització de la pàgina web d'AIDA <http://www.proaida.es/index2.php>, que ratifica clarament el criteri esmentat.

## 2. CÀLCUL DEL CABAL D'EVAPORACIÓ

S'annexa l'arbre de decisió per la determinació del cabal d'evaporació.

### Arbre de decisió 1. CÀLCUL DEL CABAL D'EVAPORACIÓ (E)



(a) Veure apartat 1.  
(b) Veure apartat 3.

(1) Per harmonitzar criteris es fixa l'ús de les següents equacions per a les següents substàncies:

- Amoníac
- Àcid cianhídric
- Àcid fluorhídric
- Àcid sulfhídric
- Metanol

#### Amoníac<sup>1\*</sup>

Per a temperatures de la dissolució compreses entre 0°C i 38°C i concentracions d'amoníac entre 35% i 45%:

$$P_{\text{NH}_3} = 1,2 \times 10^{-3} \cdot \exp\left[(0,0512 \cdot T) + (0,1814 - 3 \times 10^{-4} \cdot T) \cdot C\right] \quad (\text{AII.3})$$

Per a temperatures de la dissolució compreses entre 20°C i 32°C i concentracions d'amoníac superiors al 45% i fins al 95%:

$$P_{\text{NH}_3} = A \cdot \ln C - B \quad (\text{AII.4})$$

amb

$$A = 29628 \cdot T - 6945413 \quad (\text{AII.5})$$

$$B = 88520 \cdot T - 23289921 \quad (\text{AII.6})$$

on

$P_{\text{NH}_3}$  = pressió de vapor de l'amoníac en dissolució (Pa)

$C$  = concentració d'amoníac (% en massa)

$T$  = temperatura de la dissolució (K).

#### Àcid cianhídric<sup>4</sup>

Per a temperatures de la dissolució compreses entre 20°C i 50°C i qualsevol concentració d'HCN,

$$P_{\text{HCN}} = 5,6 \cdot x \quad (\text{AII.18})$$

---

<sup>1</sup> Veure apartat 6.

on

$P_{\text{HCN}}$  = pressió de vapor d'HCN en dissolució (atm)  
 $x$  = fracció molar d'HCN en la dissolució (-).

### Àcid fluorhídric<sup>2</sup>

Per a temperatures de la dissolució compreses entre -9°C i 137°C i concentracions d'HF compreses entre el 10% i el 40%:

$$P_{\text{HF}} = A \cdot \exp(B \cdot T) \quad (\text{AII.11})$$

amb

$$A = 0,0331 \cdot \exp(0,103 \cdot C) \quad (\text{AII.12})$$

$$B = 0,0345 + 0,0018 \cdot C - 6 \cdot 10^{-5} \cdot C^2 + 7 \cdot 10^{-7} \cdot C^3 - 3 \cdot 10^{-9} \cdot C^4 \quad (\text{AII.13})$$

Per a temperatures de la dissolució compreses entre -17°C i 115°C i concentracions d'HF superiors al 50% i fins al 100%:

$$P_{\text{HF}} = A \cdot \exp(B \cdot T) \quad (\text{AII.14})$$

amb

$$A = 0,4095 \cdot \exp(0,0693 \cdot C) \quad (\text{AII.15})$$

B igual que l'equació (AII.13).

on

$P_{\text{HF}}$  = pressió de vapor d'HF en dissolució (mm Hg)  
 $C$  = concentració d'HF (% en massa)  
 $T$  = temperatura de la dissolució (°C).

### Àcid sulfhídric<sup>3</sup>

Per a temperatures de la dissolució compreses entre 20°C i 320°C i qualsevol concentració d'H<sub>2</sub>S,

$$\log K_H = 0,6342702616 \cdot 10^3 + 0,2709284796 \cdot T - 0,1113202904 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \frac{0,167190766 \cdot 10^5}{T} - 0,2619219571 \cdot 10^3 \cdot \log T \quad (\text{AII.16})$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = K_H \cdot x \quad (\text{AII.17})$$

on

$K_H$  = constant d'Henry (atm/fracció molar)

$P_{\text{H}_2\text{S}}$  = pressió de vapor d' $\text{H}_2\text{S}$  en dissolució (atm)

$x$  = fracció molar d' $\text{H}_2\text{S}$  en la dissolució (-)

$T$  = temperatura de la dissolució (K).

### Metanol<sup>1</sup>

Per a temperatures de la dissolució compreses entre 20°C i 60°C i qualsevol concentració de metanol:

$$P_{\text{Metanol}} = A + B \cdot C + D \cdot C^2 \quad (\text{AII.7})$$

amb

$$A = 59563 - 418,49 \cdot T + 0,7388 \cdot T^2 \quad (\text{AII.8})$$

$$B = 13991 - 98,06 \cdot T + 0,1726 \cdot T^2 \quad (\text{AII.9})$$

$$D = 95,1 - 0,663 \cdot T + 0,00116 \cdot T^2 \quad (\text{AII.10})$$

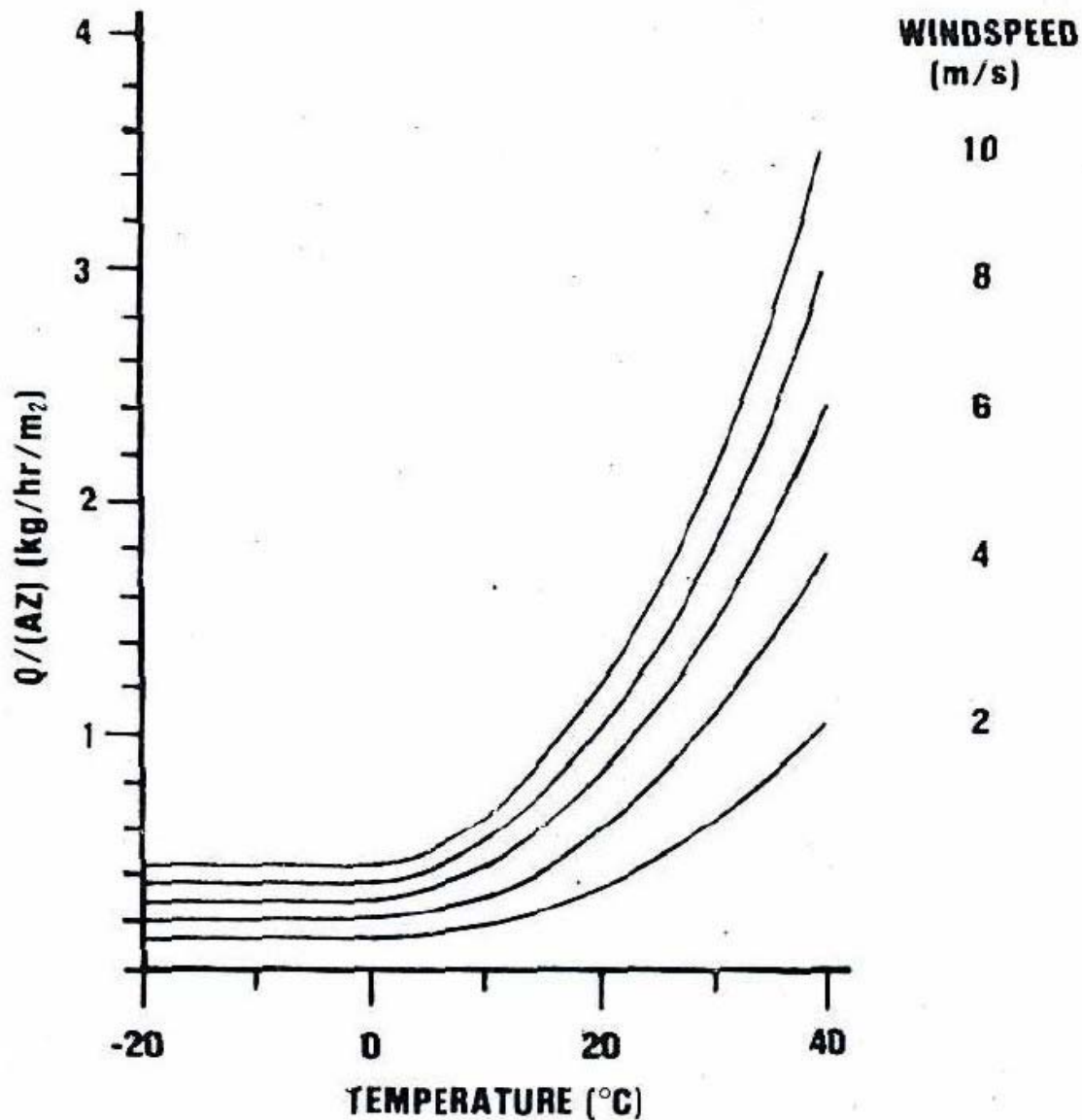
on

$P_{\text{Metanol}}$  = pressió de vapor del metanol en dissolució (Pa)

$C$  = concentració de metanol (% en massa)

$T$  = temperatura de la dissolució (K).

**(2) DETERMINACIÓ DEL CABAL D'EVAPORACIÓ DE LA HIDRAZINA**



- Per a temperatures menors a  $0^{\circ}\text{C}$ , s'ha d'emprar una temperatura igual a 0.
- Quan les velocitats del vent siguin diferents a aquelles mostrades a la Figura, el cabal d'evaporació pot calcular-se mitjançant les equacions (5.8) a (5.10) que s'indiquen a continuació.
- L'equació. (5.8) pot ser aplicada per a una gamma de temperatures entre 0 i  $50^{\circ}\text{C}$ . Per a la seva utilització a temperatures per sota de  $0^{\circ}\text{C}$ , es pren una temperatura igual a zero.

$$E = 0,08 \cdot u^{3/4} \cdot S \cdot (1 + 4,3 \times 10^{-3} \cdot T_t^2) \cdot Z \quad (5.8)$$

on

$E$  = cabal d'evaporació (kg/h)

$S$  = superfície ocupada pel líquid vessat ( $m^2$ )

$T_t$  = temperatura del toll ( $^{\circ}C$ )

$u$  = velocitat del vent (m/s)

$Z$  = factor no dimensional que depèn de la substància considerada (-).

El factor  $Z$  es calcula a partir de les masses moleculars i les pressions de vapor de les substàncies considerades a temperatura ambient, prenent com a referència la massa molecular de la hidrazina i la pressió de vapor d'aquesta substància pura també a la temperatura ambient:

$$Z = \frac{P_B \cdot M_B}{P_H \cdot M_H} \quad (5.9)$$

on

$M_B$  = massa molecular de la substància considerada (kg/kmol)

$M_H$  = massa molecular de la hidrazina (kg/kmol)

$P_B$  = pressió de vapor de la substància considerada (mm Hg)

$P_H$  = pressió de vapor de la hidrazina (mm Hg).

La pressió de vapor de la hidrazina pura es pot calcular mitjançant la següent expressió:

$$P_H = 760 \cdot \exp \left[ 65,3319 - \left( \frac{7245,2}{T_{amb}} \right) - (8,22 \cdot \ln(T_{amb})) + (6,1557 \times 10^{-3} \cdot T_{amb}) \right] \quad (5.10)$$

on

$T_{amb}$  = temperatura ambient (K).



**(3) KAWAMURA I MACKAY**

$$E = \left( \frac{k \cdot S \cdot P \cdot M}{R \cdot T} \right) \quad (5.6)$$

on

$E$  = cabal d'evaporació (kg/s)  
 $k$  = coeficient de transferència de matèria (m/s)  
 $M$  = massa molecular del líquid vessat (kg/kmol)  
 $P$  = pressió de vapor de la substància que evapora (Pa)  
 $R$  = constant dels gasos ideals ( $8314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $S$  = superfície ocupada pel líquid vessat ( $\text{m}^2$ )  
 $T$  = temperatura ambient (K).

$$k = 0,0048 \cdot u^{7/9} \cdot d^{-1/9} \cdot Sc^{-2/3} \quad (5.11)$$

on

$d$  = diàmetre del toll o longitud del toll paral·lela a la direcció del vent (m)  
 $k$  = coeficient de transferència de matèria (m/s)  
 $Sc$  = nombre d'Schmidt (-)  
 $u$  = velocitat del vent (m/s).

El nombre d'Schmidt pot calcular-se mitjançant la següent expressió:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (5.12)$$

amb  $\nu$  (viscositat cinemàtica de l'aire) =  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  i  $D$  (difusivitat a l'aire de la substància que s'evapora,  $\text{m}^2/\text{s}$ ) que pot determinar-se mitjançant la següent equació:

$$D = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{M_W}{M_B}} \quad (5.13)$$

on

$M_W$  = massa molecular de l'aigua (18 kg/kmol)  
 $M_B$  = massa molecular de la substància que s'evapora (kg/kmol).

**(4) ECKERT I DRAKE**

$$E = k \cdot S \cdot \left( \frac{M \cdot P}{R \cdot T} \right) \quad (5.14)$$

on

 $E$  = cabal d'evaporació (kg/s) $k$  = coeficient de transferència de matèria (m/s) $M$  = massa molecular del líquid vessat (kg/kmol) $P$  = pressió de vapor del líquid vessat (bar) $R$  = constant dels gasos ideals ( $0,08314 \text{ m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) $S$  = superfície ocupada pel líquid vessat ( $\text{m}^2$ ) $T$  = temperatura ambient (K).

El coeficient  $k$  pot ser calculat mitjançant les següents expressions, en funció del nombre de Reynolds ( $Re$ ):

$$k = 0,644 \cdot \frac{D}{d} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{per a } Re < 500.000 \quad (5.15)$$

$$k = \frac{D}{d} \cdot [0,037 \cdot Re^{0.8} - 871] \cdot Sc^{1/3} \quad \text{per a } Re \geq 500.000 \quad (5.16)$$

on

 $D$  = difusivitat a l'aire de la substància que s'evapora (Equació (5.13)) ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) $d$  = diàmetre del toll o longitud del toll paral·lela a la direcció del vent (m) $Re$  = nombre de Reynolds ( $d \cdot u / \nu$ ) (-) $Sc$  = nombre d'Schmidt (Equació (5.12))(-) $u$  = velocitat del vent (m/s) $\nu$  = viscositat cinemàtica de l'aire ( $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

**(5) STIVER I MACKAY**

Les equacions emprades per aquest model es mostren a continuació:

$$E = \left( \frac{k \cdot S \cdot P \cdot M}{R \cdot T} \right) \quad (5.17)$$

on

$E$  = cabal d'evaporació (kg/s)

$k$  = coeficient de transferència de matèria (m/s)

$M$  = massa molecular del líquid vessat (kg/kmol)

$P$  = pressió de vapor de la substància que evapora (Pa)

$R$  = constant dels gasos ideals ( $8314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$S$  = superfície ocupada pel líquid vessat ( $\text{m}^2$ )

$T$  = temperatura ambient (K).

L'equació (5.17) va ser obtinguda per Kawamura i Mackay, mentre que per al càlcul del coeficient de transferència de matèria ( $k$ ) es suggereix la següent aproximació, proposada per Mackay i Matsugu:

$$k = 0,002 \cdot u \quad (5.18)$$

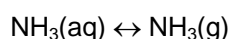
on

$u$  = velocitat del vent (m/s).

### 3. CRITERI PER A CLASSIFICAR LES DISSOLUCIONS COM VOLÀTILS O POC VOLÀTILS

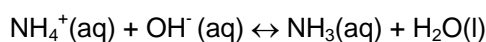
El criteri per a classificar una dissolució com volàtil o poc volàtil està basat en l'estimació de l'increment d'energia lliure de Gibbs del sistema dissolució-vapor. L'esquema general de càlcul per estimar l'increment esmentat associat a l'equilibri del sistema dissolució-vapor, prenent com exemple de càlcul una dissolució aquosa d'amoníac a 25 °C (298 K), és el següent:

Equilibri entre l'amoníac en fase aquosa i l'amoníac en fase gas:



Aquest equilibri té un increment d'energia lliure ( $\Delta G^\circ$ ) igual a + 10,05 kJ/mol<sup>5</sup>.

Equilibri de dissociació de l'amoníac en fase aquosa:



L'increment d'energia lliure d'aquest equilibri es determina mitjançant la següent equació:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{AII.1})$$

amb

$$K = 1/K_b \quad (\text{AII.2})$$

on

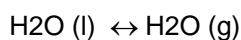
$K_b$  = constant de basicitat de l'amoníac ( $1,8 \cdot 10^{-5}$ )<sup>5</sup>

$R$  = constant dels gasos ideals ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  = temperatura de la dissolució (K).

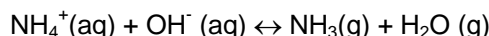
Aplicant valors a l'equació (AII.1) s'obté un valor de  $\Delta G^\circ$  per aquest equilibri de - 27,1 kJ/mol.

Per altra part, l'equilibri entre l'aigua líquida i el vapor d'aigua:



té un increment d'energia lliure ( $\Delta G^\circ$ ) igual a + 8,55 kJ/mol<sup>5</sup>.

Aleshores, la suma dels tres equilibris dóna l'equilibri global del sistema dissolució aquosa d'amoníac-vapor d'amoníac:



Per tant, l'increment global d'energia lliure de Gibbs per aquest sistema és:

$$\Delta G_T^0 = -27,1 + 10,05 + 8,55 = -8,5 \text{ kJ/mol}$$

Aquest valor d'energia lliure indica que la tendència a vaporitzar-se de l'amoníac des de la seva dissolució aquosa està afavorida; en conseqüència, la dissolució d'aquesta substància es considera volàtil.

Basant-se en aquest criteri, la taula All.1 mostra la classificació en dissolucions volàtils o poc volàtils per a les diferents substàncies considerades en aquest estudi.

Taula All.1. Classificació de les dissolucions com volàtils o poc volàtils en funció del criteri proposat.

<b>Substància</b>	<b><math>\Delta G_T^0</math> (kJ/mol)</b>	<b>Classificació</b>
Sulfur d'hidrogen (H <sub>2</sub> S)	-172	Volàtil
Àcid cianhídric (HCN)	-62	Volàtil
Amoníac (NH <sub>3</sub> )	-8,5	Volàtil
Metanol (CH <sub>4</sub> O)	13	Poc volàtil
Hidrazina (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	19	Poc volàtil
Fluorur d'hidrogen (HF)	47	Poc volàtil
Àcid clorhídric (HCl)	80	Poc volàtil
Formaldehid (CH <sub>2</sub> O) <sup>a</sup>	-	Poc volàtil

<sup>a</sup>No pot determinar-se l'increment global d'energia lliure del sistema dissolució-vapor de formaldehid per manca de dades.

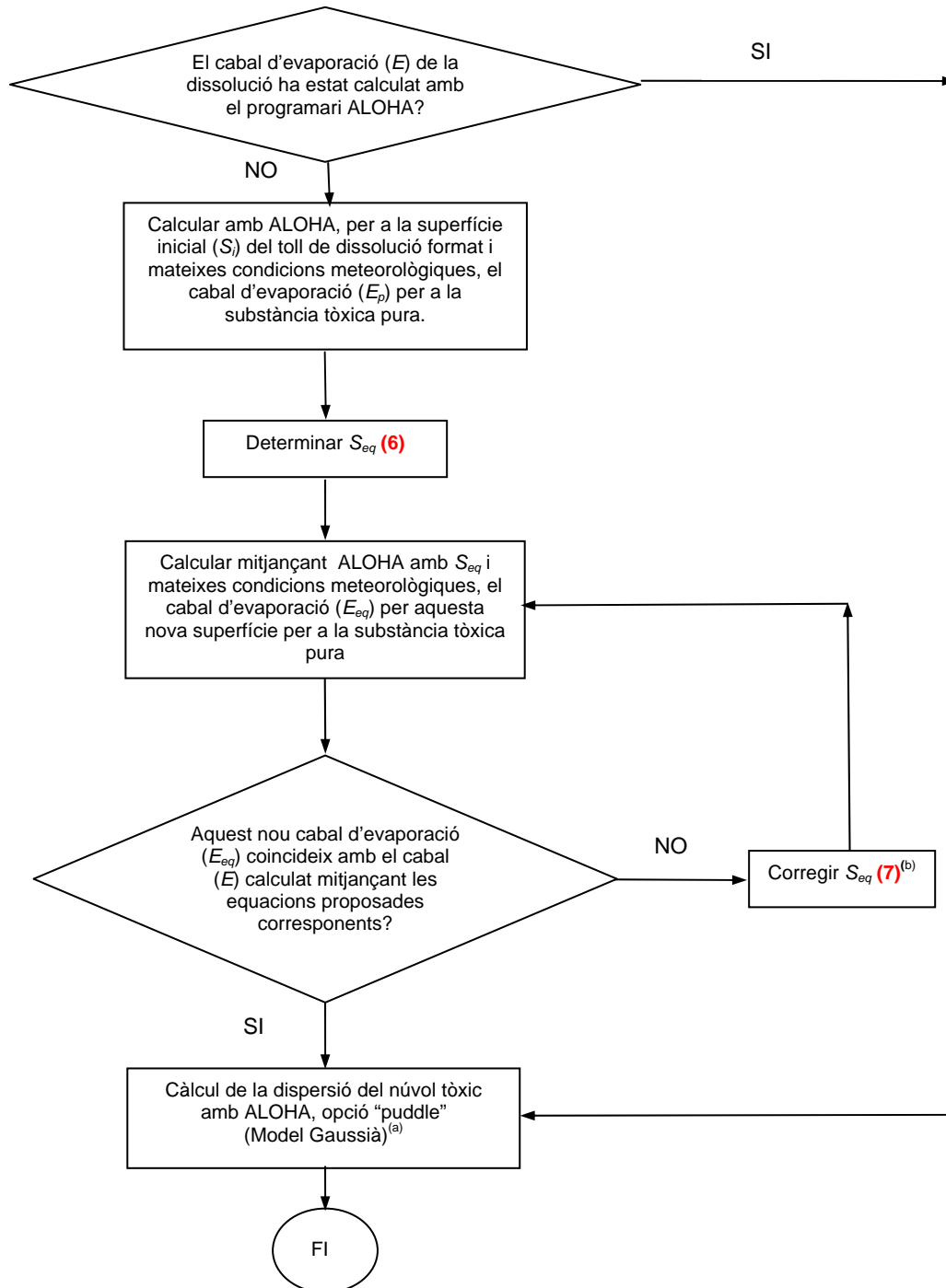
Malgrat no poder aplicar el criteri proposat a les dissolucions de formaldehid, aquestes s'han classificat com poc volàtils per comparació de la seva pressió de vapor amb la pressió de vapor de les dissolucions d'amoníac, les quals s'han pres com a referència en ser, de les estudiades, les primeres dissolucions que mostren un  $\Delta G_T^0$  negatiu.

S'han comparat la pressió de vapor d'una dissolució al 37% (percentatge en massa) de formaldehid a 25 °C, la qual és de 200 Pa<sup>6</sup>, amb la pressió de vapor d'una dissolució d'amoníac de la mateixa concentració (37%) i a la mateixa temperatura, la qual és de 171361 Pa<sup>1</sup>. És evident que aquesta diferència tan gran entre les pressions de vapor d'una i l'altre dissolució, mostra la dificultat d'evaporació del formaldehid en dissolució aquosa, per tant, la dissolució aquosa d'aquesta substància s'ha considerat com poc volàtil.

#### 4. CÀLCUL DE LA DISPERSIÓ DEL NÚVOL TÒXIC

S'annexa l'arbre de decisió per a la determinació del cabal de dispersió.

##### Arbre de decisió 2. CÀLCUL DE DISPERSIÓ DEL NÚVOL TÒXIC



(a) ALOHA per a simular dispersions tòxiques des de tolls de dissolucions aquoses, independentment de què la substància evaporada sigui més o menys pesada que l'aire, sempre utilitza el model Gaussià.  
 (b) Generalment, amb una iteració és suficient, com a molt dues.

**(6) DETERMINACIÓ SUPERFÍCIE EQUIVALENT ( $S_{eq}$ )**

$$S_{eq} = \frac{E}{E_p} \cdot S_i$$

on

 $E$ : cabal d'evaporació de la dissolució calculat mitjançant l'equació corresponent $E_p$ : cabal d'evaporació per a  $S_i$  calculat per ALOHA, suposant que el toll és de substància tòxica pura $S_i$ : superfície inicial del toll format per la dissolució vessada.**(7) CORRECCIÓ  $S_{eq}$** 

$$S_{eq}^{corregida} = \frac{E}{E_{eq}} \cdot S_{eq}$$

on

 $E_{eq}$ : cabal d'evaporació per a  $S_{eq}$  calculat per ALOHA, suposant que el toll és de substància tòxica pura $S_{eq}^{corregida}$ : superfície equivalent corregida.

## 5. EXEMPLES

En aquest apartat es descriuen diferents exemples de càlcul per aplicar els arbres de decisió 1 i 2 descrits en els apartats anteriors.

### Exemple 1

Trencament catastròfic en una zona no confinada d'un dipòsit que conté 2000 litres d'una dissolució aquosa d'àcid cianhídric ( $M = 27$ ) a l'1% (percentatge en massa) (segons RD 363/1995 aquesta dissolució és una substància tòxica per inhalació, frase de risc: R 23). Les condicions meteorològiques de la zona i la rugositat del terreny emprada es mostren a la Taula 5.1. Pel que fa a l'estabilitat i la velocitat del vent, s'han agafat els estàndards establerts com 4D i 2F.

Per establir l'abast de les zones d'alerta i d'intervenció s'han emprat els valors dels AEGL 1 i AEGL 2 per a 30 minuts (temps que s'ha suposat com a duració del pas del núvol tòxic, temps màxim segons punt F4-14 de la Instrucció 14/2008 SIE). Per establir l'abast dels llindars de mortalitat LC1, LC50 i LC99, suposant el mateix temps de pas del núvol tòxic, s'han emprat les següents constants per al cianhídric a l'equació probit<sup>§</sup>:  $a = -29,42$ ,  $b = 3,008$ ,  $n = 1,43$ . La Taula 5.2 mostra les concentracions utilitzades per als AEGL i els LC.

Taula 5.1. Condicions meteorològiques i rugositat del terreny.

<b>Paràmetre</b>	<b>Valor</b>
Temperatura ambient	20 °C
Pressió atmosfèrica	1015 mbar
Humitat relativa	75%
Rugositat del terreny ( $z_0$ )	10 cm

Taula 5.2. Concentracions per establir l'abast de les zones d'afectació.

<b>Llindar</b>	<b>Valor</b>
ZA	2,5 ppm <sup>a</sup>
ZI	10 ppm <sup>a</sup>
LC1	161,1 ppm
LC50	276,9 ppm
LC99	475,9 ppm

<sup>a</sup>U.S. Environmental Protection Agency (final, 13/02/2009).

Seguint l'arbre de decisió 1 per al càlcul del cabal d'evaporació, la dissolució està classificada com a tòxica per inhalació i no es troba dins la base de dades del programari ALOHA; per tant, es calcula, en primer lloc, la pressió de vapor del cianhídric a partir de l'equació proposada a l'apartat 2 per a dissolucions aquoses d'aquesta substància<sup>4</sup>:

<sup>§</sup>Establiment d'una llista harmonitzada de Probits per a la realització d'Anàlisi de Risc i Anàlisi Quantitativa de Risc amb les substàncies tòxiques presents en els establiments de Catalunya (març 2009).



$$P_{\text{HCN}} = 5,6 \cdot x; \quad x = \frac{1/27}{1/27 + 99/18} = 6,69 \cdot 10^{-3} \Rightarrow P_{\text{HCN}} = 5,6 \cdot 6,69 \cdot 10^{-3} = 0,0375 \text{ atm} = 3795 \text{ Pa}$$

En ser una dissolució que ha estat classificada com volàtil (veure apartat 3), el cabal d'evaporació del toll format es calcula amb el model de Kawamura i Mackay (Equacions (5.6) i (5.11)):

$$E = \left( \frac{k \cdot S \cdot P \cdot M}{R \cdot T} \right)$$

$$k = 0,0048 \cdot u^{7/9} \cdot d^{-1/9} \cdot Sc^{-2/3}$$

Per aplicar aquestes equacions cal determinar la superfície inicial del toll format ( $S_i$ ) i el nombre d'Schmidt ( $Sc$ ). La superfície inicial del toll es determina aplicant el criteri, en ser un toll no confinat, establert als punts F4-3 i F4-4 de la Instrucció 14/2008 SIE del DIUE, segons el qual el gruix del toll format ha de ser com a mínim d'1 cm i que l'àrea d'evaporació màxima serà de 1500 m<sup>2</sup> (vessament a terra). Per tant:

$$S_i = \frac{2}{0,01} = 200 \text{ m}^2 \Rightarrow d = 16 \text{ m}$$

El nombre d'Schmidt ( $Sc$ ) es calcula a partir de les equacions (5.12) i (5.13):

$$D = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{M_W}{M_B}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{18}{27}} = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}; \quad Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{1,96 \cdot 10^{-5}} = 0,765$$

A continuació, en funció de la velocitat del vent es calcula el cabal d'evaporació ( $E$ ). En aquest cas, per a les dues meteorologies suposades s'utilitza el model de Kawamura i Mackay.

#### Meteorologia 4D:

$$k = 0,0048 \cdot 4^{7/9} \cdot 16^{-1/9} \cdot 0,765^{-2/3} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$E = \left( \frac{1,25 \cdot 10^{-2} \cdot 200 \cdot 3795 \cdot 27}{8314 \cdot 293} \right) = 0,105 \text{ kg/s}$$

#### Meteorologia 2F:

$$k = 0,0048 \cdot 2^{7/9} \cdot 16^{-1/9} \cdot 0,765^{-2/3} = 7,27 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$E = \left( \frac{7,27 \cdot 10^{-3} \cdot 200 \cdot 3795 \cdot 27}{8314 \cdot 293} \right) = 0,061 \text{ kg/s}$$

Un vegada determinats els cabals d'evaporació per a les dues meteorologies suposades s'aplica l'arbre de decisió 2 de l'apartat 4 per a calcular la dispersió del núvol tòxic format i l'abast de les zones d'afectació.

#### Meteorologia 4D

Degut a què el cabal d'evaporació no ha estat calculat amb el programari ALOHA, cal calcular inicialment amb aquest programari el cabal d'evaporació del toll format amb la superfície de 200 m<sup>2</sup> i àcid cianhídric pur ( $E_p$ ) per, així, poder determinar quina és la superfície equivalent del toll per a la dissolució vessada ( $S_{eq}$ ) i simular la dispersió del núvol tòxic format per la dissolució amb el model adient a la situació plantejada; és a dir, dispersió des d'un toll. El cabal d'evaporació ( $E_p$ ) determinat amb ALOHA per aquesta situació és de 99,6 kg/min (1,663 kg/s).

Amb  $S_i$  i els cabals  $E_p$  i  $E$  es determina  $S_{eq}$ :

$$S_{eq} = \frac{E}{E_p} \cdot S_i$$

on

$E$ : cabal d'evaporació de la dissolució calculat mitjançant l'equació corresponent

$E_p$ : cabal d'evaporació per a  $S_i$  calculat per ALOHA, suposant que el toll és de substància tòxica pura

$S_i$ : superfície inicial del toll format per la dissolució vessada.

$$S_{eq} = \frac{0,105}{1,633} \cdot 200 = 12,6 \text{ m}^2$$

Amb  $S_{eq}$  es torna a calcular, mitjançant ALOHA, el cabal d'evaporació ( $E_{eq}$ ) per aquesta nova superfície per a la substància tòxica pura. Aquest nou cabal d'evaporació és de 8,43 kg/min (0,141 kg/s).

$E_{eq}$  i  $E$  no són coincidents, per tant, s'ha de fer una primera iteració establint una nova superfície equivalent:

$$S_{eq}^{corregida} = \frac{E}{E_{eq}} \cdot S_{eq}$$

on

$E_{eq}$ : cabal d'evaporació per a  $S_{eq}$  calculat per ALOHA, suposant que el toll és de substància tòxica pura

$S_{eq}^{corregida}$ : superfície equivalent corregida.

$$S_{eq}^i = \frac{0,105}{0,141} \cdot 12,6 = 9,4 \text{ m}^2$$

Amb aquesta nova superfície es torna a calcular, mitjançant ALOHA i per a la substància tòxica pura, el cabal d'evaporació corresponent. Aquest cabal ara és de 6,7 kg/min (0,112 kg/s).

Com que aquest nou cabal i  $E$  encara no són coincidents, s'ha de fer una segona iteració:

$$S_{eq}'' = \frac{0,105}{0,112} \cdot 9,4 = 8,8 \text{ m}^2$$

Seguint el procediment anterior, es torna a calcular el cabal d'evaporació per aquesta nova superfície. Aquest cabal d'evaporació ara és de 6,35 kg/min (0,106 kg/s), aquest cabal ja és coincident amb  $E$ , per tant, amb aquesta superfície equivalent se simula la dispersió de l'àcid cianhídric evaporat des del toll format per la dissolució aquosa a l'1%, emprant el model Gaussià. Els resultats d'aquesta simulació, pel que fa a l'abast de les zones d'afectació, es mostren a la Taula 5.3.

Taula 5.3. Abast de les zones d'afectació (4D).

<b>Llindar</b>	<b>Abast (m)</b>
ZA	1200
ZI	538
LC1	119
LC50	89
LC99	67

### Meteorologia 2F

Es segueix el mateix procediment descrit per a la meteorologia 4D. Així, inicialment, es calcula el cabal d'evaporació  $E_p$  per a la superfície  $S_i$  de 200 m<sup>2</sup> per aquesta meteorologia. En aquest cas, el cabal  $E_p$  és de 68,1 kg/min (1,143 kg/s); per tant,

$$S_{eq} = \frac{0,061}{1,143} \cdot 200 = 10,7 \text{ m}^2$$

Amb  $S_{eq}$  es calcula  $E_{eq}$ . Aquest nou cabal d'evaporació és de 4,78 kg/min (0,08 kg/s). Com no és coincident amb  $E$ :

$$S'_{eq} = \frac{0,061}{0,08} \cdot 10,7 = 8,2 \text{ m}^2$$

Amb aquesta nova superfície de toll el cabal d'evaporació és de 3,84 kg/min (0,064 kg/s). Malgrat que aquest cabal és proper a  $E$  no és del tot coincident, per tant, es farà una segona iteració amb:

$$S''_{eq} = \frac{0,061}{0,064} \cdot 8,2 = 7,8 \text{ m}^2$$

La nova superfície equivalent dona un cabal d'evaporació de 3,69 kg/min (0,061 kg/s) que és totalment coincident amb  $E$ . Com per a la meteorologia 4D, aquesta superfície de 7,8 m<sup>2</sup> és la que s'utilitza per simular la dispersió de l'àcid cianhídric evaporat des del toll format per la dissolució aquosa a l'1% en aquest cas, també emprant el model Gaussià. Els resultats d'aquesta simulació es mostren a la Taula 5.4.

Taula 5.4. Abast de les zones d'afectació (2F).

<b>Llindar</b>	<b>Abast (m)</b>
ZA	4200
ZI	1800
LC1	407
LC50	305
LC99	230

## Exemple 2

Trencament catastròfic d'un tanc atmosfèric de 300 m<sup>3</sup> de capacitat ( $h = 9$  m,  $\phi = 6,5$  m) que està ple al 80%, el qual conté una dissolució aquosa de metanol ( $M = 32$ ) al 30% (percentatge en massa) (segons RD 363/1995 aquesta dissolució és una substància tòxica per inhalació, frase de risc: R 23) a temperatura ambient. El vessament de la dissolució es fa sobre una cubeta de 40x40 m, que té suficient capacitat per retenir tota la dissolució vessada. S'ha considerat que el temps d'evaporació des d'aquesta cubeta era de 20 minuts (punt F4-8 de la Instrucció 14/2008 SIE), el qual també s'ha pres com a temps de pas del núvol tòxic.

Les condicions meteorològiques de la zona i la rugositat del terreny emprada són iguals que per a l'exemple 1 (Taula 5.1). Com per a l'exemple esmentat, l'estabilitat i la velocitat del vent emprats han estat els estàndards establerts com 4D i 2F.

Per establir l'abast de les zones d'alerta i d'intervenció s'han emprat els valors dels ERPG 1 i ERPG 2, ja que els AEGL corresponents per al metanol estan catalogats com a "interim". Per establir l'abast dels llindars de mortalitat LC1, LC50 i LC99, suposant un temps de pas del núvol tòxic de 20 minuts, s'han emprat les següents constants per al metanol a l'equació probit<sup>§</sup>:  $a = -20,41$ ,  $b = 1$ ,  $n = 2$ . La Taula 5.5 mostra les concentracions utilitzades per als ERPG i els LC.

Taula 5.5. Concentracions per establir l'abast de les zones d'afectació.

<b>Llindar</b>	<b>Valor</b>
ZA	200 ppm <sup>a</sup>
ZI	1000 ppm <sup>a</sup>
LC1	22974 mg/m <sup>3</sup>
LC50	73654 mg/m <sup>3</sup>
LC99	236129 mg/m <sup>3</sup>

<sup>a</sup>American Industrial Hygiene Association (AIHA), 2008.

Seguint l'arbre de decisió 1 de l'apartat 2 per al càlcul del cabal d'evaporació, com per a l'exemple 1, la dissolució està classificada com a tòxica per inhalació i no es troba dins la base de dades del programari ALOHA; per tant, es calcula, en primer lloc, la pressió de vapor del metanol a partir de l'equació proposada a l'apartat 2 per a dissolucions aquoses d'aquesta substància (Equacions (All.5) a (All.8))<sup>1</sup>:

$$A = 59563 - 418,49 \cdot 293 + 0,7388 \cdot 293^2 = 370,671$$

$$B = 13991 - 98,06 \cdot 293 + 0,1726 \cdot 293^2 = 76,957$$

$$D = 95,1 - 0,663 \cdot 293 + 0,00116 \cdot 293^2 = 0,4258$$

<sup>§</sup>Establiment d'una llista harmonitzada de Probits per a la realització d'Anàlisi de Risc i Anàlisi Quantitativa de Risc amb les substàncies tòxiques presents en els establiments de Catalunya (març 2009).

$$P_{\text{Metanol}} = 370,671 + 76,957 \cdot 30 + 0,4258 \cdot 30^2 = 3063 \text{ Pa}$$

En ser una dissolució que ha estat classificada com poc volàtil (veure apartat 3), el cabal d'evaporació del toll format es calcula amb el model d'Eckert i Drake (Equacions (5.14) a (5.16)) per a la meteorologia 4D i el model d'Stiver i Mackay (Equacions (5.17) i (5.18)) per a la meteorologia 2F:

Per aplicar aquestes equacions cal determinar la superfície inicial del toll format. En aquest cas, la superfície inicial del toll és confinada i igual a:

$$S_i = 40 \cdot 40 - \pi \cdot \left(\frac{6,5}{2}\right)^2 = 1567 \text{ m}^2 \Rightarrow d = 44,7 \text{ m}$$

A continuació, en funció de la velocitat del vent es calcula el cabal d'evaporació ( $E$ ).

#### Meteorologia 4D

Per aplicar el model d'Eckert i Drake cal determinar en primer lloc el nombre de Reynolds ( $Re$ ), per tant:

$$Re = \frac{44,7 \cdot 4}{1,5 \cdot 10^{-5}} = 11920000 > 500000$$

Com el nombre de Reynolds és més gran que 500000, s'ha d'utilitzar l'equació (5.16) per a calcular el coeficient de transferència de matèria ( $k$ ). Per emprar aquesta equació cal prèviament calcular el nombre d'Schmidt ( $Sc$ ) (Equacions (5.12) i (5.13)):

$$D = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{M_W}{M_B}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{18}{32}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}; \quad Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,833$$

$$k = \frac{D}{d} \cdot [0,037 \cdot Re^{0,8} - 871] \cdot Sc^{1/3} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{44,7} \cdot [0,037 \cdot 11920000^{0,8} - 871] \cdot 0,833^{1/3} = 6,09 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$E = k \cdot S \cdot \left(\frac{M \cdot P}{R \cdot T}\right) = 6,09 \cdot 10^{-3} \cdot 1567 \cdot \left(\frac{32 \cdot 0,03063}{0,08314 \cdot 293}\right) = 0,384 \text{ kg/s}$$

## Meteorologia 2F

Utilització del model d'Stiver i Mackay:

$$k = 0,002 \cdot 2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$E = \left( \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 1567 \cdot 3063 \cdot 32}{8314 \cdot 293} \right) = 0,252 \text{ kg/s}$$

Un cop determinats els cabals d'evaporació per a les dues meteorologies suposades s'aplica l'arbre de decisió 2 per a calcular la dispersió del núvol tòxic format i l'abast de les zones d'afectació.

## Meteorologia 4D

Seguint el mateix procediment que per a l'exemple 1, cal calcular inicialment amb ALOHA el cabal d'evaporació del toll format amb la superfície de  $1567 \text{ m}^2$  i metanol pur ( $E_p$ ). Aquest cabal ( $E_p$ ) és de  $101 \text{ kg/min}$  ( $1,683 \text{ kg/s}$ ).

Amb  $S_i$  i els cabals  $E_p$  i  $E$  es determina  $S_{eq}$ :

$$S_{eq} = \frac{0,384}{1,683} \cdot 1567 = 357 \text{ m}^2$$

Amb  $S_{eq}$  es torna a calcular, mitjançant ALOHA, el cabal d'evaporació ( $E_{eq}$ ) per aquesta nova superfície per a la substància tòxica pura. Aquest nou cabal d'evaporació és de  $25,8 \text{ kg/min}$  ( $0,43 \text{ kg/s}$ ).

$E_{eq}$  i  $E$  encara no són coincidents, per tant, s'ha de fer una primera iteració establint una nova superfície equivalent:

$$S'_{eq} = \frac{0,384}{0,43} \cdot 357 = 319 \text{ m}^2$$

Amb aquesta nova superfície es torna a calcular, mitjançant ALOHA i per a la substància tòxica pura, el cabal d'evaporació corresponent. Aquest cabal ara és de  $23,2 \text{ kg/min}$  ( $0,387 \text{ kg/s}$ ), el qual pot considerar-se coincident amb  $E$ , per tant, amb aquesta superfície equivalent se simula la dispersió del

metanol evaporat des del toll format per la dissolució aquosa al 30%, emprant el model Gaussià. Els resultats d'aquesta simulació, pel que fa a l'abast de les zones d'afectació, es mostren a la Taula 5.6.

Taula 5.6. Abast de les zones d'afectació (4D).

<b>Llindar</b>	<b>Abast (m)</b>
ZA	181
ZI	53
LC1	10
LC50	10
LC99	10

### Meteorologia 2F

Seguint el mateix procediment descrit per a la meteorologia 4D, es calcula, inicialment, el cabal d'evaporació  $E_p$  per a la superfície  $S_i$  de 1567 m<sup>2</sup> per aquesta meteorologia. En aquest cas, el cabal  $E_p$  és de 60 kg/min (1 kg/s); per tant,

$$S_{eq} = \frac{0,252}{1} \cdot 1567 = 395 \text{ m}^2$$

Amb  $S_{eq}$  es calcula  $E_{eq}$ . Aquest nou cabal d'evaporació és de 16,7 kg/min (0,278 kg/s). Com que encara no és coincident amb  $E$ :

$$S'_{eq} = \frac{0,252}{0,278} \cdot 395 = 358 \text{ m}^2$$

Amb aquesta nova superfície de toll el cabal d'evaporació és de 15,2 kg/min (0,253 kg/s), el qual és coincident amb  $E$ . Com per a la meteorologia 4D, aquesta superfície de 358 m<sup>2</sup> és la que s'utilitza per simular la dispersió del metanol evaporat des del toll format per la dissolució aquosa al 30% en aquest cas, també emprant el model Gaussià. Els resultats d'aquesta simulació es mostren a la Taula 5.7.

Taula 5.7. Abast de les zones d'afectació (2F).

<b>Llindar</b>	<b>Abast (m)</b>
ZA	701
ZI	265
LC1	31
LC50	17
LC99	11



### Exemple 3

Fuita contínua a través d'una canonada aèrea de 3" (trencament total) que transporta una dissolució aquosa de metanol ( $M = 32$ ) al 30% (percentatge en massa) (segons RD 363/1995 aquesta dissolució és una substància tòxica per inhalació, frase de risc: R 23) a temperatura ambient, impulsada a raó de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ . El punt de trencament està situat en un lloc allunyat de la zona de bombament i no hi ha cap cubeta de retenció. La detecció de la fuita és automàtica i l'actuació manual; per tant, segons el punt F4-5 de la Instrucció 14/2008 SIE, el temps de fuita és de 30 minuts i, segons el punt F4-8 de la Instrucció 14/2008 SIE, el temps d'evaporació és de 10 minuts, el qual també s'ha pres com a temps de pas del núvol tòxic.

Les condicions meteorològiques de la zona i la rugositat del terreny emprada són iguals que per a l'exemple 1 (Taula 5.1). Com per a l'exemple esmentat, l'estabilitat i la velocitat del vent emprats han estat els estàndards establerts com 4D i 2F.

Per establir l'abast de les zones d'alerta i d'intervenció s'han emprat els valors dels ERPG 1 i ERPG 2 de l'exemple 2 (Taula 5.5). Per establir l'abast dels llindars de mortalitat LC1, LC50 i LC99, suposant un temps de pas del núvol tòxic de 10 minuts, s'han emprat també les constants de l'equació prohibit de l'exemple 2. La Taula 5.8 mostra les concentracions utilitzades per als LC en aquest cas.

Taula 5.8. Concentracions per establir l'abast dels LC.

<i>Llindar</i>	<i>Valor</i>
LC1	$32491 \text{ mg/m}^3$
LC50	$104162,5 \text{ mg/m}^3$
LC99	$333937 \text{ mg/m}^3$

Com l'exemple es planteja amb les mateixes condicions meteorològiques i la mateixa dissolució de metanol que per a l'exemple 2, la pressió de vapor del metanol és també de 3063 Pa.

Com per a l'exemple 2 esmentat, el cabal d'evaporació del toll format es calcula amb el model d'Eckert i Drake (Equacions (5.14) a (5.16)) per a la meteorologia 4D i el model d'Stiver i Mackay (Equacions (5.17) i (5.18)) per a la meteorologia 2F.

Per aplicar aquestes equacions cal determinar la superfície inicial del toll format ( $S_i$ ). En aquest cas, la superfície inicial del toll és desconeguda, en ser un toll no confinat format a partir d'una fuita contínua, per tant, cal començar l'anàlisi per la meteorologia 2F, ja que per aquesta meteorologia el model emprat no necessita conèixer el diàmetre del toll format per a calcular el coeficient de transferència de matèria, mentre que per a la meteorologia 4D si cal conèixer aquest diàmetre per aplicar el model corresponent.

## Meteorologia 2F

Utilització del model d'Stiver i Mackay:

$$k = 0,002 \cdot 2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$E' = \left( \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 3063 \cdot 32}{8314 \cdot 293} \right) = 1,61 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Càlcul de  $S_i$ :

El cabal de fuga  $Q$  serà igual al cabal de bombament de la dissolució, ja que el punt de fuga està allunyat de la zona de bombament; per tant:

$$Q = \frac{10 \cdot 1000}{3600} = 2,78 \text{ kg/s}$$

Aleshores, fent un balanç entre el cabal de fuga i la velocitat d'evaporació ( $E'$ ) s'estableix la següent superfície:

$$S_{\text{balanç}} = \frac{Q}{E'} = \frac{2,78}{1,61 \cdot 10^{-4}} = 17253 \text{ m}^2$$

Aquesta superfície ( $S_{\text{balanç}}$ ) és superior a  $1500 \text{ m}^2$  (superfície màxima admissible per a vessaments a terra), per tant, no és admissible. En aquests casos, tenint en compte el criteri de gruix mínim d'1 cm (punt F4-4 de la Instrucció 14/2008 SIE), es recomana emprar el concepte proposat per l'EPA<sup>6</sup> del factor de densitat ( $DF$ ), que per a aquestes dissolucions pot considerar-se sempre igual a  $0,1 \text{ m}^2/\text{kg}$ , utilitzant la següent equació:

$$S = Q \cdot t \cdot DF$$

on

$t$ : temps de fuga (s).

Per tant, la superfície inicial en aquest cas serà:

$$S_i = Q \cdot t \cdot DF = 2,78 \cdot 1800 \cdot 0,1 = 500 \text{ m}^2$$

Amb aquesta superfície de 500 m<sup>2</sup> ( $d = 25,2$  m) es calcula el cabal d'evaporació  $E$  per a les dues meteorologies considerades. Per a 2F:

$$E = \left( \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 500 \cdot 3063 \cdot 32}{8314 \cdot 293} \right) = 0,08 \text{ kg/s}$$

#### Meteorologia 4D

Utilització del model d'Eckert i Drake, partint del càlcul del nombre de Reynolds ( $Re$ ):

$$Re = \frac{25,2 \cdot 4}{1,5 \cdot 10^{-5}} = 6728353 > 500000$$

Com per a l'exemple 2, en ser el nombre de Reynolds més gran que 500000, s'ha d'utilitzar l'equació (5.16) per a calcular el coeficient de transferència de matèria ( $k$ ). El nombre d'Schmidt ( $Sc$ ) i  $D$  són els mateixos que per a l'exemple 2.

$$k = \frac{D}{d} \cdot [0,037 \cdot Re^{0,8} - 871] \cdot Sc^{1/3} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{25,2} \cdot [0,037 \cdot 6728353^{0,8} - 871] \cdot 0,833^{1/3} = 6,63 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$E = k \cdot S \cdot \left( \frac{M \cdot P}{R \cdot T} \right) = 6,63 \cdot 10^{-3} \cdot 500 \cdot \left( \frac{32 \cdot 0,03063}{0,08314 \cdot 293} \right) = 0,133 \text{ kg/s}$$

Seguint el mateix procediment que per als exemples anteriors, cal calcular inicialment amb ALOHA el cabal d'evaporació del toll format amb la superfície de 500 m<sup>2</sup> i metanol pur ( $E_p$ ). Aquest cabal ( $E_p$ ) és de 28,9 kg/min (0,482 kg/s).

Amb  $S_j$  i els cabals  $E_p$  i  $E$  es determina  $S_{eq}$ :

$$S_{eq} = \frac{0,133}{0,482} \cdot 500 = 138 \text{ m}^2$$

Amb  $S_{eq}$  es torna a calcular, mitjançant ALOHA, el cabal d'evaporació ( $E_{eq}$ ) per aquesta nova superfície per a la substància tòxica pura. Aquest nou cabal d'evaporació és de 9,26 kg/min (0,154 kg/s).

$E_{eq}$  i  $E$  encara no són coincidents, per tant, s'ha de fer una primera iteració establint una nova superfície equivalent:

$$S'_{eq} = \frac{0,133}{0,154} \cdot 138 = 119 \text{ m}^2$$

Amb aquesta nova superfície es torna a calcular, mitjançant ALOHA i per a la substància tòxica pura, el cabal d'evaporació corresponent. Aquest cabal ara és de 8,13 kg/min (0,135 kg/s), el qual pot considerar-se coincident amb  $E$ , per tant, amb aquesta superfície equivalent se simula la dispersió del metanol evaporat des del toll format per la dissolució aquosa al 30%, emprant el model Gaussià. Els resultats d'aquesta simulació, pel que fa a l'abast de les zones d'afectació, es mostren a la Taula 5.9.

Taula 5.9. Abast de les zones d'afectació (4D).

<b>Llindar</b>	<b>Abast (m)</b>
ZA	103
ZI	30
LC1	<10
LC50	<10
LC99	<10

### Meteorologia 2F

Seguint el mateix procediment descrit als exemples anteriors, es calcula, inicialment, el cabal d'evaporació  $E_p$  per a la superfície  $S_i$  de 500 m<sup>2</sup> per aquesta meteorologia. En aquest cas, el cabal  $E_p$  és de 19,8 kg/min (0,33 kg/s); per tant,

$$S_{eq} = \frac{0,08}{0,33} \cdot 500 = 121 \text{ m}^2$$

Amb  $S_{eq}$  es calcula  $E_{eq}$ . Aquest nou cabal d'evaporació és de 5,29 kg/min (0,088 kg/s). Com que encara no és coincident amb  $E$ :

$$S'_{eq} = \frac{0,08}{0,088} \cdot 121 = 110 \text{ m}^2$$

Amb aquesta nova superfície de toll el cabal d'evaporació és de 4,85 kg/min (0,08 kg/s), el qual és totalment coincident amb  $E$ . Com per a la meteorologia 4D, aquesta superfície de 110 m<sup>2</sup> és la que s'utilitza per simular la dispersió del metanol evaporat des del toll format per la dissolució aquosa al 30% en aquest cas, també emprant el model Gaussià. Els resultats d'aquesta simulació es mostren a la Taula 5.10.

Taula 5.10. Abast de les zones d'afectació (2F).

<b><i>Lindar</i></b>	<b><i>Abast (m)</i></b>
ZA	376
ZI	147
LC1	14
LC50	<10
LC99	<10

#### Exemple 4

Trencament catastròfic d'un tanc atmosfèric de 500 m<sup>3</sup> de capacitat ( $h = 10$  m,  $\phi = 8$  m) que està ple al 80%, el qual conté una dissolució aquosa d'àcid fluorhídric ( $M = 20$ ) al 40% (percentatge en massa) (segons RD 363/1995 aquesta dissolució és una substància molt tòxica per inhalació, frase de risc: R 26) a temperatura ambient. El vessament de la dissolució es fa sobre una cubeta de 20x20 m, que té suficient capacitat per retenir tota la dissolució vessada.

Les condicions meteorològiques de la zona i la rugositat del terreny emprada són iguals que per a l'exemple 1 (Taula 5.1). Com per a l'exemple esmentat, l'estabilitat i la velocitat del vent emprats han estat els estàndards establerts com 4D i 2F.

Per establir l'abast de les zones d'alerta i d'intervenció s'han emprat els valors dels AEGL 1 i AEGL 2 per a 30 minuts (temps que s'ha suposat com a duració del pas del núvol tòxic, temps màxim segons punt F4-14 de la Instrucció 14/2008 SIE). Per establir l'abast dels llinars de mortalitat LC1, LC50 i LC99, suposant el mateix temps de pas del núvol tòxic, s'han emprat les següents constants per al fluorhídric a l'equació probit<sup>§</sup>:  $a = -8,4$ ,  $b = 1$ ,  $n = 1,5$ . La Taula 5.11 mostra les concentracions utilitzades per als AEGLs i els LC.

Taula 5.11. Concentracions per establir l'abast de les zones d'afectació.

<b>Llindar</b>	<b>Valor</b>
ZA	1 ppm <sup>a</sup>
ZI	34 ppm <sup>a</sup>
LC1	170 mg/m <sup>3</sup>
LC50	812 mg/m <sup>3</sup>
LC99	3867 mg/m <sup>3</sup>

<sup>a</sup>U.S. Environmental Protection Agency (final, 13/02/2009).

Seguint l'arbre de decisió 1 de l'apartat 2 per al càlcul del cabal d'evaporació, la dissolució està classificada com a tòxica per inhalació i es troba dins la base de dades del programari ALOHA; per tant, el seu cabal d'evaporació es calcula mitjançant aquest programari, així com la dispersió del núvol tòxic d'àcid fluorhídric, tal com indica l'arbre de decisió 2 de l'apartat 4.

En aquest cas només cal determinar la superfície del toll format:

$$S_i = 20 \cdot 20 - \pi \cdot \left(\frac{8}{2}\right)^2 = 350 \text{ m}^2$$

<sup>§</sup>Establiment d'una llista harmonitzada de Probits per a la realització d'Anàlisi de Risc i Anàlisi Quantitativa de Risc amb les substàncies tòxiques presents en els establiments de Catalunya (març 2009).

La Taula 5.12 mostra els resultats obtinguts pel que fa a l'abast de les zones d'afectació.

Taula 5.12. Abast de les zones d'afectació.

<i>Lindar</i>	<i>Abast (m)</i>	
	<i>4D</i>	<i>2F</i>
ZA	650	2600
ZI	69	306
LC1	17	66
LC50	11	27
LC99	11	12

## 6. REFERÈNCIES

1. Perry RH, Green DW. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th edition. New York: McGraw-Hill; 1997.
2. Honeywell. Specialty Chemicals. Hydrofluoric Acid Properties. Honeywell. 2002. [En línia] arxius PDF, URL <[http://www51.honeywell.com/sm/hfacid/common/documents/HF\\_Properties\\_Graph\\_technical\\_doc.pdf](http://www51.honeywell.com/sm/hfacid/common/documents/HF_Properties_Graph_technical_doc.pdf)> [consulta 11/2008].
3. Krupp RE, Suleimenov OM. Thermodynamics of aqueous H<sub>2</sub>S solutions at elevated temperatures: Solubility and first dissociation constant. *Goldschmidt Conference*, Edinburgh, 1994.
4. Avedisian MM, Spira P, Kanduth H. Stripping of HCN in a packed tower. *Can. J. Chem. Eng.* 1983; 61: 801–806.
5. David RL. *Handbook of Chemistry and Physics*. 76th edition. Boca Raton: CRC Press, Inc.; 1995.
6. U.S. EPA Publication. Risk Management Program Guidance for Offsite Consequence Analysis. EPA-550-B-99-009. April 1999.