



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Gestionale

Cattura e stoccaggio del carbonio: Effetti dell'anidride
carbonica sulla salute

Carbon Capture and Storage: Health Effects of Carbon Dioxide

Relatore: Chiar.mo Prof. Francesco Corvaro

Correlatore: Chiar.ma Prof.ssa Barbara Marchetti

Tesi di Laurea di: Martina Scarinci

ANNO ACCADEMICO 2019/ 2020

INDICE

INTRODUZIONE	4
CAPITOLO 1- CONTESTO DI RIFERIMENTO	7
1.1 RUOLO DELLA CO2 NELL'EFFETTO SERRA	7
1.2 LIVELLO ATTUALE DELLA CO2.....	9
CAPITOLO 2- LA TECNOLOGIA DI CATTURA E STOCCAGGIO DELLA CO2	13
2.1 LA CATTURA DELLA CO2	14
2.2 IL TRASPORTO DELLA CO2	15
2.3 LO STOCCAGGIO DELLA CO2	16
CAPITOLO 3- EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE ALLA CO2	18
3.1 PROPRIETA' TOSSICOLOGICHE DELLA CO2	18
3.2 EFFETTO SULL'UOMO	19
3.2.1 ESPOSIZIONE ACUTA ALLA CO2	20
3.2.2 ESPOSIZIONE CRONICA ALLA CO2	22
3.2.3 CARCINOGENESI, MUTAGENESI E TERATOGENESI	23
3.3 INDICI SLOD, SLOT E FUNZIONE PROBIT	23
CAPITOLO 4- RISCHI DERIVANTI DA RILASCI DI CONDUTTURE DI CO2	28
4.1 CONFRONTO DEI RISCHI DERIVANTI DALLE CONDUTTURE DI CO2 E DEL GAS NATURALE	30
4.2 CALCOLO DEI RISCHI	32
4.2.1 RISCHIO INDIVIDUALE	37
4.2.2 RISCHIO SOCIALE	41
4.2.3 CURVE FN	42
CONCLUSIONE	45
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	50

INTRODUZIONE

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 emessi. Sono principalmente le attività antropiche, come appunto la generazione di energia elettrica mediante la combustione di carbone o altri combustibili di origine fossile, oppure l'incendio delle foreste durante la bonifica del terreno, a contribuire significativamente all'aumento della concentrazione atmosferica di anidride carbonica, uno dei gas ad effetto serra.

Attraverso degli studi condotti negli ultimi decenni, è stato riconosciuto dalla comunità scientifica che l'incremento in atmosfera dei cosiddetti *Green House Gas*, ovvero dei gas ad effetto serra, è responsabile del fenomeno chiamato global warming, nonché il riscaldamento globale della superficie terrestre.

Dal momento che la crescita di concentrazioni dell'anidride carbonica, presente nell'atmosfera, non cenna a diminuire nemmeno in conformità con le riduzioni di emissioni inquinanti causati dal forte rallentamento economico mondiale in risposta alla pandemia di coronavirus, oggi più che mai si sente un crescente e impellente bisogno di intensificare e adottare delle efficienti azioni di mitigazione, che potrebbero ad esempio includere: l'aumento dell'efficienza energetica, la diffusione di fonti ad energia rinnovabile, ecc.

Tra le varie opzioni proposte, all'interno di svariate politiche di mitigazione, per stabilizzare la concentrazione atmosferica di CO₂, le tecnologie di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (CCS- *Carbon Capture and Storage*) sono state indicate dall'Agenzia internazionale dell'energia (IEA) come uno dei metodi più validi per la riduzione delle emissioni da sorgenti nel medio-breve periodo (e si tratta di un'opinione condivisa da molti).

In generale, la tecnologia CCS si articola nella successione di tre azioni molto importanti, ossia la raccolta e concentrazione della CO₂ dalle sorgenti industriali ed energetiche, e successivo trasporto al fine di effettuare lo stoccaggio in appositi siti di smaltimento, come serbatoi geologici (falde acquifere, giacimenti esauriti di petrolio e gas), oceani e, in alternativa, la trasformazione chimica in minerali carbonati inorganici.

La tecnologia di cattura e stoccaggio risulta essere l'ultimo sviluppo a caldo nella riduzione dello scarico di anidride carbonica a livello globale.

Durante i processi industriali, il prodotto della combustione di CO₂ viene catturato e trasportato, nella maggior parte dei casi, in un altro luogo utilizzando condutture (vecchie, se conformi) e immagazzinandolo successivamente nel sottosuolo. Effettuando un confronto in termini di fattibilità, si è osservato che l'utilizzo di pipeline, all'interno della fase di trasporto della CO₂, risulta essere tra le svariate modalità possibili (ad esempio l'utilizzo di navi, ferrovie, autocisterne) la più appropriata e la più conveniente tecnica di trasporto. Nell'analisi dei costi andrà ad ogni modo considerata la dipendenza dalla distanza tra il punto di cattura e il punto di stoccaggio.

Il trasporto e lo stoccaggio della CO₂ sono tenuti sotto una pressione relativamente alta per far fronte alle grandi quantità di CO₂ che si formano durante i processi. Poiché questa sostanza ad alte concentrazioni è asfissiante, la sicurezza delle condutture di CO₂ è di primaria importanza per l'accettazione da parte del pubblico della CCS come mezzo praticabile per affrontare l'impatto del riscaldamento globale. Si prevede che in caso di perdita si possano verificare elevate concentrazioni di anidride carbonica nell'aria. Tuttavia, la tossicità e la letalità di concentrazioni così elevate di CO₂ sono sconosciute.

Tale lavoro di tesi parte proprio dalla necessità di studiare le conseguenze e i rischi che la CO₂ può comportare, sia in quanto sostanza gassosa in sé che più propriamente in relazione alla tecnologia CCS derivante dalla fuoriuscita da pipeline, al fine di limitare tali danni e ricavare indicazioni affidabili riguardanti l'entità delle distanze pericolose, per consentire di effettuare una rigorosa pianificazione dell'uso del suolo in quanto la trasmissione tramite gasdotti avviene per la maggior parte all'interno di aree densamente popolate.

Si pensa comunemente che la CO₂ rappresenti una seria minaccia per la vita a causa dell'asfissia che può comportare quando sposta l'ossigeno nell'aria a livelli pericolosamente bassi.

Nell'uomo, l'anidride carbonica è un normale componente dei gas a basse concentrazioni, tuttavia, a livelli di inalazione elevati di esposizione risulta essere letale. Di fatti, uno degli stimoli più potenti noti per influenzare la respirazione negli esseri umani è proprio la CO₂, e questo fa sì che gli esseri siano molto sensibili ai cambiamenti di concentrazione dell'anidride carbonica.

Per meglio comprendere la tossicità dell'anidride carbonica sono stati, inizialmente, presi in esame differenti studi riguardanti le concentrazioni di CO₂ presenti nell'aria per valutare le ripercussioni sull'uomo, riscontrando che i danni più preoccupanti e seri crescono al crescere delle concentrazioni a cui l'uomo viene esposto. Per cui è opinione comune considerare il fatto che i rischi per la salute e la sicurezza umana derivano (quasi) esclusivamente da esposizioni acute all'anidride carbonica. È nata, dunque, la necessità e l'urgenza di intraprendere una valutazione quantitativa del rischio (QRA) per esposizioni croniche. Per tale scopo, le funzioni Probit sono state utilizzate nell'ambito del Decreto sicurezza Esterna per calcolare il tasso di mortalità dovuto all'esposizione a sostanze tossiche a una data concentrazione e durata di esposizione. Al fine di derivare una funzione Probit sufficientemente affidabile riguardante l'uomo sono stati effettuati studi sulla mortalità animale secondo il protocollo C x t, in quando dati relativi sull'uomo sono quasi inesistenti.

Per valutare la tossicità delle sostanze, inoltre, l'HSE (*Health and Safety Executive*) ha sviluppato la cosiddetta valutazione del carico tossico pericoloso (DTL) per calcolare le condizioni di esposizione in termini di concentrazione e durata dell'esposizione. Nella valutazione vengono definiti il livello di tossicità specificato (SLOT) e la probabilità significativa di morte (SLOD).

Mentre, per stabilire una comprensione delle distanze pericolose da vari scenari di rilascio di CO₂, l'HSE ha intrapreso vari esercizi di modellazione, avvalendosi di

numerosi software come: PHAST, DRIFT, IRATE, TPRAM, CFD, MISHAP. In particolare, le simulazioni e i modelli software vengono utilizzati per determinare la distanza dalla sorgente di CO₂ alla quale sarebbe ricevuta una dose equivalente di CO₂ SLOT, distanza che è nota come intervallo di pericolo. La mappatura dell'ambiente circostante è stata effettuata sia per calcolare i livelli in cui ricadono sia i rischi individuali che i rischi sociali.

CAPITOLO I

1. CONTESTO DI RIFERIMENTO

Prima di addentrarsi nel fulcro di tale lavoro di tesi, che riguarda lo studio e la comprensione dei rischi derivanti dalla manipolazione dell'anidride carbonica, è importante collocare in quale preciso contesto avviene tale analisi e per quali motivi vengono intrapresi.

1.1 IL RUOLO DELLA CO₂ NELL'EFFETTO SERRA

L'anidride carbonica, detta anche biossido di carbonio o diossido di carbonio, è un gas inerte, inodore ed incolore, naturalmente presente in atmosfera in concentrazioni limitate. Svolge un ruolo fondamentale nei meccanismi vitali del regno animale e vegetale, in quanto è parte dei cicli biogeochimici naturali, quale il risultato della ossidazione delle molecole organiche (cioè le molecole della vita), definite "carboniose" proprio perché strutturate intorno all'atomo di carbonio.

Una volta generata tramite respirazione cellulare, combustione o decomposizione delle molecole organiche, la CO₂ trova il suo "destino ambientale" nel comparto atmosferico, dove permane per lungo tempo contribuendo all'effetto serra naturale: dove per effetto serra si intende il fenomeno di termoregolazione naturale della terra, che permette condizioni termiche idonee alla nascita ed al mantenimento della vita terrestre.

La CO₂ è per tale motivo considerata una dei principali gas ad effetto serra presenti nell'atmosfera e, assieme ad alcuni altri gas, appartiene ai cosiddetti gas climalteranti (GHG, ossia *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'azoto (O₃), ha la capacità di consentire il passaggio delle radiazioni solari ma impedisce la dispersione del calore emessa dal pianeta Terra e dall'atmosfera. La sua molecola, infatti, presenta ampie bande di assorbimento nella regione IR a lunghezza 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.

Il componente con maggior influenza nei gas serra è decisamente l'anidride carbonica perché, se è pur vero che il principale gas serra non è la CO₂, bensì il vapor d'acqua, che contribuisce per il 95% all'effetto serra naturale, è altrettanto vero che nel sistema atmosferico complessivo i cicli del vapore acqueo e dell'anidride carbonica interagiscono tra loro combinando effetti diversi: allorché la concentrazione di un gas serra, in particolare la CO₂, aumenta, il sia pur limitato aumento di temperatura che ne consegue determina l'immediato aumento di vapor d'acqua, di gran lunga il più potente assorbitore delle radiazioni infrarosse, e, *nella*

misura in cui la concentrazione di questo aumenta, le influenze climatiche iniziali risultano subito amplificate¹.

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

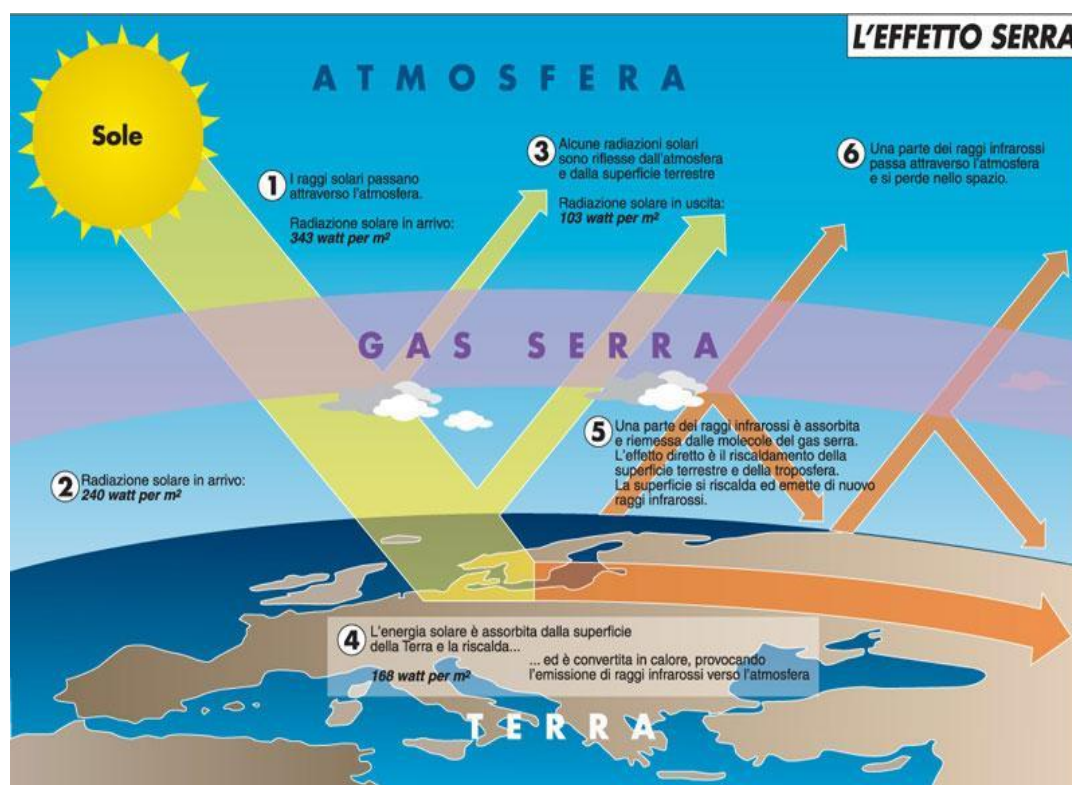


Figura 1.1. L'effetto serra: la radiazione IR in uscita assorbita dai gas serra viene riemessa oppure convertita in calore. (fonte: Quaderno speciale Limes 1/2006. "Tutti giù per terra").

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.

Un aumento dell'assorbimento di queste radiazioni e un eccessivo irraggiamento a temperature inferiori, proprie degli strati alti dell'atmosfera, comporta una riduzione

¹ In maniera simile si comportano gli altri gas serra, interagendo con il ciclo del vapor d'acqua e determinando un assorbimento di energia al suolo, quindi un incremento di temperatura, superiore a quello effettivamente calcolabile per effetto del solo gas.

consistente dell'energia termica che dalla terra viene dispersa nell'atmosfera (Singer, 1970).

Ne consegue che un'eccessiva presenza di questi gas nell'atmosfera, causata soprattutto dall'emissione antropica di CO₂ e degli altri gas ad effetto serra, porta ad un aumento del calore trattenuto all'interno dell'atmosfera che si manifesta con un incremento della temperatura media non naturale, eccessiva e pericolosa del nostro pianeta: il riscaldamento climatico.

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.

A partire dalla seconda metà del 1700 le emissioni di CO₂ connesse con le attività umane durante la rivoluzione industriale hanno fatto sì che questo gas si sia progressivamente accumulato in atmosfera, accentuando l'effetto serra e determinando il riscaldamento del clima terrestre. Il quale è a sua volta causa di squilibri del comparto atmosferico, idrico e biologico, con conseguenze prospetticamente sempre più rilevanti sull'uomo e sulla sua economia. L'uomo ha infatti man mano accresciuto l'uso di combustibili fossili (petrolio, gas naturale, carbone) a scopo combustivo: in questo modo è andato ad estrarre ("decompartimentare") il carbonio che era contenuto nel sottosuolo nelle molecole organiche di questi combustibili, bruciandolo e reimmettendo così il carbonio in atmosfera in forma ossidata (la CO₂; appunto).

Le emissioni di CO₂ atmosferica oggi sono primariamente il risultato della ossidazione (combustione) dei combustibili fossili per la produzione di energia elettrica (circa il 30%) e per il settore dei trasporti (19%), alla produzione industriale e al ciclo dei combustibili fossili (coltivazione, raffinazione e distribuzione), i quali effettivamente costituiscono la principale fonte umana di emissione atmosferica di CO₂ dell'era moderna. La quale, a sua volta, si costituisce oggi come il principale responsabile dell'aumento dell'effetto serra antropicamente indotto, una situazione fortemente differente rispetto a condizioni preindustriali quando il principale gas serra era il vapore acqueo.

1.2 LIVELLO ATTUALE DELLA CO₂

La concentrazione atmosferica di CO₂ è il risultato di complessi scambi tra l'atmosfera, la biosfera e le masse oceaniche, entrando a far parte del complesso ciclo del carbonio. Circa il 40% del quantitativo di CO₂ emesso dalle attività umane

ogni anno viene assorbito da vegetazione e oceani, mentre il restante 60% rimane in atmosfera².

A livello globale misure sistematiche di CO₂, unitamente ad altri gas ad effetto serra, vengono effettuate periodicamente presso diverse stazioni inserite nell'organizzazione meteorologica mondiale (*Global Atmosphere Watch*). Si stima che attualmente le emissioni di CO₂ di origine fossile hanno continuato ad aumentare, proseguendo un *trend* già osservato nel 2017 e 2018, anche se ad un tasso di crescita inferiore (+0,9% rispetto al 2018) arrivando a toccare un livello annuo medio di circa 410,5 parti per milione (ppm) nel 2019.

Tuttavia, stando alle misurazioni dell'osservatorio delle Hawaii il tasso di crescita relativo alle emissioni della CO₂, nell'ultimo anno, ha subito un ulteriore incremento registrando un valore massimo di CO₂ superiore di 2,4 parti per milione al picco del 2019.

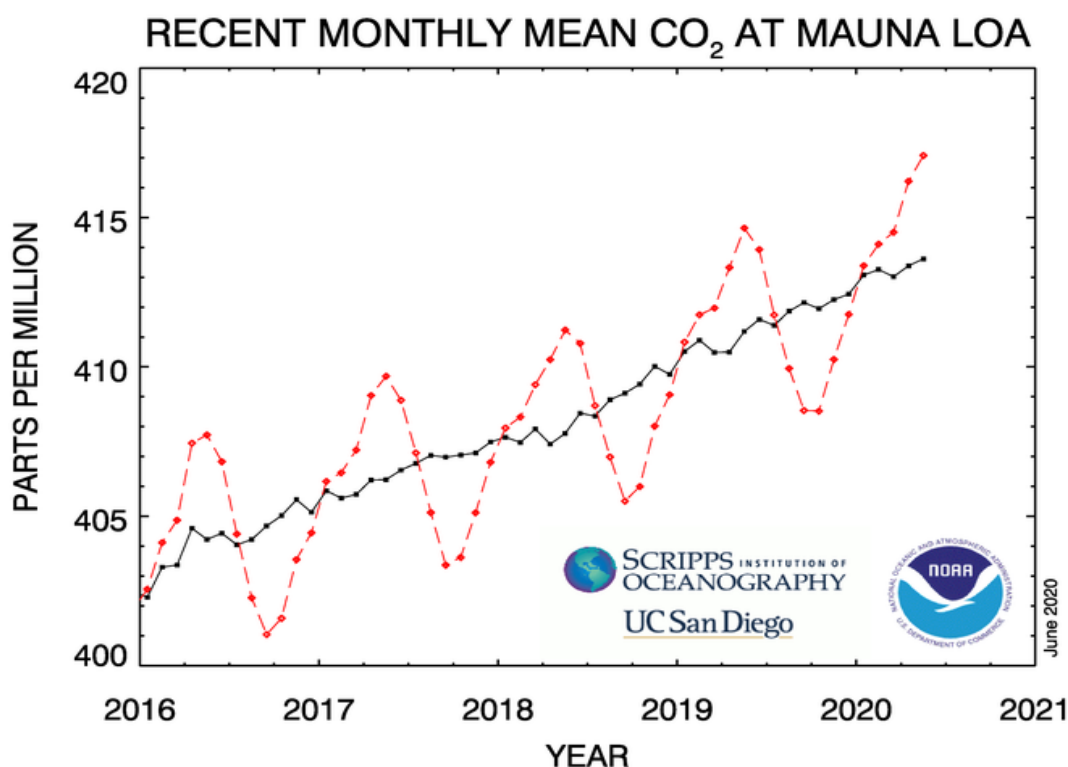


Figura 1.2. Record di anidride carbonica del Mauna Loa relativo agli ultimi quattro anni completi più l'anno in corso: le linee rosse tratteggiate rappresentano i valori medi mensili, centrati a metà di ogni mese; le linee nere rappresentano lo stesso, dopo la correzione per il ciclo stagionale medio.

Per il Mauna Loa, i livelli di anidride carbonica hanno raggiunto il picco stagionale più alto mai registrato di 417,1 ppm a maggio 2020 (rispetto al 414,7 ppm registrato

² Dossier "ENEA per lo studio dei cambiamenti climatici e dei loro effetti. Marzo 2007.

nel maggio 2019), valore che successivamente è aumentato ulteriormente a 417,9 ppm. In Italia esistono tre stazioni (Plateau Rosa, Monte Cimone, Lampedusa) che costituiscono la rete nazionale per la misura dei gas ad effetto serra (*Green-net*) e che confermano l'evoluzione negli ultimi anni del contenuto atmosferico di CO₂ rilevato presso l'osservatorio del Mauna Loa.

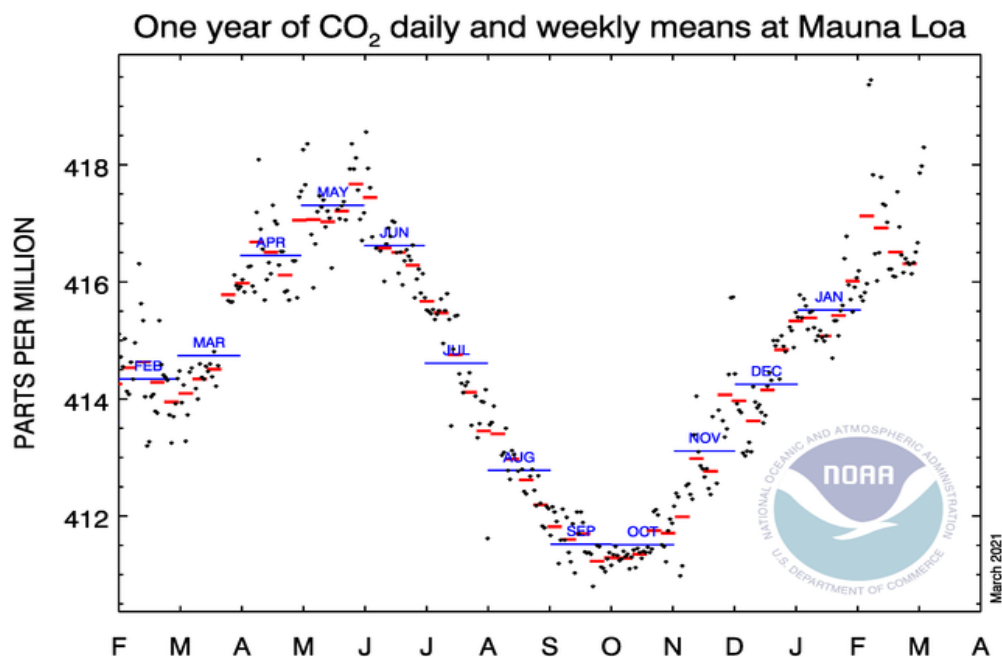


Figura 1.3. Valori della CO₂ giornaliero/ settimanale/ mensile: punti neri= CO₂ quotidiano; linee rosse= CO₂ settimanale; linee blu= CO₂ mensile.

Considerando i dati storici³, le emissioni di CO₂ dovute ai combustibili fossili sono diminuite di quasi il 3,8%, risultando inferiore del 25,1% rispetto ai livelli del 1990, nei Paesi dell'Unione europea e nel Regno Unito, la riduzione più significativa tra le principali aree economiche responsabili delle emissioni a livello mondiale. In Italia tra il 1990 e il 2019 le emissioni di CO₂ di origine fossile sono diminuite del 23% e tra il 2018 e il 2019 del 3%, una percentuale inferiore alla media europea. La tendenza al ribasso delle emissioni nei paesi dell'Unione europea è confermata dai dati preliminari dell'Agenzia europea per l'ambiente (EEA) sulle emissioni di gas serra.

Tuttavia, il tasso di aumento durante il 2020 non sembra riflettere la riduzione delle emissioni inquinanti a causa del forte rallentamento economico mondiale in risposta alla pandemia di coronavirus. Il motivo è che il calo delle emissioni dovrebbe essere abbastanza grande da distinguersi dalla variabilità naturale della CO₂, causata dal modo in cui le piante e il suolo rispondono alle variazioni stagionali e annuali di temperatura, umidità, umidità del suolo ecc. queste variazioni naturali sono ampie e finora le riduzioni delle emissioni associate a COVID-19 non si distinguono. Se le riduzioni delle emissioni dal 20% al 30% venissero mantenute per un periodo

³ ISPRA- National Inventory Report 2020 e Informative Inventory Report 2020.

compreso tra 6 e 12 mesi, il tasso di aumento della CO₂ misurato a Mauna Loa sarebbe rallentato.

“La gente potrebbe stupirsi nel sentire quanto poco abbia contribuito il *lockdown*..... ma la presenza della CO₂ è un po' come la spazzatura in una discarica. Noi continuiamo a emetterla, questa continua ad accumularsi”, ha spiegato il geochimico Ralph Keeling⁴, che gestisce il programma di oceanografia Scripps a Mauna Loa. Non solo, se gli umani smettessero improvvisamente di emettere anidride carbonica, ci vorrebbero comunque migliaia di anni prima di riuscire ad assorbire, a livello oceanico, tutte le emissioni climalteranti antropiche e tornare ai livelli preindustriali (anche se le piante terrestri e l'oceano globale assorbono una quantità di CO₂ equivalente a circa la metà dei 40 miliardi di tonnellate di inquinamento da CO₂ emesse dagli esseri umani ogni anno).

Le crescenti preoccupazioni per il cambiamento climatico stanno intensificando il bisogno di seguire le vigenti politiche relative al cambiamento climatico, che mirano a ridurre le emissioni di gas serra di almeno il 40% rispetto ai livelli del 1990 per raggiungere un'UE climaticamente neutra (emissioni nette di gas a effetto serra pari a zero) entro il 2050. Dal momento che le emissioni di CO₂ sono state inequivocabilmente correlate al *global warming* e al cambiamento climatico⁵, l'adozione di misure di mitigazione rappresenta senza dubbio un tema di estrema urgenza.

Tra le varie opzioni per stabilizzare la concentrazione atmosferica di CO₂, le tecnologie di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (CCS) sono state indicate come uno dei metodi più validi per la riduzione delle emissioni da sorgenti puntiformi nel medio-breve periodo.

⁴ NOAA- rise of carbon dioxide unabated, 2020.

⁵ IPCC, 2007

CAPITOLO II

2. LA TECNOLOGIA DI CATTURA E STOCCAGGIO DELLA CO₂

La cattura e lo stoccaggio del carbonio (CCS) si riferisce a un insieme di tecnologie, collaudate e sicure, progettate per ridurre le emissioni di anidride carbonica (CO₂) prodotta da grandi fonti puntiformi di emissione, come le centrali elettriche a carbone e gas naturale, acciaierie, cementifici e raffinerie, al fine di mitigare la produzione di gas serra.

Malgrado non raccolga l'unanimità dei consensi, l'opzione CCS si creda possa rappresentare una valida possibilità per rendere "sostenibile" l'utilizzo dei combustibili fossili; opinione sostenuta anche dall'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) secondo cui tale tecnologia risulta essere rilevante per la riduzione delle immissioni di CO₂ in atmosfera e il conseguimento degli obiettivi di mitigazione dei cambiamenti climatici. L'Unione Europea, all'interno delle politiche di sviluppo delle tecnologie *low carbon* e anche per stimolare la ripresa economica, sostiene la realizzazione di progetti CCS pilota, come quelli avviati in Italia dall'ENEL (con l'impianto di cattura sperimentale della centrale elettrica a carbone di Brindisi) e dall'Eni con la realizzazione del più grande sito di stoccaggio di anidride carbonica del mondo al largo di Ravenna (progetto *Adriatic Blue*).

Si può affermare che la tecnologia CCS sia caratterizzata da un aspetto di versatilità⁶, in quanto:

- Può aiutare a ridurre drasticamente le emissioni della produzione di energia di alcuni settori industriali;
- In combinazione con la cattura diretta dell'aria (DAC) o la bioenergia (BECCS), le tecnologie di cattura del carbonio possono aiutare a rimuovere l'anidride carbonica dall'aria e immagazzinarla nel sottosuolo per fornire emissioni negative;
- La CCS consente la produzione di idrogeno a basse emissioni di carbonio da combustibile fossile o biomassa, che può essere utilizzato come combustibile nell'industria, nel riscaldamento domestico e nei trasporti e quando viene bruciato produce solo calore e acqua.

La versatilità del CCS e la sua capacità di ridurre sia il flusso che lo stock di CO₂ lo rendono, dunque, uno strumento strategico di gestione del rischio per la mitigazione del clima.

Tuttavia, perplessità in merito riguardano la resa energetica complessiva degli interventi CCS, in relazione all'energia consumata per trasportare e iniettare la CO₂

⁶ Global status of CCS: Targeting climate changes, 2020.

nel sottosuolo rispetto a quella ricavata dai combustibili che la generano, ed eventuali impatti negativi temuti prevalentemente a causa del rischio rilasciato (*leakage*) della CO₂ dai serbatoi di confinamento (discorso che verrà poi ripreso ed ampliato nel proseguo).

Tale tecnologia consiste, come precedentemente accennato, nella cattura della CO₂, con apposite apparecchiature direttamente dove essa viene prodotta, e quindi il suo stoccaggio in un serbatoio (sequestro) invece di consentirne il rilascio nell'atmosfera, dove contribuisce al cambiamento climatico. Una volta catturata, la CO₂ viene compressa per essere trasportata e sequestrata, tipicamente sottoterra ad almeno 800m sotto la superficie dove viene immagazzinato in modo permanente essendo intrappolato nella roccia porosa, o utilizzata per processi come il recupero del petrolio potenziato dopo essere stato combusto a partire dalla sua forma ridotta (CH₄). La figura rappresenta schematicamente queste fasi.

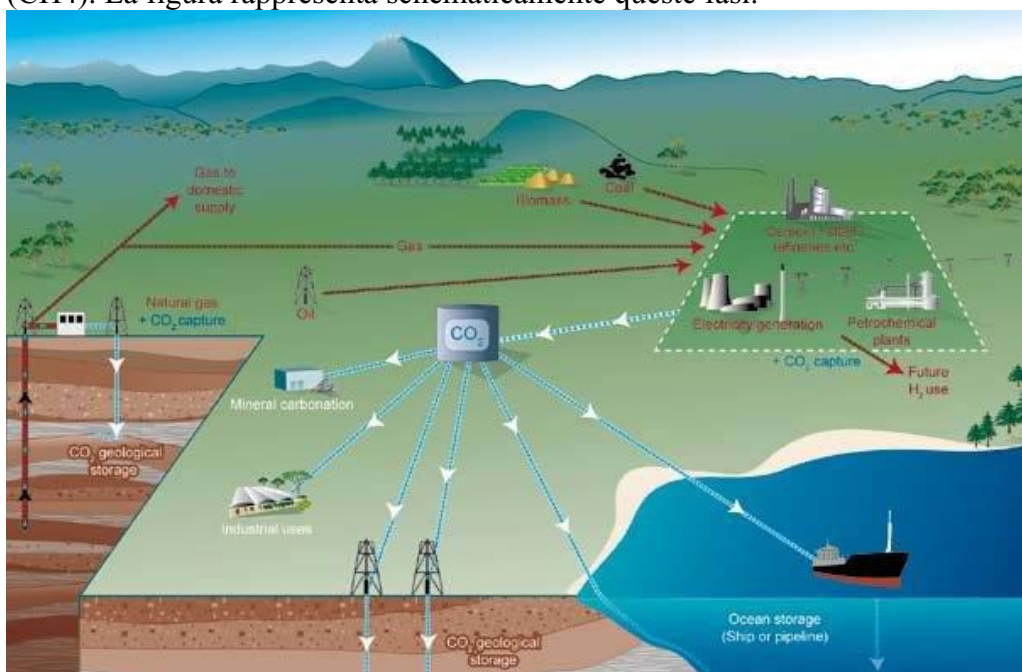


Figura 2.1 Diagramma schematico delle fasi della tecnologia CCS (IPCC, 2005).

È necessario osservare che, vista la complessità delle apparecchiature che formano gli impianti di cattura del carbonio, il loro utilizzo è possibile solo in presenza di grandi fonti stazionarie di CO₂, come nel caso delle grandi centrali termoelettriche e in alcune particolari settori industriali. In tal caso si riescono a contenere i costi rapportati alla quantità di anidride carbonica sequestrata. Nel caso in cui la fonte di CO₂ non sia stazionaria o sia stazionaria ma il quantitativo prodotto sia modesto, la tecnologia CCS risulta inadatta.

2.1 LA CATTURA DELLA CO₂

La prima fase del CCS è rappresentata dalla cattura della CO₂: l'obiettivo è quello di produrre una corrente concentrata di anidride carbonica che possa essere facilmente trasportata, su medie-lunghe distanze, verso il sito di stoccaggio. Una concentrazione

non sufficientemente concentrata può tecnicamente essere trasportata ma i costi associati a tale trasferimento rendono l'operazione poco praticabile. È importante, dunque, produrre una corrente di anidride carbonica a concentrazioni elevate in maniera tale da trasportare solamente CO₂ pura. Così facendo si riescono a ridurre quelli che sono i costi di trasporto, ma anche ad evitare che impurezze, come ad esempio l'acqua e l'acido solforico, creino depositi o problemi di corrosione.

È necessario che anche la pressione sia elevata principalmente per facilitare la fase successiva di trasporto, dal momento che la maggior parte dell'energia viene impiegata per la compressione del gas. Con un'alta pressione è possibile utilizzare la cattura fisica, evitando così l'impiego di solventi che contribuiscono ad accrescere i costi operativi e richiedono una sistemazione ambientale dei residui di lavorazione.

Esistono diverse metodologie, in relazione al processo produttivo e alla sorgente di CO₂, per catturare la CO₂ da installazioni che fanno uso di combustibili fossili (carbone, gas naturale, olio), biomassa o da loro miscele: sistemi di cattura post-combustione e pre-combustione che separano la CO₂ dagli altri componenti di una corrente gassosa facendo reagire la CO₂ con qualche composto (dove è necessario prevedere lo smaltimento di tale composto ottenuto); sistemi di cattura in ossi-combustione che prevedono di ottenere CO₂ sufficientemente pura da utilizzare tout court (*oxyfuel*).

2.2 IL TRASPORTO DELLA CO₂

Il primo e l'ultimo stadio della tecnologia CCS, ovvero la cattura e lo stoccaggio, sono connessi tra loro dalla fase di trasporto dell'anidride carbonica.

Difatti una volta che la CO₂ viene catturata e separata, nella maggior parte dei casi, dev'essere trasportata verso i siti che sono stati individuati per lo stoccaggio, poiché, raramente, questi si trovano in prossimità della fonte di emissione (IPCC, 2005). Il punto in cui l'anidride carbonica viene catturata può trovarsi, infatti, a diversi chilometri di distanza da una zona adatta allo stoccaggio oppure, in alcuni casi, può anche capitare che il punto in cui avviene il sequestro si trovi all'interno di un'area idonea allo stoccaggio, ma che semplicemente si preferisca trasportare la CO₂ in un'altra area. Uno dei motivi è ad esempio l'accettabilità delle zone di stoccaggio da parte della popolazione, che rende necessario iniettare l'anidride carbonica in zone a bassa densità abitativa o ancor meglio in siti di stoccaggio sotto la superficie del mare (*off-shore*).

Il trasporto può dunque avvenire *on-shore*, nel caso in cui la fonte di anidride carbonica e il punto di stoccaggio siano sulla terraferma oppure *off-shore*, nel caso in cui l'area di stoccaggio sia sotto la superficie del mare.

In alcune situazioni o a seconda dei luoghi, come riportato nello studio di Jacobsen et al. (2013), la CO₂ può essere trasportata via nave soprattutto quando deve essere spostata a distanze considerevoli (>1000 Km) o all'estero, risultando più vantaggioso

dal punto di vista economico. Tuttavia, risulta svantaggioso per innumerevoli altri aspetti come il consumo di carburante, di elettricità, di acqua di raffreddamento e la quantità di GHG prodotti durante il trasporto. La CO₂ può essere spostata attraverso dei contenitori, detti *tankers*, simili a quelli usati per il trasporto del gas di petrolio liquefatto (GPL), ma attualmente, a causa della domanda limitata, questo avviene solo in una limitata quantità di casi. L'unico punto a vantaggio di tale metodo di trasporto è il costo di investimento iniziale che risulta essere dimezzato rispetto all'utilizzo di pipeline. Questo fatto però non basta a compensare gli svantaggi citati.

La CO₂ può essere, eventualmente, trasportata anche su rotaia e autocisterne, ma è improbabile che queste possano essere opzioni interessanti per il trasporto di CO₂ su larga scala.

Osserviamo, quindi, come il trasporto attraverso l'utilizzo di pipeline risulti essere in ogni caso la soluzione migliore da adottare.

Le condotte operano in fase densa (vi è una continua progressione dalla fase gas a quella liquida, senza un cambiamento di fase distinto), solitamente a temperatura ambiente e ad alte pressioni (oltre 80 bar) generate dall'utilizzo di compressori montati all'estremità a monte.

Per ottimizzare quelle che possono essere le dimensioni delle tubazioni il trasporto deve avvenire obbligatoriamente in fase liquida o allo stato supercritico. In caso si trasportasse CO₂ in fase gas le dimensioni delle tubazioni risulterebbero troppo elevate vista la grande quantità da movimentare.

Per tali motivi, l'anidride carbonica, ampiamente inerte e facilmente maneggiabile, viene trasportata in condotte dopo essere stata compressa a oltre 70 bar di pressione, passando in uno stato chiamato "fase densa", in cui il volume viene ridotto a circa lo 0,2% del volume del gas a temperatura e pressione normali.

L'ubicazione degli impianti di trasporto della CO₂ dovrebbe, tuttavia, tenere conto del potenziale rischio legato alla CO₂ stessa. Infatti, come indicato in Koornneef (2012) uno dei *gap* presenti nello studio di queste tubazioni è rappresentato dall'analisi di sicurezza.

2.3 LO STOCCAGGIO DELLA CO₂

Lo stoccaggio della CO₂ rappresenta l'ultimo blocco di operazioni e va a completare la catena di *Carbon Capture and Storage* (CCS).

Il destino relativo alla CO₂ catturata prevede diverse possibilità. Alcuni metodi per lo smaltimento dell'anidride carbonica prevedono lo stoccaggio della stessa negli oceani, che potrebbe potenzialmente essere fatto in due modi differenti: iniettando e dissolvendo la CO₂ nella colonna d'acqua (tipicamente sotto i 1.000 metri) tramite una condotta fissa o una nave in movimento, o depositandola tramite una condotta

fissa o una piattaforma offshore sul fondo del mare a profondità inferiori a 3.000 m, dove la CO₂ è più densa dell'acqua e si prevede che si formi un "lago" che ritarderebbe la dissoluzione della CO₂ nell'ambiente circostante. Lo stoccaggio negli oceani e il suo impatto ecologico sono ancora in fase di ricerca. Oppure può essere effettuato il riutilizzo dell'anidride carbonica come materia prima nell'industria, ad esempio per la produzione di metanolo o la produzione di idrocarburi attraverso il processo *Fischer-Tropsch*.

Attualmente, l'unica tecnologia su scala significativa ma non abbastanza grande da avere un reale effetto di mitigazione delle emissioni di CO₂ è lo stoccaggio geologico in cavità sotterranee.

I meccanismi di immagazzinamento della CO₂ in strati geologici profondi sono principalmente tre: l'intrappolamento fisico stratigrafico e strutturale, l'intrappolamento fisico idrodinamico e l'intrappolamento geochimico (Mocellin, 2013).

Di fondamentale importanza risulta il meccanismo con cui l'anidride carbonica viene intrappolata all'interno delle formazioni rocciose, che dipende dalla loro composizione. Le formazioni geologiche sotterranee sono formate principalmente da grani di roccia di diverse composizioni e le porosità tra un grano e l'altro sono di solito occupate da fluidi vari, che in maggior parte sono liquidi (ad esempio acqua, idrocarburi), ma che possono essere presenti anche in forma di gas (ad esempio giacimenti di gas naturale). La CO₂ iniettata andrà quindi ad interagire sia con il materiale solido che compone il sottosuolo sia con questi fluidi.

Questa tipologia di immagazzinamento si ottiene iniettando la CO₂ in forma liquida o in stato supercritico, dove la sua permanenza sotto la superficie terrestre dipende principalmente da meccanismi di intrappolamento fisico e geochimico: l'intrappolamento fisico è dato dalla presenza di uno strato geologico impermeabile di scisto o argilla al di sopra della formazione di stoccaggio (*caprock*); per quanto riguarda l'intrappolamento geochimico, tale meccanismo si verifica non appena la CO₂ reagisce con i fluidi presenti nella roccia ospitante.

Affinché le tecnologie CCS risultino un'opzione valida per la riduzione delle emissioni di CO₂, quest'ultima dev'essere stoccata per tempi geologici (almeno migliaia di anni) (IPCC, 2005). L'obiettivo finale è quello di costringere l'anidride carbonica a rimanere segregata per un periodo il più lungo possibile, cercando di evitare fughe che, oltre a rendere inutile tutto il processo di CCS, possono essere molto pericolose.

Un esempio delle conseguenze che si possono verificare a seguito di una fuga di anidride carbonica è rappresentato dal caso avvenuto nel 1986 nel lago Nyos in Camerun (Kling et al. 1987), dove a seguito di un rilascio di CO₂ dal sottosuolo morirono 1700 persone. In quel caso però la fuga di gas è stata causata da eventi naturali.

CAPITOLO III

3. EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE ALLA CO₂

Le condutture sono considerate, come detto precedentemente, il metodo più opportuno per il trasporto della CO₂ catturata, per cui il loro funzionamento sicuro è di fondamentale importanza quando il contenuto è probabile che si trovi nella regione di diverse migliaia di tonnellate e la CO₂ pone una serie di preoccupazioni al momento del rilascio a causa delle sue insolite proprietà fisiche.

Tuttavia, come affermato nel rapporto dell'IPCC sulla CCS (IPCC, 2005), vi è una mancanza di conoscenza della sicurezza relativa alla trasmissione tramite gasdotti di CO₂ in aree densamente popolate. Le principali lacune riguardano principalmente la modellazione dei rilasci accidentali e le frequenze di rottura delle apparecchiature che lavorano con anidride carbonica.

Affinché reti di tubazioni di trasporto di anidride carbonica utilizzate all'interno di sistemi di CCS vengano installate anche in zone popolate, come l'intera Europa, è necessario che queste lacune vengano colmate.

Per la progettazione e la valutazione del rischio di tali condutture urge, dunque, la necessità di eseguire una comprensione quantitativa delle conseguenze di un rilascio ad alta pressione accidentale o intenzionale, in cui la sicurezza esterna è un aspetto chiave che dovrebbe essere valutato prima e durante le fasi operative del trasporto di CO₂.

Per tale motivo nell'ultimo decennio si sono mossi una serie di importanti progetti di ricerca, partendo proprio dai potenziali rischi legati alla CO₂ stessa, diretti alla comprensione dei nuovi problemi di sicurezza presentati dalla tecnologia CCS su scala industriale.

3.1 PROPRIETA' TOSSICOLOGICHE DELLA CO₂

Come normale costituente dell'atmosfera la CO₂ viene considerata innocua, dove a temperatura e pressione normali si presenta come un gas non infiammabile (poiché presenta un grado di ossidazione già molto avanzato).

Ma essendo caratterizzata da un peso molecolare maggiore dell'ossigeno, più propriamente risulta essere 1,5 volte più denso dell'aria, ci sarà la tendenza che la CO₂ che fuoriesce dalle tubazioni o dallo stoccaggio stratificati occupando i livelli più vicini al suolo, che potrebbero creare situazioni pericolose a causa della diminuzione del tenore di ossigeno nell'aria.

La pericolosità, poi, aumenta dato che la CO₂ è un gas incolore e insapore. E qualora la sua concentrazione non superi una determinata soglia (già incompatibile con la sosta prolungata di un organismo umano) è anche inodore e dunque del tutto irrilevabile.

Se contenuta sotto pressione, la fuoriuscita accidentale di CO₂ può presentare gravi pericoli poiché un bersaglio esposto potrebbe incorrere in asfissia, sordità per effetto del forte rumore connesso al rilascio (durante lo scarico di pressione) e sintomi connessi all'esposizione ad un agente avente bassa temperatura (Jarrel et al., 2002). Un ulteriore risultato dell'accumulo di anidride carbonica è la cosiddetta sindrome ipossica da spazio confinato, in cui il deficit atmosferico può causare condizioni pericolose per la vita.

Studi condotti negli anni '80 hanno dimostrato che ci sono stati 89 decessi all'anno, nel solo USA, durante il lavoro in spazi ristretti; il 22% si verifica durante i soccorsi⁷. Un recente studio dell'OSHA (*Occupational Safety and Health*) nel 2015 stima ancora che il numero di decessi che coinvolgono spazi confinati fosse di circa 90 all'anno.

3.2 EFFETTI SULL'UOMO

Si pensa comunemente che l'anidride carbonica rappresenti una minaccia per la vita a causa dell'asfissia quando sposta l'ossigeno nell'aria a livelli pericolosamente bassi (simile alla modalità di azione dei gas inerti). Affinché la CO₂ riduca la concentrazione di ossigeno nell'aria a un livello immediatamente pericoloso per la vita, la concentrazione di CO₂ dovrebbe essere dell'ordine del 50% v/v.

L'evidenza mostra, tuttavia, che la CO₂ crea una minaccia immediata per la vita a una concentrazione di solo il 15% nell'aria a causa dell'impatto tossicologico che ha sul corpo quando viene inalata a queste concentrazioni.

A concentrazioni di CO₂ superiori al 50% nell'aria, se una persona muore a causa dell'effetto tossicologico dell'inalazione di CO₂ o a causa dell'esaurimento dell'ossigeno non è chiaro e probabilmente irrilevante. In entrambi i casi la morte sarebbe il risultato.

Diversi studi sull'esposizione non hanno, invece, rivelato alcun effetto negativo sulla salute a concentrazioni inferiori all'1%.

Nell'uomo, la CO₂ è un normale componente dei gas nel sangue a basse concentrazioni, tuttavia, a livelli di inalazione elevati risulta essere letale. Negli esseri umani uno degli stimoli più potenti noti per influenzare la respirazione è la CO₂ e questo si traduce nel fatto che l'essere umano risulta essere molto sensibile ai cambiamenti nelle concentrazioni di CO₂. Di fatti la respirazione risulta essere regolata principalmente dalla tensione di CO₂ nel sangue arterioso (PaCO₂) e dalla concentrazione di ioni idrogeno (pH). La PO₂ arteriosa non è la principale forza trainante per la ventilazione in circostanze normali. Quindi, qualsiasi condizione che

⁷ Natural Traumatic Occupational Fatality database 1980-1989. The National Institute for Occupational Safety and Health. West Virginia: US Department of Health and Human Service; 1992

aumenti la PaCO₂ si tradurrà in una stimolazione della ventilazione per eliminare il surplus di CO₂.

L'inalazione di elevate concentrazioni di CO₂ può aumentare l'acidità del sangue innescando effetti avversi sul sistema respiratorio, cardiovascolare e nervoso centrale (HSE, 2007). Elevate pressioni parziali di anidride carbonica nel sangue causano narcosi da anidride carbonica con delirio, sonnolenza e coma⁸.

Gli effetti dell'esposizione alla CO₂ sono riassunti nella tabella, che mostra le conseguenze a diverse concentrazioni.

CO ₂ Concentration	Exposure reactions	
	Air Products (2004)	Rice (2004)
1%	Slight increase in breathing rate.	Respiratory rate increased by about 37%.
2%	Breathing rate increases to 50% above normal level. Prolonged exposure can cause headache, tiredness.	Ventilation rate raised by about 100%. Respiratory rate raised by about 50%; increased brain blood flow.
3%	Breathing increases to twice normal rate and becomes laboured. Weak narcotic effect. Impaired hearing, headache, increase in blood pressure and pulse rate.	Exercise tolerance reduced in workers when breathing against inspiratory and expiratory resistance.
4-5%	Breathing increases to approximately four times normal rate; symptoms of intoxication become evident and slight choking may be felt.	Increase in ventilation rate by ~200%; Respiratory rate doubled, dizziness, headache, confusion, dyspnoea.
5-10%	Characteristic sharp odour noticeable. Very laboured breathing, headache, visual impairment and ringing in the ears. Judgment may be impaired, followed within minutes by loss of consciousness.	At 8-10%, severe headache, dizziness, confusion, dyspnoea, sweating, dim vision. At 10%, unbearable dyspnoea, followed by vomiting, disorientation, hypertension, and loss of consciousness.
50-100%	Unconsciousness occurs more rapidly above 10% level. Prolonged exposure to high concentrations may eventually result in death from asphyxiation.	

figura 3.1 Alcune segnalazioni di reazioni all'esposizione a concentrazioni elevate di CO₂ (IPCC: *Special Report on Carbon Capture and Storage*)

3.2.1 ESPOSIZIONE ACUTA ALLA CO₂

Numerosi casi clinici documentano vittime umane per causa di esposizione a concentrazioni elevate in atmosfera di anidride carbonica⁹. Nel 1986, circa 100.000 tonnellate di anidride carbonica furono rilasciate da un lago vulcanico vicino al lago Nyos, in Camerun. L'anidride carbonica si è diffusa su un raggio di 15 miglia dal lago e ha portato a concentrazioni di anidride carbonica di oltre il 10% nelle comunità circostanti. Più di 1700 persone sono morte e si sono sviluppate centinaia di lesioni cutanee e perdita di memoria¹⁰.

Per determinare gli effetti sulla salute non è importante solo la concentrazione di CO₂ ma anche la durata dell'esposizione. Gli effetti negativi derivanti dall'inalazione di alte concentrazioni di CO₂, di fatti, si possono manifestare sulla salute umana secondo modalità differenti che dipendono dalla durata dell'esposizione.

⁸ Ford M, Delaney KA, Ling L, Erickson T. Clinical Toxicology. Philadelphia, PA: WB Saunders; 2000

⁹ Hamilton A, Hardy HL. Industrial Toxicology. 5th ed. Acton, MA: Publishing Group; 1998

¹⁰ Baxter PJ, Kapila M, Mfonfu D. Lake Nyos disaster, Cameroon, 1986: the medical effects of large-scale emission of carbon dioxide? BMJ. 1989;298(6685):1437-1441

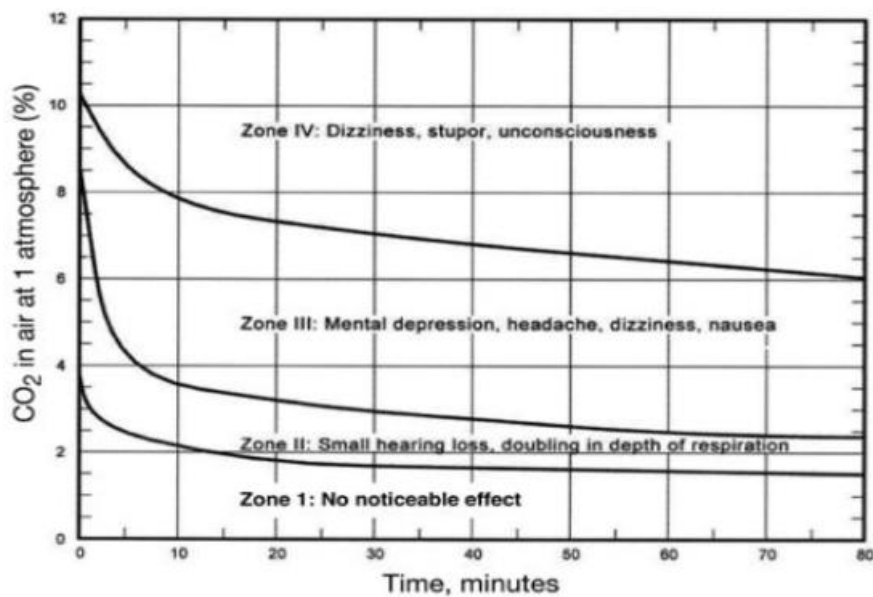


figura 3.2. Effetto sul corpo umano dell'esposizione alla CO₂ (fonte Fuller et al., 1966).

Nel caso di fuoriuscita accidentale l'esposizione sarà di tipo acuto ovvero ad alte concentrazioni di CO₂ anche per brevi periodi di tempo.

La maggior parte delle persone con normali disturbi cardiovascolari, polmonari, respiratori e neurologici possono tollerare un'esposizione fino allo 0,5-1,5% di CO₂ per una o più ore senza manifestare conseguenze fisiche evidenti.

L'esposizione acuta a concentrazioni pari o superiori al 3% può influire in modo significativo sulla salute della popolazione generale. La perdita dell'udito e i disturbi visivi si verificano oltre il 3% di CO₂. I giovani adulti sani esposti a più del 3% di CO₂ durante l'esercizio fisico sperimentano sintomi avversi, tra cui respiro affannoso, mal di testa, disturbi della vista e confusione mentale.

Ciò si riflette, ad esempio, nell'attuale standard statunitense di esposizione professionale dello 0,5% per la concentrazione massima consentita di CO₂ nell'aria per otto ore di esposizione continua; la concentrazione massima alla quale il personale operativo può essere esposto per un breve periodo di tempo è del 3,0%.

La CO₂ inoltre 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.

Ad alte concentrazioni di anidride carbonica, è stato dimostrato che può provocare perdita di coscienza quasi istantanea e arresto respiratorio entro 1 minuto¹¹. 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

¹¹ Ikeda N, Takahashi H, Umetsu K, Suzuki T. The course of respiration and circulation in death by carbon dioxide poisoning. *Forensic Sci Int.* 1989; 41(1):93-9

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. A concentrazioni superiori al 20% la morte può avvenire in 20-30 minuti (Fleming et al., 1992). L'effetto narcotico, invece, si manifesta per concentrazioni superiori al 30% ed è estremamente rapido.

% CO₂	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
7,5	15 min	Accelerazione della respirazione, mal di testa, vertigini, sudorazione, distorsione della percezione visiva, olfattiva e uditiva, irritazione, disorientamento
6	5 – 8 min	Cambiamento reversibile della percezione visiva e olfattiva
6	16 min	Accelerazione della respirazione e del battito cardiaco, dispnea, mal di testa, sudorazione
6	6 – 8 min	Lievi cambiamenti nel battito cardiaco
3,5 – 6	6 – 10 min	Modifica reversibile della soglia uditiva
3,9	30 min	Mal di testa
3,5	60 min	Incremento del flusso sanguigno cerebrale, dispnea
2,8	30 min	Dolori intercostali, dispnea

figura 3.3. Limiti di esposizione acuta alla CO₂. (Ridgway, 2007).

3.2.2 ESPOSIZIONE CRONICA ALLA CO₂

I rischi per la salute e la sicurezza umana derivano (quasi) esclusivamente da esposizioni acute all'anidride carbonica, tuttavia sono stati constatati alcune alterazioni dovute ad esposizioni a basse dosi e/o a piccole concentrazioni di CO₂ per tempi prolungati o in condizioni permanenti.

Questi è dovuto al fatto che gli effetti provocati da esposizioni acute tendono ad affievolirsi fino ad annullarsi per situazioni di esposizione cronica all'anidride carbonica fino ad una concentrazione del 3%.

Infatti, degli studi sul medio-lungo termine hanno reso pubblico che l'organismo umano, esposto costantemente a bassi livelli di CO₂, ha manifestato condizioni di acclimatamento ovvero ha la tendenza a adattarsi a tali condizioni. Altri studi hanno similmente riportato che alcune persone sono riuscite ad abituare il loro corpo a sostenere esposizioni a concentrazioni di CO₂ di 100.000 ppm per periodi di tempo che arrivano fino ad un ora.

Il principale effetto causato da esposizione cronica sull'uomo, ed in particolare sul suo organismo, come dimostrato dagli studi appena riportati è rappresentato dalla modifica al sistema metabolico.

Studi condotti dal NIOSH, inoltre, hanno evidenziato che un'esposizione prolungata a bassi livelli di anidride carbonica determina un accrescimento della tensione dell'anidride negli alveoli causando ventilazione polmonare. Dopo 20 giorni di esposizione a concentrazioni che si attestano sullo 0,8%-0,9% di CO₂ è stato rilevato un aumento dello spazio morto polmonare del 60%.

3.2.3 CARCINOGENESI, MUTAGENESI E TERATOGENESI

Sono state identificate anche altre cause di intossicazione di anidride carbonica che scaturiscono dalla presenza di ghiaccio secco. Il ghiaccio secco subisce la sublimazione (conversione diretta da uno stato solido a un gas), e se viene riscaldato rapidamente, si generano grandi quantità di CO₂, che è particolarmente pericoloso in ambienti chiusi^{12 13 14}.

Specifiche ricerche del NIOSH hanno riscontrato la possibilità di insorgenza di cancro a seguito del contatto con il ghiaccio secco, sebbene il campo sia ancora carente e non ci siano ulteriori studi che indichino chiaramente un legame tra l'inalazione di CO₂ e l'insorgenza di tumori o effetti sul sistema neurologico e cardiovascolare.

Secondo alcuni studi condotti su animali pare esserci un nesso tra l'esposizione alla CO₂ e modifiche sulle funzioni riproduttive. Tuttavia, tali riscontri sono difficilmente ampliabili al campo umano dati i brevi periodi di gestazione propri delle cavie utilizzate. Diverse specie animali hanno reagito ad esposizioni di CO₂ con concentrazioni superiori al 10% effettuando delle mutazioni al sistema riproduttivo e malformazioni spinali e cardiache. L'estensione all'uomo è, però, resa ancora più complessa dato che il suo organismo il più delle volte non riesce a sopportare a lungo concentrazioni di CO₂ così elevate.

3.3 INDICI SLOD, SLOT E FUNZIONE PROBIT

Per contribuire alla valutazione del rischio di rilascio accidentale e alla pianificazione della risposta alle emergenze è necessario valutare quantitativamente la tossicità acuta per sostanze chimiche.

Per tale motivo, l'*Health and Safety Executive* (HSE) per meglio valutare la tossicità delle sostanze ha sviluppato la cosiddetta valutazione del carico tossico pericoloso (DTL) per calcolare le condizioni di esposizione in termini di concentrazione nell'aria e durata dell'esposizione, che produrrebbero un particolare livello di tossicità nella popolazione generale. In questa valutazione vengono anche definiti il livello di tossicità specificato (SLOT) e la probabilità significativa di morte (SLOD).

¹²Srisont S, Chirachariyavej T, Peonim AV. A carbon dioxide fatality from dry ice. *J Forensic Sci.* 2009;54(4):961-2.

¹³Norimine E, Ishizawa F, Honda K, Uemura S. Suicide case of carbon dioxide poisoning using dry ice. *Jpn J Toxicol.* 2009;22(2):121-4

¹⁴Rupp WR, Thierauf A, Nadjem H, Vogt S. Suicide by carbon dioxide. *Forensic Sci Int.* 2013;231(1):e30-2

L'indice SLOD è definito come causa di mortalità del 50% da una singola esposizione per un periodo di tempo noto. Inoltre, per la pianificazione dell'uso del suolo l'HSE ha definito lo SLOT come causa di:

- Grave disagio per quasi tutti nella zona;
- Frazione sostanziale della popolazione esposta che necessita di cure mediche;
- Alcune persone gravemente ferite, che richiedono un trattamento prolungato;
- Persone altamente suscettibili che potrebbero essere uccise, con probabilità di causare un tasso di mortalità dell'1-5% da una singola esposizione a una certa concentrazione per un periodo di tempo noto.

Questi criteri hanno una portata abbastanza ampia, riflettendo il fatto che è probabile che vi sia una notevole variabilità nelle risposte dei diversi individui colpiti da un incidente grave; ci possono essere sacche di alte e basse concentrazioni di una sostanza tossica nel rilascio di nuvole tossiche, in modo che non tutti avranno esattamente lo stesso grado di esposizione; e i dati disponibili sulla tossicità, di solito, non sono adeguati a prevedere precisi effetti dose-risposta.

La tabella 3.4, riportata qui sotto, presenta l'output della valutazione del carico tossico pericoloso per la CO₂ dell'HSE. La tabella illustra un pericolo significativo per gli esseri umani se inalano CO₂ a concentrazioni superiori a circa il 7% nell'aria (cioè >70.000 ppm). Evidenzia inoltre l'effetto di tale tossicità che aumenta rapidamente solo per piccoli cambiamenti di concentrazione al di sopra di un certo livello (cioè non c'è una grande differenza tra i valori SLOD e SLOT)¹⁵.

Inhalation exposure time	SLOT: 1-5% Fatalities		SLOD: 50% Fatalities	
	CO ₂ Concentration in air*		CO ₂ Concentration in air*	
	%	ppm	%	ppm
60 min	6.3%	63 000 ppm	8.4%	84 000 ppm
30 min	6.9%	69 000 ppm	9.2%	92 000 ppm
20 min	7.2%	72 000 ppm	9.6%	96 000 ppm
10 min	7.9%	79 000 ppm	10.5%	105 000 ppm
5 min	8.6%	86 000 ppm	11.5%	115 000 ppm
1 min	10.5%	105 000 ppm	14%	140 000 ppm

Note: * Concentration by volume

figura 3.4. Concentrazioni vs conseguenze temporali per l'inalazione di CO₂ (HSE, 2011)

¹⁵Assessment of the Dangerous Toxic Load (DTL) for Specified level of Toxicity (SLOT) and Significant Likelihood of Death (SLOD)

Le differenze nella concentrazione di CO₂ tra i diversi livelli di letalità e i tempi di esposizione sono relativamente piccole; le concentrazioni per i livelli di letalità 1-5% e 50% per un dato tempo di esposizione differiscono solo del 33%. Sebbene la CO₂ sia solo leggermente tossica per l'uomo rispetto all'idrogeno solforato, ad esempio, a concentrazioni superiori a circa il 7% nell'aria, gli esseri umani sono particolarmente sensibili a ulteriori aumenti.

Tali valori riportati sono stati determinati a partire da dati raccolti attraverso molteplici test di tossicità di routine effettuati sugli animali, utilizzando risultati prudenti. Questo è dovuto al fatto che non sono disponibili informazioni riguardanti qualsiasi quantificazione della durata dell'esposizione e delle condizioni di inalazioni associate all'uomo.

Per riuscire a derivare una relazione precisa tra la concentrazione e la durata dell'esposizione a sostanze tossiche, e quindi riuscire a quantificare il carico tossico (*Toxic Load*) relativo alla CO₂, o più propriamente il carico tossico pericoloso DTL, viene introdotto l'utilizzo di una funzione Probit.

In linea di principio, ai sensi del Decreto Sicurezza Esterna, solo le funzioni Probit formalmente stabilite possono essere utilizzate in una valutazione quantitativa del rischio (QRA). Questa valutazione deriva dal fatto che, per valutare una relazione dose-risposta è più appropriato utilizzare la matematica della distribuzione probabilistica su dati osservati o sperimentali per l'esposizione a dosi specifiche. L'equazione generale per descrivere la funzione Probit (metodo dell'unità di probabilità) e la seguente:

$$Pr = -a + b \times \ln (C^n \times t)$$

Dove C rappresenta la concentrazione in mg/m³, la t è il tempo espresso in minuti, le lettere a e b sono costanti caratteristiche del gas, mentre la n equivale all'esponente del carico tossico, che è specifico per la particolare sostanza rilasciata. La variabile Probit (Pr) è normalmente distribuita tra 2 e 8 (idealmente, gli studi di tossicità acuta dovrebbero includere diverse concentrazioni e durate di esposizione che risultino in una risposta compresa tra il 0-100% di mortalità), con un valore medio di 5, che rappresenta la probabilità del 50% di mortalità, e una deviazione standard di 1.

Al fine di derivare l'esponente n sono stati condotti o commissionati nel tempo vari studi pertinenti alla mortalità animale per CO₂, seguendo il protocollo $C^n \times t$. La maggior parte di tali studi sono stati condotti su ratti/topi, con lo scopo di tracciare su scale logaritmiche le coppie di C e t che danno tutte la stessa percentuale di letalità, solitamente il 50% (cioè derivare la combinazione di concentrazione di esposizione e di durata per la quale il 50% degli animali muoiono).

Sfortunatamente, anche i dati sugli animali disponibili, direttamente rilevanti, sono generalmente molto limitati. Quindi, all'interno di tali ricerche viene adottato un approccio pragmatico, basato sui dati che hanno maggiori probabilità di essere disponibili. Ciò comporta dati sulla mortalità per esposizione singola (di solito test

LC50 su una durata nota) progettati per identificare le condizioni di esposizione che producono mortalità nel 50% di un gruppo di animali.

Il punto di partenza è lavorare a partire da studi sull'esposizione per inalazione singola a breve termine, fino ad un massimo di 4 ore di durata, che producono circa l'1% di mortalità negli animali (come rappresentative delle condizioni SLOT). Per osservare direttamente l'1% della mortalità (LC1) è necessaria una dimensione del gruppo di almeno 100 animali, mentre le dimensioni del gruppo di 5 o 10 animali sono tipicamente utilizzate nei test di tossicità di routine.

Pryor et al. (1974) hanno eseguito una serie di esperimenti su topi maschi. I topi maschi sono stati esposti a diverse concentrazioni di CO₂ per 4 ore. Sebbene la maggior parte degli esperimenti fosse finalizzata all'esposizione combinata e agli effetti di altri parametri come la temperatura sulla mortalità, alcuni risultati sono rilevanti nel contesto attuale.

Nel 1988, Levin e colleghi hanno condotto uno studio di letalità su ratti Fischer 344 (6 animali per gruppo) per 30 minuti a concentrazioni variabili di CO₂, senza controllare la concentrazione di O₂. I risultati mostrano che concentrazioni di esposizione nell'intervallo 40-50 Vol% indurranno mortalità. La concentrazione più bassa che mostrava la mortalità era del 42 Vol% (1/6 è morto), mentre la concentrazione più alta che mostrava assenza di mortalità era appena sotto il 26 Vol%. Cinque animali su 6 sono morti al 49,6 Vol% (Levin, comunicazione personale, 2007).

Qualche tempo fa, TNO (Muijser, bozza 2009), su richiesta del Ministero della VROM, si è esibito uno studio di letalità su giovani adulti ratti (maschio e femmina Wistar WU (Crl: WI (WU), outbred)), utilizzando il protocollo **Cxt**. Nello studio sono state utilizzate in totale 14 combinazioni **C x t**, inclusa 1 combinazione animale / sesso / **C x t**. La combinazione **Cxt** più alta in cui entrambi gli animali sono sopravvissuti è stata del 40,6 Vol% per un'esposizione di 180 minuti. L'esposizione al 40,4 Vol% di CO₂ per 240 minuti ha provocato la morte del ratto maschio.

Entrambi gli studi (Levin (2007) e Muijser (bozza del 2009)) mostrano un apparente limite di mortalità a circa il 40 Vol%. Le concentrazioni che raggiungono il 50% in volume sono quasi al 100% letali, indicando che la relazione dose-risposta è estremamente ripida. Sulla base dei risultati trovati da Muijser non è stato possibile derivare una funzione Probit realistica che copra l'intero range di concentrazione.

La relazione tra il logaritmo della concentrazione e il logaritmo del tempo potrebbe essere meglio descritta come un asintoto a circa il 40% di anidride carbonica, al di sotto del quale, indipendentemente dalla durata, non si prevede che si verifichi alcuna mortalità o mortalità che si verifichi rapidamente a concentrazioni più elevate. Al di sopra di una concentrazione del 44% di anidride carbonica, non è stato possibile stabilire la "n" di **Cⁿ x t** perché i limiti di affidabilità del 95% sono -8,6 e 12,1. Tuttavia, nell'intervallo 40-43% la concentrazione di CO₂ è molto più

importante del tempo di esposizione nella funzione Probit, cioè la "n" in $C^n \times t$ è stimata essere 24,2 con limiti di affidabilità del 95% di 15,6 e 32,7.

Concentration CO ₂ (Vol%)	Exposure duration (min)	Mortality	Remarks	Reference
<i>Animal mortality data</i>				
20	240	No mortality	mice, 16 Vol% O ₂ *	Pryor et al. (1974)
30	240	No mortality	mice, 16 Vol% O ₂ **	Pryor et al. (1974)
30	240	20% mortality	mice, 13.5 Vol% O ₂ **	Pryor et al. (1974)
40	180	21% mortality	rats	COT, 1996
1.3 – 26	30	0/6	F344 rats	Levin et al., (2007 unpublished data)
42	30	1/6		
44.5	30	3/6		
47	30	3/6		
49.6	30	5/6		
50.2	30	2/6		
51	30	5/6		
47	30	LC ₅₀	F344 rats	Levin et al. (1995)
40.4	240	1/2	Wistar rats	Muijser, 2009 draft
40.6	180	0/2		
41.7	180	1/2		
44.4	30	0/2		
44.6	30, 30, 60	0/2; 1/2; 2/2		
44.7	20	0/2		
44.8	89	2/2		
44.9	15	0/2		
51.5	20	0/2		
51.6	15	0/2		
51.7	20	2/2		

*: concurrent O₂ concentration would be approximately 16 Vol% under normal circumstances

** : concurrent O₂ concentration would be approximately 14 Vol% under normal circumstances

figura 3.5. Sintesi dei dati disponibili sulla mortalità animale (Rivm: *Evaluation of the acute toxicity of CO₂*, 2009)

4. RISCHI DERIVANTI DA RILASCI DI CONDUTTURE DI CO₂

Oltre al pericolo rappresentato dalla CO₂ se inalata, ci sono ulteriori potenziali pericoli associati alla CO₂ in fase densa che possono verificarsi quando l'anidride carbonica, che viene manipolata in grandi quantità e ad alta pressione, fuoriesce dalle condutture, causando anche una caduta improvvisa della pressione, o addirittura la sua totale scomparsa.

Una perdita di contenimento incidente su un impianto di trattamento o trasporto dell'anidride carbonica (comprese le condutture) può provocare il rilascio di una nuvola di gas o un rilascio incontrollabile di energia. Il danno può essere causato dall'ingestione del gas, da basse temperature in prossimità del rilascio o dagli effetti dell'esplosione fisica. I guasti alle apparecchiature adiacenti, alle strutture e all'ambiente devono essere considerati, ove appropriato, soprattutto se i danni collaterali producono ulteriori risultati a catena come incendi o esplosioni, rilascio di materiale immagazzinato o missili (frammenti di esplosione).

I guasti possono variare da piccole perdite transitorie a rotture di serbatoi o tubi su larga scala e le potenziali conseguenze possono variare da effetti sulla salute irrilevanti o reversibili fino a lesioni mortali o gravi. Ad esempio, possono esserci molteplici effetti sull'uomo dall'esplosione: effetti diretti di sovrappressione, ossia effetti primari su organi come orecchie e polmoni; impatto da frammenti e detriti o crollo di altre strutture, inclusi edifici, comportando effetti secondari attraverso danni a tessuti e parti del corpo (possono presentarsi ustioni criogeniche); effetto della velocità di esplosione, più precisamente il vento che porta via le persone e le impatta sugli ostacoli. Il grado di lesione e la sopravvivenza dipendono, tuttavia, anche dall'orientamento iniziale del corpo umano in relazione alla direzione dell'esplosione e alla presenza di ostacoli.

Mentre negli impianti di trattamento della CO₂ esistenti un rilascio di CO₂ può aver creato un pericolo su piccola scala, potenzialmente interessando solo quelli nelle vicinanze; un rilascio molto ampio di CO₂, da una sola scala operativa CCS, può potenzialmente produrre un effetto dannoso su un'area significativamente maggiore e come tale potrebbe interessare un numero significativo di persone. La scala CCS del funzionamento con CO₂, quindi, ha il potenziale per introdurre un pericolo di incidente grave (MAH- *major accident hazard*) dove attualmente non esiste.

I guasti della pipeline possono provocare una rottura del passaggio totale che è considerata lo scenario peggiore perché rappresenta la situazione in cui la pipeline è completamente divisa in due. Sono anche possibili fori grandi e piccoli che possono verificarsi ovunque intorno alla circonferenza della tubazione. In realtà, i buchi creati da un guasto di una pipeline dipendono in gran parte da varie meccaniche di frattura (Bilio et al., 2009), ma per la CO₂ il meccanismo esatto è attualmente sconosciuto ed è una chiave di divario di conoscenza. La rottura è causata prevalentemente da

interferenze di terza parte, da fenomeni corrosivi, da difetti nei materiali, da movimenti del suolo anche indotti da eventi naturali o da errore umano. Tuttavia, le percentuali di guasto sembrano dipendere in gran parte dalle specifiche della pipeline, dalla sostanza coinvolta e dalle dimensioni del foro e, attualmente, mancano modelli predittivi in grado di farlo con precisione, soprattutto per la CO₂.

Molte valutazioni sulla probabilità di accadimento di un evento incidentale fanno uso di dati provenienti da incidenti su tubazioni di gas naturale, anche se sono abbastanza differenti da quelle per il trasporto della CO₂.

Inoltre, mentre la fisica dei rilasci ad alta pressione di sostanze come il gas naturale e il propano è relativamente ben compresa^{16 17}, la CO₂ possiede alcune proprietà fisiche insolite che rendono il suo comportamento di rilascio più difficile da prevedere. Ad esempio, la pressione e la temperatura a tre punti della CO₂ sono rispettivamente di 5,18 bar e 216,55 K, e alla pressione atmosferica la CO₂ esiste allo stato solido o gassoso, con una temperatura di sublimazione di 194,25 K.

Quando la CO₂ in fase densa viene scaricata nell'atmosfera, viene trasformata in una miscela di CO₂ gassosa e solida (ghiaccio secco) a temperatura e pressione ambiente. Anche la caduta di pressione dalle condizioni di esercizio alla pressione atmosferica è accompagnata da un raffreddamento significativo. Questo succede in quanto la CO₂ è caratterizzata da un coefficiente di esposizione JouleThomson relativamente alto: i calcoli e le prove sperimentali indicano che la rapida espansione di un rilascio accidentale può raggiungere temperature inferiori a -100°C in alcune circostanze. Per la CO₂ a condizioni di saturazione di 300 K e 67 bar il coefficiente di JouleThomson è di circa 0,9 K/bar (Perry, 2007).

Ciò significa che ci saranno dinamiche complesse, che coinvolgono transizioni di fase multiple, osservate quando la CO₂ si decomprime da uno stato iniziale di fase densa nella pipeline (cioè come fluido supercritico o liquido) in uno stato solido gassoso alla pressione atmosferica.

La rottura o la perforazione di un gasdotto di CO₂ provoca un'onda di espansione che si propaga dal piano di rilascio verso la sua estremità intatta con la velocità del suono. Questa onda impartisce una caduta di pressione che a sua volta si traduce in una serie di onde di espansione che si propagano nel fluido disturbato. Queste onde provocano l'accelerazione delle particelle di fluido nella direzione opposta e quindi il deflusso. Lo sviluppo di un modello rigoroso di deflusso richiede quindi il tracciamento preciso di queste onde di espansione e la loro propagazione in funzione del tempo e della distanza lungo una condotta. Ciò comporta una considerazione dettagliata di diversi fattori concorrenti e spesso interagenti tra cui trasferimento di calore e massa, flusso di fluido instabile e termodinamica. Nel caso delle condotte di CO₂, le densità molto diverse di gas, liquido e solido durante i flussi altamente

¹⁶Cowley LT, Tam VHY. Consequences of Pressurised LPG Releases: The Isle of Grain Full Scale Experiments. in GASTECH 88 - 13th International LNG/LPG Conference. 1988. Kuala Lumpur

¹⁷Richardson SM, Saville G, Isle of Grain Pipeline Depressurisation Tests - OTH 94 441, 1996: HSE Books

transitori saranno molto probabilmente causa di slittamento di fase e quindi di un flusso non equilibrato o eterogeneo. Come accennato in precedenza, ciò avrà un impatto diretto sullo stato fisico del fluido in fuga e quindi sul suo profilo di rischio, comprese le sue caratteristiche di dispersione e il comportamento di erosione.

Come parte del processo di progettazione e valutazione del rischio per l'infrastruttura CCS, è richiesta dunque una comprensione delle conseguenze di un rilascio intenzionale o accidentale di CO₂ in fase densa.

4.1 CONFRONTO DEI RISCHI DERIVANTI DALLE CONDOTTE DI CO₂ E DEL GAS NATURALE

Al momento, nonostante i pericoli esposti precedentemente, l'anidride carbonica non è classificata come sostanza tossica ai sensi della direttiva sulla classificazione, l'imballaggio e l'etichettatura (CPL) (67/548/ CEE). Per tale motivo si cerca di comprendere e determinare se la CO₂, quando è utilizzata ai fini della CCS, dove essere regolata come fluido pericoloso ai sensi delle normative sulla sicurezza delle condutture (PSR), legislazione sulla sicurezza delle condutture fondato nel 1996 nel Regno unito¹⁸.

La formulazione e la promulgazione di tali leggi definiscono, ancor oggi, una serie di doveri generali applicabili a tutti i gasdotti, e doveri aggiuntivi per i gasdotti a rischio di incidenti rilevanti (MAHP) che trasportano i prodotti definiti come fluidi pericolosi. IL PSR richiede che la progettazione, la costruzione, il funzionamento e la manutenzione di qualsiasi importante risorsa pericolosa siano conformi a codici e standard riconosciuti.

In generale, per procedere con un'operazione di *risk assessment* ovvero di quantificazione di questo rischio, è necessario inizialmente determinare i diversi scenari di guasti. Ad ognuno di essi viene attribuita una certa probabilità di accadimento basata su serie storiche di dati, informazioni derivati da database o su assunzioni, qualora i dati non siano disponibili. Nel caso delle infrastrutture CCS l'esperienza maturata è talmente ridotta che, ad oggi, per procedere a queste stime si ricorre spesso ai dati relativi a una sostanza chiamata "esemplare". Le sostanze esemplari sono di solito le sostanze più potenti dal punto di vista tossicologico tra quelle che sono state precedentemente valutate dall'HSE, che dovrebbero avere proprietà fisiche simili (ad esempio solido, liquido o gas) alla CO₂: per tale motivo, come mezzo di comparazione, si ricorre alle pipeline di trasporto del gas naturale.

Nel rapporto "il confronto degli intervalli di pericolo tra anidride carbonica e gas naturale", Moonis e Wilday (2008) hanno raccomandato ulteriori indagini sulla possibilità di includere la CO₂ in PSR a causa delle dimensioni dell'impronta di pericolo prodotta dalle condutture di CO₂. Essi raccomandavano di effettuare ulteriori analisi in termini di rischio. È stato, difatti, proposto di confrontare le distanze pericolose e i rischi generati dalla CO₂ con quelli generati dal metano. Se i

¹⁸A guide to the Pipelines Safety Regulations 1996- HSE, 2021

risultati fossero compatibili, questo suggerirebbe che la CO₂ dovrebbe essere considerata per la riclassificazione.

L'HSE ha richiesto all' *Health & Safety Laboratory* (HSL) di eseguire modelli di rischio per i rilasci in fase vapore in modo che i rilasci associati alla CO₂ possano essere paragonati a quelli del gas naturale (un fluido pericoloso che è attualmente trasportato in tutto il Regno Unito tramite condotte). Nel lavoro di McGilivray e Wilday (2009), il confronto è stato effettuato con il gas naturale, nonostante la CO₂ sia tossica e il gas naturale infiammabile, modellando rilasci di vapore puro per entrambi i casi.

Lo scopo generale di questo progetto era determinare se la CO₂, quando utilizzata ai fini della CCS, dovesse essere regolata come fluido pericoloso ai sensi delle normative sulla sicurezza delle condutture.

È stato modellato un rilascio di CO₂ subcritico e le distanze da SLOD e SLOT sono state ottenute e combinate con i tassi di guasto per determinare i rischi associati al rilascio. Per rendere comparabili i risultati, sono state ottenute le distanze della zona interna, media ed esterna per i valori di rischio appropriato per SLOD (5, 0.4, 0.1 cpm) e SLOT (10, 1 e 0.3 cpm).

È stata eseguita anche una corsa MISHAP utilizzando gli stessi input utilizzati per modellare la CO₂, ma considerando il fatto che il gas naturale è una sostanza infiammabile, ottenendo distanze di rischio a 1000 tdu (equivalente a SLOT) e 1800 tdu (equivalente a SLOD) per il confronto con la CO₂¹⁹.

Per modellare il rischio associato a una pipeline di CO₂, sono stati necessari due passaggi: il primo passaggio ha utilizzato il software PHAST (versione PHAST 6.53.1 (software di modellazione delle conseguenze commerciali)) per la modellazione delle conseguenze per generare gli intervalli di rischio associati a un rilascio catastrofico, rottura della tubazione o foro di grandi dimensioni; il secondo passaggio ha preso gli intervalli di rischio e li ha immessi in TPRAM (*Toxic Pipeline Risk Assessment Method- software di pianificazione dell'uso del suolo HSE*) dove è stata calcolata la frequenza e il rischio complessivo. Mentre MISHAP (*HSE land-use planning software*) è stato utilizzato anche per ottenere i rischi associati per il metano (gas naturale) con input simili alla modellazione della CO₂.

PHAST (DNV, 2006) è uno strumento di modellazione delle conseguenze commerciali che utilizza un'equazione di stato e quindi tiene conto della non identità della fase vapore; tuttavia, l'attuale versione commerciale non gestisce la CO₂ solida. Sono stati necessari diversi passaggi per costringere PHAST ad accettare la CO₂ come sostanza tossica, in quando la CO₂ mostra un livello di tossicità che può portarla ad avere un potenziale di incidente grave quando utilizzata per CCS, ma è inferiore a quella che la classificherebbe come "tossica" in CHIP regolamenti (HSE, 2002). Nella scheda dei materiali è stata dovuta creare una nuova sostanza basata su

¹⁹l'equivalente infiammabile di SLOT DTL è la dose termica pericolosa (DTD) e viene misurata in unità di dose termica (tdu)

una copia dei dati originali sulla CO₂, ma modificata per impostare la CO₂ come tossica. Ciò ha fatto sì che il software PHAST richiedesse una serie di input extra che non erano necessariamente noti.

TPRAM è uno strumento di pianificazione dell'uso del suolo HSE per condotte tossiche, mentre MISHAP è un codice, attualmente utilizzato dal HSE, per valutare il rischio derivante da condotte che trasportano sostanze infiammabili al fine di effettuare una pianificazione dell'uso del suolo (LUP- *Land Use Planning*). TPRAM e MISHAP, insieme, possono perciò essere utilizzati per confrontare il rischio (frequenza di livelli di danno simili) per eventi di CO₂ (tossicità/ asfissia) e gas naturale (infiammabile).

Lo scopo di questa revisione era determinare se la CO₂ producesse distanze dai rischi specificati che erano inferiori, equivalenti o superiori a quelle del gas naturale. Ciò indicherebbe se l'inclusione della CO₂ nel PSR dovrebbe essere rivalutata poiché i rischi associati alle emissioni di gas naturale sono ben documentate dall'HSE. I risultati dovrebbero, quindi, indicare se la CO₂ è più, meno o ugualmente pericolosa come il gas naturale, e questo è stato possibile perché i dettagli della pipeline utilizzati in MISHAP erano della stessa specifica di TPRAM ma con una sostanza di interesse diversa. I rischi sono stati ottenuti in base all'esposizione a 1000 tdu e 1800 tdu, che sono rispettivamente gli equivalenti alle distanze SLOT e SLOD per la CO₂. I risultati principali sono stati:

- A differenza del gas naturale, la CO₂ non necessita di accensione per causare danni;
- Le distanze a un livello di rischio simile sono più o meno comparabili tra CO₂ e gas naturale;
- Aumentando la pressione si aumenta la distanza da un determinato livello di rischio sia per la CO₂ che per il gas naturale;
- La modellazione è stata eseguita a pressioni inferiori rispetto a quella del probabile trasporto mediante condotte perché vi è una certa incertezza quando si modella la CO₂ in fase densa, poiché la formazione di solidi non può essere modellata in modo accurato. Gli intervalli di pericolo e quindi i rischi dovrebbero essere sostanzialmente maggiori per i rilasci a pressione più elevata (che sarebbe quindi essere nella fase densa).

Nel complesso, ciò implicherebbe che, in termini di rischio, la CO₂ utilizzata per la CCS ha una tossicità sufficiente per essere regolata come fluido pericoloso ai sensi delle *Pipeline Safety Regulations* (PSR).

4.2 CALCOLO DEI RISCHI

Il rischio è la probabilità che un determinato evento indesiderato si verifichi entro un determinato periodo. Può essere una frequenza (il numero di eventi specificati in un

dato periodo) o una probabilità (la possibilità dell'evento specificato a seguito di un evento precedente). Matematicamente, il rischio è una funzione che combina sia gli eventi di fallimento che le loro conseguenze.

Esistono diversi approcci per la valutazione generica del rischio del gasdotto, di solito a seconda delle normative del paese in cui il gasdotto è operativo; diversi possono essere gli strumenti di valutazione del rischio che possono essere utilizzati a condizione che nello strumento siano inclusi calcoli di rischio appropriati. Attualmente, però, non esiste una metodologia specifica per la valutazione del rischio di CO₂.

Per la metodologia di valutazione del rischio, i possibili approcci (in ordine di accuratezza più o meno crescente) includono:

- Valutazione qualitativa del rischio, ossia approccio di screening basato su descrittori qualitativi di conoscenza e frequenza;
- Valutazione basata sulle conseguenze, in cui le conseguenze sono valutate mediante modellazione e non si tiene conto della frequenza;
- Valutazione del rischio semiquantitativa (SQ), dove i risultati sono solitamente presentati in una matrice di rischio e non c'è alcun tentativo di derivare il rischio cumulativo da diversi scenari;
- Valutazione completa del rischio quantificato (QRA). Ciò comporta la quantificazione sia delle conseguenze che della frequenza e il calcolo delle misure di rischio (rischio individuale e rischio sociale) che vengono cumulate per tutti gli scenari;
- Studi dettagliati specifici per supportare decisioni particolari.

La probabilità e le potenziali conseguenze possono, quindi, essere combinate per ottenere i risultati di rischio. È possibile ottenere contorni di rischio individuali e/o curve FN di rischio sociale, così come altre rappresentazioni del rischio, sebbene la scelta dipenderà da ciò che viene modellato e da come l'utente sceglie di rappresentarsi.

Come appena visto, il calcolo della frequenza è un parametro fondamentale nella valutazione del rischio, sia esso individuale che sociale. La determinazione della frequenza, in particolare, si basa su una serie di elementi chiave come dimostrato nella seguente equazione:

$$f = f(\text{event}) \times P_{\text{weather}} \times \frac{P_{\text{wind direction}}}{P \times n_{\text{sectors}}}$$

$f(\text{event})$ = il tasso di guasto

P_{weather} = la probabilità di una particolare categoria meteorologica

$P_{wind\ direction}$ = la direzione del vento

Di estrema importanza, per tale calcolo, è la direzione che prenderà un pennacchio di anidride carbonica rilasciata, che dipende in gran parte dall'orientamento del vento e può puntare ovunque su una rosa dei venti a 360° (supponendo che il punto di rilascio sia al centro). Perciò per ogni direzione di interesse “ $n_{sectors}$ ” attorno alla rosa dei venti viene calcolata la frequenza, che poi viene sommata sull'intera rosa dei venti per fornire la frequenza complessiva dell'evento. P è il valore di precisione scelto e rappresenta il numero di suddivisioni per settore della rosa dei venti che sono considerate nel calcolo della frequenza (ad esempio, se la precisione è pari a 30 e ci sono 12 settori, i calcoli sarebbero eseguiti ad intervalli di 1° intorno al punto di rilascio). Ciò a sua volta può influire sull'accuratezza del calcolo del rischio perché maggiore è il valore di precisione, maggiore è il numero di coppie $f-n$ per il calcolo del rischio sociale.

HSE utilizza, ad esempio, il concetto di distanza di interazione per la stima del rischio individuale da gasdotti nel proprio *land* interno di pianificazione dell'uso del suolo, come TPRAM per sostanze tossiche (basato sul precedente metodo PRAM (Carter, 1991)) e MISHAP per sostanze infiammabili; mentre uno strumento sviluppato per l'HSE per stimare il rischio sociale prende il nome di *QuickRisk* (Lisbona e Wardman, 2011; Wardman et al., 2007), i cui risultati si riferiscono a più punti di rilascio lungo una sezione di 1 km di pipeline, la cui posizione è anomala.

Quando si preparano i rapporti sulla sicurezza ai sensi dei regolamenti COMAH, gli autori sono tenuti a fornire stime dell'entità (cioè intervalli e ampiezze di pericolo) e della gravità (cioè quante persone sono colpite, incluso il numero di decessi) delle conseguenze di ogni pericolo incidente grave identificato. Inoltre, l'ubicazione del gasdotto in termini di vicinanza alle aree popolate è importante in termini di rischio, in quanto la dose ricevuta dagli individui dipende dalla loro presenza all'interno o all'esterno degli edifici. Per tale motivo, nel trattamento di CO₂ l'attenzione si concentra principalmente fuori del confine dell'impianto di cattura.

Per una popolazione distribuita uniformemente, il numero di decessi risultanti da un rilascio tossico può essere approssimato stimando il numero di persone all'interno del contorno di concentrazione che porta a una dose di LD50 (cioè SLOD DTL). Questa approssimazione risulta dal presupposto che quelle persone all'interno del contorno SLOD che non muoiono, a causa di fattori come fisiologia, livelli di forma fisica, ecc., saranno bilanciate da un numero approssimativamente uguale al di fuori del contorno SLOD che muoiono (di nuovo, a causa di fattori quali fisiologia, stato di salute ecc.). In aggiunta, il numero di persone ferite (gravi o minori) dal rilascio può essere approssimato dal numero di persone stimato tra i contorni SLOD e SLOT DTL, ovvero il contorno SLOT DTL è considerato un limite pragmatico per gli infortuni.

Quando si stima il numero di persone colpite, gli autori dovrebbero tenere presente che una parte della popolazione sarà al chiuso. Ciò fornirà un grado di protezione contro gli effetti del rilascio rispetto allo stare all'aperto. Il livello di protezione è

correlato alla velocità con cui l'aria e il materiale tossico entrano nell'edificio e può essere misurato in ricambi d'aria all'ora (ACH). Esistono modelli per determinare la concentrazione all'aperto necessaria per somministrare una dose SLOT o SLOD DTL indoor. Questa concentrazione all'aperto, solitamente più alta, definisce efficacemente la gamma di pericolo per le persone all'interno degli edifici.

Per stabilire una comprensione delle distanze pericolose da vari scenari di rilascio di CO₂, l'HSE ha intrapreso vari esercizi di modellazione attraverso disparati pacchetti software: IRATE, DRIFT e PHAST sono stati utilizzati in varie combinazioni per stimare le distanze pericolose da vari scenari di rilascio istantaneo di CO₂ di grandi dimensioni.

La figura 4.1 presenta i risultati prodotti da PHAST versione 6.6.0 basati sui dati di rilasci che si verificano quando c'è un vento di 5 m/s e delle condizioni di stabilità neutra, cioè condizioni D5 nella terminologia del modellatore.

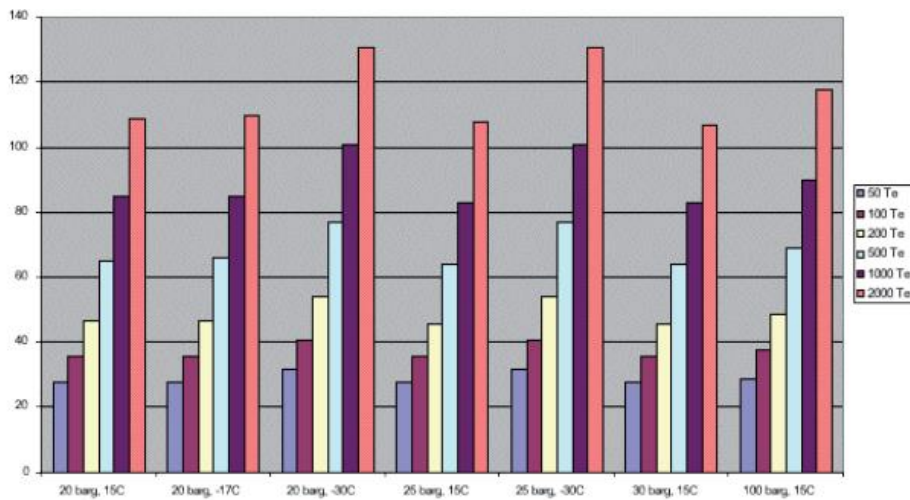


figura 4.1. Distanze pericolose Vs scenari di rilascio (con vento di 5 m/s) (HSE, 2011)

Questa figura mostra che in tutti i casi le distanze pericolose sono significative e potrebbero quindi avere un impatto su un numero significativo di persone nelle vicinanze dell'incidente. La massa totale rilasciata ha, non sorprendentemente, un'influenza significativa sulla distanza pericolosa. Si può anche vedere che la temperatura della CO₂ influenza la distanza pericolosa con rilasci più freddi che creano distanze pericolose maggiori.

La figura 4.2 presenta, invece, gli stessi scenari di rilascio da PHAST 6.6.0 ma questa volta in condizioni stabili con velocità del vento bassa, cioè condizioni F2.

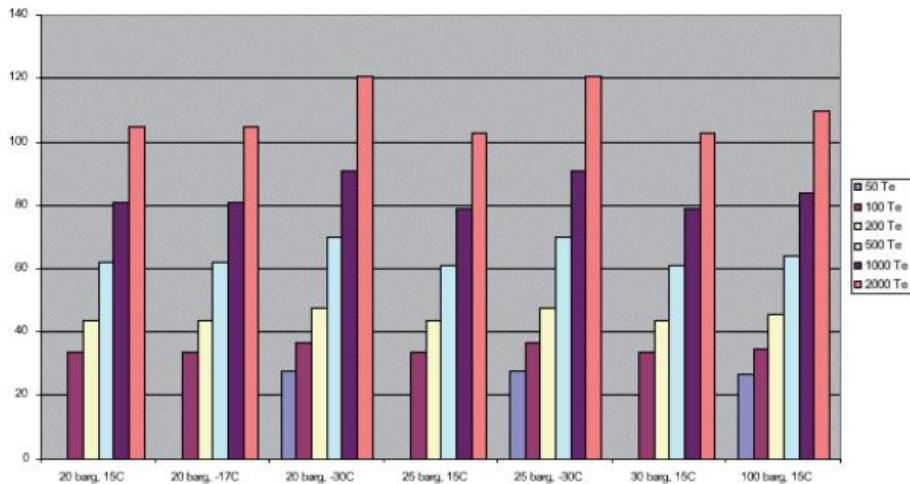


figura 4.2. Distanze pericolose Vs scenari di rilascio (con vento di 2 m/s) (HSE, 2011)

Confrontando tali figure 4.1 e 4.2 si può vedere che le distanze pericolose calcolate sono leggermente inferiori in condizioni di calma.

La distanza pericolosa è considerata come la distanza dal punto di rilascio allo SLOT CO₂ in base al tempo di passaggio della nuvola di rilascio istantaneo rilevante. Per lo studio dell'analisi del rischio si considerano, in generale, due valori che identificano le aree di danno:

- Aree di forte impatto (alta letalità) corrisponde alla distanza di dispersione dal punto di rilascio equivalente alla dose tossica di 110.000 ppm di CO₂ per 15 minuti di esposizione
- Area di danno irreversibile corrisponde alla distanza di dispersione dal punto di rilascio equivalente alla dose tossica, che corrisponde alla distanza di dispersione dal punto di rilascio equivalente alla dose tossica di 40.000 ppm (IDLH)

Vi è una notevole incertezza per quanto riguarda l'accuratezza della modellazione. La ragione principale di ciò è che sono disponibili pochi modelli che sono stati sviluppati per modellare i rilasci di CO₂ in fase densa, e si ritiene che nessuno sia stato convalidato a tale scopo.

Per indicare l'intervallo di incertezza tra i modelli, la figura 3 presenta le stime della distanza pericolosa per un rilascio istantaneo di 1000 tonnellate utilizzando il modello PHAST 6.6.0 (come presentato nella figura 1) e utilizzando una combinazione di PHAST e il modello di dispersione preferito di HSE DRIFT. Nella modellazione PHAST/ DRIFT i termini sorgente calcolati da PHAST 6.6.0 sono stati utilizzati come input per il modello DRIFT che ha poi eseguito i propri calcoli di dispersione.

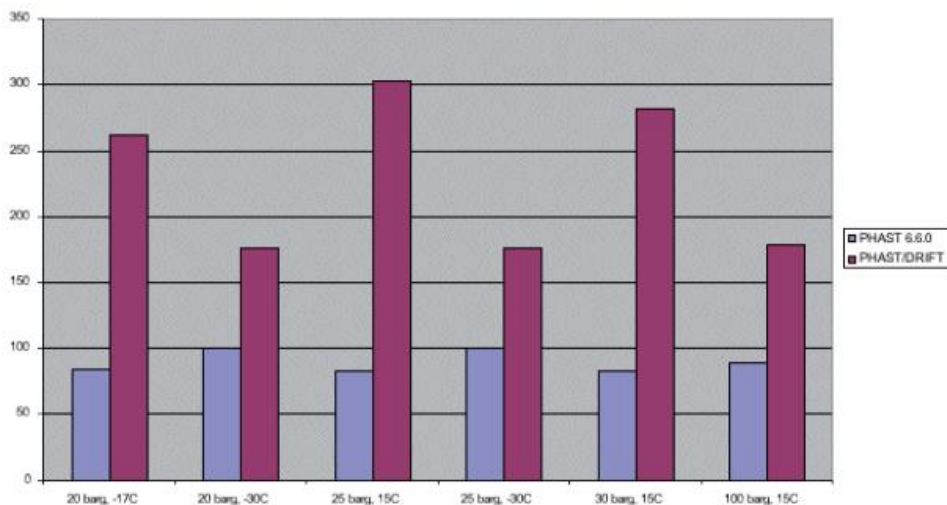


figura 4.3. Distanze pericolose per scenari di rilascio di 1000 tonnellate (con vento di 5 m/s) (HSE, 2011)

La figura 4.3 mostra che i risultati PHAST/ DRIFT sono costantemente superiori ai risultati PHAST 6.6.0 di un fattore compreso tra 1.3 e 3.9. Va notato che il lavoro in corso all'interno del CO2PIPETRANS JIP dovrebbe presto fornire dati con i quali gli sviluppatori di modelli possono testare e convalidare i loro modelli, riducendo così il livello di incertezza associato alla modellazione.

Oltre agli scenari di rilascio catastrofico presentati sopra, HSE ha anche intrapreso alcuni modelli di un rilascio di 50 mm di diametro da un serbatoio di stoccaggio. Le condizioni di rilascio erano le stesse delle emissioni istantanee con CO₂ rilasciata dallo spazio liquido. Questa modellazione ha concluso che gli intervalli di pericolo da questo tipo di rilascio potrebbero essere dell'ordine di 100 m dal punto di rilascio, il che è paragonabile agli intervalli di pericolo presentati in precedenza.

HSE ritiene che il lavoro di modellazione intrapreso e riportato fornisca l'indicazione più affidabile attualmente disponibile sull'entità delle distanze pericolose in caso di rilascio catastrofico di CO₂ da un ampio inventario di CO₂.

4.2.1 RISCHIO INDIVIDUALE

La definizione data dall'IchemE (*The Institution of Chemical Engineers*) per il rischio individuale è la frequenza con cui ci si può aspettare che un individuo sostenga un dato livello di danno da pericoli specifici. Tale rischio è specifico del luogo e dipende anche dalla frazione di tempo che è probabile che una persona si trovi in ciascuna posizione pericolosa in questione.

Supponendo che il "livello di danno" sia definito come fatalità, il rischio individuale è equivalente al termine FAR (*Fatal Accident Rate*), utilizzato per rappresentare il tasso di incidenti mortali che specifica il numero di decessi attesi per 100 milioni di ore esposte (o più descrittivamente, il numero di decessi attesi in una forza lavoro di

1000 durante una vita lavorativa), tranne per il fatto che di solito sarà espresso come decessi all'anno anziché per ora di esposizione.

Il rischio individuale, pertanto, si basa sulla probabilità che una determinata persona possa essere danneggiata nel corso di un anno dagli effetti di un grave pericolo. Un valore del rischio individuale viene assegnato a una determinata persona da una data installazione o sezione di gasdotto, sebbene il valore complessivo possa essere basato su una serie di diversi eventi di perdita di contenimento.

L'esposizione dei residenti locali a tale dispersione viene modellata stimando la concentrazione di CO₂ in un certo punto e in un determinato intervallo di tempo mediante opportuni modelli di dispersione o simulazione al CFD. Queste informazioni consentono di disegnare le curve di rischio individuale e, nota la densità della popolazione presente, anche quella del rischio sociale fornendo una valutazione del numero di bersagli esposti e che potrebbero subire danno a seguito dell'esposizione all'agente.

La visualizzazione dei risultati del calcolo QRA per il rischio individuale è spesso più semplice con l'uso di contorni di rischio. Questi danno luogo a dei punti di localizzazione con lo stesso rischio sommato di danno dai pericoli specificati. In una data posizione, il punto di contorno potrebbe essere considerato come il rischio individuale per una persona che si trova permanentemente (100% delle volte) in quel punto.

I contorni del rischio sono quindi particolarmente utili nei casi di pianificazione del territorio in cui è necessario considerare l'ubicazione di case o comunità in relazione ad attività potenzialmente pericolose.

Un esempio ipotetico²⁰ della presenza dei contorni del rischio su una mappa è mostrato nella figura 4.4, dove vengono mostrati contorni del rischio individuale di 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} e 10^{-8} decessi all'anno per un immaginario proposto sito di un impianto chimico in prossimità di un'area popolata.

²⁰Dutch Purple Book 1st ed.1999, Guidelines for quantitative risk assessment CPR18E (Sdu Uitgevers, Den Haag Netherlands)



figura 4.4. Rappresentazione di contorni di rischio individuale (*Energy Institute, 2010*)

Oltre al caso esemplare esposto sopra, sono stati effettuati numerose valutazioni per ottenere delle impronte di dispersione a diversi livelli di danno (carico tossico pericoloso e valori probit) per una serie di scenari specifici della pipeline, al fine di calcolare il rischio individuale e sociale che circonda il gasdotto. Tra i tanti si è distinto lo studio sviluppato presso l'*Health and Safety Laboratory* (HSL) come parte del progetto EU FP7 CO2Pipehaz, che ha utilizzato, per la valutazione del rischio, il termine sorgente PHAST (in cui sono stati inseriti una pipeline di test case) e lo strumento *QuickRisk*.

I risultati, in tale caso, sono presentati in termini di contorni di rischio e transetti di rischio per il pericolo individuale di morte.

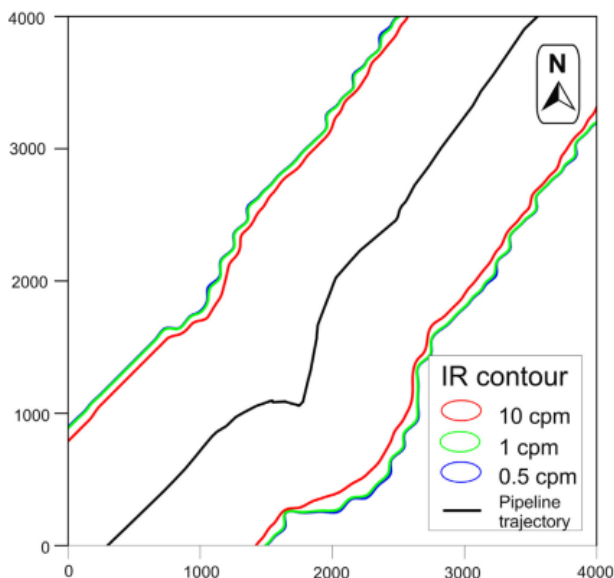


figura 4.5. Contorni di rischio individuale (IChemE, 2013)

La linea nera nella figura 4.5 mostra il percorso del gasdotto, mentre le linee colorate corrispondono a diversi livelli di rischio: 10 cpm (rosso), 1 cpm (verde) e 0.5 cpm (blu). Questi livelli di rischio sono misurati in termini di probabilità per milione (cpm) di ricevere la dose pericolosa o peggiore, e sono valori HSE standard utilizzati per la pianificazione dell'uso del suolo. Codesta figura mostra il rischio individuale lungo tutta la lunghezza della condotta. Mostra anche che viene creato un “corridoio di esclusione” per il rischio individuale lungo i gasdotti di CO₂, piuttosto che le zone tradizionali che sono prodotte per sostanze come il metano.

Questo è perché l'equazione della dose per la CO₂ dipende fortemente dalla concentrazione che causa un effetto del bordo di scogliera, e quindi tre serie di linee di rischio che sono vicine tra loro. Questo effetto significa che sono necessari risultati di dispersione accurati, perché un modello che sottostima i contorni del pericolo può risultare in un corridoio di rischio troppo stretto e allo stesso modo un modello con previsioni eccessive può risultare in un corridoio di rischio troppo ampio.

Un transetto di rischio mostra il pericolo individuale per un ipotetico individuo (per anno), in funzione della distanza perpendicolare dal centro della condotta (per m, tipicamente) in una posizione specifica. La figura 4.6 mostra che il rischio al gasdotto è di circa 2.2×10^{-4} all'anno, e scende a zero entro 1 km da entrambi i lati del gasdotto.

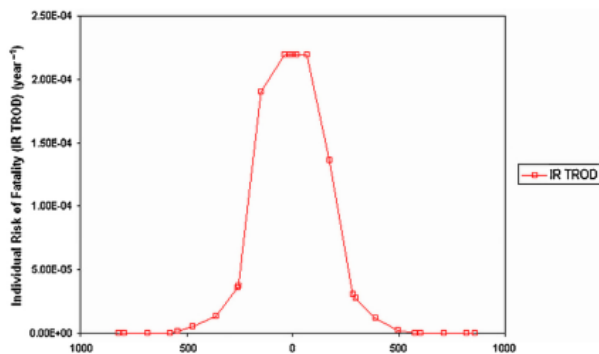


figura 4.6. Transetti di rischio individuale (IChemE, 2013)

Questo transetto di rischio si applica a una posizione specifica sulla condotta e, a condizione che la condotta non sia dritta, può variare in punti diversi sulla totalità della sua lunghezza.

Sono disponibili altre misure di rischio, ad esempio, HSE utilizza il *framework Tolerability of Risk* (TOR) (HSE, 2001) per determinare se i rischi sono ampiamente accettabili (1×10^{-6}), tollerabile e ALARP (tra 1×10^{-6} e 1×10^{-4} all'anno) o intollerabile (1×10^{-4} all'anno per il pubblico in generale). Questo criterio, o simile, può essere utilizzato per valutare il livello di rischio individuale per le persone dalla pipeline.

4.2.2 RISCHIO SOCIALE

La statistica del rischio individuale mostra la frequenza di un dato livello di danno per una persona o un gruppo di persone in un periodo specificato, e per tale motivo viene considerata una misura utile. Tuttavia, non copre l'entità di ogni singola realizzazione di pericolo in termini di numero totale di individui colpiti. Questo è importante per potenziali incidenti gravi, come l'emissione di gasdotti di CO₂, correlati al processo che possono causare morte o lesioni a più di una persona alla volta, dove è necessaria una misura per fornire la probabilità di eventi di diversa entità.

Il rischio per la società affronta questo aspetto; ad ogni modo, potrebbe non essere altrettanto utile per condutture che si trovano in ampi spazi aperti senza popolazione vicina.

Laddove si applicano i calcoli del rischio sociale, i dati sulla popolazione dovrebbero essere ottenuti in prossimità del gasdotto e, nel Regno Unito, questo può essere ottenuto dal *National Population Database* (Smith et al., 2005) che fornisce i dati in griglie da 100 m x 100 m.

I dati sono forniti dal censimento del Regno Unito e includono popolazioni residenziali e commerciali, nonché popolazioni transitorie come strade e stadi. I moltiplicatori vengono spesso applicati ai dati sulla popolazione per consentire la distribuzione tra le popolazioni diurne e notturne, e persino tra popolazioni vulnerabili e non vulnerabili.

La tolleranza del pubblico al rischio sociale è generalmente molto inferiore rispetto alla somma dei rischi individuali equivalenti. Ad esempio, nel Regno Unito circa 3000 persone all'anno muoiono in incidenti stradali, ma questo non è generalmente considerato degno di protesta, mentre è probabile che una segnalazione di morti multiple in un singolo incidente sulla ferrovia comporti richieste di risarcimento, anche se statisticamente il rischio individuale di lesioni mortali sulle ferrovie è almeno di un ordine di grandezza inferiore a quello su strada.

La definizione IChemE (Jones) per il rischio sociale è la relazione tra la frequenza e il numero di persone che subiscono un dato livello di danno in una data popolazione a causa della realizzazione di pericoli specifici.

Il rischio per la società può essere rappresentato nei modi seguenti, come descritto da Lisbona e Wardman (2011):

- Numericamente- sotto forma di un integrale di rischio;
- Graficamente- sottoforma di curve FN; e
- Geograficamente

La rappresentazione numerica più comunemente usata del rischio sociale è il valore atteso (EV), che è il numero medio di persone che ricevono un livello specifico di danno all'anno. Quando il criterio di danno scelto è il rischio di morte, come in

questo caso, viene spesso definito come *Potential Loss of Life* (PLL). N_{max} è un ulteriore approccio numerico che si concentra sull'evento con le peggiori conseguenze, cioè il numero massimo di vittime, ma sconta tutti gli altri scenari che contribuiscono al rischio complessivo.

Le curve F/N sono grafici che presentano la combinazione della frequenza cumulativa (F) per vari scenari di incidente rispetto al numero di vittime (N) o più, associati agli scenari modellati; queste curve vengono composte solo dopo il calcolo da singole coppie di frequenza dell'evento e il numero di persone che subiscono il dato danno.

Le rappresentazioni geografiche sono il modo più efficiente per identificare i livelli del rischio sociale complessivo affrontato da diverse popolazioni nelle aree situate vicino al gasdotto di CO₂. Sono particolarmente utili nella comunicazione del rischio tra spaziali pianificatori, autorità locali o autorità di regolamentazione nel decidere la tollerabilità dei rischi che circondano un gasdotto o qualsiasi pericolo maggiore posto.

Per le rappresentazioni geografiche, la somma della frequenza e del numero stimato di vittime può essere applicata griglia per griglia quadrata per produrre una densità PLL. Questo può essere prodotto sotto forma di una mappa della densità PLL come mostrato in figura 4.7, e indica le posizioni geografiche in cui la densità PLL è al di sopra dei valori di criterio (ad esempio 10⁻⁵ vittime all'anno per ettaro di terreno). Normalmente il grafico della densità PLL è sovrapposto a una mappa, ma per preservare l'anonimato della posizione del gasdotto, questo non è stato fatto qui.

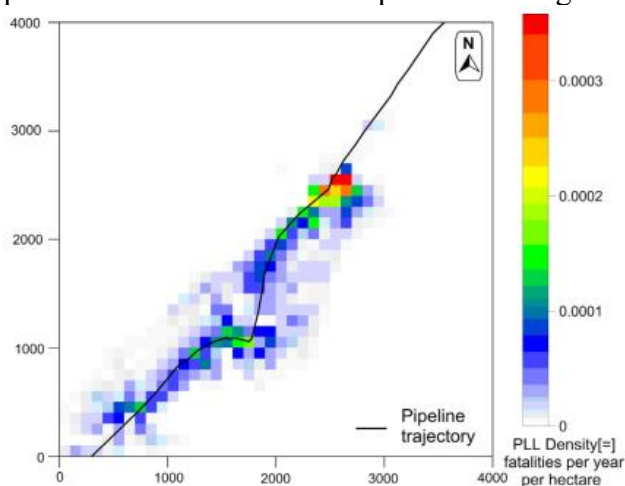


figura 4.7. Mappa della densità PPL (IChemE, 2013)

4.2.3 CURVE FN

La conseguenza più comunemente considerata nella stima del rischio sociale per i principali pericoli, come i gasdotti di CO₂, è solitamente la morte. Per notazione, la

conseguenza che si traduce in un numero di decessi è N , e la probabilità o la frequenza di quella conseguenza che si verifica è F . Su questa base, il rischio sociale è una combinazione di valori F e N .

Per un evento che colpisce una popolazione umana a un dato orientamento in relazione alla fonte del pericolo, questo si traduce in quella che è nota come coppia F - N . il calcolo del valore N , associato a uno scenario di pericolo maggiore che colpisce una data popolazione, si basa sulla dimensione del contorno dal modello di dispersione (ovvero il numero di persone al suo interno).

Poiché il livello di danno dato più probabile è la morte, il diagramma è riportato su una scala logaritmica poiché è probabile che si verifichi un forte calo del numero di eventi che potrebbero causare un numero elevato di decessi rispetto al numero (di eventi minori) che potrebbero causare una morte.

I grafici dei risultati di varie strategie alternative di riduzione del rischio possono essere facilmente posizionati sullo stesso grafico e, tracciando un limite di tollerabilità noto sul diagramma, è possibile prendere decisioni sull'accettabilità del rischio previsto. Una presentazione ipotetica²¹ di una curva di rischio sociale insieme a un limite di tollerabilità illustrativo è mostrato nella figura 4.8.

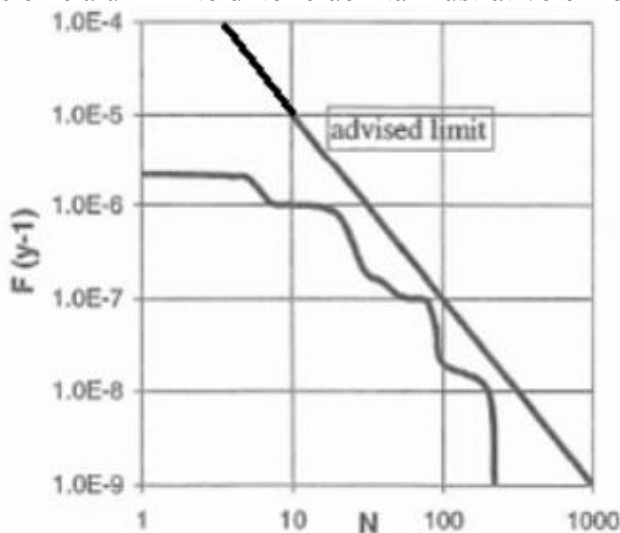


figura 4.8. Rappresentazione della curva di rischio sociale (Energy Institute, 2010)

All'interno del progetto CO2Pipehaz è stato condotto, anche, uno studio riguardante i livelli di rischio sociale; in particolare tale ricerca utilizzava tre misure di danno, ovvero l'1%, il 10% e il 50% di decessi, come descritto dalla metodologia *Total Risk of Death* (TROD) (Rushton e Carter, 2009). Ponderazioni nel metodo TROD può aiutare ad evitare il doppio e il triplo del conteggio della popolazione.

Ciò si verifica perché le aree del contorno del danno all'1% sono incluse anche all'interno dei contorni del 10% e del 50%, e le ponderazioni impediscono che la popolazione all'interno del contorno del 50% venga potenzialmente uccisa fino a tre

²¹Dutch Purple Book (ibid)

volte. La popolazione associata all'interno di ciascun contorno di danno può, quindi, essere sommata per fornire il numero totale di vittime per questo insieme di contorni. Per tenere conto dei cambiamenti nella direzione del vento, inoltre, il contorno viene ruotato attorno al punto di rilascio ad intervalli che dipendono dalla precisione scelta, e in questo caso ogni 1 di rotazione. Il metodo di rotazione viene ripetuto per ogni tipo di popolazione di interesse. È necessario reperire dati appropriati sulla popolazione applicabili al paese in cui si trova il gasdotto operativo.

La figura 4.9 ritrae un'addizionale esempio di curva F/N che è una rappresentazione grafica del rischio sociale, dove in questo caso utilizza una linea di criterio definita da BSI PD8010(2008).

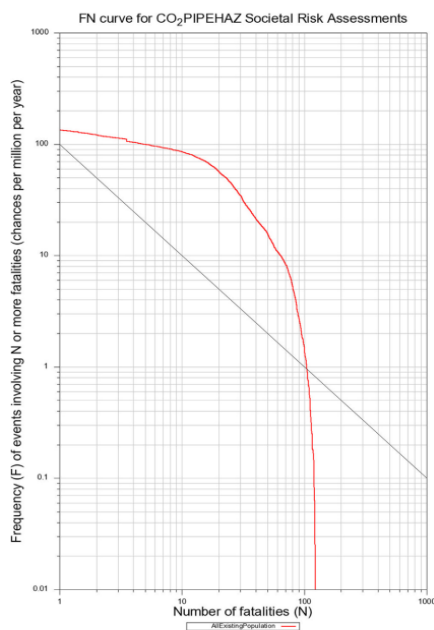


figura 4.9. Curva FN rispetto a criteri di esempio da BSI (IChemE, 2013)

Tuttavia, non esiste un accordo universale nei criteri utilizzati per confrontare le curve F/N con le linee dei criteri FN (Lisbona e Wardman, 2011). Il documento *“Reducing Risks Protecting People”* (R2P2) (HSE, 2001) definisce un criterio in quanto il rischio di un incidente che causa la morte di 50, o più, persone in un singolo evento dovrebbe essere considerato intollerabile se la frequenza è stimata di uno su cinquemila all'anno (2×10^{-4} all'anno). Al di sotto della linea del criterio il rischio è ampiamente accettabile e al di sopra della linea è tollerabile se rientra all'interno del cosiddetto ALARP, ossia se può essere considerato parte del processo di riduzione dei rischi al livello più basso ragionevolmente praticabile.

CONCLUSIONE

Osservando, confrontando e analizzando i vari scenari considerati nelle trattazioni precedenti si può, quindi, affermare come la presenza nelle pipeline di CO₂ ad alta pressione rappresenta un vero e proprio potenziale pericolo per le persone e per l'ambiente circostante, e non solo.

Uno scopo chiave della valutazione del rischio è, pertanto, quello di contribuire a garantire che adeguate misure di sicurezza siano identificate e adeguatamente incorporate nella progettazione e nel funzionamento. La valutazione del rischio può essere un input per decidere se è necessaria una particolare misura di riduzione del rischio. Tutte le valutazioni delle conseguenze e dei rischi sono soggette a incertezze e queste devono essere considerate attentamente quando i risultati di tale valutazione sono un input per il processo decisionale.

Al fine di mitigare il più possibile i vari pericoli derivanti dalla presenza di CO₂, bisogna necessariamente effettuare una serie di misure di riduzione di tale rischio, che possono comprendere:

- Selezione del percorso della pipeline, ossia instradare il gasdotto il più lontano possibile dalle popolazioni è una misura chiave di riduzione del rischio. Standard come BS PD8010 Parte 1 (BSI, 2004) definiscono una distanza di prossimità dell'edificio (BPD) e il gasdotto non può essere instradato più vicino agli edifici esistenti di tale misura. I controlli sulla pianificazione dell'uso del suolo aiutano a prevenire la costruzione di nuovi edifici vicino al gasdotto una volta costruito (HSE, 2011);
- Progettare per l'integrità della pipeline. Esistono numerosi codici di progettazione su base nazionale per le condutture e coprono la progettazione delle condotte per un'adeguata integrità iniziale. Ad esempio, quelli nel Regno Unito sono IGEM TD1 (IGEM, 2008) per i gasdotti per gas naturale, e BS PD 8010-1 (BSI, 2004) per i gasdotti per i liquidi pericolosi. Mendes (2011) indica che anche altri paesi internazionali trattano questioni di sicurezza nei loro codici di progettazione delle condutture. L'analisi dei dati sugli incidenti della pipeline indica che l'attività di terze parti (TPA), ad esempio danneggiando inavvertitamente una condotta con una macchina di scavo meccanica, domina i guasti delle condutture per condotte interrato. È possibile selezionare il materiale di costruzione appropriato, il fattore di progettazione e lo spessore della parete in modo da eliminare essenzialmente scenari di guasto catastrofico da questa causa;
- Ulteriori misure di riduzione del rischio. Questi possono far parte del progetto generale o essere presi in considerazione solo per le sezioni di tubazioni ad alto rischio. Un'ulteriore potenziale riduzione del rischio potrebbe includere:
 - 1) *Crack arrestors*

- 2) Profondità di copertura. Seppellire il gasdotto più in profondità può ridurre il rischio di guasti dovuti ad attività di terzi (TPA). Il grado di credito varia a seconda delle diverse autorità di regolamentazione e standard;
- 3) Sistema regolamentare a chiamata singola, ad esempio nei Paesi Bassi e in altri paesi esiste un “sistema legale a chiamata singola”, in base al quale una singola telefonata può fornire informazioni su eventuali condutture interrate in una particolare posizione. Ciò riduce la probabilità di danni da TPA;
- 4) Frequenza di sorveglianza- gli standard britannici IGEM TD/ 2 (IGEM, 2009) e PD 8010 (BSI, 2009) forniscono una curva dei fattori di riduzione se la sorveglianza è aumentata, e questi sembrano essere utilizzati anche in Svizzera (Swissgas, 2010);
- 5) Valvole di isolamento. L’isolamento può fornire una certa mitigazione ma, per gli eventi infiammabili, l’evento peggiore si è spesso verificato prima che l’isolamento possa essere ottenuto. Sono state sollevate alcune preoccupazioni in termini di isolamento di un gasdotto di CO₂ che ha maggiori probabilità di causare la propagazione di un guasto (Mahgerefteh, 2006).

Sebbene la CO₂ non sia generalmente regolamentata in termini di progettazione e funzionamento di condutture pericolose, la CO₂ ha ancora un grande potenziale di pericolo. È buona pratica progettare e gestire il gasdotto come se venissero applicate le normative pertinenti. E questo è possibile poiché, come visto nello studio relativo alle differenze presenti tra la CO₂ e il gas naturale, non ci sono esorbitanti differenze tra gli intervalli di rischio prodotti, perciò l’anidride carbonica può essere implicitamente considerata anch’essa sostanza pericolosa. Questo serve anche a “rendere a prova di futuro” il gasdotto poiché è possibile che la regolamentazione nazionale e / o internazionale possa aggiornarsi man mano che i progetti CCS diventano più diffusi in tutto il mondo.

Esiste una serie di requisiti per lo sviluppo decisionale durante la progettazione e il funzionamento delle condotte di CO₂. In tutto il mondo non esiste un corpus considerevole di linee guida, comprese linee guida standard di settore e legislazione, che fornisce supporto decisionale per condutture pericolose. Ciò include le misure di riduzione del rischio necessarie e potenziali, requisiti per la valutazione del rischio, criteri di rischio e la necessità o meno di un’ulteriore riduzione del rischio.

Nella maggior parte dei casi la CO₂ non rientra attualmente nell’ambito di questo corpus di linee guida, ma la maggior parte dei principi sono applicabili a tutti i pericoli di CO₂, tranne quelli molto specifici. Le linee guida disponibili contengono aree di comunanza e alcune aree di differenza, che riflettono in parte le differenze di portata.

Di fatti, attualmente non esiste una posizione ufficiale dell’UE sulla metodologia per la stima dei rischi per i gasdotti. Vi è poi poco accordo in tutto il mondo sui criteri relativi al rischio per la società, né sulle ipotesi dettagliate da includere in qualsiasi valutazione del rischio del gasdotto.

Per colmare questi disaccordi Mendes et al. (2011) hanno effettuato una revisione completa dei criteri di rischio e delle metodologie di valutazione del rischio associate di diversi paesi, e hanno concluso che una serie di ipotesi è in uso in tutto il mondo. Successivamente, una serie di linee guida sono state riviste nel progetto CO2PipeHaz all'interno della guida sulle linee di buona pratica (GPG) per il supporto decisionale per i gasdotti di CO2.

Il CO2PipeHaz GPG fornisce una *road map* che identifica le fonti di linee guida più rilevanti, comprese le linee guida generali per le condotte pericolose, le linee guida esistenti per le installazioni e le condutture di CO2 e le nuove conoscenze prodotte da CO2PipeHaz. Si è concluso che le linee guida sulla progettazione e il funzionamento delle condotte di CO2, che sono state sviluppate, sono di buona qualità considerando la relativa infanzia e la mancanza di esperienza pratica della tecnologia.

Le linee guida più recenti (DNV, 2013, 2010) sono attualmente le più complesse. DNV-RP-J202 (DNV, 2010) include caratteristiche di sicurezza, ossia misure di riduzione del rischio, raccomandate per la progettazione e il funzionamento sicuro delle condotte di CO2. Discute la progettazione e l'uso di una serie di potenziali misure di riduzione del rischio, e fornisce indicazioni sulle considerazioni coinvolte nella loro selezione, specialmente nei casi in cui permangono lacune di conoscenza. Propone che i rischi esterni per i gasdotti di anidride carbonica (comprese le attività dei terzi (TPA) e la corrosione esterna) possano essere ampiamente affrontati mediante misure negli standard esistenti per i gasdotti di idrocarburi, mentre i rischi interni sono specifici della CO2.

È il primo standard completo per i gasdotti di CO2 per CCS in tutto il mondo, ma evidenzia anche una serie di lacune nella valutazione del rischio.

Le linee guida CO2RISKMAN (DNV, 2013), infine, sono state il risultato di un progetto industriale congiunto e riguardano la gestione del rischio, inclusa la valutazione del rischio per l'intera catena CCS, dalla cattura allo stoccaggio. È strutturato in quattro documenti separati (livelli da 1 a 4) che presentano le informazioni in modo sempre più dettagliato. Entrambi i livelli 3 e 4 forniscono dettagli tecnici significativi. Un focus unico di queste linee guida è sul flusso di CO2 e sulla necessità di integrare la gestione del rischio in tutta la catena CCS di cattura, pipeline, iniezione e stoccaggio.

Le linee guida sembrano essere particolarmente utili e dettagliate nell'identificazione delle caratteristiche e delle strategie di gestione del rischio. In termini di valutazione del rischio, tendono a identificare le questioni che devono essere affrontate senza fornire un aiuto dettagliato su come affrontarle. Per tale motivo, un'adeguata analisi dei pericoli è fondamentale per valutare i rischi del trasporto di anidride carbonica nelle condutture e negli impianti a terra.

Per una precisa identificazione dei pericoli, Paltrinieri (2014) descrive due approcci di identificazione dei rischi HAZID adatti per le condotte di CO2. Uno è un HAZID *top-town* accoppiato con una considerazione specifica delle modifiche alla tecnologia standard introdotte da CO2 (Wilday, 2011). La seconda è la nuova

tecnica HAZID, DyPASI (*Dynamic Procedure for Atypical Scenarios Identification*), ed è stata utilizzata per identificare i rischi emergenti CCS e gli “eventi atipici”, ossia scenari di incidente che deviano dalle normali aspettative o scenari peggiori.

Esistono, tra le altre cose, incertezze significative nella modellazione delle conseguenze integrali rispetto alla modellazione numerica. Ciò è dovuto principalmente alle equazioni di stato termodinamiche utilizzate, soprattutto per le miscele in quanto tutti i CCS utilizzano CO₂ impura, ma all'interno delle modellazioni software attualmente utilizzate si considera CO₂ pura. Nonostante queste incognite riguardanti le impurità e le incertezze di modellazione, l'uso di CO₂ pura è considerata, attualmente, un'approssimazione ragionevole per determinare una stima dei pericoli del rilascio d'anidride carbonica.

Sebbene la modellazione integrale possa essere utilizzata per lo screening e l'analisi di sensibilità, laddove vi siano pericoli/rischi potenzialmente aumentati in particolari sezioni del gasdotto, o se è stato identificato un particolare problema di rischio, è necessario eseguire corse specifiche utilizzando una modellazione più dettagliata o metodologia CO₂PipeHaz.

La metodologia sviluppata da CO₂PipeHaz, compresi i calcoli numerici di deflusso e CFD per la dispersione in campo vicino e in campo lontano, è l'approccio di modellazione delle conseguenze più accurato attualmente disponibile. Tale metodo deve essere utilizzato per qualsiasi parte della tubazione con intervalli di pericolo e/o rischio critici. Metodi più semplici, che sono molto più veloci da eseguire, dovrebbero essere invece utilizzati per identificare parti potenzialmente critiche di una pipeline e per eseguire analisi di sensibilità.

Per quanto riguarda la modellazione dei rilasci di CO₂, va sottolineata la mancanza di un modello completo in grado di gestire tutti i fenomeni che si prevede si verificano durante una rapida depressurizzazione. Nel caso di gasdotto di CO₂, il modello deve essere in grado di gestire flussi multifase anche in condizioni soniche oltre al peculiare comportamento termodinamico che può invocare il verificarsi della fase solida.

L'obiettivo principale è, quindi, quello di disporre di un modello completo, affidabile e facilmente applicabile (da una prospettiva QRA) da utilizzare nella valutazione dei profili di pericolo relativi alla depressurizzazione rapida di un gasdotto di CO₂. La disponibilità del modello è però ancora limitata dalla mancanza di dati sperimentali che vengono utilizzati per guidare la formulazione del modello e la sua convalida. Le poche serie sperimentali accessibili danno risultati contraddittori per quanto riguarda il comportamento peculiare della CO₂ sottocampi di pressione transitori e in corrispondenza di condizioni di flusso strozzato.

Sicché la tecnologia CCS è nella sua piena fase di sviluppo, e per far in modo che il suo funzionamento sia il più corretto e sicuro possibile, e poiché i dati attualmente raccolti sono caratterizzati da incertezza e da approssimazioni, è necessario continuare incessantemente ad effettuare ulteriori studi riguardanti il comportamento dell'anidride carbonica sia per quanto riguarda la fase del rilascio, sia per la

successiva modalità di dispersione. Quindi continuare a finanziare e sostenere grandi progetti di studio, come i più recenti e importanti CO2PipeHaz e CO2 COOLTRANS, per confrontare e arrivare ad ottenere le informazioni più opportune da adottare.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

International Energy Agency (2019), Global Energy and CO2 Status Report:
<<https://www.InternationalEnergyAgency.org/geco/>>

Cau G. – Cocco D. “L’Impatto Ambientale dei Sistemi Energetici”. SGEEditoriali – IV Edizione – 2015.

Rifkin J. “Un Green New Deal Globale”. Mondadori – 2019.

IPCC, 1996a: Climate Change 1995: Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses. Contribution of Working Group II to The Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. R.T. Watson, M.C. Zinyowera, and R.H. Moss, (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, UK.

IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IEA, 2003: CO2 emissions from fuel combustion, 1971–2001, OECD/IEA, Paris.

IPCC, 2000a: Special Report on Emission Scenarios, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Morita, T., and H.-C. Lee, 1998: Appendix to Emissions Scenarios Database and Review of Scenarios. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 3(2-4), 121-131.

IEA GHG, 2000: Greenhouse Gas Emissions from Major Industrial Sources - IV, the Aluminium Industry, PH3/23, April, 80 pp.

BP, 2004: Statistical Review of World Energy. [Http:\www.bp.com](http://www.bp.com)

IEA- Data Services: CO2 emissions statistics <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-products?filter=emissions>

Effetti dell’aumento di CO2:
https://www.wwf.it/il_pianeta/cambiamenti_climatici/effetti_aumento_co2/

Greenhouse Gases: EPA’s Report on the Environment (ROE), US EPA
<https://www.epa.gov/report-environment/greenhouse-gases>

NOAA-Rise of carbon dioxide unabated:
<https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2636/Rise-of-carbon-dioxide-unabated>

Wikipedia: Anidride Carbonica https://it.wikipedia.org/wiki/Anidride_carbonica

International Energy Agency. Prospects for CO2 capture and storage.
<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/prospects.pdf>

CO2 capture and storage projects, Directorate-General for Research Directorate Energy, p. 6, 2007 <http://www.conserve-energy-future.com/various-global-warming-facts.php>

Data from the Global CCS Institute CO2RE database as of November 2019 (Global CCS Institute 2019a).

IPCC, 2000b: Land Use, Land-Use Change and Forestry. IPCC Special Report, R.T. Watson, I.R. Noble, B. Bolin, N.H.

Carbon Capture and Geological Storage
https://ec.europa.eu/clima/policies/innovation-fund/ccs_en

Wikipedia: Cattura e sequestro del carbonio:
https://it.wikipedia.org/wiki/Cattura_e_sequestro_del_carbonio

United Nations, 2001: Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Model Regulations, Twelfth Edition, United Nations Publications ST/SG/AC.10/Rev12, United Nations, New York and Geneva, 732 pp.

IEA GHG, 2004: Ship Transport of CO2, Report PH4/30, IEA GHG, Cheltenham, UK, July 2004-11-16.

Bachu, S. and J.J. Adams, 2003: Sequestration of CO2 in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO2 in solution. Energy Conversion and Management, 44(20), 3151–3175.

White, C.M., B.R. Strazisar, E.J. Granite, J.S. Hoffman and H.W. Pennline, 2003: Separation and capture of CO2 from large stationary sources and sequestration in geological formations-coalbeds and deep saline aquifers, Air and Waste Management Association (AWMA) Critical Review Papers, <http://www.awma.org/journal/ShowAbstract.asp?Year=2003&PaperID=1066>.

Scott JL, Kraemer DG, Keller RJ. Occupational hazards of carbon dioxide exposure. J Chem Health Saf 2009;16:18-22.

Health Risk Evaluation for Carbon Dioxide (CO₂)

<http://www.blm.gov/style/medialib/blm/wy/information/NEPA/cfdocs/howell.Par.2800.File.dat/apxC.pdf>.

Rice, S.A., 2004: Human health risk assessment of CO₂: survivors of acute high-level exposure and populations sensitive to prolonged low level exposure. Poster 11-01 presented at 3rd Annual conference on carbon sequestration, 3-6 May 2004, Alexandria, VA, USA.

Dunford JV, Lucas J, Vent N, Clark RF, Cantrell FL. Asphyxiation due to dry ice in a walk-in freezer. *J Emerg Med* 2009;36:353-6.

Hsieh CC, Shih CL, Fang CC, Chen WJ, Lee CC. Carbon dioxide asphyxiation caused by special-effect dry ice in an election campaign. *Am J Emerg Med* 2005;23:567-8.

Baxter PJ, Kapila M, Mfonfu D. Lake Nyos disaster, Cameroon, 1986: the medical effects of large-scale emission of carbon dioxide? *BMJ*. 1989;298(6685):1437-1441.

Shell FRED fre, release, explosion, dispersion hazard consequence modelling package:
technical guide, Shell Research Ltd., 2004.

IChemE: Nomenclature for Hazard And Risk Assessment in the process industries- David A.Jones, 1992.

Ridgway P, (2007), Summary derivation of provisional SLOT and SLOD DTLs for CO₂, HSE internal paper.

Assessment of the Dangerous Toxic Load (DTL) for Specified Level of Toxicity (SLOT) and Significant Likelihood of Death (SLOD),
<http://www.hse.gov.uk/hid/haztox.htm>

PHAST, DNV, http://www.dnv.com/binaries/Phast_brochure_10%202008_tcm4-124896.pdf

DRIFT Dose Calculator, Model developed for HID CI5 by ESRT to convert DRIFT outputs to dose based hazard ranges.

Barnett J. and Cooper R. (2014) The COOLTRANS Research Programme: Learning for the design of CO₂ pipelines, 10th International Pipeline Conference, Calgary, Alberta, Canada, 29 September – 3 October 2014. Available from:

<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=202251>

6

Connolly, S. and Cusco, L. (2007) Hazards from high pressure carbon dioxide releases during carbon dioxide sequestration processes, IChemE Hazards XX Conference, Symposium Series No. 153, Available from:
https://www.icheme.org/~media/Documents/Subject%20Groups/Safety_Loss_Prevention/Hazards%20Archive/LP2007/LP2007-003.pdf

Harper, P. (2011) Assessment of the major hazard potential of carbon dioxide (CO₂), Health and Safety Executive (HSE). Available from:
<http://www.hse.gov.uk/carboncapture/assets/docs/major-hazard-potential-carbon-dioxide.pdf>

McGillivray A. (2012a) PHAST dispersion modelling of carbon dioxide releases associated with offshore transport, Health and Safety Laboratory (HSL) Report FP/12/05. Available from: HSL, Buxton, UK.

McGillivray A. (2012b) PHAST dispersion modelling of CO₂ streams from a carbon capture plant at Aberthaw, Health and Safety Laboratory (HSL) Report FP/12/08.

Mahgerefteh, H., Fairweather, M., Falle, S., Melheim, J., Ichard, M., Storvik, I., Taraldset, O.J., Skjold, T., Economou, I., Tsangaris, D., Cusco, L., Wardman, M., Gant, S.E. Wilday, J., Zhang, Y.C., Chen, S. and Proust, C. (2011) CO₂PipeHaz: Quantitative hazard assessment for next generation CO₂ pipelines, IChemE Hazards XXII Conference, Liverpool, UK, 11-14 April 2011.

Pursell, M.R. (2012a) Experimental investigation of high pressure liquid CO₂ release behaviour, IChemE Hazards XXIII Conference, Symposium Series No. 158. Available from:
https://www.icheme.org/~media/Documents/Subject%20Groups/Safety_Loss_Prevention/Hazards%20Archive/XXIII/XXIII-Paper-22.pdf

Pursell, M.R. (2012b) High pressure CO₂ expansion behaviour, Health and Safety Laboratory (HSL) Report MHU/22/12. Available from: HSL, Buxton, UK.

Harper, P., 2011. Assessment of the Major Hazard Potential of Carbon Dioxide (CO₂). Health and Safety Executive (HSE), Redgrave Court, Merton Road, Bootle, Merseyside, UK. Available at:
<http://www.hse.gov.uk/carboncapture/assets/docs/major-hazard-potential-carbon-dioxide.pdf>

Health and Safety Executive (HSE), 2013. Toxicity Levels of Chemicals; Assessment of the Dangerous Toxic Load (DTL) for Specified Level of Toxicity (SLOT) and Significant Likelihood of Death (SLOD). Health and Safety Executive (HSE), Redgrave Court, Merton Road, Bootle, Merseyside, UK. Available at:
<http://www.hse.gov.uk/chemicals/haztox.htm>

Dixon, C.M., Gant, S.E., Obiorah, C., Bilio, M., 2012. Validation of dispersion models for high pressure carbon dioxide releases. In: IChemE Hazards XXIII Conference, Southport, UK, 12e15 November 2012.

Gant, S.E., 2012. Framework for validation of pipeline release and dispersion models for the COOLTRANS project. In: 3rd International Forum on the Transportation of CO₂ by Pipeline, Newcastle, UK, 20e21 June 2012.

Gant, S.E., Kelsey, A., 2012. Accounting for the effect of concentration fluctuations for gaseous releases of carbon dioxide. *J. Loss Prev. Process Ind.* 25, 52e59.

Gant, S.E., Kelsey, A., McNally, K., Witlox, H.W.M., Bilio, M., 2013. Methodology for global sensitivity analysis of consequence models. *J. Loss Prev. Process Ind.* 26, 792e802.

Witlox, H.W.M., Oke, A., 2008. Verification and validation of consequence models for accidental releases of hazardous chemicals to the atmosphere. In: Proc. IChemE Hazards XX Symposium & Workshop, Manchester, UK, 15e17 April 2008.

Wen, J., Heidari, A., Xu, B., Jie, H., 2013. Dispersion of carbon dioxide from vertical vent and horizontal releases e a numerical study. *Proc. Inst. Mech. Eng. E: J. Process Mech. Eng.* 227, 125e139.

Dixon, C., Gant, S., Obiorah, C., Bilio, M., 2012. Validation of dispersion models for high pressure carbon dioxide releases. In: IChemE Symposium Series No. 158, pp. 153–163.

Dupuis, C., 2013. Review of Risk Assessment Approaches for CO₂ Pipelines, FP7 Project CO₂Pipehaz deliverable 3.1, To be published on the CO₂Pipehaz website: <http://www.co2pipehaz.eu/publications.htm>

Energy Institute, 2010. Technical Guidance on Hazard Analysis for Onshore Carbon Capture Installations and Onshore Pipelines – A Guidance Document.

Koornneef, J., Spruijt, M., Molag, M., Ramírez, A., Turkenburg, W., Faaij, A., 2010. Quantitative risk assessment of CO₂ transport by pipelines – a review of uncertainties and their impacts. *J. Hazard. Mater.* 177, 12–27.

Morgan, B., 1989. Risk analysis – a method for assessing the safety of pipelines. *Pipelines Ind. Guild J.* 109, 12–19.

Wardman, M., Fowler, A., Carter, D., Saw, J.L., 2007. QuickFN: a simplified methodology for societal risk estimates. In: Proceedings of the 12th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, IChemE Symposium Series No. 153.

Witlox, H., Harper, M., Oke, A., Stene, J., 2012. Phast validation of discharge and atmospheric dispersion for carbon dioxide releases. In: Mary Kay O'Connor Process Safety Center, 15th Annual International Symposium.

Zhou, X.X., 1999. Modelling of Natural Gas Releases from Pressurised Pipelines – Phase 5: Validation of CFD Modelling for Obstructed Releases from Puncture Failures, HSL Project report CM/99/07. HSE, Buxton.

HSE, Assessment of the dangerous toxic load (DTL) for specified level of toxicity (SLOT) and significant likelihood of death, (2008a)
<http://www.hse.gov.uk/hid/haztox.htm>

HSE, Indicative human vulnerability to the hazardous agents present offshore for application in risk assessment of major accidents, (2008b)
<http://www.hse.gov.uk/foi/internalops/hid/spc/spctosd30.pdf>

Kinsman P and Lewis J, Report on a second study of pipeline accidents using the Health and Safety Executive's risk assessment programs MISHAP and PIPERS, Research report 036, (2002).

Burg W ter. Bos PMJ. (2007). Evaluation of the acute toxicity of CO₂. RIVM

Evans, J. A., & Graham, I. (2007). DNV CO₂PIPETRANS JIP e Data release 1-Advantica overview. June 2012, Extract from a confidential report by Advantica for BP, Cumbria, UK.

Holt, H., Helle, K., & Brown, J. (20e21 June 2012). Capturing and sharing CO₂ release data: the CO₂PIPETRANS JIP. Newcastle, UK (2012). In 3rd International forum on transportation of CO₂ by pipeline.

DNV, 2013, CO₂RISKMAN Guidance on CCS CO₂ Safety and Environment Major Accident Hazard Risk Management, January 2013, (accessed 15/2/13),
http://www.dnv.com/industry/energy/segments/carbon_capture_storage/recommended_practice_guidelines/

EI, 2010b, Technical Guidance on hazard analysis for onshore carbon capture installations and onshore pipelines, A Guidance Document, 1st Edition, Energy Institute, September 2010.

IGEM, 2009, Application of pipeline risk assessment to proposed developments in the vicinity of high pressure Natural Gas Pipelines, IGEM/TD/2, Institution of Gas Engineers and Managers, 2009.

Wilday, J., Saw, J. L., 2013, A report on good practice guidelines, CO2PipeHaz deliverable 3.5, available from Health and Safety Laboratory, Harpur Hill, Buxton SK17 9JN.