

VALUTAZIONE DEL RISCHIO IN SCENARI INCIDENTALI DOVUTI ALLA FORMAZIONE NON VOLUTA DI PRODOTTI PERICOLOSI

Federica Barontini*, Katia Marsanich°, Ilaria Bertoli°, Severino Zanelli°, Valerio Cozzani^

* Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici, Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Diotisalvi n.2, 56126 Pisa; e-mail: f.barontini@ing.unipi.it

° Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Pisa, via Diotisalvi n.2, 56126 Pisa

^ Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali, Università degli Studi di Bologna, viale Risorgimento n.2, 40136 Bologna

1. SOMMARIO

La valutazione dei possibili scenari incidentali dovuti alla formazione non voluta di sostanze pericolose nella perdita di controllo di processi chimici industriali è esplicitamente richiesta dalla Direttiva Europea 96/82/CE e dal recepimento italiano, il D.Lgs. 334/99. Il recente aggiornamento della Direttiva “Seveso-II” (Direttiva 2003/105/CE) ribadisce inoltre la necessità di sviluppare procedure per la valutazione delle conseguenze di incidenti con conseguenze ambientali. È noto che la formazione ed il rilascio di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo di processi chimici ha causato in passato incidenti severi, a partire da quello di Seveso. Ad oggi non è ancora stata sviluppata una procedura di riferimento per la valutazione del rischio dovuto a questa tipologia di incidenti.

Il presente studio costituisce un primo tentativo di formalizzazione di una procedura di riferimento per l’analisi delle conseguenze e la valutazione del rischio dovuto alla formazione di sostanze pericolose nella perdita di controllo di processi chimici. La procedura è stata articolata in due fasi: uno screening preliminare per verificare l’effettiva necessità di effettuare questa tipologia di valutazioni nell’ambito del processo in esame ed un’analisi approfondita per quei processi e quegli impianti in cui il rischio è ritenuto non trascurabile sulla base dei risultati della prima fase di screening. Per ottenere i dati sperimentali necessari per questa tipologia di valutazioni, sono stati messi a punto protocolli di prova basati su un ventaglio di tecniche di laboratorio su scala diversa. Le tecniche sperimentali ed i protocolli preliminari sono stati validati mediante l’applicazione ad un numero significativo di sistemi chimici di interesse industriale. Questo ha permesso l’applicazione della metodologia messa a punto alla valutazione del rischio in casi di studio derivati da impianti e processi effettivamente presenti sul territorio italiano.

2. INTRODUZIONE

Per valutare il rischio relativo ad un’attività industriale è importante conoscerne la componente derivata dall’impiego e dallo stoccaggio di sostanze pericolose presenti normalmente nell’impianto, ma anche quella relativa alle sostanze che possono essere generate nella perdita di controllo di un processo chimico. In particolare, è noto come la deviazione dalle normali condizioni operative possa determinare la formazione di sostanze pericolose non presenti durante il normale funzionamento dell’impianto. A partire dal grave incidente di Seveso, nel quale si è verificato il rilascio di policlorodibenzodiossine, composti estremamente tossici non presenti nell’inventario di impianto, è apparsa evidente la necessità di valutare il rischio relativo alla formazione ed al rilascio di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo dei processi chimici.

Questa valutazione è richiesta anche nella Direttiva “Seveso-II” (96/82/CE), relativa al controllo dei rischi di incidenti derivanti dall’impiego di sostanze pericolose. Tale Direttiva, recepita a livello italiano con il D.Lgs. 334/99, prevede che siano incluse nell’inventario di impianto anche le sostanze che possono formarsi a seguito della perdita di controllo del processo. L’articolo 2 dispone infatti che, ai fini dell’applicazione della Direttiva, le sostanze pericolose da considerare all’interno dello stabilimento sono non solo quelle effettivamente presenti, ma anche quelle che “...si reputa possano essere generate in caso di perdita di controllo di un processo chimico industriale...”. Il recente aggiornamento della Direttiva “Seveso-II” (Direttiva 2003/105/CE) ribadisce inoltre la necessità di sviluppare procedure per la valutazione delle conseguenze di incidenti con conseguenze ambientali.

Tuttavia, dopo quasi 30 anni dall’incidente di Seveso, non sono ancora disponibili metodologie specifiche per la valutazione del rischio relativo alla formazione di sostanze indesiderate, né per quanto riguarda l’aspetto dell’individuazione delle sostanze che possono essere sviluppate, né rispetto all’analisi delle conseguenze del rilascio a seguito dell’evento incidentale.

Fino ad oggi l'attenzione è stata principalmente indirizzata all'analisi della formazione di sostanze pericolose durante la combustione accidentale di sostanze chimiche: sono state sviluppate numerose tecniche sperimentali combinate a tecniche analitiche, che hanno permesso il campionamento, l'identificazione e la quantificazione dei principali prodotti formati, nonché la simulazione di eventi incidentali legati ad incendi. Per quanto riguarda la formazione di sostanze pericolose a causa del "runaway" di un sistema chimico, ossia a seguito del verificarsi di reazioni esotermiche "fuggitive", non è stata ancora sviluppata un'adeguata metodologia sperimentale. Infatti, nonostante siano state messe a punto numerose tecniche calorimetriche per l'analisi e la simulazione delle condizioni operative che si possono riscontrare nella perdita di controllo di un sistema chimico, solo negli ultimi anni si stanno sviluppando tecniche sperimentali specifiche per il campionamento e la caratterizzazione dei prodotti formati.

L'obiettivo del presente lavoro è stato la definizione di una procedura che consenta la valutazione del rischio relativo alla formazione non voluta di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo di un sistema chimico, basata sia sull'acquisizione di dati sperimentali sui possibili prodotti, sia sull'utilizzo di questi dati nella valutazione delle conseguenze dello scenario incidentale. Il punto di partenza dello studio è stato la definizione di una procedura per l'analisi del rischio di scenari incidentali in cui ha luogo la formazione ed il successivo rilascio di sostanze pericolose. E' stato quindi necessario definire le tecniche ed i protocolli per l'acquisizione dei dati sperimentali necessari, nonché la relativa procedura di modellazione per l'analisi delle conseguenze.

3. PROCEDURA DI VALUTAZIONE DEL RISCHIO

Da quanto esposto risulta evidente la necessità di definire una metodologia per l'analisi delle conseguenze e la valutazione del rischio dovuto alla formazione di sostanze pericolose nella perdita di controllo di processi chimici. La procedura proposta prevede due fasi: uno screening preliminare per verificare la necessità di effettuare questa tipologia di valutazioni nell'ambito del processo in esame ed una successiva analisi approfondita per quei processi e per quegli impianti il cui rischio è ritenuto non trascurabile sulla base dei risultati ottenuti nella fase preliminare di screening.

La fase di screening consiste nei seguenti punti: 1) identificazione preliminare dei rischi a partire dall'inventario di processo e di impianto; 2) identificazione dei possibili scenari incidentali in cui può avvenire la formazione ed il rilascio di sostanze pericolose; 3) valutazione delle frequenze attese di incidente; 4) stima preliminare delle conseguenze sulla base di ipotesi conservative. Sulla base delle frequenze attese e delle conseguenze degli scenari identificati, è quindi possibile valutare la necessità di passare alla fase di approfondimento. Questa fase è costituita da due punti principali: 1) il reperimento e/o la produzione di dati sperimentali specifici; 2) la ripetizione della fase di analisi delle conseguenze sulla base dei dati sperimentali specifici ottenuti. I dati sperimentali disponibili in letteratura per questo genere di valutazioni sono attualmente insufficienti per la maggior parte dei sistemi chimici di interesse industriale, quindi è in generale necessario produrre dati sperimentali specifici su natura e quantità delle sostanze pericolose formate.

4. FASE 1: SCREENING PRELIMINARE

4.1 Identificazione dei rischi

L'identificazione dei rischi si concretizza in primo luogo nella valutazione delle sostanze che si possono formare nel sistema in esame a seguito di eventi incidentali. Si possono individuare due strumenti per questo screening preliminare: l'analisi di database su incidenti e l'applicazione di schemi a macrocomponenti.

L'analisi di incidenti avvenuti in passato che hanno comportato la formazione ed il rilascio di sostanze pericolose non presenti nelle normali condizioni operative può fornire informazioni utili sui processi che possono dar luogo a questo tipo di incidenti e sulle sostanze che possono essere formate. Esistono diversi database europei che riportano dati su incidenti in processi chimici (ARIA, FACTS, MARS, MHIDAS). Tuttavia, la qualità dei dati riportati dalle varie fonti è molto variabile. In generale sia i database elettronici, sia i casi storici riportati in letteratura hanno scopi molto generici ed i dati sono spesso incompleti dal punto di vista delle sostanze pericolose sviluppate nella perdita di controllo dei processi chimici.

Il database EUCLIDE (Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters and Emergencies) [1] è un database specifico che raccoglie dati sugli incidenti che hanno comportato la formazione di sostanze pericolose. Il database riporta informazioni relative ad eventi incidentali riguardanti sostanze utilizzate dall'industria chimica, che hanno comportato la formazione di sostanze pericolose non presenti in condizioni normali, e per i quali sono riportati dati sufficienti sui sistemi chimici coinvolti nell'incidente. Nel database sono organizzati ed analizzati dati relativi a 406 incidenti selezionati in base a

questi criteri e sono riportate informazioni sulle caratteristiche chimiche e la classificazione di pericolosità di circa 300 sostanze coinvolte negli eventi incidentali. Oltre a fornire un elenco dettagliato delle sostanze la cui formazione è stata riscontrata o supposta negli incidenti analizzati, il database fornisce informazioni sulle attività industriali e di processo interessate dagli incidenti, sulle sostanze sviluppate e sugli scenari incidentali che si sono verificati in passato.

Gli schemi a macrocomponenti sono stati sviluppati nel 1996 dal Major Accident Hazardous Bureau della Comunità Europea, operante presso il JRC di Ispra in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali dell'Università di Pisa [2]. Gli schemi utilizzano un numero limitato di macrocomponenti per rappresentare un sistema chimico reale. Inoltre, attraverso la definizione di uno schema di reazioni semplificato, permettono di rappresentare il complesso di reazioni chimiche che effettivamente possono aver luogo nel caso di perdita di controllo del sistema. Ogni macrocomponente rappresenta un insieme di composti chimici affini in relazione alla struttura, alla reattività, o alle caratteristiche tossicologiche. Attraverso gli schemi a macrocomponenti è possibile avere indicazioni sulle categorie di composti la cui formazione è possibile a seguito di condizioni incidentali.

4.2 Definizione degli scenari incidentali

Sulla base dell'analisi storica effettuata, gli incidenti in cui è avvenuta la formazione non voluta di sostanze pericolose possono essere classificati in base ad una delle tipologie di scenario individuate:

- **Reazioni fuggitive:** le "runaway reactions" si possono definire reazioni chimiche esotermiche la cui velocità aumenta così rapidamente che l'azione di controllo non è capace di riportare il sistema nelle normali condizioni operative. Questo tipo di reazioni è caratterizzato da un progressivo aumento della quantità di calore generata, della temperatura e della pressione. L'aumento di pressione è in genere il risultato della decomposizione di una sostanza presente nel reattore.
- **Incendi:** i "chemical fires" o incendi che coinvolgono sostanze chimiche possono essere visti come una reazione di ossidazione, attivata dall'ignizione, di una sostanza combustibile con l'aria. Durante gli incendi si possono sviluppare un gran numero di sostanze pericolose, per le elevate temperature presenti nella zona dell'incendio, e delle diverse condizioni presenti nella fiamma.
- **Reazioni accidentali:** le reazioni accidentali sono reazioni provocate dall'interazione non voluta di due o più sostanze chimiche e portano alla formazione di prodotti pericolosi. Questi incidenti sono generalmente provocati da un erroneo miscelamento di sostanze che reagiscono violentemente, generando calore e prodotti pericolosi. Un tipico esempio di reazione accidentale è dato dal miscelamento involontario di ipoclorito di sodio con acido cloridrico che provoca lo sviluppo di cloro.

Ovviamente questi scenari incidentali non sono completamente indipendenti l'uno dall'altro: per esempio un incendio può provocare una reazione fuggitiva o viceversa. Dal database EUCLIDE si può ottenere una distribuzione dei tre scenari incidentali per gli incidenti riportati nel database, riportata in Figura 1. L'importanza degli scenari incidentali di incendio nel rilascio di sostanze pericolose è in realtà ancora maggiore di quella riportata in figura, dal momento che un elevato numero di incidenti riguardanti gli incendi non sono stati riportati nel database, a causa della mancanza di informazioni sulle sostanze chimiche coinvolte e sui prodotti formati nell'incidente.

La Figura 2 mostra la distribuzione degli incidenti in relazione alle operazioni di processo per i diversi scenari incidentali. Da un esame della Figura 2 emerge come gli incendi siano essenzialmente correlati ad operazioni di stoccaggio, le reazioni fuggitive alle fasi di reazione ed a processi di distillazione, mentre le reazioni accidentali alla movimentazione di fluidi di processo.

L'identificazione dell'operazione di processo in cui è eventualmente possibile la formazione ed il rilascio di sostanze pericolose può essere individuato tramite l'analisi di operabilità. L'analisi di operabilità ha infatti la funzione di individuare le sequenze di guasto che possono portare ad incidenti a seguito della rottura di componenti elementari. L'applicazione della tecnica permette quindi di individuare le condizioni operative o le fasi di processo in cui è possibile la formazione non voluta ed il rilascio di sostanze pericolose, definendo quindi gli scenari incidentali di riferimento per l'analisi.

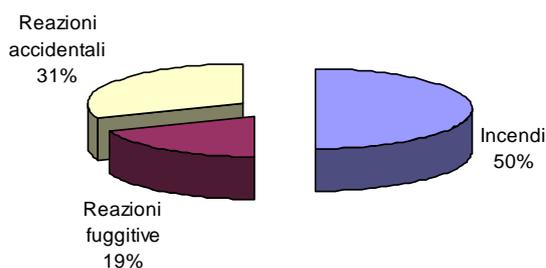


Figura 1. Distribuzione degli scenari incidentali risultanti nella formazione non voluta di sostanze pericolose

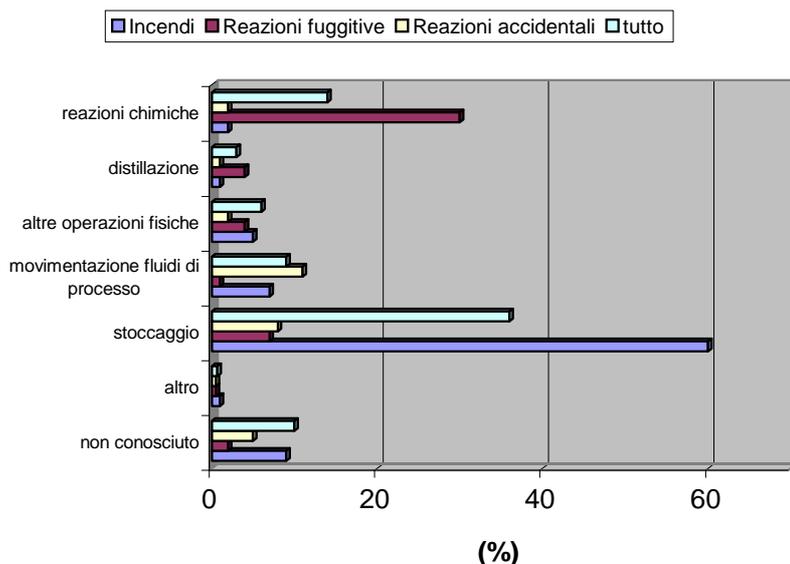


Figura 2. Distribuzione degli incidenti in relazione alle operazioni di processo per diversi scenari incidentali

4.3 Valutazione delle frequenze attese di incidente

Una volta individuati i possibili scenari incidentali, è importante conoscere la loro frequenza di accadimento. Le frequenze possono essere determinate attraverso la costruzione e l'analisi quantitativa dell'albero dei guasti per i top-events di interesse individuati nell'analisi. Può essere utile in alcuni casi utilizzare valori di riferimento per le frequenze attese di alcuni top-events. E' questo il caso, in particolare, di valori forniti dal "Purple Book" del TNO olandese [3], che fornisce valori minimi, basati sull'esperienza, per le frequenze attese dei più comuni eventi incidentali nelle apparecchiature di stoccaggio ed in alcune apparecchiature di processo.

4.4 Stima preliminare delle conseguenze

La stima preliminare delle conseguenze degli eventi incidentali determinati in precedenza deve essere condotta ipotizzando le peggiori condizioni possibili. Per ciascuno scenario deve essere definito il termine sorgente: le sostanze sviluppate nell'incidente, le quantità rilasciate e le modalità di rilascio. Inoltre bisogna studiare la dispersione delle sostanze prodotte, utilizzando modelli che prevedono ipotesi sull'innalzamento del pennacchio, la sua dispersione, la presenza di particolato o aerosol trascinato e la loro deposizione.

Per definire il termine sorgente è necessario fare ipotesi sulla conversione di reagenti o macrocomponenti reagenti nei possibili prodotti pericolosi: nella fase di screening preliminare, in via conservativa, si può assumere come valore della conversione quella massima ipotizzabile sulla base della composizione del sistema chimico, o quella massima riportata in letteratura (se sono riportati dati sperimentali o derivati dall'analisi degli incidenti). Infine occorre formulare ipotesi sulle modalità di rilascio delle sostanze sviluppate: cautelativamente si può supporre che il rilascio sia istantaneo.

Nel caso di incendio è fondamentale la definizione del termine sorgente: bisogna definire il sistema chimico di partenza e la velocità di combustione, caratterizzare qualitativamente e quantitativamente i prodotti della combustione, definire la geometria e la fluidodinamica del sistema all'interno del quale si sviluppa lo scenario incidentale, ed infine definire le caratteristiche chimico-fisiche dei gas che si allontanano dal sistema reagente: temperatura, densità, velocità di risalita. Per ciascuno dei termini da determinare, si possono formulare ipotesi conservative: per esempio la velocità di combustione di un solido dipende molto dalle caratteristiche di omogeneità del combustibile; cautelativamente può essere calcolata come quella relativa allo scenario più grave ipotizzabile: la combustione di sostanze liquide infiammabili. Le sostanze sviluppate nell'incendio possono essere definite in base ai dati di letteratura. Sempre in modo conservativo si può supporre che il pennacchio dei fumi sia quello relativo alla reazione di combustione del materiale con l'aria stechiometrica, per avere la massima concentrazione di sostanze pericolose rilasciate. Per quanto riguarda la geometria e la fluidodinamica del sistema, si può supporre che la superficie interessata dall'incendio e la superficie di emissione coincidano (per esempio nel caso di incendio di magazzino questo si realizza nel caso dell'apertura completa della sua copertura): con dati sperimentali e modellazioni teoriche,

si è dimostrato che questa condizione comporta l'aumento della portata emessa e della concentrazione di inquinante.

Dopo aver determinato il termine sorgente, è necessario calcolare la dispersione delle sostanze prodotte nell'incidente nelle varie condizioni atmosferiche possibili. Note le caratteristiche dell'emissione, è quindi possibile stabilire se, per un certo scenario incidentale, è presente una zona in cui la concentrazione a terra è superiore a valori limite di concentrazione, come l'IDLH, LD50, ecc.

Con la stima preliminare delle conseguenze, condotta sulla base di ipotesi conservative, è possibile valutare se il rischio relativo alla formazione non voluta di sostanze pericolose è significativo: in questo caso l'analisi deve essere proseguita con la fase di approfondimento.

5. FASE 2: APPROFONDIMENTO DELLA VALUTAZIONE

5.1 Ottenimento di dati sperimentali

Lo sviluppo di tecniche sperimentali per l'ottenimento di dati sui prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici industriali è un problema a cui la comunità scientifica ha dedicato grande attenzione. Sono state sviluppate numerose tecniche sperimentali, sia con il fine di riprodurre le condizioni operative incontrate in un sistema chimico in situazioni incidentali (temperatura, pressione, velocità di riscaldamento), sia allo scopo di identificare i prodotti formati. Ad oggi però non esiste ancora una tecnica sperimentale di riferimento per identificare e quantificare i prodotti pericolosi formati nella perdita di controllo di un processo. L'individuazione di una tecnica capace di fornire risultati effettivamente rappresentativi dipende da svariati fattori. L'elemento sicuramente più importante è lo scenario incidentale oggetto dello studio (ad esempio, "runaway", incendio, ...). Un ulteriore elemento è costituito dalle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze pericolose la cui formazione è di interesse (es. gassose, liquide o solide nelle condizioni incidentali e/o a temperatura e pressione ambiente). Di seguito sono sintetizzati gli aspetti essenziali di alcune tra le più diffuse tecniche sperimentali disponibili (analisi combinata TG-FTIR, reattori a letto fisso, calorimetria adiabatica), descritte più diffusamente in precedenti pubblicazioni [4-6].

La tecnica combinata TG-FTIR si sta rapidamente diffondendo per l'analisi di prodotti gassosi di decomposizione o di combustione. Il sistema sperimentale è costituito da un analizzatore termogravimetrico (TG) interfacciato, tramite una linea di collegamento termostabile, ad uno spettrometro FTIR per l'analisi on-line dei prodotti di reazione o di degradazione rilasciati in fase gas. L'analizzatore TG permette di simulare le condizioni di temperatura, tipo di atmosfera e velocità di riscaldamento in cui avviene il processo degradativo, mentre dall'analisi dei dati IR è possibile identificare le specie chimiche generate e monitorare la loro evoluzione in funzione del tempo o della temperatura dell'analizzatore termico. Attraverso calibrazioni sperimentali è possibile effettuare determinazioni quantitative [7].

Reattori a letto fisso sono ampiamente utilizzati per effettuare prove sperimentali su processi di pirolisi o combustione. In generale il reattore è costituito da una fornace tubolare che permette di riprodurre le condizioni di temperatura e di velocità di riscaldamento tipiche del processo indagato. L'ambiente di reazione e i tempi di residenza nel reattore vengono controllati impiegando un gas di trasporto di opportuna composizione. La scala di queste tipologie di prove è ampiamente variabile, a seconda della loro finalità. Per permettere il recupero, il campionamento e l'analisi dei prodotti formati nella degradazione termica, il reattore in generale è seguito da un treno di condensazione che viene attraversato dal gas di flussaggio e che permette il recupero e la caratterizzazione dei prodotti condensabili. Tali prodotti possono essere identificati e quantificati mediante tecniche cromatografiche eventualmente accoppiate alla spettrometria di massa. I composti che rimangono in fase gas possono essere caratterizzati con tecniche diverse: attraverso campionamento e successiva analisi gas-cromatografica, utilizzando tecniche IR sia on-line che off-line, o per titolazione.

La calorimetria adiabatica è una tecnica largamente impiegata per la simulazione e lo studio delle condizioni che possono portare un reattore chimico in condizioni di "runaway"; lo sviluppo di calorimetri adiabatici a basso fattore di inerzia ha permesso di disporre di apparecchiature che possono simulare con efficacia i processi chimici che possono aver luogo nella perdita di controllo di un reattore industriale a causa di reazioni fuggitive. Recentemente sono state sviluppate tecniche di interfacciamento della calorimetria adiabatica con tecniche analitiche per il campionamento e l'acquisizione di dati qualitativi e quantitativi sui prodotti pericolosi formati in condizioni di "runaway" [6].

5.2 Analisi delle conseguenze

Nella valutazione dettagliata del rischio dovuto alla formazione ed al rilascio di sostanze pericolose, devono essere esaminati due aspetti: l'ottenimento di dati sperimentali rappresentativi rispetto alla natura ed

alle quantità dei prodotti pericolosi formati, e la valutazione delle conseguenze attese a seguito del rilascio di queste sostanze. Il punto di partenza nell'analisi delle conseguenze è l'accoppiamento del termine sorgente ottenuto dai dati sperimentali (qualità e quantità delle sostanze formate, cinetica apparente del processo di decomposizione) a modelli per la valutazione della dispersione in atmosfera di queste sostanze. L'accoppiamento può essere realizzato utilizzando l'approccio sviluppato dal DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems) [8], che permette di valutare il flusso bifase in uscita da un condotto di sfiato di processo o di emergenza di un reattore durante il "runaway" del processo.

In generale, la sovrappressione del sistema sviluppata in caso di "runaway" è relativa alle peggiori condizioni in cui si ha apertura dello sfiato di emergenza: la metodologia DIERS, basandosi su questo caso per il dimensionamento dello sfiato, si propone di fornire un approccio specifico al problema. L'attendibilità delle correlazioni presentate è stata validata da vari studi su piccola e grande scala. Il dimensionamento dello sfiato è impostato, secondo questo metodo, come un calcolo di verifica: si impone una sezione di sfiato e si verifica che sia sufficiente a garantire il passaggio della portata necessaria per non far aumentare la pressione durante il "runaway". Per applicare la metodologia, è importante stabilire le caratteristiche del sistema, definendo i seguenti modelli: il modello di pressurizzazione del reattore (è necessario cioè conoscere l'andamento della pressione nel reattore nel tempo), il modello di flusso del reattore (nella scelta del modello si tiene conto della generazione uniforme o meno di bolle di gas nel reattore, in seguito alla reazione o all'evaporazione, e della velocità di risalita delle bolle di vapore), ed il modello di flusso nella tubazione di sfiato (il modello è scelto in base alla natura del sistema e all'instaurarsi o meno di condizioni di equilibrio nella tubazione di sfiato). È necessario quindi soddisfare il bilancio di materia tra il flusso che risale nel reattore e quello che esce dalla tubazione di sfiato.

La metodologia DIERS può quindi essere utilizzata per determinare le caratteristiche della portata scaricata da un dispositivo di rilascio di emergenza. La metodologia permette di calcolare la portata e la qualità del flusso, mentre, per quanto riguarda la composizione, è necessario disporre delle equazioni cinetiche delle reazioni principali e secondarie che si suppone possano avvenire nelle condizioni operative individuate. Le equazioni cinetiche possono essere utilizzate per scrivere i bilanci di materia sui componenti della miscela di reazione: dalla risoluzione del sistema di equazioni differenziali, si ottengono, istante per istante, il grado di avanzamento delle reazioni e le quantità dei prodotti generati. In particolare, nota la quantità della fase gassosa sviluppata, si può ottenere il modello di pressurizzazione del reattore, necessario per l'applicazione della metodologia DIERS.

Dall'utilizzo contestuale delle equazioni cinetiche e della metodologia DIERS è quindi possibile determinare i profili di pressione nel reattore nel tempo e la portata, la composizione e la qualità del flusso scaricato. Implementando questi dati in un opportuno modello di dispersione, si può valutare la dispersione dei composti rilasciati dallo sfiato di emergenza.

6. VALIDAZIONE DELLA PROCEDURA DI VALUTAZIONE DEL RISCHIO

6.1 Acquisizione di dati sperimentali su sistemi chimici campione

Nelle sezioni precedenti è stata proposta una procedura per la valutazione del rischio associato alla produzione ed al rilascio di sostanze pericolose nella perdita di controllo dei processi chimici. La prima parte della procedura consiste nella valutazione preliminare del rischio in base a dati riportati in letteratura ed ipotesi cautelative sulle conseguenze degli incidenti che si possono verificare. In seguito, se la prima stima del rischio risulta rilevante, è necessario procedere alla raccolta di dati sperimentali specifici su natura e quantità delle sostanze pericolose formate. Nella presente sezione sono riportati i risultati ottenuti nell'analisi sperimentale di alcuni sistemi di interesse industriale.

Il primo sistema descritto è quello costituito dalla reazione di polimerizzazione del diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) con il tetrabromobisfenolo A (TBBA) per la produzione di resine epossidiche bromurate, ampiamente utilizzate nel settore della componentistica di base dei computer. Nel caso in cui si verifici la perdita di controllo del processo di polimerizzazione, l'esotermicità di tale reazione può essere causa del "runaway" del sistema, provocando l'eventuale rilascio di composti bromurati.

Nel sistema in esame sono state individuate le seguenti reazioni possibili: 1) polimerizzazione DGEBA/TBBA; 2) decomposizione del TBBA; 3) omopolimerizzazione del DGEBA; 4) decomposizione del DGABA; 5) decomposizione del polimero DGEBA/TBBA. Lo studio di tali reazioni è stato condotto mediante tecniche di analisi termica e calorimetrica (termogravimetria, calorimetria differenziale in scansione). L'analisi effettuata ha permesso di determinare i parametri termici e cinetici delle reazioni considerate, riassunti in Tabella 1.

Analisi TG-FTIR e prove di pirolisi condotte in un reattore a letto fisso hanno permesso di ottenere dati molto dettagliati sulla natura e sulle quantità di prodotti formati in seguito alla decomposizione termica di

reagenti e prodotti del processo. Tali dati sono riportati estesamente in altre pubblicazioni [9-11]. In particolare, nella decomposizione del TBBA e delle resine bromurate, è da sottolineare la formazione di composti bromurati ad elevato peso molecolare e di quantità rilevanti di acido bromidrico in fase gas.

Reazione	Polimerizzazione DGEBA/TBBA	Degradazione TBBA	Omopolimerizzazione DGEBA	Degradazione DGEBA	Degradazione pol. DGEBA/TBBA
Modello cinetico	singolo stadio	singolo stadio	singolo stadio	singolo stadio	autocatalitico
Ordine di reazione reagente limite	0.5	0	0	1	1
Ordine di reazione prodotto	-	-	-	-	1
Fattore pre-esponenziale	$1.57 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1.5} \text{ kg}^{1.5} \text{ s}^{-1}$	$3.76 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$2.25 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1.57 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$3.30 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
En. attivazione (kJ/mole)	68.3	179.1	86.7	93.2	166.2
Calore di reazione (kJ/mol)	-145	90	-72	-214	-169

Tabella 1. Parametri termici e cinetici delle reazioni individuate nel sistema DGEBA-TBBA

Ulteriori sistemi chimici analizzati sono costituiti dalla 2-nitrobenzaldeide e dalla 2-cloro-6-nitrobenzaldeide, appartenenti alla classe dei nitrocomposti aromatici, intermedi ampiamente utilizzati nella produzione di coloranti, medicinali e prodotti di chimica fine.

I campioni di 2-nitrobenzaldeide e di 2-cloro-6-nitrobenzaldeide sono stati analizzati mediante diverse tecniche sperimentali: analisi termica TG-DSC accoppiata alla spettrometria infrarossa, pirolisi in reattore a letto fisso e calorimetria adiabatica. Le tecniche combinate impiegate hanno permesso di ottenere dati sia qualitativi che quantitativi sui prodotti formati nelle reazioni di decomposizione termica.

Data l'elevata volatilità dei composti analizzati, le prove TG-DSC-FTIR sono state condotte in crogioli di alluminio chiusi, per limitare l'entità del fenomeno evaporativo. Le prove sono state effettuate su campioni di massa dell'ordine di 5-10 mg, in flusso di azoto a velocità costante di riscaldamento pari a 10°C/min. Nel corso della prova i crogioli si aprono a causa dell'aumento di pressione, dovuto allo sviluppo dei gas formati nella decomposizione. In Figura 3 sono riportati i risultati tipici ottenuti in una prova TG-DSC condotta su un campione di 2-nitrobenzaldeide: è possibile individuare il momento in cui avviene l'apertura del crogiolo dall'inizio della perdita in peso del campione intorno a 240°C. La curva DSC presenta un primo picco endotermico in corrispondenza di 48°C, punto di fusione del materiale; i processi esotermici di decomposizione sono evidenti a partire da 215°C (temperatura di onset). Dopo l'apertura del crogiolo, continuano ad essere registrati effetti esotermici, che risultano però da una somma di effetti esotermici derivanti dalla decomposizione e di effetti endotermici dovuti all'evaporazione di parte del campione; gli effetti termici complessivi registrati risultano pari a -862 J/g. L'analisi simultanea FTIR ha permesso di identificare e quantificare i principali prodotti gassosi di decomposizione, che risultano essere monossido e biossido di carbonio. Questo è stato confermato dai risultati delle prove di pirolisi condotte nel reattore a letto fisso.

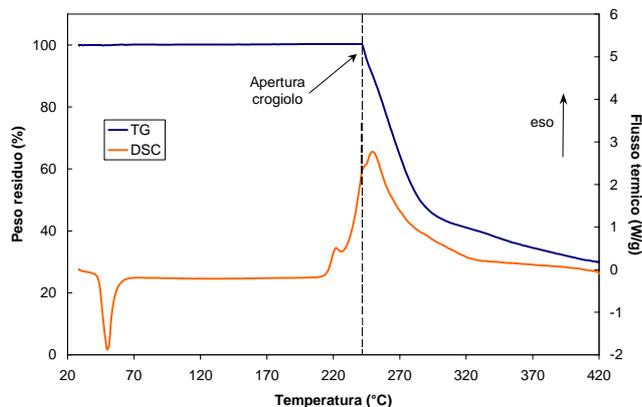


Figura 3. Risultati di una prova TG-DSC condotta su un campione di 2-nitrobenzaldeide (10°C/min, 100% N₂)

Risultati analoghi sono stati ottenuti per la 2-cloro-6-nitrobenzaldeide. Anch'essa si decompone in maniera esotermica. La temperatura di onset del fenomeno degradativo risulta di circa 250°C, e gli effetti termici complessivi registrati, dovuti anche all'evaporazione di parte del campione, sono pari a -991 J/g. I composti gassosi sviluppati sono acido cloridrico, monossido e biossido di carbonio. L'acido cloridrico si

forma non solo durante lo stadio principale di decomposizione, ma anche a temperature più elevate (oltre i 300°C), presumibilmente a causa di reazioni ulteriori di decomposizione del residuo primario di pirolisi.

Sui campioni di 2-nitrobenzaldeide e di 2-cloro-6-nitrobenzaldeide sono state condotte diverse prove di calorimetria adiabatica nel calorimetro a basso fattore di inerzia Phi-Tec II (HEL). Tutte le prove sono state realizzate in reattori di metallo ad alta pressione, utilizzando campioni di massa variabile tra 0.5 e 1.5 g, in modalità “heat-wait-search” con inseguimento adiabatico della temperatura del campione. In Figura 4 sono riportati i profili di temperatura registrati durante prove adiabatiche di decomposizione condotte sulla 2-nitrobenzaldeide. Le prove indicate con A, B e C sono state realizzate con quantità progressivamente crescenti di campione. Come si può vedere dal confronto degli andamenti della temperatura, le condizioni delle prove sono sempre più critiche. Andamenti analoghi a quelli osservati per la temperatura sono stati registrati per la pressione. All’aumentare della quantità di campione aumenta la severità delle condizioni, in particolare aumentano le velocità di riscaldamento e di pressurizzazione, ed i valori massimi di temperatura e pressione raggiunti. Al termine di ogni prova condotta nel calorimetro Phi-Tec, è stato effettuato il campionamento dei prodotti condensabili e gassosi sviluppati. I primi sono stati identificati mediante analisi GC/MS, i secondi mediante analisi FTIR. La Tabella 2 riporta un riassunto dei risultati ottenuti nelle prove A, B e C di calorimetria adiabatica, e nella prova di pirolisi condotta nel reattore a letto fisso. I composti condensabili individuati sono suddivisi per classi di composto e per ogni prova è riportato il numero di composti individuati appartenenti alla classe. Risultati più dettagliati sono riportati altrove [12]. Dall’analisi dei prodotti generati nella decomposizione della nitrobenzaldeide, si può osservare come al variare delle condizioni di prova si ottengano composti piuttosto diversi. Infatti, nella pirolisi e nella prova A, i prodotti gassosi sono monossido e biossido di carbonio, mentre nelle prove B e C sono stati identificati anche metano e composti gassosi contenenti azoto. Tra i prodotti condensabili è stata osservata la formazione di composti azotati; in particolare, sono stati identificati sia prodotti con gruppi nitro, sia prodotti in cui il gruppo nitro è stato ridotto. Il processo di decomposizione porta anche alla formazione di composti policiclici aromatici. Questi sono stati individuati nella prova di pirolisi e nelle prove B e C, mentre sono pressoché assenti nella prova A. La formazione di composti policiclici aromatici può essere attribuita alle condizioni più severe, sia in termini di temperatura che di pressione, presenti nelle prove B e C. In questo contesto, è importante ricordare che la decomposizione conduce anche alla formazione di un residuo solido, presumibilmente costituito da cluster poliaromatici. In particolare, gli idrocarburi policiclici aromatici sono pressoché gli unici prodotti identificati nella frazione condensabile recuperata al termine della prova C, mentre l’azoto presente nella molecola di partenza si ritrova essenzialmente sotto forma di ammoniaca ed acido cianidrico gassosi (composti non individuati nelle altre prove effettuate). Durante la prova C si sono realizzate sicuramente le condizioni più severe, che hanno portato alla formazione essenzialmente di un “char” e di una fase gassosa, costituita da CO₂, CO, NH₃, HCN, CH₄. Questo potrebbe indicare che una maggiore severità nel processo induce una progressiva riduzione dei gruppi nitrici, fino alla formazione di acido cianidrico e ammoniaca. Occorre inoltre ricordare che l’idrogeno e l’azoto molecolari presumibilmente formati nel processo non possono essere rivelati mediante spettrometria FTIR, in quanto trasparenti alla radiazione infrarossa.

Prove di calorimetria adiabatica sono state condotte anche sulla 2-cloro-6-nitrobenzaldeide. Anche in questo caso sono state utilizzate quantità crescenti di campione, ottenendo condizioni progressivamente più severe durante la decomposizione termica. L’analisi dei risultati delle prove sperimentali condotte indica che il processo di decomposizione porta prevalentemente alla formazione di prodotti policlorurati a peso molecolare medio-alto [12]. Tra i prodotti identificati, è importante sottolineare la presenza di prodotti pericolosi e tossici quali i policlorobenzene ed i policlorobifenili. Analogamente a quanto osservato per la 2-nitrobenzaldeide, il processo di decomposizione porta anche alla formazione di composti policiclici aromatici. La formazione di composti clorurati ad alto peso molecolare può porre rilevanti problemi di sicurezza nel caso di processi accidentali di decomposizione.

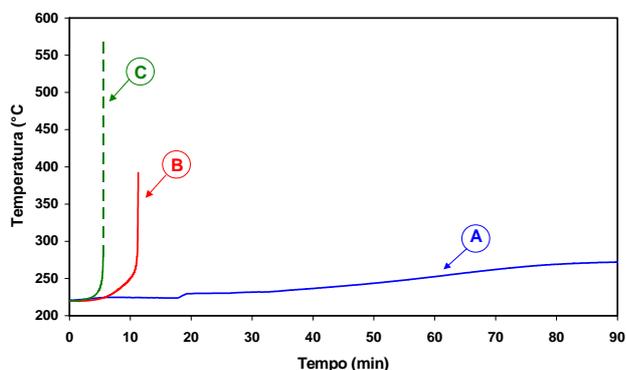


Figura 4. Profili di temperatura registrati durante le prove di calorimetria adiabatica condotte sulla 2-nitrobenzaldeide

	PIROLISI	PROVA A	PROVA B	PROVA C
<u>COMPOSTI GASSOSI</u>				
CO ₂	✓	✓	✓	✓
CO	✓	✓	✓	✓
CH ₄			✓	✓
N ₂ O			✓	
NO			✓	
NO ₂			✓	
NH ₃				✓
HCN				✓
<u>COMPOSTI CONDENSABILI</u>				
<u>Composti aromatici ossigenati non azotati</u>	4	5	7	---
<u>Composti aromatici e poliaromatici non azotati</u>	13	2	23	18
<u>Composti aromatici azotati</u>				
➤ <i>con gruppi nitro</i>	2	3	2	---
➤ <i>con gruppi amminici</i>	---	2	2	---
➤ <i>con gruppi azo</i>	1	1	1	---
➤ <i>con gruppi ciano</i>	---	---	8	---
➤ <i>composti polifunzionali</i>	3	6	4	1
➤ <i>composti eteroaromatici</i>	---	---	12	2

Tabella 2. Composti gassosi e condensabili identificati nella pirolisi e nelle prove di calorimetria adiabatica (prove A, B, C) condotte sulla 2-nitrobenzaldeide

6.2 Analisi delle conseguenze di rilasci di sostanze pericolose formate nella perdita di controllo di sistemi chimici

Il sistema costituito dalla reazione di polimerizzazione del diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) con il tetrabromobisfenolo A (TBBA) per la produzione di resine epossidiche bromurate è stato preso a riferimento per effettuare una valutazione dettagliata delle conseguenze degli scenari incidentali in cui avviene il "runaway" della reazione di polimerizzazione ed il conseguente rilascio di sostanze pericolose in atmosfera. Dall'analisi di operabilità di uno schema di riferimento definito per il processo è stato possibile individuare tre scenari incidentali legati al "runaway" del sistema: 1) il guasto della pompa di circolazione dell'olio diatermico, che rende il sistema pressoché adiabatico, quando il reattore ha raggiunto la temperatura di 150°C; 2) il guasto della pompa di circolazione dell'olio diatermico quando il reattore ha raggiunto la temperatura di 200°C; 3) il mancato caricamento del catalizzatore e l'errato riscaldamento da parte degli operatori fino a 200°C. Il modello cinetico, riassunto in Tabella 1, accoppiato ad un semplice modello termico del reattore, ha permesso di simulare i profili temperatura-tempo del reattore durante i diversi scenari incidentali fino all'apertura dello sfiato di emergenza, supposta alla pressione di 1.45bar. A partire dall'apertura del disco di rottura, le equazioni del modello DIERS sono state utilizzate per stimare le portate di gas e liquido rilasciate dal reattore. La Figura 5 mostra l'andamento della temperatura in funzione del tempo calcolato per lo scenario 2 attraverso i modelli cinetici e termici del reattore, mentre la Figura 6 riporta il corrispondente andamento della pressione. La portata di venting del reattore per lo scenario 2 è mostrata in Figura 7. Sulla base delle equazioni cinetiche e dei dati sperimentali disponibili relativamente alla composizione dei prodotti di degradazione, è stato possibile valutare specificamente le quantità dei diversi prodotti emessi durante il venting, ed in particolare l'andamento nel tempo della portata di acido bromidrico. La Figura 8 mostra i dati ottenuti per lo scenario 2.

Per tutti gli scenari di "runaway" analizzati, la principale conseguenza del rilascio in atmosfera durante il venting è stata identificata nell'emissione di acido bromidrico. La Tabella 3 riassume le quantità stimate per l'emissione in atmosfera durante il "venting" e la relativa durata dell'emissione.

Scenari	1	2	3
Quantità totale emessa (kg)	837	874	456
Portata (kg/s)	0.89	5.20	1.25
Tempo di emissione (s)	940	168	365

Tabella 3: Quantità di acido bromidrico emesse durante il venting nei vari scenari incidentali

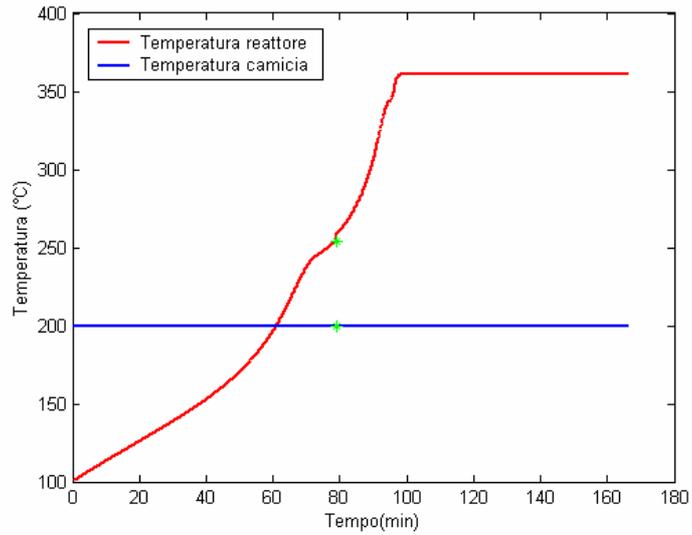


Figura 5: Andamento calcolato per la temperatura in funzione del tempo per lo scenario 2

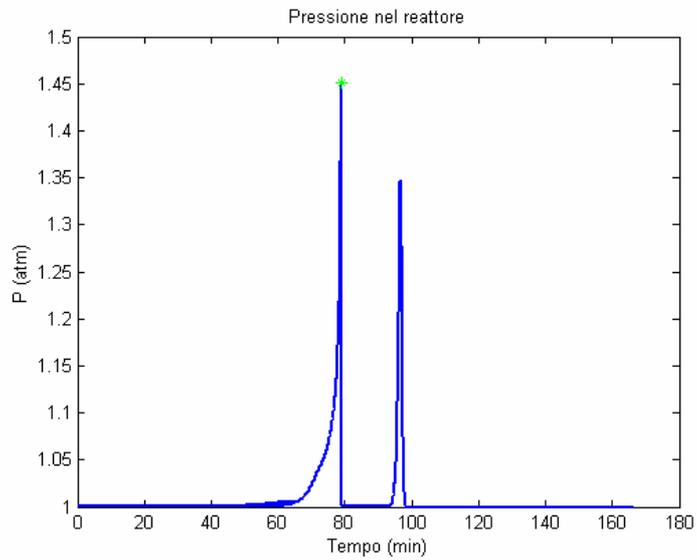


Figura 6: Andamento calcolato per la pressione in funzione del tempo per lo scenario 2

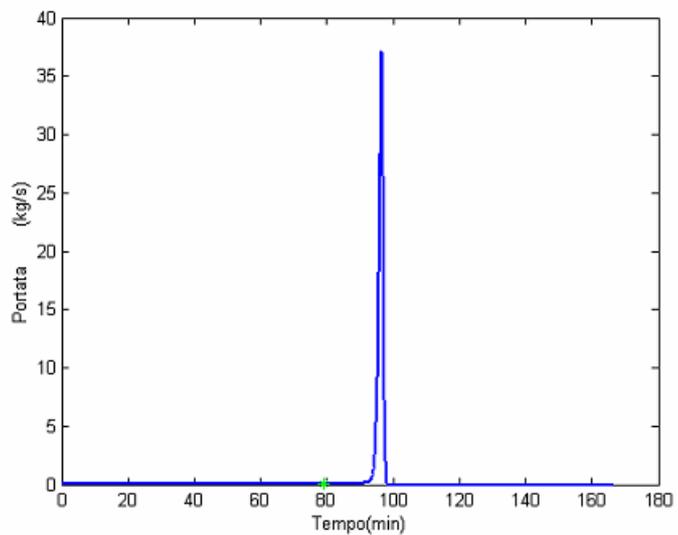


Figura 7: Portata di "venting" calcolata per lo scenario 2 utilizzando il modello DIERS

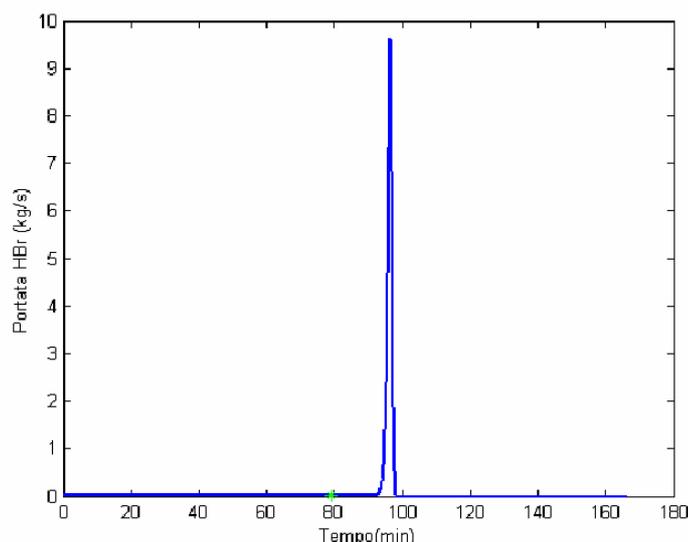


Figura 8: Portata di acido bromidrico rilasciata durante il "venting" nello scenario 2

La modellazione della dispersione atmosferica dei prodotti formati e rilasciati negli scenari incidentali considerati, effettuata con modelli di letteratura [13], ha permesso il calcolo delle concentrazioni in funzione della distanza dalla sorgente al variare delle condizioni atmosferiche. La Figura 9 mostra un esempio dei risultati ottenuti per condizioni atmosferiche D e velocità del vento di 5m/s. Per avere un'indicazione sulle distanze di danno attese, queste sono state confrontate con la concentrazione corrispondente all'IDLH dell'acido bromidrico. La Tabella 4 mostra le distanze di danno ottenute per i diversi scenari. Come mostrato dalla tabella, l'emissione di acido bromidrico formato a causa della perdita di controllo del sistema può portare ad una nube tossica con impatto potenziale su un'ampia area nell'intorno dello stabilimento.

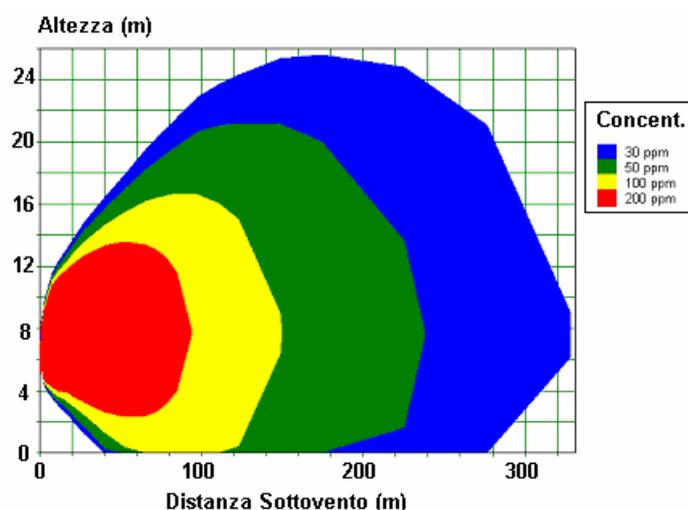


Figura 9: Concentrazioni di acido bromidrico nella dispersione in condizioni atmosferiche 5D conseguente allo scenario 2 relativo al "runaway" di un reattore di polimerizzazione TBBA/DGEBA

	Distanze di danno (m)	
	5D	2F
Scenario 1	270	1700
Scenario 2	600	2800
Scenario 3	320	2000

Tabella 4: Distanze di danno per i rilasci di acido bromidrico conseguenti ai diversi scenari di "runaway"

7. CONCLUSIONI

E' stata sviluppata una procedura per la valutazione del rischio dovuto alla formazione non voluta di sostanze pericolose nella perdita di controllo di sistemi chimici. Questa consiste in una fase preliminare di valutazione ed in una seconda fase di approfondimento. La validazione effettuata ha mostrato che i risultati ottenuti permettono di ottenere una valutazione dettagliata del rischio dovuto a questo tipo di scenari incidentali. La procedura si presta all'utilizzo nell'ambito della redazione dei rapporti di sicurezza richiesti dal D.Lgs. 334/99, relativamente all'identificazione dei rischi dovuti alle sostanze che "...si reputa possano essere generate in caso di perdita di controllo di un processo chimico industriale".

8. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato realizzato nell'ambito di un programma di ricerca finanziato dal Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici del CNR.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Cozzani, S. Zanelli, *EUCLID Project, Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters, EUR 17351 EN*, Commission of the European Communities, Luxembourg (1997).
- [2] V. Cozzani, S. Zanelli, Precursors of dangerous substances formed in the loss of control of chemical systems, *J. Hazardous Materials*, Vol. 65, pp. 93-108 (1998).
- [3] S. Uitgers, D. Haag, *Guidelines for quantitative risk assessment, Purple Book*, Committee for the Prevention of Disasters (1999).
- [4] F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Thermal Stability and Decomposition Products of Hexabromocyclododecane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, pp. 3270-3280 (2001).
- [5] A. Lunghi, L. Gigante, P. Cardillo, F. Barontini, V. Cozzani, K. Marsanich, S. Zanelli, Procedure sperimentali per l'identificazione di prodotti derivanti dalla perdita di controllo di processi chimici, *Riv. Combustibili*, Vol. 56, pp. 225-238 (2002).
- [6] K. Marsanich, F. Barontini, V. Cozzani, A. Creemers, R. Kersten, Different scale experimental techniques to approach the problem of substances generated in the loss of control of chemical systems: a study on ethyl diazoacetate decomposition, *J. Loss Prevention Process Ind.*, Vol. 17, pp. 9-22 (2004).
- [7] K. Marsanich, F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Advanced pulse calibration techniques for the quantitative analysis of TG-FTIR data, *Thermochimica Acta*, Vol. 390, pp. 153-168 (2002).
- [8] DIERS, *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology*, AIChE, New York (1992).
- [9] I. Brizzi, *Rilascio di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo di reattori di produzione di resine epossidiche bromurate*, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Pisa, Pisa (2001).
- [10] F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, S. Zanelli, Modeling the Formation and Release of Hazardous Substances in the Loss of Control of Chemical Systems containing Brominated Flame Retardants, *Proc. 10th Int. Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Elsevier, Amsterdam, pp. 1251-1262 (2001).
- [11] F. Barontini, K. Marsanich, L. Petarca, V. Cozzani, The Thermal Degradation Process of Tetrabromobisphenol A, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, pp.1952-1961 (2004).
- [12] I. Bertoli, *Sviluppo di metodologie sperimentali per la valutazione del rischio dovuto alla formazione di sostanze pericolose nella perdita di controllo dei processi chimici*, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Pisa, Pisa (2004).
- [13] E.A. Bakkum, N.J. Duijm, *Vapour cloud dispersion*, in *Yellow Book*, CPR 14E, 3rd ed., TNO, NL, Cap. 4 (1992).