

INDIVIDUAZIONE DEI RISCHI DOVUTI A REAZIONI IMPREVISTE IN PROCESSI DISCONTINUI PER IL RECUPERO DI SOLVENTI ESAUSTI

Valerio Cozzani¹, Giuliano Nardini², Luigi Petarca², Severino Zanelli²

(1) Consiglio Nazionale delle Ricerche, Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici, via Diotisalvi n.2, 56126 Pisa

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

SOMMARIO

Il recupero di solventi esausti pone spesso rilevanti problemi di sicurezza. Negli ultimi anni sono stati registrati vari incidenti in impianti di recupero, dovuti principalmente alla decomposizione esotermica del residuo di distillazione. Il processo di recupero di solventi esausti viene in generale condotto in discontinuo. Questo comporta che in particolare la fase finale del processo, in cui la temperatura del liquido e delle superfici di scambio termico è più elevata, sia particolarmente critica dal punto di vista della possibile decomposizione di composti meno volatili, inizialmente presenti come impurezze e concentrati a causa dell'evaporazione dei solventi.

Il presente lavoro ha avuto come punto di partenza l'analisi di un incidente avvenuto in un impianto di trattamento di solventi. L'analisi mediante tecniche termogravimetriche e calorimetriche dei solventi esausti alimentati al processo al momento dell'incidente ha evidenziato la presenza nel solvente di impurezze solide a 130°C, che decompongono esotermicamente formando prodotti gassosi tra 150° e 200°C, con calore di decomposizione dei residui pari a circa 757 kJ/kg. L'indagine è stata estesa a vari altri campioni disponibili presso l'impianto. L'attività è stata orientata sia all'individuazione di una temperatura critica da utilizzare come limite per il processo, sia alla definizione di un protocollo di prova per l'accettazione dei solventi.

1. INTRODUZIONE

Lo smaltimento o il recupero dei solventi esausti o di residui contaminati da solventi è un importante problema tecnologico ed ambientale. Infatti la presenza di solventi comporta la classificazione dei residui come "rifiuto pericoloso" ai sensi della normativa vigente. D'altronde, il recupero diretto, in generale effettuato mediante distillazione, è economicamente sostenibile solo quando le quantità di residui prodotti sono elevate. Perciò, in generale, le medie e piccole aziende si rivolgono ad imprese specializzate per lo smaltimento di questo tipo di residui. A loro volta, queste imprese trovano a dover gestire uno stoccaggio temporaneo in cui vengono conferiti solventi esausti o residui contaminati da solventi di diversa provenienza e di diversa tipologia.

La destinazione finale di questi residui è problematica. Infatti, il conferimento in discarica ha limitazioni e costi elevati, principalmente a causa della classificazione come "rifiuto pericoloso". L'incenerimento, che è potenzialmente una valida alternativa tecnologica al conferimento in discarica, presenta però problemi sia tecnologici che di impatto ambientale. I problemi tecnologici sono legati principalmente all'alimentazione dei residui alla camera di combustione. Infatti l'elevata viscosità ed il contenuto di solidi impediscono l'alimentazione ad un atomizzatore, richiedendo di solito l'alimentazione diretta dei fusti alla camera di combustione, che però può comportare una diminuzione delle prestazioni del combustore ed il rischio di esplosioni. I problemi ambientali sono legati alla possibile presenza di metalli e di composti clorurati come contaminanti dei solventi. Questi possono provocare problemi nel trattamento delle emissioni del combustore. Va infine ricordato che gli impianti di incenerimento di rifiuti pericolosi, appunto per il loro potenziale impatto ambientale, non sono in generale ben accettati dalla popolazione ed a volte dalle autorità competenti.

Per questi motivi appare importante sviluppare tecnologie alternative per lo smaltimento dei residui contaminati da solventi. In questa ottica, impianti di recupero di solventi basati su processi di evaporazione potrebbero diventare una valida alternativa per lo smaltimento di residui eterogenei contaminati da solventi. In questi impianti, i residui vengono riscaldati fino alla temperatura necessaria per l'evaporazione dei solventi per il tempo necessario a provocarne la separazione dal residuo solido. I solventi vengono poi recuperati per condensazione, mentre il solido in generale ha un contenuto di solventi molto ridotto, che risulta inferiore ai criteri che vigevano per la classificazione del rifiuto come "tossico e nocivo". Le emissioni di questi processi sono limitate agli sfiati delle apparecchiature.

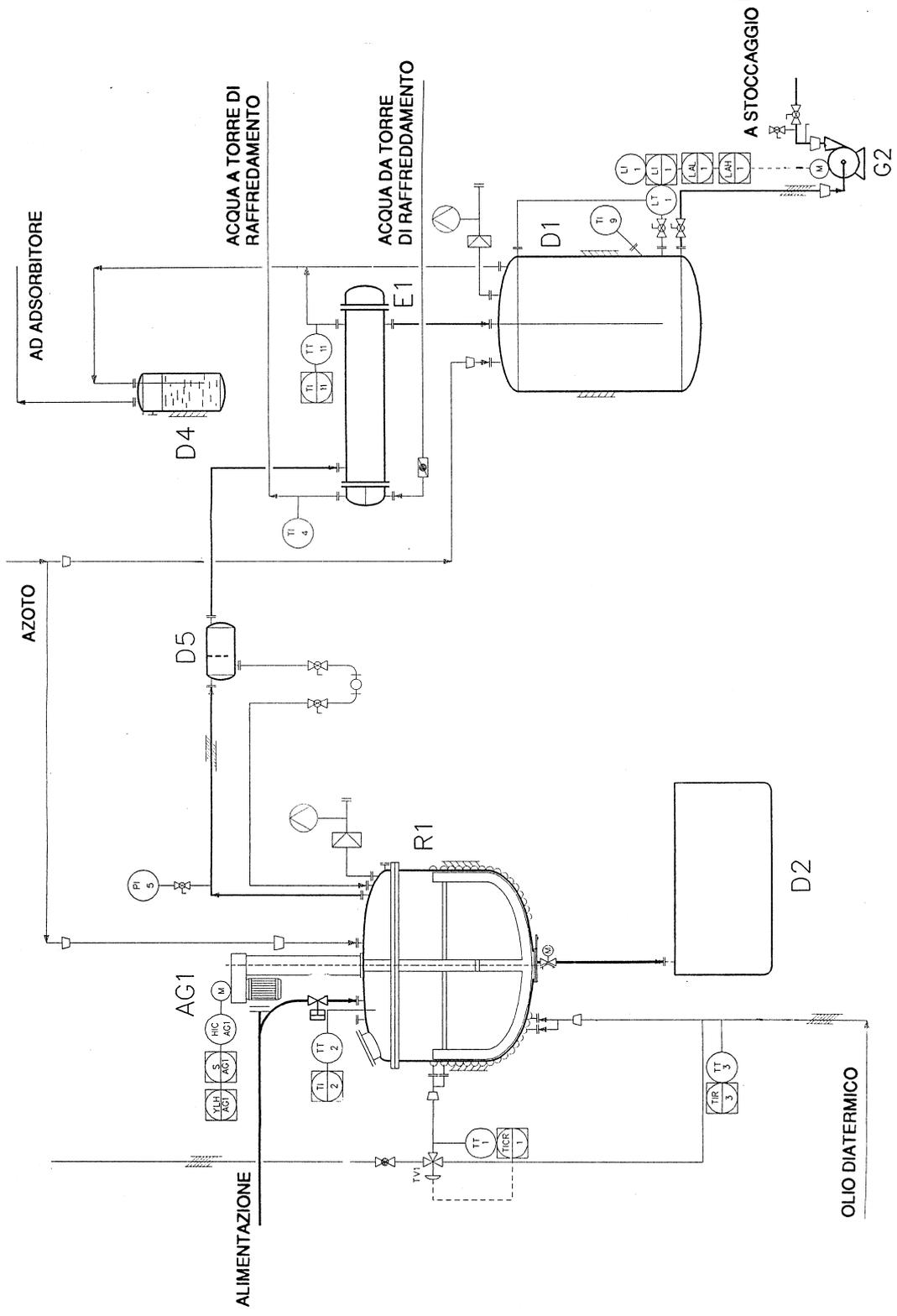


Figura 1: Schema dell'impianto in cui è avvenuto l'incidente.

Questo genere di impianti, per il basso impatto ambientale, in generale non incontra i problemi autorizzativi e di localizzazione posti dagli impianti di incenerimento di rifiuti pericolosi. Ciò nonostante, i rischi associati al processo sono elevati. La distillazione di solventi esausti ha causato numerosi incidenti, alcuni anche con conseguenze gravi all'interno ed all'esterno dello stabilimento [1, 2]. I rischi di questi processi in generale derivano dall'instabilità termica del materiale, causata principalmente dalla presenza di impurezze che vengono concentrate nel residuo di distillazione. La sicurezza di questi processi è quindi un problema importante, spesso sottovalutato.

Questo studio ha avuto come punto di partenza un incidente in un impianto di trattamento di solventi esausti e di "rifiuti pericolosi" con elevato contenuto di solventi. Un'indagine sperimentale effettuata mediante metodologie calorimetriche e termogravimetriche ha permesso di risalire alle cause dell'incidente. L'indagine è stata estesa a tutti i lotti di materiali presenti sull'impianto in attesa di essere trattati. Sono state sviluppate alcune metodologie di campionamento ed analisi preliminare del materiale da alimentare al processo, anche al fine della prevenzione di incidenti analoghi.

2. DESCRIZIONE DELL'INCIDENTE

2.1 Descrizione dell'impianto

Lo schema semplificato dell'impianto in cui è avvenuto l'incidente è mostrato in figura 1. L'impianto era utilizzato per il recupero dei solventi da residui di lavorazione provenienti da attività diverse. I materiali da trattare, liquidi o semiliquidi, venivano alimentati al reattore R1 senza nessun controllo preventivo sulla stabilità termica. Il reattore veniva riscaldato con olio diatermico tramite una camicia esterna. I solventi evaporati venivano condensati nel condensatore orizzontale E1 e da qui inviati allo stoccaggio intermedio D1. L'impianto operava in discontinuo e tutte le apparecchiature erano flussate con azoto.

Il processo, della durata di alcune ore, comportava il progressivo innalzamento della temperatura del reattore, conseguente all'evaporazione dei diversi tipi di solvente, fino a valori vicini a quelli dell'olio diatermico (170-180°C). Alla fine del processo, i residui venivano scaricati fusi dal reattore in un contenitore mobile (D2), a temperature superiori a 100°C.

Il residuo del processo, in generale pari al 10-20% della carica, aveva contenuto di solventi del residuo inferiore ai limiti per la classificazione come rifiuto pericoloso (50g/kg di solventi se questi non sono classificati tossici). I solventi recuperati venivano venduti ad impianti di ridistillazione o ad utilizzatori che li impiegavano direttamente come solventi di lavaggio. Le emissioni del processo erano costituite principalmente dagli sfiati del serbatoio D1 e del condensatore E1. Attraverso una guardia idraulica (D4), venivano inviate ad un adsorbitore a carboni attivi prima dello scarico in atmosfera.

La temperatura del reattore (TI2), dell'olio diatermico all'entrata (TI3) ed all'uscita della camicia (TICR1) e la temperatura degli sfiati in uscita dal condensatore E1 (TI11) erano registrate dal quadro di controllo dell'impianto. I sistemi di sicurezza comprendevano due dischi di rottura (su R1 e su D1) tarati a 0.45bar, ma dimensionati per incendio esterno.

2.2 Sequenza degli eventi

Durante il trattamento di una carica, a seguito dell'evaporazione delle varie frazioni di solvente, la temperatura del reattore R1 è aumentata progressivamente (in alcune ore) fino a circa 150°C. Raggiunta questa temperatura, la temperatura del reattore è salita a più di 200°C in meno di 5 minuti, presumibilmente a causa di una reazione esotermica di decomposizione del residuo.

I segnali delle temperature registrati dal quadro di controllo dell'impianto sono mostrati in figura 2. Purtroppo il segnale di temperatura del reattore (indicatore TI2) è andato fuori scala, per cui non è stato possibile sapere con precisione la temperatura massima raggiunta dal reattore. Il massiccio aumento di temperatura e la presumibile formazione di prodotti gassosi è testimoniata anche dall'aumento sensibile della temperatura degli sfiati in uscita dal condensatore E1 (indicatore TI11 in figura 2).

A seguito dell'aumento di temperatura e della formazione di prodotti gassosi causata dalla reazione di decomposizione, il reattore è andato in pressione. Il disco di rottura si è aperto, ma il diametro era insufficiente e la pressione ha continuato ad aumentare. Fortunatamente il reattore era collaudato a 3bar, per cui la struttura non ha collassato. Il coperchio flangiato si è sollevato, mentre guarnizione e coibentazione termica sono state sparate via. I prodotti usciti dal reattore si sono innescati, dando luogo ad un "flash fire" e ad una nube di fumo nero. Nessuno era in prossimità del reattore al momento dell'esplosione, per cui non ci

sono stati danni a persone. L'impianto era situato in una zona industriale e la nube si è dispersa senza conseguenze ulteriori.

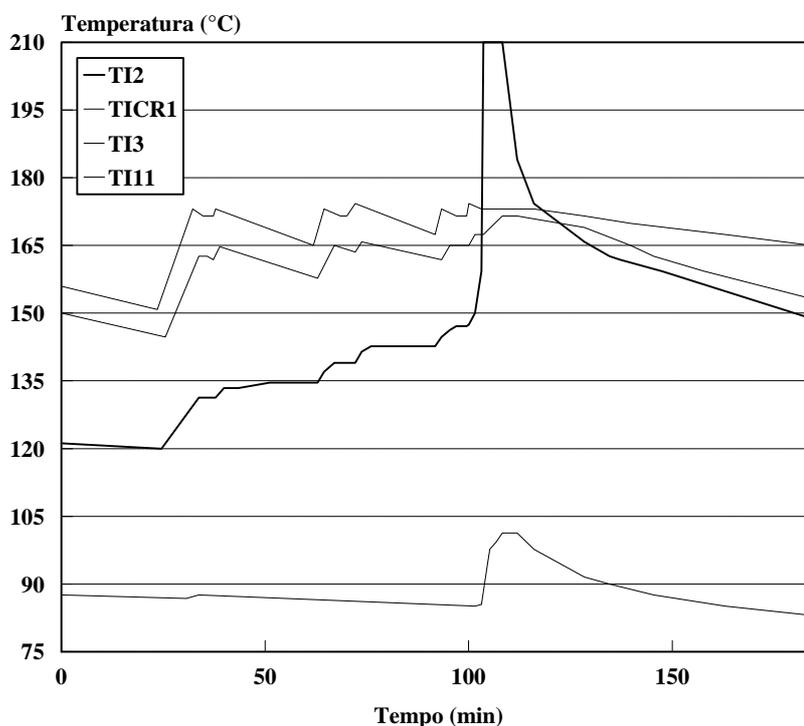


Figura 2: Tracce temperatura-tempo del reattore R1 (TI2), dell'olio diatermico all'uscita (TICR1) ed all'entrata della camicia di riscaldamento (TI3) e degli sfiati in uscita dal condensatore E1 (TI11)

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Tecniche sperimentali

L'indagine sperimentale è stata mirata in primo luogo a determinare le cause dell'incidente ed in secondo luogo a valutare l'importanza e la diffusione dei fenomeni di instabilità termica di solventi esausti e di residui contaminati da solventi. Sono state utilizzate essenzialmente tecniche termogravimetriche e calorimetriche.

Le prove sperimentali mediante analizzatore termogravimetrico (TGA) sono state condotte a velocità di riscaldamento comprese tra 10 e 20°C/min, utilizzando azoto come gas di flusso e campioni tipicamente di 5-15mg. E' stata usata una termobilancia Mettler TG-50.

Le prove mediante calorimetria differenziale in scansione (DSC) sono state effettuate a velocità di riscaldamento di 10°C/min, utilizzando azoto come gas di flusso e campioni di 5-10mg. E' stato utilizzato un calorimetro Mettler DSC 25.

3.2 Materiali

Presso il laboratorio dell'impianto era stato conservato un campione prelevato dal reattore R1 prima dell'inizio del processo che ha portato all'incidente. Dopo l'incidente, nel reattore R1 è stato raccolto un materiale semiliquido peccioso. L'analisi di questi due campioni ha permesso di ottenere dati significativi sulle cause probabili dell'incidente.

Sull'impianto erano presenti inoltre un numero rilevante di lotti di materiale in attesa di essere alimentati al processo di trattamento. Questi erano costituiti da partite di fusti di solventi esausti o rifiuti con alto

contenuto di solventi, di provenienza varia: attività industriali di vario tipo (verniciatura di componenti, verniciatura di pellami, produzione di vernici, etc.) ma anche centri di raccolta di rifiuti.

E' stato deciso di estendere l'indagine sperimentale a tutti i lotti disponibili per verificare l'importanza del problema dell'instabilità termica di questi materiali e, se possibile, individuare la provenienza dei materiali più pericolosi.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Analisi dell'incidente

La figura 3 mostra i risultati dell'analisi TG del materiale che ha causato l'incidente. La prova è stata effettuata in azoto con velocità di riscaldamento di 20°C/min. Il materiale mostra una marcata perdita in peso a temperature inferiori a 120°C. Dalla figura si può osservare anche una lieve perdita in peso (circa il 2% del peso iniziale) tra 150 e 250°C, cioè nel campo di temperature in cui ha avuto luogo l'incidente. Interrompendo il riscaldamento del campione a 130°C, si è potuto osservare nel crogiolo TG la presenza di un solido nero, che costituisce il residuo della fase di evaporazione dei solventi. Un residuo analogo è stato ottenuto esponendo il campione per 24h ad una corrente di aria secca.

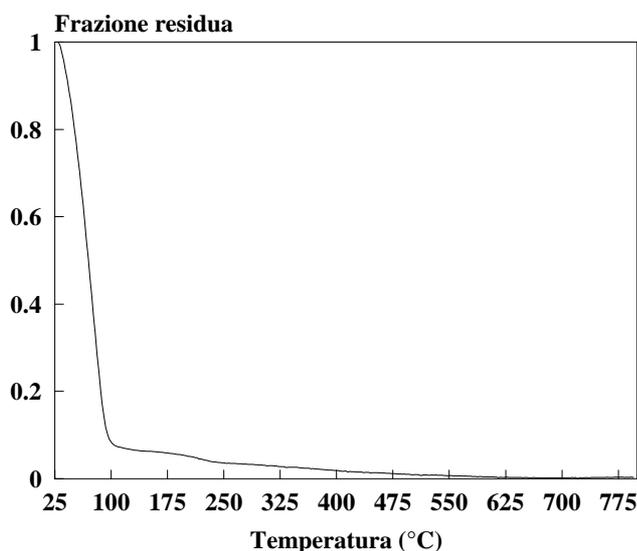


Figura 3: Curva TG ottenuta in azoto puro a velocità di riscaldamento di 20°C/min per il materiale che ha causato l'incidente

La stabilità della frazione non volatile del campione è stata indagata mediante prove TG con velocità di riscaldamento di 10°C/min. La frazione non volatile è stata separata riscaldando il campione a 130°C e lasciandolo a questa temperatura in corrente di azoto per 30min. In questo modo si è ottenuto un residuo solido pari al 5.6% del campione originale.

Il risultato di una prova TG è stato riportato in figura 4-(a). Come si vede, il residuo perde circa il 35% in peso tra 150 e 250%. Un'ulteriore perdita in peso si verifica a temperature più elevate.

Dal punto di vista degli effetti termici associati alla perdita in peso del campione, va rimarcato che non è stato possibile ottenere risultati significativi tramite l'analisi DSC del campione tal quale. L'evaporazione dei solventi e la sensibile perdita di massa del campione non permettono di ottenere risultati affidabili. Per questo motivo le analisi DSC sono state effettuate sul residuo ottenuto dopo l'evaporazione dei solventi col metodo descritto in precedenza. Il risultato della prova DSC sul residuo, effettuata in azoto puro con velocità di riscaldamento di 10°C/min, è riportato in figura 4-(b). Dalla figura si nota la presenza di un marcato picco esotermico tra 135 e 245°C. L'energia rilasciata, calcolata sulla base dell'area del picco ottenuta per integrazione numerica utilizzando il software dello strumento, è risultata di 757J/g (riferita al peso iniziale del residuo). La generazione di calore, associata ad un'importante perdita in peso del campione, avviene in azoto

puro ed è perciò presumibilmente causata da reazioni esotermiche di decomposizione del residuo. L'analisi elementare ha evidenziato la presenza dello 0.46% in peso di azoto nel campione tal quale. L'analisi elementare del distillato non ha invece rilevato la presenza di azoto. Perciò, da un bilancio di massa, si può dedurre che nel residuo fosse presente circa un 8% di azoto in peso. La presenza di una quantità non trascurabile di azoto in peso nel residuo fa ritenere che la causa della decomposizione esotermica debba attribuirsi alla presenza di nitrocomposti, la cui energia di decomposizione sarebbe ampiamente sufficiente a giustificare i risultati sperimentali.

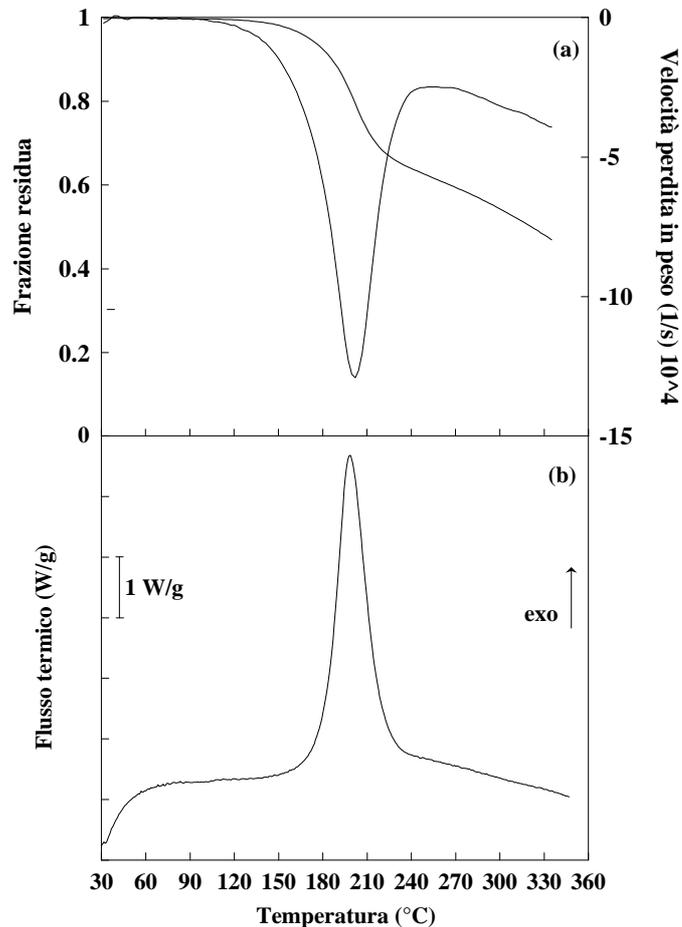


Figura 4: Curve TG e DSC ottenute in azoto puro alla velocità di riscaldamento di 10°C/min per il residuo ottenuto dal materiale che ha causato l'incidente

Il materiale prelevato dal reattore R1 dopo l'incidente è stato sottoposto ad analisi TG e DSC in condizioni analoghe a quelle utilizzate per il residuo del materiale che ha causato l'incidente. Come si può vedere dai risultati riportati in figura 5, nonostante il campione vada incontro ad una perdita in peso a temperature superiori a 200°C, la curva DSC evidenzia l'assenza di fenomeni termici apprezzabili.

Si può quindi concludere che l'incidente è stato causato dalla decomposizione esotermica del residuo, in cui presumibilmente erano presenti nitrocomposti. La decomposizione esotermica è risultata associata ad una sensibile perdita in peso del materiale (circa il 35%) con la generazione di prodotti gassosi. Al momento dell'incidente, in base al livello del serbatoio D1 si è potuto calcolare che nel reattore erano presenti circa 300kg di materiale. In base alle curve temperatura-tempo del reattore ed ai risultati ottenuti, si può stimare che nel reattore si sono formati circa 100kg di prodotti gassosi in meno di 5 minuti. Questi sono stati evidentemente responsabili della pressurizzazione del reattore e della conseguente esplosione.

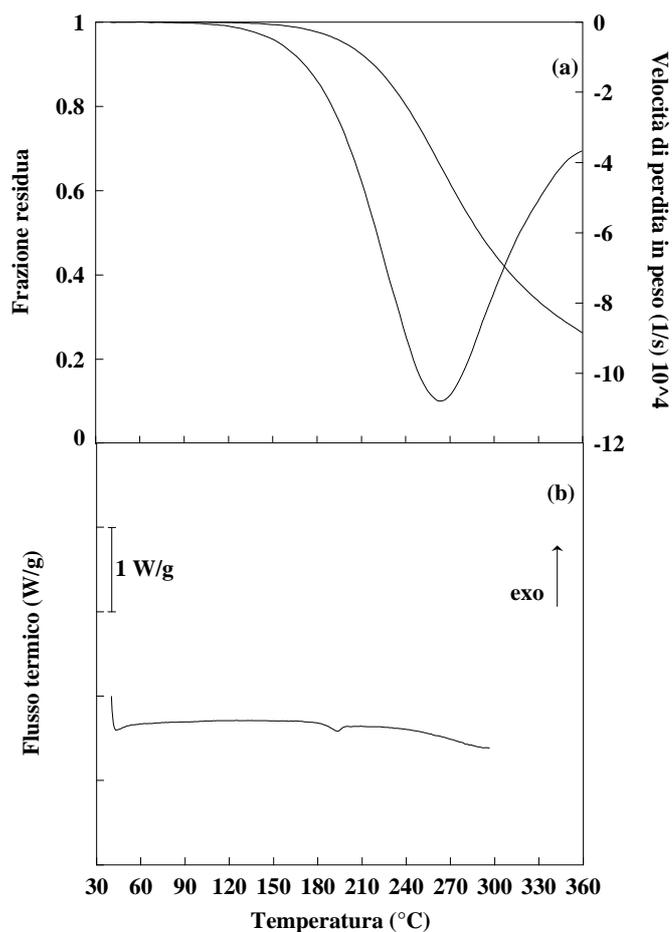


Figura 5: Curve TG e DSC ottenute in azoto puro alla velocità di riscaldamento di 10°C/min per il campione prelevato dal reattore R1 dopo l'incidente

4.2 Analisi dei materiali in attesa di trattamento presenti sull'impianto

L'indagine sperimentale è stata estesa alla caratterizzazione dei materiali presenti sull'impianto in attesa di essere trattati, per verificare la portata dei fenomeni di instabilità termica dei residui di distillazione. I materiali presenti sull'impianto erano stoccati in fusti, le cui provenienze erano le più svariate: attività industriali quali verniciatura di componenti metallici, plastici o pellami, produzione di vernici e di inchiostri, produzione di imballaggi e componenti plastici, centri di raccolta rifiuti. L'eterogeneità dei materiali e le scarse notizie disponibili sulla loro provenienza ha richiesto di adottare una strategia di campionamento che permettesse di emulare efficacemente le modalità di alimentazione delle singole cariche al processo. Seguendo lo stesso criterio utilizzato per alimentare l'impianto, i fusti sono stati suddivisi in lotti, ciascuno dei quali individuava una singola carica. Ogni fusto del lotto è stato aperto per prelevare una quantità significativa di campione. I campioni prelevati dai singoli lotti sono stati miscelati in un reattore di laboratorio. In questo modo si è ottenuta una miscela omogenea che dovrebbe rappresentare in modo soddisfacente le caratteristiche di ogni carica di reazione. 59 campioni ottenuti con questa procedura sono stati caratterizzati mediante analisi termiche e calorimetriche.

Le analisi dei campioni sono state mirate a valutare la stabilità termica del residuo di distillazione per verificare l'importanza dei fenomeni di decomposizione esotermica alle temperature di processo più elevate. Per questo, è stata adottata una procedura di analisi del residuo analoga a quella messa a punto per il campione che ha dato luogo all'incidente: i materiali sono stati essiccati a 110°C per 1h e quindi sottoposti ad analisi DSC in azoto a 10°C/min nel campo di temperature compreso tra 40 e 300°C.

La maggior parte dei campioni analizzati ha mostrato la presenza di fenomeni di decomposizione esotermica, anche se a temperature differenti. La figura 6 mostra i valori ottenuti per le energie di decomposizione esotermica dei residui analizzati. Come si vede, l'intensità dei fenomeni è in generale molto

minore rispetto a quella riscontrata per il campione che ha causato l'incidente. Ciò non toglie che la presenza di fenomeni esotermici è stata dimostrata per il 78% dei campioni analizzati.

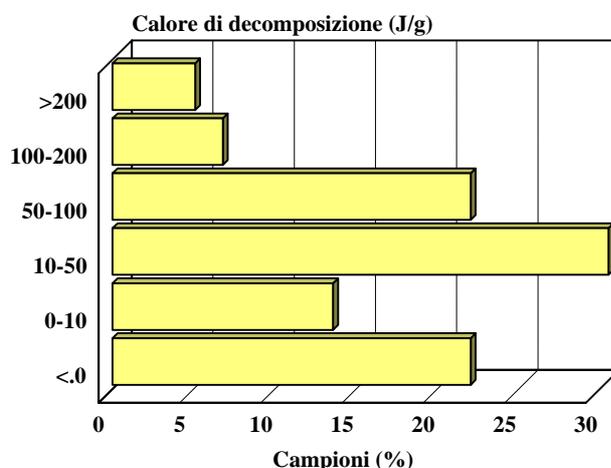


Figura 6: Calori di decomposizione dei campioni analizzati, ottenuti tramite prove DSC in azoto puro con velocità di riscaldamento di 10°C/min

L'intervallo di temperatura in cui sono presenti i picchi di decomposizione esotermica dei residui analizzati è variabile. Va però sottolineato che i picchi più marcatamente esotermici sono risultati tutti essere compresi tra 150 e 250°C, cioè nello stesso intervallo di temperature del campione che ha causato l'incidente. La figura 8 mostra la distribuzione delle temperature di onset dei picchi esotermici ottenute dal software dello strumento per i campioni con energia di decomposizione superiore a 50J/g. Dalla figura si vede che le temperature di onset sono praticamente tutte comprese tra 140 e 200°C.

Dai risultati ottenuti si può quindi pensare che nei campioni esaminati sia presente un'unica tipologia di composti con decomposizione fortemente esotermica nel range di temperatura compreso tra 150 e 250°C. Non è stato però possibile disaggregare i dati per le diverse tipologie di attività industriali che hanno prodotto i rifiuti. I dati a disposizione sono risultati insufficienti ad individuare se i residui più pericolosi siano prodotti prevalentemente da attività specifiche. I risultati delle analisi effettuate sui pochi campioni di cui era nota l'origine sono riportati in tabella 1. Come si vede dalla tabella, i dati raccolti sono poco significativi e non possono quindi essere individuate con chiarezza le eventuali attività che producono tipologie di rifiuti particolarmente pericolosi.

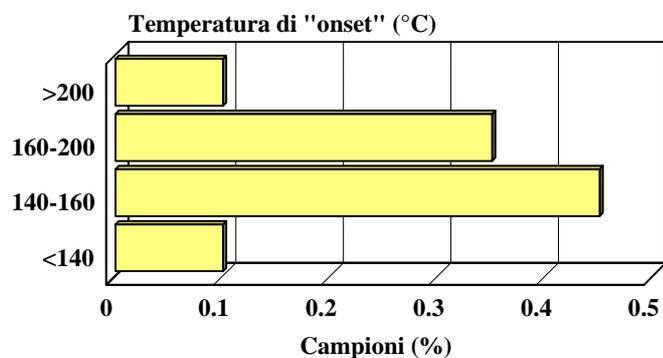


Figura 7: Temperature di onset dei campioni che presentano decomposizione esotermica con rilascio di energia superiore a 50 J/g

camp.	attività industriale	ΔH (J/g)	intervallo T (°C)	perdita in peso (%)
1	stampo imballaggi plastici	---	---	80% (T>200°C)
2	produzione vernici ed inchiostri	66.4	150-250	
3	produzione vernici	19.5	150-250	
4	verniciatura componenti plastici	---	---	
5	verniciatura componenti metallici	---	---	
6	produzione resine	134.4	180-300	80%

Tabella 1: Risultati delle analisi su residui ottenuti da alcune attività industriali

4.3 Procedure per l'individuazione e la riduzione del rischio

Nonostante che la pericolosità dei processi di recupero e di ridistillazione di solventi esausti sia ben nota in letteratura, avvengono numerosi incidenti legati a questi processi. E' evidente che questo è dovuto, almeno in parte, al rischio intrinseco di questi processi, oltre al fatto che troppo spesso sono sottovalutati i problemi di sicurezza in fase di progettazione e soprattutto di gestione dell'impianto.

D'altronde, l'analisi di sicurezza dei processi di recupero di solventi esausti non può seguire i metodi convenzionalmente adottati per la prevenzione del rischio di "runaway" in processi chimici. Infatti, in generale, tutte le strategie per la prevenzione del rischio di runaway sono basate su un'analisi sperimentale delle caratteristiche della reazione, effettuata mediante tecniche calorimetriche. Da questa vengono ricavati dati termodinamici e cinetici (in particolare calore di reazione, cinetica di reazione e velocità di un eventuale aumento di pressione nel tempo) su cui viene basata la progettazione del reattore e dei sistemi di sicurezza, in particolare dei dispositivi di scarico di emergenza. La procedura convenzionale prevede dunque uno studio sperimentale della chimica del processo, piuttosto impegnativo, da effettuarsi nelle fasi preliminari di sviluppo dell'impianto. Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti può essere deciso il campo di temperature operative ammissibili e possono venire progettati i dispositivi di sicurezza. Molte procedure di questo tipo, sostanzialmente analoghe tra loro, sono riportate in letteratura [3, 4].

Nel caso di un impianto di recupero di solventi, in cui le caratteristiche dell'alimentazione sono estremamente variabili da carica a carica, non è possibile ottenere dati sperimentali su cui basare la progettazione dei dispositivi di sicurezza o su cui decidere le temperature di processo. La procedura deve necessariamente essere invertita: l'impianto deve essere progettato in modo da garantire la massima flessibilità e sicurezza, mentre l'accettabilità di ogni singola carica deve essere valutata sulla base di un'analisi sperimentale e delle caratteristiche dell'impianto.

Si può concludere che per aumentare la sicurezza di questi impianti si può agire in due direzioni: i) definire una procedura analitica sperimentale affidabile per determinare su ogni singola carica l'eventuale presenza di fenomeni di decomposizione esotermica incompatibili con il processo di trattamento; e ii) introdurre limitate modifiche nell'impianto per aumentare la flessibilità e la sicurezza del processo.

Per definire una procedura sperimentale per determinare l'accettabilità delle cariche di reazione, in primo luogo è necessario definire una procedura di campionamento. L'eterogeneità dei materiali e il loro conferimento in fusti suggerisce di adottare una strategia di campionamento per quanto possibile simile a quella usata per il presente lavoro. L'alternativa è di installare un serbatoio di miscelazione in cui precaricare la soluzione da alimentare al reattore, effettuando il campionamento direttamente da questo serbatoio.

La procedura analitica da seguire per identificare la presenza di fenomeni esotermici pericolosi per il processo dovrebbe in generale essere basata sull'utilizzo di calorimetri adiabatici, quali VSP, Phi-Tec o ARC. Anche se queste apparecchiature sono piuttosto costose e richiedono tempi di analisi significativi, sono le uniche che permettono di ottenere dati sufficientemente affidabili.

L'utilizzo di tecniche semplificate, quale quella sviluppata nel presente lavoro, basata sull'impiego della termogravimetria e della calorimetria DSC può essere utile per ottenere dati preliminari. L'analisi DSC del residuo di distillazione può dare informazioni importanti sulla presenza di fenomeni esotermici nella fase più

critica del processo, cioè quando i solventi sono completamente evaporati e la temperatura del reattore si avvicina a quella dell'olio diatermico.

Tuttavia i dati DSC e TG ottenuti secondo la procedura descritta in precedenza hanno alcune importanti limitazioni: i) non possono dare informazioni sull'eventuale instabilità dei solventi; ii) non possono dare informazioni su eventuali fenomeni di decomposizione o instabilità a bassa temperatura (inferiore alla temperatura scelta per l'evaporazione dei solventi dai campioni, 110°C nel presente lavoro); iii) non forniscono informazioni sull'incremento di pressione nel tempo, per cui non è possibile verificare se la capacità degli sfianti di processo e di emergenza è sufficiente a smaltire l'eventuale aumento di pressione dovuto alla formazione di prodotti di decomposizione gassosi.

La seconda strada da percorrere per aumentare la sicurezza del processo è costituita dall'introduzione di alcune lievi modifiche nello schema di impianto. Queste sono dettate principalmente dall'esperienza e da criteri di buona progettazione. Le modifiche riguardano sia il controllo delle condizioni operative che i dispositivi di sicurezza.

Dal punto di vista della modifica delle condizioni operative, la correzione più importante consiste nell'introduzione di una pompa a vuoto collegata al serbatoio di stoccaggio intermedio ed al condensatore (D1 ed E1 rispettivamente nello schema di figura 1). L'introduzione di una pompa a vuoto permette di avere una maggiore flessibilità nelle temperature di processo. Questa può essere sfruttata per variare la temperatura massima di esercizio del reattore da carica a carica, in modo da avere un maggiore margine di sicurezza per le cariche che possono dare problemi di instabilità termica. Gli unici vincoli sono costituiti dal tempo di processo, che non deve essere troppo elevato, e dalle specifiche del processo, che limitano la quantità di solventi che deve essere presente nel residuo, che non deve essere classificato come "rifiuto pericoloso".

La seconda importante misura di sicurezza da adottare è la limitazione della temperatura dell'olio diatermico. La limitazione di questa temperatura migliora la sicurezza intrinseca del processo, anche perché, specialmente al termine del processo, quando lo scambio termico è più difficile a causa della viscosità del residuo, questo può raggiungere localmente valori di temperatura molto vicini a quelli dell'olio diatermico.

Oltre alla variazione delle condizioni operative, è importante dimensionare adeguatamente i dispositivi di sicurezza; in questo caso, principalmente i dispositivi di scarico di emergenza, costituiti dal disco di rottura sul reattore (R1) e sul serbatoio (D1). In particolare, mentre il disco di rottura sul serbatoio presumibilmente può essere dimensionato sulla base dell'incendio esterno, quello sul reattore dovrebbe essere dimensionato in base all'incremento di pressione dovuto al possibile "runaway" del sistema. Purtroppo, l'assenza di dati sperimentali affidabili causata dalla variabilità dell'alimentazione rende inutile un dimensionamento se non sulla base dei criteri di massima sicurezza, cioè dell'installazione di un'area di scarico di emergenza il più grande possibile. Sul reattore in questione è stato installato un disco di rottura da 400mm. La verifica della sicurezza del processo richiederà dunque di controllare in base ai dati sperimentali di ogni singola carica se le dimensioni degli scarichi di emergenza sono adeguate in caso di "runaway".

5. CONCLUSIONI

E' stato esaminato un incidente in un impianto di trattamento di solventi esausti e di residui contaminati da solventi. L'incidente è stato causato da una reazione esotermica imprevista che ha portato alla decomposizione del residuo di distillazione ed alla formazione di prodotti gassosi, con la conseguente esplosione del reattore. Le responsabilità vanno però attribuite anche ad un'insufficiente attenzione ai problemi di sicurezza, ed in particolare all'assenza di procedure di analisi preliminare della stabilità termica dei materiali alimentati al processo.

L'indagine, condotta con tecniche calorimetriche e termogravimetriche, è stata estesa ai molti materiali eterogenei presenti sull'impianto in attesa di essere trattati. La procedura analitica messa a punto ha permesso di verificare che la maggior parte (78%) dei campioni analizzati presenta fenomeni di decomposizione esotermica, anche se generalmente di minore entità rispetto a quelli del materiale che ha causato l'incidente. L'estensione dei fenomeni di decomposizione esotermica del residuo suggerisce che la principale misura per limitare incidenti analoghi è costituita dall'adozione di procedure per l'analisi preliminare della stabilità termica dei materiali alimentati al processo. Queste dovrebbero essere basate su procedure articolate di campionamento e sull'uso di calorimetri adiabatici, anche se la calorimetria DSC può dare informazioni preliminari sull'entità dei fenomeni.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Bretherick, Handbook of reactive chemical hazards (5th ed.), Butterworths, Londra 1996
- [2] A. Lunghi, M. Cattaneo, P. Cardillo, Explosion during distillation in a solvent recovery plant, *J.Loss Prev. Proc.Ind.*, vol. 11, pp.229-252, (1998)
- [3] Centre for Chemical Process Safety, Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and application to Process Design, A.I.Ch.E., New York, 1995
- [4] J. Barton, R. Rogers, Chemical Reaction Hazards (2nd ed.), I.Chem.E., Rugby (UK), 1997