

FORMAZIONE DI PRODOTTI PERICOLOSI A SEGUITO DI INCIDENTI: ANALISI DI UN IMPIANTO PER LA PRODUZIONE DI CLOROPARAFFINE

Valerio Cozzani, Severino Zanelli*

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

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

SOMMARIO

Nella valutazione dei rischi derivanti dall'impiego industriale, dal trasporto e dallo stoccaggio di sostanze pericolose è fondamentale tener conto non solo dei rischi connessi al processo o ai composti normalmente impiegati, ma anche alle sostanze potenzialmente generate in caso di incidente. E' noto infatti come la presenza di condizioni anomale a seguito di eventi incidentali o semplicemente il verificarsi di condizioni di instabilità o di reazioni impreviste possa causare la generazione di composti altamente pericolosi o tossici non presenti in condizioni di normale funzionamento dell'impianto. La nuova Direttiva Europea sul controllo dei grandi rischi industriali (96/82/EC) imporrà l'inserimento nell'inventario dell'impianto anche delle sostanze chimiche che "è ragionevole supporre che si possano formare a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale"

L'obiettivo di questo lavoro è stato l'analisi di un impianto per la produzione di cloroparaffine dal punto di vista della formazione di prodotti pericolosi a seguito di incidenti. L'individuazione delle sostanze pericolose la cui formazione è da ritenersi probabile in caso di incidente è stata effettuata tramite l'applicazione di una metodologia sviluppata in collaborazione con il Major Accident Hazards Bureau della Comunità Europea. La stima delle quantità attese di prodotti pericolosi è stata basata su dati di letteratura. I risultati ottenuti hanno permesso di valutare l'influenza della formazione di prodotti pericolosi sia sulla sicurezza dell'impianto che sulla sua classificazione in base all'inventario delle sostanze presenti, secondo i criteri del DPR 175/88 e della Direttiva "Seveso-II" (96/82/EC).

1. INTRODUZIONE

In numerosi incidenti, a partire da quello di Seveso, è avvenuta la formazione e il rilascio di sostanze pericolose che non figuravano nè tra i reagenti, nè tra i prodotti del processo. Il verificarsi di deviazioni significative dalle condizioni operative del processo a seguito di un evento incidentale può causare la formazione imprevista di sostanze altamente pericolose, il cui rilascio, dovuto alla perdita di contenimento che in generale consegue ad eventi incidentali nell'industria di processo, ha effetti che possono essere molto più gravi delle conseguenze fisiche dell'incidente (incendio, esplosione, rilascio dei prodotti o reagenti normalmente presenti sull'impianto). L'individuazione dei possibili effetti di tipo "chimico" degli eventi incidentali è un aspetto importante nell'analisi di sicurezza dei processi chimici industriali. Tra l'altro, la valutazione di questi aspetti del rischio chimico-industriale è anche richiesto dalla nuova normativa Europea sul controllo dei rischi derivanti da incidenti rilevanti. La Direttiva "Seveso-II" (96/82/EC) [1], che è in via di recepimento da parte della legislazione italiana, richiede infatti di considerare come effettivamente presenti nell'inventario dell'impianto anche dell'impianto anche delle sostanze chimiche che "è ragionevole supporre che si possano formare a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale" [2].

L'esame delle potenzialità di rischio legate al verificarsi di condizioni diverse da quelle di normale funzionamento è quindi un punto fondamentale nell'analisi di sicurezza di un processo industriale. Numerosi studi sono stati effettuati su casi specifici o su singole classi di reazioni, spesso a seguito di incidenti rilevanti. In letteratura sono reperibili principalmente lavori dedicati al problema dei prodotti di combustione derivanti dall'incendio di pesticidi e fertilizzanti. Ai prodotti originati dalla combustione di queste due classi di sostanze sono stati dedicati studi molto approfonditi con prove su scala medio-grande, principalmente in ambito Europeo [3, 4, 5, 6]. Per motivi diversi, legati sia ad incidenti rilevanti che all'impatto ambientale delle emissioni di impianti di incenerimento, è stata dedicata grande attenzione anche alla possibile formazione delle diossine a partire da prodotti clorurati [7, 8]. Tuttavia, finora è stata dedicata scarsa attenzione allo sviluppo di un'analisi sistematica del problema dal punto di vista dei rischi derivanti

dall'industria di processo. Un primo approccio al problema, nella prospettiva dell'applicazione della Direttiva "Seveso-II", è stato sviluppato in collaborazione con il Major Accident Hazards Bureau (MAHB) della Comunità Europea [9, 10, 11]

Questo lavoro rappresenta un primo tentativo di applicazione degli strumenti sviluppati all'industria di processo. Si è scelto di esaminare i potenziali effetti, sia dal punto di vista delle conseguenze incidentali, sia dal punto di vista normativo, della possibile formazione di prodotti pericolosi in incidenti in cui sia coinvolto un impianto per la produzione di cloroparaffine. Questo tipo di impianto è stato scelto in quanto la presenza di composti alogenati nelle normali condizioni operative potrebbe portare alla formazione di varie categorie di composti pericolosi a seguito della perdita di controllo del processo.

Il processo di produzione di cloroparaffine è stato esaminato per individuare le caratteristiche degli eventi incidentali più probabili. Sulla base di questi e delle caratteristiche del processo, si è cercato di individuare i principali prodotti pericolosi che potrebbero formarsi in incidenti e di stimare l'ordine di grandezza delle quantità. L'analisi è stata orientata principalmente a verificare l'importanza della formazione di prodotti pericolosi dal punto di vista dell'applicazione della Direttiva "Seveso-II".

2. IL PROCESSO DI PRODUZIONE DI CLOROPARAFFINE

I processi di produzione di cloroparaffine sono ampiamente descritti in letteratura [12]. Ai fini dell'analisi effettuata è stato preso a riferimento un impianto di produzione di cloroparaffine C_1 a partire da metano e cloro. In questo genere di impianti il prodotto principale è il cloroformio ($CHCl_3$), ma normalmente viene prodotta una miscela dei diversi idrocarburi clorurati C_1 e C_2 . La tabella 1 riporta le caratteristiche dei reagenti e prodotti che sono presenti in questo tipo di impianti nelle normali condizioni operative. I prodotti ottenuti in quantità maggiore sono cloroformio e tetracloruro di carbonio. Il clorometano ed il cloruro di metilene devono essere considerati intermedi, mentre i C_2 sono sottoprodotti del processo. Come si vede, la maggior parte dei prodotti del processo dà luogo all'applicazione del "rapporto di sicurezza" secondo la normativa "Seveso-II" solo se presente in quantità superiore a 200t. I reagenti, invece, hanno un limite che varia da 25 a 50t per cloro e metano rispettivamente.

Il processo di clorurazione consiste generalmente in una sintesi termica effettuata in fase gas a temperature comprese tra 300 e 500°C. A questa segue una sezione di separazione dell'acido cloridrico prodotto dalla reazione, ed una di distillazione e rettificazione dei prodotti. In generale, dovrà essere presente anche una sezione di stoccaggio delle cloroparaffine prodotte.

sostanza	classificazione di rischio	dichiarazione limite di soglia (t)	rapporto di sicurezza limite di soglia (t)
metano	F+ R12	10	50
cloro	T R23	10	25
clorometano	F+ Xn R12, 40, 48/20	10	50
cloruro di metilene	Xn R40	---	---
cloroformio	Xn R22, 38, 40, 48/20/22	---	---
tetracloruro di carbonio	T R23/24/25, 48/23	50	200
1,1,2-tricloroetano	Xn R20/21/22	---	---
1,1,1,2-tetracloroetano	Xn R20/21/22	---	---
1,1,2,2-tetracloroetano	T+ R26, 27	5	20
pentacloroetano	T, N R40, 48/23, 51/53	50	200
esacloroetano	T R45, 20/21/22	50	200

Tabella 1: Caratteristiche della sostanze presenti in un impianto di produzione di cloroparaffine C_1 e C_2

3. FORMAZIONE DI PRODOTTI PERICOLOSI DA IDROCARBURI CLORURATI IN INCIDENTI

Gli strumenti sviluppati in collaborazione con il MAHB hanno permesso l'individuazione dei prodotti pericolosi la cui formazione è da ritenersi possibile a seguito della perdita di controllo di un impianto di produzione di cloroparaffine. E' importante ricordare che questi strumenti sono stati sviluppati nella prospettiva dell'applicazione della Direttiva "Seveso-II", quindi sono particolarmente orientati all'individuazione dei prodotti più pericolosi rispetto ai criteri dati dalla Direttiva. Infatti la Direttiva fornisce un criterio indiretto di classificazione della pericolosità delle sostanze basato sulle quantità che provocano l'applicazione degli obblighi di "notifica" (art.9) e di "rapporto di sicurezza" (art.6/7): una sostanza è considerata tanto più pericolosa dal punto di vista della Direttiva quanto più bassi sono i valori delle quantità di soglia. L'analisi è stata perciò focalizzata principalmente ad individuare la possibile formazione accidentale di sostanze che abbiano soglie inferiori a quelle delle sostanze normalmente presenti sull'impianto (vedi tabella 1).

L'approccio a macrocomponenti sviluppato in uno studio precedente [9] permette di integrare l'analisi storica effettuata attraverso il database EUCLIDE per identificare i possibili prodotti pericolosi formati in condizioni di "fuori controllo". Questo approccio, basato sull'analisi degli eteroatomi (atomi diversi da carbonio ed idrogeno) presenti nel sistema chimico in esame, fornisce informazioni sui principali prodotti pericolosi la cui formazione è possibile. La presenza di alogeni nell'inventario dell'impianto indica che i principali prodotti pericolosi da considerare ai fini della presente analisi sono acido cloridrico, cloro, fosgene e diossine (PCDD/PCDF). Tuttavia, l'eventuale formazione di cloro ed acido cloridrico nel caso in esame è di secondaria importanza, in quanto entrambe queste sostanze sono già presenti nell'inventario dell'impianto in condizioni di normale funzionamento.

id.	anno	processo	operazione	causa	scenario	sostanze formate
73	1994	trasporto	---	deragliamento	rilascio incendio	acido cloridrico cloro fosgene PCDD/PCDF
93	1991	trasporto	---	reaz. chimica imprevista	incendio	acido cloridrico fosgene PCDD/PCDF
124	1974	produzione vernici	n.d.	errore operatore	incendio	cloro acido cloridrico fosgene
269	1993	produzione farmaci	distillazione	reaz. chimica imprevista	incendio esplosione rilascio	acido cloridrico cloro fosgene PCDD/PCDF
271	1985	produzione pesticidi	stoccaggio	rottura componente	esplosione rilascio	fosgene
309	1996	produzione pesticidi	reaz. chimica	rottura componente	esplosione rilascio	acido cloridrico fosgene
362	1991	clorurazione di alchili	reaz. chimica	rottura componente	esplosione rilascio	fosgene

Tabella 2: Incidenti che hanno coinvolto cloroparaffine C_1 e C_2 riportati dal database EUCLIDE

Un primo dato di conferma è l'analisi storica degli incidenti che hanno coinvolto le sostanze elencate in tabella 1, al fine di verificare se in passato siano avvenuti incidenti che hanno portato alla formazione di quantità non trascurabili di prodotti pericolosi. A questo scopo è stato utilizzato il database EUCLIDE. Il

database riporta dati su 406 incidenti avvenuti nell'industria di processo in cui è stata registrata la formazione di prodotti pericolosi a seguito della deviazione dalle normali condizioni di funzionamento. Ulteriori dettagli sul database sono disponibili in letteratura [13]. L'analisi del database ha portato ad individuare 7 incidenti in cui sono state coinvolte le cloroparaffine elencate in tabella. Le principali caratteristiche di questi incidenti, nonché le sostanze pericolose che si sono formate, sono riportate in tabella 2.

Dalla tabella si può vedere che le sostanze sviluppate sono principalmente cloro, acido cloridrico, fosgene e diossine (PCDD e PCDF). Non sono disponibili nel database dati sulle quantità delle sostanze rilasciate negli incidenti, per cui non è possibile verificare l'importanza relativa della formazione dei diversi composti sulle conseguenze dell'incidente. E' comunque importante notare che è stato registrato almeno un incidente in cui la perdita di controllo di un impianto di produzione di cloroparaffine ha portato alla formazione di quantità non trascurabili di prodotti pericolosi (fosgene nel caso specifico). Come si è già detto, la formazione di cloro ed acido cloridrico appare secondaria nel caso in esame, in quanto entrambe queste sostanze sono già presenti nell'inventario dell'impianto.

Dal punto di vista della Direttiva "Seveso-II", entrambi questi prodotti sono estremamente più pericolosi di quelli presenti sull'impianto nelle normali condizioni operative. Infatti il fosgene ha un limite di 0.3 per l'applicazione dell'obbligo di notifica, mentre le diossine hanno un limite di 1kg calcolato rispetto all'indice di tossicità equivalente (ITEQ).

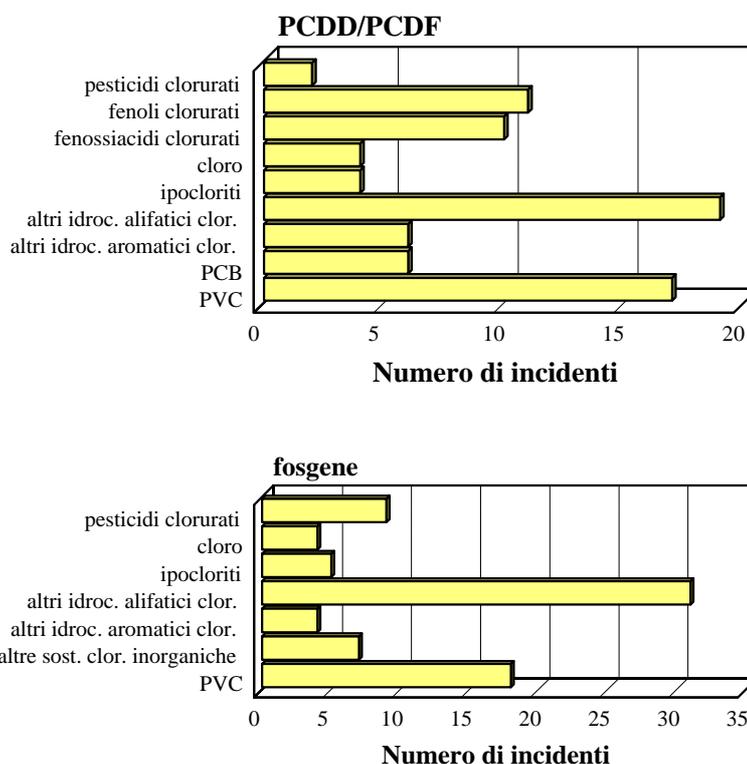


Figura 1: Precursori di diossine e fosgene negli incidenti registrati dal database EUCLIDE

L'analisi dei dati di EUCLIDE permette inoltre di mettere in evidenza che gli idrocarburi clorurati hanno dato luogo alla formazione di diossine e di fosgene in numerosi incidenti. La figura 1 riporta i dati sui precursori di diossine e fosgene negli incidenti presenti nel database. La figura 2 evidenzia che la formazione di diossine e fosgene è avvenuta sia in incendi che in incidenti causati dal "runaway" termico del processo.

Come si vede dalla figura 3, le conseguenze della formazione imprevista di diossine e fosgene sono in generale piuttosto gravi. L'evacuazione della popolazione e l'interruzione del traffico sono misure che spesso devono essere adottate a seguito di questi incidenti. Si può concludere che, dal punto di vista delle conseguenze incidentali, la formazione imprevista di sostanze quali fosgene e diossine in incidenti non deve

essere sottovalutata, anche se nessun dato certo è disponibile sulle quantità di sostanze formate negli incidenti.

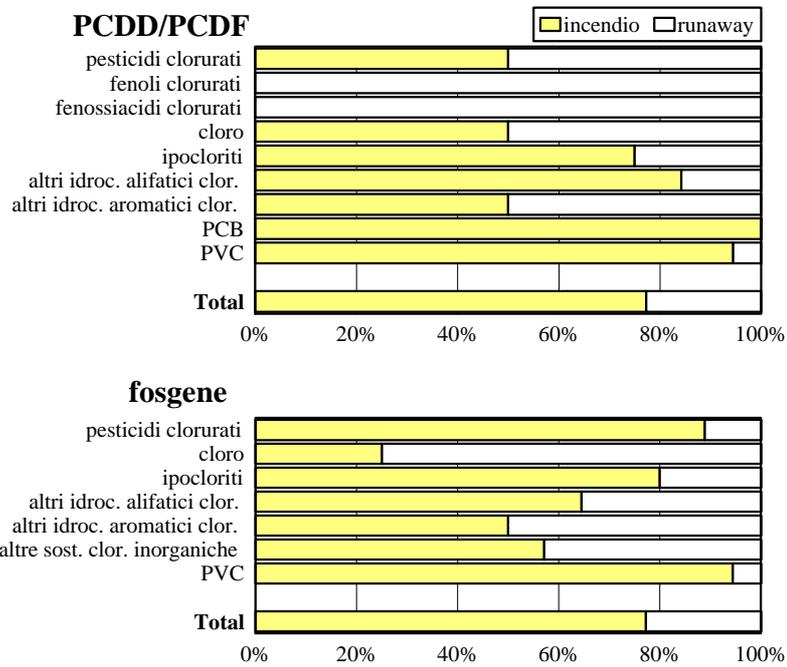


Figura 2: Scenari incidentali che hanno portato alla formazione di diossine e fosgene a partire dai diversi precursori

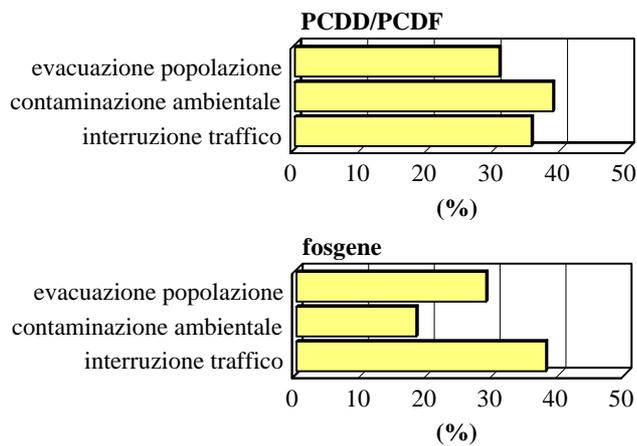


Figura 3: Conseguenze degli incidenti che hanno portato alla formazione di diossine e fosgene

L'approccio basato sugli schemi a macrocomponenti ha dunque reso possibile l'individuazione di due classi di sostanze pericolose la cui possibile formazione a seguito di eventi incidentali deve essere considerata nell'analisi di sicurezza del processo. L'analisi dei dati del database EUCLIDE ha permesso di confermare che in alcuni incidenti è stata registrata la formazione imprevista di queste sostanze e che questa ha avuto conseguenze non trascurabili dal punto di vista degli effetti incidentali.

4. VALUTAZIONE DELLE CONSEGUENZE

4.1 Definizione degli scenari incidentali

Entrambi gli strumenti utilizzati nel paragrafo precedente hanno fornito dati importanti, ma solo di carattere qualitativo. E' importante a questo punto per valutare le conseguenze della formazione di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo del processo nel caso in esame.

A questo scopo è necessario in primo luogo ipotizzare gli scenari incidentali da prendere come riferimento per l'analisi. Per definire gli scenari incidentali è necessario individuare gli eventi incidentali che possono portare a reazioni impreviste con la formazione di sostanze pericolose. Questo è stato possibile sulla base della descrizione del processo riportata in letteratura [12] e ai dati disponibili su alcuni impianti di produzione di cloroparaffine. Gli eventi incidentali più credibili risultanti da questa analisi sono:

- esplosione interna nei reattori di clorazione con rilascio della miscela di gas contenuta
- rilascio di gas di processo da guardia idraulica a seguito di anomalie
- rilascio dalla tenuta di pompe
- rilascio durante le operazioni di travaso a ferrocisterne e/o autobotti
- incendio nel parco stoccaggi che coinvolga i serbatoi di stoccaggio dei prodotti

Le conseguenze di questi eventi sono in generale il rilascio di una miscela infiammabile di gas, costituita da metano, cloro e clorometani C_1 e C_2 . La formazione di prodotti pericolosi può avvenire principalmente a seguito dell'innescò e della combustione di queste miscele gassose.

evento	sequenza	composti rilasciati	quantità
<i>esplosione interna dei reattori di clorazione</i>	rilascio miscela gassosa intervento sistemi di blocco innescò della miscela	miscela metano-cloro-cloropar. C_1 - C_2 cloroparaffine: 80% in peso	0.5-3 kg
<i>rilascio di gas di processo da guardia idraulica</i>	rilascio miscela gassosa intervento manuale operatori per shut-down di emergenza innescò della miscela	miscela metano-cloro-acido cloridrico-cloroparaffine C_1 - C_2 cloroparaffine: 50% in peso	100-300 kg
<i>rilascio da tenuta pompe</i>	rilascio cloroparaffine C_1 liquide formazione pozza innescò	cloruro di metilene cloroformio tetracloruro carbonio	100-200 kg
<i>rilascio durante il travaso a ferrocisterne</i>	rottura manichetta rilascio cloroparaffine C_1 liquide intervento manuale operatore per blocco formazione pozza innescò	cloroformio	1t
<i>incendio nel parco stoccaggi</i>	irraggiamento da incendio su serbatoio prodotti sversamento e tank fire	cloruro di metilene (100 m ³) cloroformio (200m ³) tetracloruro carbonio (200m ³) miscela cloropar. C_2 (200m ³)	100-200t

Tabella 3: Caratteristiche dei rilasci conseguenti agli eventi incidentali individuati

La stima delle quantità rilasciate richiede di definire le caratteristiche dell'impianto e non solo del processo. Per questo motivo le quantità di composti coinvolte nei diversi eventi incidentali e la natura dei composti rilasciati sono state ipotizzate in base ad alcune ipotesi sulle caratteristiche di impianto di

produzione di cloroparaffine. Le ipotesi effettuate sono state discusse altrove [14] e non verranno approfondite nell'ambito del presente lavoro.

La tabella 3 riporta le quantità e le composizioni stimate per le miscele rilasciate a seguito dei singoli eventi incidentali. Come si vede dalla tabella, l'evento che coinvolge le quantità maggiori di sostanze è l'incendio dei serbatoi di stoccaggio dei prodotti. Per questi si è assunta una dimensione ragionevole basata su una potenzialità dell'impianto di circa 50kt/annue di cloroparaffine. Gli altri eventi incidentali coinvolgono quantità di sostanze sensibilmente inferiori. Inoltre, in alcuni casi, in particolare per il rilascio dalla tenuta di pompe e il rilascio durante il trasferimento a ferrocisterna o autobotte, l'innescò delle sostanze rilasciate appare improbabile in quanto sono assenti sostanze infiammabili (in particolare non è presente metano, come negli altri casi) e i clorometani con più di un atomo di cloro sono scarsamente infiammabili. Il fatto che il processo avvenga in fase gassosa e la presenza di sistemi di blocco (che dovrebbe essere garantita dai criteri di buona progettazione) limita in modo sensibile le quantità di sostanze in gioco negli eventi che possono coinvolgere le apparecchiature di processo.

evento	composti rilasciati	entità rilascio	fosgene	PCDD/PCDF
<i>esplosione interna dei reattori di clorazione</i>	miscela metano-cloro-cloropar. C ₁ -C ₂ cloroparaffine: 80% in peso	0.5-3 kg	0.005-0.75 kg	>10 ⁻¹⁰ kg
<i>rilascio di gas di processo da guardia idraulica</i>	miscela metano-cloro-acido cloridrico-cloroparaffine C ₁ -C ₂ cloroparaffine: 50% in peso	100-300 kg	1-75 kg	10 ⁻⁷ -3·10 ⁻⁵ g
<i>rilascio da tenuta pompe</i>	cloruro di metilene cloroformio tetracloruro carbonio	100-200 kg	1-50 kg	10 ⁻⁷ -2·10 ⁻⁵ g
<i>rilascio durante il travaso a ferrocisterne</i>	cloroformio	1t	10-250 kg	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴ g
<i>incendio nel parco stoccaggi</i>	cloruro di metilene (100 m ³) cloroformio (200m ³) tetracloruro carbonio (200m ³) miscela cloropar. C ₂ (200m ³)	100-200t	1-75 t	10 ⁻⁴ -2·10 ⁻² g

Tabella 4: Ordine di grandezza delle quantità di prodotti pericolosi la cui formazione è possibile a seguito degli eventi incidentali individuati

4.2 Stima delle quantità di sostanze pericolose formate

L'individuazione degli eventi incidentali e la stima delle quantità di sostanze coinvolte negli incidenti è il punto di partenza per poter stimare l'ordine di grandezza delle quantità di sostanze pericolose la cui formazione durante la perdita di controllo del sistema è possibile.

Per poter stimare le quantità di prodotti pericolosi formati è però necessario disporre di dati sulla formazione di fosgene e diossine da idrocarburi alogenati in incidenti. Come si è già detto, dati sperimentali di questo tipo sono quasi completamente assenti per quanto riguarda i composti più frequentemente utilizzati dall'industria di processo. Gli studi dedicati alla produzione di composti pericolosi in incidenti riportati in letteratura riguardano principalmente la combustione di pesticidi. Dati sui prodotti ottenuti dalla combustione di idrocarburi clorurati sono relativi principalmente al funzionamento di combustori.

Gli eventi incidentali individuati per la formazione di fosgene e diossine comportano tutti l'incendio di miscele di idrocarburi. Poiché è difficile prevedere le condizioni di combustione durante un incendio, che possono variare notevolmente da caso a caso, i dati presenti in letteratura, per quanto non specifici, sono stati utilizzati al fine di ottenere una stima di massima delle quantità di prodotti pericolose formate negli eventi incidentali.

Per la formazione di fosgene da idrocarburi clorurati, sono stati reperiti vari studi in letteratura [15, 16, 17, 18, 19]. Le rese sperimentali in fosgene calcolate in base ai risultati riportati sono comprese tra 1.5 e 25% in peso degli idrocarburi clorurati. L'ampiezza dell'intervallo di variazione è dovuta alle condizioni di prova molto differenti utilizzate dai diversi autori, in particolare per quanto riguarda la temperatura e la stechiometria della combustione. Tuttavia l'incertezza presente rispetto alle condizioni di combustione durante un incendio in un impianto di processo induce a considerare in prima ipotesi l'intero intervallo di variazione dei valori.

Per quanto riguarda la formazione di diossine da idrocarburi clorurati, i dati reperiti sono anche in questo caso molto variabili, ma sono stati presi a riferimento valore di 10^{-10} - 10^{-12} g/g riportati in uno studio specifico [8].

La tabella 4 mostra i risultati dei calcoli effettuati per la stima delle quantità di fosgene e diossina formate a seguito degli eventi incidentali individuati per il processo in esame. Come si vede, le quantità di diossine formate si possono ritenere in ogni caso trascurabili. D'altronde la formazione di questi composti a partire da idrocarburi alifatici clorurati a basso peso molecolare non è favorita da un punto di vista chimico. Le quantità di fosgene la cui formazione è da ritenersi possibile sono invece estremamente più elevate. Anche assumendo cautelativamente che le quantità effettivamente formate siano un 10% dei valori mostrati nella tabella, ipotizzando quindi che solo un 10% dei clorometani partecipi effettivamente alle reazioni di combustione, le rese ottenute restano in alcuni casi al di sopra di 1t.

Si può concludere che l'eventualità della formazione di fosgene a seguito di incidenti in impianti di produzione di cloroparaffine non può essere trascurata nell'analisi di sicurezza di questo tipo di impianti. Infatti l'analisi degli effetti fisici del rilascio di quantità di fosgene dell'ordine di quelle calcolate in tabella 4, in particolare per il caso degli stoccaggi, porta sicuramente all'individuazione di zone in cui la concentrazione di fosgene formato a seguito dell'incidente è superiore all'IDLH della sostanza (2ppm).

4.3 Implicazioni normative

E' interessante analizzare le implicazioni dei calcoli effettuati nella sezione precedente dal punto di vista dell'applicazione della Direttiva "Seveso-II". L'articolo 2 della direttiva, infatti, richiede di considerare come effettivamente presenti nell'inventario dell'impianto i prodotti che "è ragionevole supporre che si possano formare a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale". Nel caso in esame, dunque, le quantità di fosgene formate a seguito degli eventi incidentali individuati dovrebbero essere considerate nell'inventario di impianto.

Nella Direttiva "Seveso-II" il limite per l'applicazione dell'obbligo di notifica è di 0.3t, mentre l'obbligo di rapporto di sicurezza è per quantità superiori a 0.75t. Entrambi questi valori sono superati dalle stime effettuate in tabella 4 per il caso degli stoccaggi.

E' importante anche notare come il cloroformio non dia luogo all'obbligo di notifica o di rapporto di sicurezza. Tuttavia, la potenziale formazione di quantità rilevanti di fosgene dalla combustione di cloroformio, nel caso in cui un incidente comportante il coinvolgimento del serbatoio in un incendio sia da ritenersi credibile, potrebbe causare l'applicazione degli adempimenti richiesti dalla Direttiva. I criteri additivi proposti dalla nuova direttiva rendono inoltre ancora più importante l'influenza della possibile formazione di quantità anche limitate di sostanze pericolose quali il fosgene.

5. CONCLUSIONI

Questo studio ha rappresentato un primo tentativo di utilizzare per l'analisi di un caso pratico nell'ambito dell'industria di processo un approccio sistematico all'identificazione delle sostanze pericolose formate in incidenti. Sono state analizzate le conseguenze della possibile formazione di prodotti pericolosi a seguito della perdita di controllo di un impianto per la produzione di cloroparaffine. In base a dati di letteratura e ad alcune ipotesi sul processo è stato possibile effettuare anche una stima di larga massima delle quantità di sostanze pericolose la cui formazione a seguito di eventi incidentali è da ritenersi possibile.

Il maggiore problema incontrato è legato all'indisponibilità di dati attendibili sulle quantità di prodotti pericolosi formati in incidenti. I risultati ottenuti, infatti, pur avendo permesso di stimare l'ordine di grandezza delle quantità di sostanze formate in incidenti, hanno un'elevata incertezza causata dall'assenza di dati sperimentali specifici.

Dall'analisi effettuata è stato comunque possibile valutare che a seguito della deviazione dalle normali condizioni operative è possibile la formazione di quantità rilevanti di fosgene. Queste possono essere

importanti sia dal punto di vista degli effetti fisici, cioè delle concentrazioni di sostanze tossiche rilasciate a causa dell'incidente, sia dal punto di vista dell'applicazione della Direttiva "Seveso-II". L'eventuale inclusione nell'inventario dell'impianto delle sostanze pericolose la cui formazione è possibile a seguito della perdita del controllo del processo, richiesta dalla Direttiva, potrebbe far cambiare la posizione di questo tipo di impianti dal punto di vista degli adempimenti normativi richiesti.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances. Official Journal of the European Communities, L 10/13, Brussels, 14.1.97.
- [2] V. Cozzani, M. Mossa Verre, S. Zanelli, Direttiva "Seveso-II": le principali innovazioni, *La Chimica e l'Industria* Vol.80, pp.487-490 (1998)
- [3] M. Molag, H. Bartelds, and D. De Weger, Toxic products from pesticide fires, Report 92-366/112327-17897, TNO, Apeldoorn, The Netherlands, 1992
- [4] L. Smith-Hansen, Toxic hazards from chemical warehouse fires, Report RISØ-R-713(EN), RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1994
- [5] S.T. Cole and P.J. Wicks (Eds.), Proceedings of II Industrial Fires Workshop, EUR 15967 EN, European Commission, Luxembourg, 1995.
- [6] K.E. Petersen and B. Rasmussen (Eds.), Industrial Fires III, EUR 17477 EN, European Commission, Luxembourg, 1996.
- [7] H. Bockhorn, in: Proc. 5th International Congress on Toxic Combustion Byproducts, Dayton, 1997, p.30.
- [8] G.C. Choudry, O. Hutzinger, *Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins*, Gordon and Breach Science Publishers, New York 1983
- [9] V. Cozzani, S. Zanelli, *EUCLID: A study on the Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters*, EUR 17351 EN, Commission of the European Communities: Luxembourg 1997
- [10] V. Cozzani, A. Amendola, S. Zanelli, The formation of hazardous substances in industrial accidents, *La Chimica e l'Industria* Vol.79, pp.1357-1362 (1997)
- [11] V. Cozzani, A. Amendola, S. Zanelli, Formation and release of hazardous substances as a consequence of out of control conditions, *Proc. 9th International Symposium on Loss prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Editorial Signo: Barcelona, 1998; pp.1276-1285
- [12] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; J.Wiley: New York (1992)
- [13] V.Cozzani, S.Zanelli, A.Amendola, M.Smeder, EUCLIDE database for the study of chemical reaction hazards, *Proc. Annual Meeting of the Society for Risk Analysis*, Center for Risk Research: Stockholm 1997; pp.224-233
- [14] F.Pappalardo, *Formazione di prodotti nocivi in sistemi reagenti fuori controllo*, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Pisa, 1998
- [15] J.F.Roesler, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Inhibition and oxidation characteristics of chloromethanes in reacting CO/H₂O/O₂ mixtures, *Combust.Sci.Technol.* vol.120, pp.11-37 (1996)
- [16] M.J. Thomson, B.S. Higgins, D.Lucas, C.P. Koshland, R.F. Sawyer, Phosgene formation from 1,1,1-trichloroethane oxidation, *Combust.Flame* Vol.98, pp.350-360 (1994)
- [17] M.J. Thomson, D.Lucas, C.P. Koshland, R.F. Sawyer, Y.P.Wu, J.W. Bozzelli, an experimental and numerical study of the high temperature oxidation of 1,1,1-trichloroethane, *Combust.Flame* Vol.98, pp.155-169 (1994)
- [18] W.J. Lee, B. Cicek, S.M. Senkan, Chemical structures of fuel-rich and fuel-lean flames of CHCl₃/CH₄ mixtures, *Environ.Sci.Technol.* Vol.27, pp.949-960 (1993)
- [19] F. Faucher, G.Carrier, J.C. Panisset, Health risk assessment study for a general population in case of fire of high quantities of 1,1,1-trichloroethane in urban zones, *J.Haz.Mat.* Vol. 45, pp.141-147 (1996)