UN CASO DI INCENDIO IN UN AZIENDA DEL SETTORE GALVANICO

Paolo Maurizi 1, Giovanni Vassallo 1, Fabio Dattilo 2, Vincenzo Restaino 3, Loris Tomiato 3, Paolo Degan 3, Franco Antonello 4;

1 Comando Provinciale dei Vigili del Fuoco di Vicenza, 2 Comando Provinciale dei Vigili del Fuoco di Venezia, 3 ARPAV, via Spalato, 14/16 – Vicenza, 4 Artes srl Mirano (VE).

0 SOMMARIO

Le aziende galvaniche sono soggette alla normativa Seveso solitamente per la presenza di bagni con soluzioni contenenti Sali di Cianuro o anidride cromica. A seconda della concentrazione dei Cianuri e dell'anidride cromica i bagni si possono definire tossici o molto tossici. Inoltre le fluttuazioni di concentrazioni che si hanno nei bagni a seguito dei rabbocchi di cianuro o cromo esavalente fanno variare spesso la classificazione del pericolo con cui si identificano i bagni stessi.

E'da far presente che con l'entrata in vigore del 29° adeguamento, recepito in Italia con il decreto del Ministero della Salute 29 Febbraio 2006, attuazione della direttiva 2004/74/CE, l'anidride cromica è stata classificata molto tossica con concentrazioni maggiori del 7%, così come per i Cianuri, e pertanto anche le aziende che svolgono cromatura sono rientrate negli obblighi previsti dal D.lgs 334/99 integrato e modificato dal D.lgs 238/2005. A seguito di tale adeguamento alla norma tecnica sulla classificazione delle sostanze pericolose anche bagni con cromo esavalente utilizzati per aumentare la resistenza del metallo vengono computati nella valutazione dell'assoggetabilità agli obblighi previsti dal D.lgs. 334/99 s.m.i.

Gli enti preposti al controllo delle aziende galvaniche, ovvero ARPAV, Vigili del Fuoco e Spisal solitamente valutano oltre all'assoggetabilità di tali aziende, gli aspetti di rischio sia per il bersaglio uomo sia per la matrice ambientale in relazione alla contaminazione del suolo e del sottosuolo.

Tuttavia l'incidente che nel presente articolo viene riportato, verificatosi presso un'azienda di Cromatura nel Comune di Valdagno in provincia di Vicenza ha messo in luce un aspetto legato all'infiammabilità ovvero all'incendio del materiale di rivestimento delle vasche di lavorazione galvanica. Questo rappresenta un caso di studio da tenere in considerazione sia in termini di progettazione che di procedure operative del Sistema di Gestione della Sicurezza da valutare, qualora ci si imbatta nella termostatazione di bagni galvanici. Altro aspetto importante che ha evidenziato l'evento è la formazione di prodotti pericolosi oltre alle sostanze reali presenti nello stabilimento.

1 PREMESSA

Di seguito viene riportata la descrizione del processo, dell'assogettabilità e delle problematiche della normativa Seveso delle aziende Galvaniche, con particolare riguardo all'esperienza del territorio della provincia di Vicenza, per poi prendere in esame l'azienda di cromatura della provincia di Vicenza in cui è avvenuto il caso incidentale, al fine di individuarne le cause e le eventuali azioni e misure di prevenzione messe in atto per evitarne il ripetersi.

2 IL PROCESSO DI LAVORAZIONE

La galvanostegia è un processo elettrochimico con il quale è possibile ricoprire stabilmente un oggetto metallico con un metallo più pregiato (es. rame, nichel, zinco, ottone, etc.). Si effettua in un bagno galvanico sfruttando il passaggio di una corrente continua a basso voltaggio. L'oggetto funge da catodo e su di esso si ha la riduzione del metallo pregiato, mentre come anodo si utilizza una lamina dello stesso metallo che, ovviamente, si ossida. Il bagno galvanico è una soluzione di un sale del metallo pregiato di cui si vuol formare il rivestimento. La lavorazione consiste in una fase di sgrossatura e pulizia dell'oggetto metallico, un successivo rivestimento con il metallo pregiato e un trattamento di consolidamento del metallo per aumentare la resistenza dello stesso.

2.1 Preparazione della Superficie

Condizione essenziale per l'adesione del metallo al pezzo di lavorazione è la perfetta pulizia della superficie da ricoprire e la sua preparazione.

Essa si può realizzare in diversi modi: sgrassaggio chimico, decapaggio chimico, sgrassaggio elettrolitico, decapaggio elettrolitico e attivazione/neutralizzazione.

- Sgrassaggio chimico

Sono bagni che lavorano a caldo (60°C), formati da soluzioni acquose di preparati pronti all'uso, composti principalmente da soda caustica, silicati, tensioattivi anionici, carbonati, fosfati trisodici.

- Decapaggio chimico

Sono bagni che lavorano a caldo (40°C), formati da soluzioni acquose di acidi minerali forti con l'aggiunta di tensioattivi per migliorare la bagnabilità dei pezzi.

- Sgrassaggio elettrolitico

Sono bagni che lavorano a freddo, formati da soluzioni acquose di preparati pronti all'uso composti principalmente da soda caustica, silicati, tensioattivi anionici, carbonati, fosfati trisodici. In alcune specifiche formulazioni, possono venire aggiunte significative quantità di cianuro di sodio come complessante dei metalli.

- Decapaggio elettrolitico

Sono bagni che lavorano a freddo, formati da soluzioni acquose di acido solforico.

- Attivazione/Neutralizzazione

Sono soluzioni acquose, a bassa concentrazione e a temperatura ambiente, che solitamente servono a condizionare favorevolmente la superficie dei pezzi prima della deposizione. Possono essere, a seconda dei casi, delle soluzioni a base di acidi minerali forti oppure di soda caustica.

2.2 Deposizione Dei Metalli

Per questo trattamento vengono utilizzati bagni di zinco, rame, nichel, ottone, etc.. con cianuri o a base alcalina esenti da cianuri cioè soluzioni basiche i cui costituenti sono zinco, rame o nichel, ottone in soluzione con soda caustica.

L'immersione del materiale (che funge da catodo) nella soluzione di zinco, rame, nichel (anodo) attraverso il passaggio di corrente continua fa si che avvenga l'elettrodeposizione del metallo presente in soluzione sulla superficie del pezzo.

La brillantezza è inoltre ottenuta mediante l'aggiunta di brillantanti che possono depositarsi sul catodo modificando la struttura del deposito.

Al termine della deposizione del metallo il prodotto subisce una fase di finitura detta passivazione.

2.3 Cromatura

Per la cromatura galvanica si impiegano generalmente bagni a base di anidride cromica (CrO3), detta anche comunemente acido cromico o triossido di cromo, e di acido solforico,in proporzioni variabili e con varie aggiunte (fluoruri, ecc.), a seconda del tipo di deposizione desiderato: la brillantezza dipende dalla densità di corrente, dalla temperatura del bagno e dal rapporto tra il contenuto di anidride cromica e la concentrazione di solfati. La cromatura si distingue dalle altre elettrodeposizioni per l'utilizzo di anodi insolubili necessari per riossidare il cromo trivalente formatosi, che in concentrazioni eccessive pregiudica la brillantezza del deposito, a cromo esavalente.

I bagni galvanici usati per la cromatura si dividono in due categorie:

- cromatura decorativa, il cui scopo è migliorare l'estetica attraverso un sottile strato di cromo (temperatura di esercizio 25-30°C e densità di corrente 10-20 A/dm2);
- cromatura a spessore o dura, quando l'estetica è solo una caratteristica marginale rispetto ad altre proprietà quali la resistenza all'abrasione, alla corrosione, alle temperature (temperatura di esercizio 50-60°C e densità di corrente 40-80 A/dm2).

2.4 Passivazione

La buona resistenza alla corrosione del metallo (zinco, rame, ottone...) è data dalla formazione di uno strato superficiale insolubile di prodotti risultanti dalle reazioni del metallo con elementi presenti in atmosfera. Questo strato diminuisce la lucentezza del materiale e può in alcuni casi, come in atmosfera umida e ambienti chiusi, coprirsi di sali biancastri (ruggine bianca).

La passivazione crea una pellicola superficiale sul metallo depositato per preservarlo dalla formazione di sali.

In funzione della temperatura, del pH, della formulazione della soluzione e del tempo di permanenza nel bagno si possono ottenere passivazioni con grado di resistenza alla corrosione e colorazioni differenti. In diversi casi le colorazioni sono azzurra (detta impropriamente bianca) e gialla. L'utilizzo di una o dell'altra non viene determinato solo da una scelta estetica ma dalla resistenza alla corrosione richiesta. Questa infatti aumenta passando dall'azzurra alla gialla.

3 ASSOGGETTABILITA' ALLA NORMA SEVESO

Nel Territorio della Provincia di Vicenza sono numerose le aziende che operano nel settore della galvanotecnica e di queste circa una decina sono soggette agli obblighi di cui agli artt. 6,7 e 8 della normativa Seveso per la presenza di Sali di cianuro e anidride cromica. Con l'entrata in vigore del 29° adeguamento, recepito in Italia con il decreto del Ministero della Salute 29 Febbraio 2006, attuazione della direttiva 2004/74/CE, la stessa anidride cromica è stata classificata molto tossica con concentrazioni maggiori del 7%, così come per i Cianuri, e pertanto anche le aziende che svolgono cromatura sono rientrate negli obblighi previsti dal D.lgs 334/99 integrato e modificato dal D.lgs 238/2005. Nella tabella seguente si riportano le soglie di concentrazione e i relativi quantitativi definiti solitamente per i bagni delle vasche galvaniche ai fini dell'assogettabilità alla legge Seveso.

Cianuri, Anidride cromica	Notifica (Art. 6 e 7)	Rapporto di Sicurezza (Art.8)
Solidi o liquidi in concentrazione <	50 t.	200 t.
7% peso/peso		
Solidi o liquidi in concentrazione ≥	5 t.	20 t.
7% peso/peso		

In caso di eventi incidentali che si generano per contatto acido base, una delle sostanze tossiche che si possono formare è il cloruro di cianogeno relativamente alla presenza dei cianuri. Altre possibilità di evento incidentale sono collegate ad accidentali contatti tra acido e base o acido ed ipoclorito (sostanza spesso utilizzata nel trattamento delle acque cianuriche).

Il cromo esavalente data la bassa volatilità non viene considerato per gli effetti di tossicità nella respirazione, mentre sono importanti gli aspetti da tenere in osservazione relativamente al bersaglio suolo e sottosuolo. Sono significativi tre casi della Provincia di Vicenza per cui si è verificata la necessità di bonificare il sito contaminato in seguito alla rottura e conseguente perdita di cromo dalle vasche di lavorazione. Tali eventi sono stati definiti come "danno grave", ovvero danno per il quale gli interventi di bonifica e di ripristino ambientale, a seguito dell'evento incidentale, sono stati ritenuti avere un tempo di conclusione superiore a due anni dall'inizio degli interventi stessi, ai sensi del D.M.LL.PP 9 maggio 2001.

4 ATTIVITA' DELL'AZIENDA COINVOLTA NELL'INCIDENTE

L'azienda CROMAPLAST S.r.l. sita a Piana di Valdagno nella Provincia di Vicenza è specializzata nello stampaggio e nella cromatura di articoli in materiale plastico ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) per la realizzazione di manufatti del settore automobilistico.



Figura 1 Lavorazione finita di un elemento automobilistico

Lo stabilimento è composto da:

Impianti di produzione

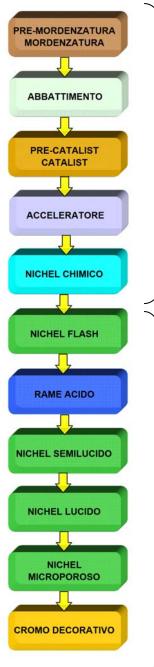
- stampaggio
- linea di trattamento galvanico
- finiture accessorie

Stoccaggi e magazzini

Servizi ed aree comuni

- centrale termica
- circuiti utilities (aria compressa, acqua, energia elettrica, metano)
- uffici, laboratori, mensa aziendale
- trattamento chimico fisico delle acque reflue

In seguito viene riportata una descrizione del processo galvanico svolto nello stabilimento CROMAPLAST Srl.In cui si è verificato l'incidente.



Impianti di trattamento galvanico

La cromatura dei manufatti in plastica consiste nell'immersione degli stessi in apposite vasche contenenti soluzioni di sali di cromo o rame o nichel ed additivi specifici.

Il processo di cromatura si articola in due fasi: metallizzazione chimica ed elettrodeposizione di rame, nichel e cromo metallo.

FASE CHIMICA: processo di riduzione chimica del nichel, ovvero la metallizzazione superficiale dei manufatti in plastica mediante la quale si rende conducibile elettricamente il supporto in materiale plastico. La sequenza operativa è la seguente:

- PRE-MORDENZATURA, MORDENZATURA: ossidazione dell'ABS a mezzo di intacco in soluzione solfo-cromica:
- ABBATTIMENTO: (neutralizzazione), eliminazione del cromo esavalente dalla superficie trattata;
- PRE-CATALIST, CATALIST: (attivazione), deposito sulla superficie di un sottile strato di palladio e stagno che funge da catalizzatore;
- ACCELERATORE: energicizzazione del catalizzatore sciogliendo i sali palladiosi e stannosi così da liberare i nuclei di palladio attivo;
- NICHEL CHIMICO: (deposizione chimica), reazione chimica spontanea mediante cui si deposita metallo sul substrato, riduzione dello ione nichel a metallo.

FASE GALVANICA: elettrodeposizione degli strati metallici secondo la sequenza operativa seguente:

- ATTIVAZIONE : immersione in un bagno diluito di acido solforico;
- ELETTRODEPOSIZIONE: deposizione in sequenza di nichel metallo, rame metallo, nichel metallo e cromo metallo.

Le fasi descritte sono svolte in due gruppi di elettrolisi a conduzione automatica denominati rispettivamente linea 2004 e A1-A2. Le vasche di trattamento galvanico sono intervallate da vasche dedicate al lavaggio, recupero, manutenzione anodi e forno di asciugatura. La tensione di elettrodeposizione è di 2-3 V cc ottenuta mediante raddrizatori autoregolanti, protetti con fusibili posti sulle linee di alimentazione.

5 DESCRIZIONE SINTETICA DELL'EVENTO

Verso le ore 3:40 del 27/11/2007 l'addetto al reparto galvanica notava del fumo proveniente dalla parte sud della linea A1-A2 e localizzava un principio d'incendio all'interno di una delle vasche del nichel chimico della linea 2004.

L'addetto provvedeva ad allertare l'operatore della squadra antincendio e il coordinatore delle emergenze e venivano attuate le procedure previste dal piano di emergenza (evacuazione del personale, fermata e messa in sicurezza di tutti gli impianti, comunicazione con richiesta di intervento ai VVF).

L'incendio veniva inizialmente arginato con gli estintori ed era poi controllato dalla squadra dei VVF che procedeva allo spegnimento con acqua.

La combustione si era originata in una vasca del nichel chimico e si era propagata alle strutture e al rivestimento in PVC e polipropilene delle vasche adiacenti coinvolgendo anche le tubazioni dell'impianto di aspirazione, con successivo parziale cedimento.



Figura 2 Particolare dell'incendio linea 2004 con coinvolgimento apparecchiature

Alle ore 6:30 circa veniva data la comunicazione di cessato pericolo.

Gli effetti sono rimasti limitati all'interno dello stabilimento: l'acqua utilizzata per lo spegnimento ed il contenuto delle vasche sono state tutte raccolte negli appositi bacini di contenimento.

6 MISURE ATTUATE PER IL RIPRISTINO DELLA NORMALE SITUAZIONE

Dopo gli accertamenti eseguiti dagli Enti competenti (ARPAV e VVF), che hanno compreso anche la misurazione di eventuali inquinanti o sostanze nocive nell'ambiente circostante, rilevando l'assenza di pericolo per la popolazione, l'Azienda ha effettuato ulteriori misurazioni mediante analisi dei residui della combustione e dei liquidi scaricati nel bacino di contenimento.

Nei residui della combustione (strati di fuliggine) sono stati rilevati i normali prodotti della combustione con tenori non elevati di cloruri (140÷260 g/kg).

Cromaplast si è avvalsa della ditta BELFOR Italia, specializzata in bonifiche ambientali di tipo sia civile che industriale, per la bonifica e ripristino delle condizioni di sicurezza ed abitabilità degli ambienti, mediante analisi, pulizia dei residui, bonifica ambientale e riverniciatura, bonifica e ripristino degli impianti recuperabili (quadri elettrici, canale, vasche, macchine, ecc.).

I materiali metallici danneggiati, dopo bonifica, sono stati conferiti per lo smaltimento alla ditta Arco Metal. I liquidi raccolti nel bacino di contenimento, costituiti dalle acque di spegnimento e dai residui dei bagni di nichelatura, sono stati analizzati e recuperati per il trattamento e smaltimento dalla ditta NordEst Ecologia. Le operazioni sono state condotte secondo protocolli delle ditte specializzate e le rilevazioni ed analisi effettuate, dalle quali non sono risultati presenti elementi di pericolo per l'ambiente o per le persone, sono state documentate in appositi bollettini o rapporti che vengono tenuti a disposizione per eventuali riscontri.



Figura 3 Attività di bonifica

7 DESCRIZIONE DEGLI IMPIANTI COINVOLTI

L'incendio ha coinvolto le apparecchiature e strutture della linea di nichelatura denominata 2004; le sostanze presenti nelle vasche interessate erano:

- N°3 vasche nichel chimico: soluzione acquosa con nichel solfato (1-2 g/l nichel metallo), sodio ipofosfito (circa 10-12 g/l), ammoniaca 30% (circa 15 l su 3000 l) capacita della vasca 3000 L cadauna.
- N°1 vasca acceleratore: soluzione acquosa di Macuplex ultracel 9388 (circa 70 g/l) capacita della vasca 3000 L. (Macuplex ultracel 9388 contiene acido ossalico biidrato 60-100% e idrogeno solfato di sodio in concentrazione del 10-30%)
- N°2 vasche di capacità pari a 3000 L cadauna contenenti acqua di lavaggio
- N°2 vasche vuote
- N°1 vasca contenente circa 1200 L di soluzione di nichel chimico senza ammoniaca
- N°1 vasca contenente circa 1700 L di soluzione acquosa contenete 100 L di acido nitrico al 30 %.



Figura 4 Incendio delle vasche della lavorazione nichel chimico

Le vasche di trattamento "nichel chimico" sono in polipropilene e le vasche rimanenti sono in ferro, entrambe rivestiste internamente ed esternamente in PVC. Tutte le vasche sono dotate di indicatore ed allarme di livello e sono inserite in un bacino di contenimento, costituito da una base in cemento armato rivestito di PVC. Tale bacino è caratterizzato da una pendenza verso il lato ovest del reparto galvanico dove un indicatore ed allarme di livello segnala l'eventuale presenza del liquido ed una pompa manuale di rilancio ne permette l'invio ad un serbatoio di stoccaggio situato presso il depuratore per il successivo trattamento. Le emissioni di vapori dalle vasche galvaniche sono state captate dall'impianto di aspirazione e sono state convogliate verso torri di abbattimento ad acqua distinte per linee di trattamento.

Le vasche interessate dall'evento sono identificate con i numeri da 31 a 37 (in sequenza), e sono dotate di termoresistenza di riscaldamento, posta all'interno di una guaina protettiva in Moplen (polipropilene), per mantenere la temperatura dei bagni a circa 27°C. Il controllo della temperatura viene fatto mediante un termometro che invia il segnale rilevato al PLC il quale provvede all'inserimento o disinserimento della termoresistenza.

Ogni vasca è inoltre dotata di un sensore di livello a galleggiante che funge da blocco di minimo livello, assicurando l'esclusione della termoresistenza nel caso in cui il livello della vasca scenda sotto la soglia minima; ciò allo scopo di evitare il surriscaldamento della termoresistenza quando non sia immersa nel liquido del bagno.

La potenza di ogni sistema di riscaldamento è di 9 kW.

8 RICOSTRUZIONE DELL'EVENTO

Nella normale operatività delle linee galvaniche sono previste operazioni di travaso dei bagni da una vasca all'altra, sia per permettere la pulizia delle vasche, sia per filtrare i bagni stessi.

Nella notte del 27 Novembre 2007 veniva effettuato il travaso dalla vasca 34 alla 35, entrambe da 3000L, in base a quanto previsto dalle normali procedure operative. Il travaso terminava intorno alle 3 del mattino, cioè fra 30 e 40 minuti prima del manifestarsi dell'incendio.

L'addetto al reparto galvanica dopo aver localizzato un principio d'incendio all'interno di una delle vasche del nichel chimico della linea 2004, immediatamente avvisava l'operatore della squadra antincendio ed il coodinatore delle emergenze; nel frattempo un altro operatore faceva evacuare tutto il personale (numero persone presenti in totale 20, personale ridotto visto l'orario notturno) bloccando e mettendo in sicurezza tutti gli impianti e richiedeva l'intervento dei VVF.

I sopralluoghi effettuati dopo l'incendio non hanno permesso di riscontrare elementi oggettivi che fornissero indicazioni certe delle cause in quanto le parti in materiale plastico risultavano distrutte e quelle in materiale metallico seriamente danneggiate.

Valutando le sequenze di eventi ed analizzando l'assetto del sistema di riscaldamento, si ritiene comunque, con ragionevole certezza, di poter individuare la causa dell'evento nel guasto del sistema di blocco per minimo livello sulla vasca svuotata nella precedente operazione di travaso. Al mancato funzionamento del sensore di minimo livello corrispondeva, infatti, il mancato disinserimento della termoresistenza, con conseguente surriscaldamento della stessa e raggiungimento di temperature in grado di fondere il polipropilene e il PVC ed innescarne la combustione.

Va rilevato che le temperature di innesco del materiale che costituiva la guaina (polipropilene moplen) sono superiori a 440°C (punto di infiammabilità delle polveri), mentre per il rivestimento in PCV la temperatura di innesco è ancora superiore.

Se si ipotizza il guasto del sistema di riscaldamento in una vasca con circa 1000 L di soluzione acquosa del bagno, con la potenza di 9 kW fornita, il tempo necessario per portare il bagno alla temperatura di ebollizione (trascurando il calore di vaporizzazione e supponendo il sistema adiabatico) è dell'ordine di 10 ore.

È ragionevole pertanto ritenere che al termine dell'operazione di travaso della vasca n°34 (ca 3000 L) nella vasca n°35, il sensore di minimo livello non abbia funzionato e quindi non si sia interrotto il riscaldamento nella vasca n°34, con conseguente surriscaldamento della guaina che, dopo un certo tempo ha iniziato la combustione. Il fatto che la vasca n° 34 fosse chiusa dal coperchio ha favorito l'instaurarsi della combustione del moplen e la propagazione al rivestimento in PVC.

Non disponendo di dati puntuali relativi al sistema al momento dell'incidente (calore specifico del materiale costituente la guaina, condizioni al contorno, quali umidità, ventilazione, presenza di un minimo battente di liquido) si può solo fornire una stima di massima per quanto riguarda il tempo di raggiungimento delle condizioni di innesco.

Da schede tecniche generiche il calore specifico del polipropilene (Moplen) è indicato essere circa 2300 J/(kg*°C); con la potenza di 9000 W (J/s) il tempo necessario per riscaldare da 20°C a 500°C un kg di materiale in ambiente adiabatico è poco più di 2 minuti.

In seguito l'azienda ha effettuato delle prove a secco su una resistenza in teflon riscontrando quanto determinato dalle valutazione teoriche in merito al tempo di fusione del materiale plastico nell'ordine di alcuni minuti.

Considerando che possa esserci stata una certa ventilazione che favoriva la dispersione di calore, si può stimare che il tempo di innesco possa essere stato un po' superiore, dell'ordine di 5-10 minuti. Un'altra ipotesi che spiega il ritardo di circa mezz'ora nel rilievo dell'incendio è che ci fosse invece assenza di ventilazione, per cui la combustione si è sviluppata più lentamente per carenza di ossigeno, accelerando al momento dell'apertura del coperchio.

Si è anche considerata la possibilità di sviluppo di fumi contenenti sostanze tossiche, dato che nell'incendio è stato coinvolto il rivestimento in PVC dalla combustione del quale possono formarsi vari prodotti tossici (il Moplen, o polipropilene, dà luogo ai normali prodotti della combustione di idrocarburi composti da carbonio e idrogeno).

Riferendosi alla vasca in cui è avvenuto l'incendio, avente capacità di circa 3000 L, la superficie di rivestimento (interna ed esterna) in PVC risulta di ca 24 mq (dimensioni Lunghezza 3,3 m, larghezza 0,63 m, profondità 1,6 m); con uno spessore del rivestimento in PVC interno pari a 2 mm ed esterno di 1 mm, considerando tutte le vasche coinvolte e considerando che il rivestimento non è bruciato completamente si hanno 0,15 m3 di materiale coinvolto. Con un peso specifico di 1300 kg/m3 sono circa 190 kg di PVC coinvolto nell'incendio.

I prodotti della combustione di PVC sono vari, tuttavia le osservazioni e studi di letteratura indicano che le frazioni predominanti sono date, in ordine decrescente di quantitativi, da carbonio (fuliggine), ossidi di carbonio (CO e CO2) ed acido cloridrico¹.

Considerando quest'ultima sostanza e stimando la massima frazione teorica sviluppata sulla base della metodologia proposta dall'Ente britannico HSE ², risulterebbe una frazione di HCl sviluppato pari a 0,55 kg/kg di PVC. Da vari studi svolti³, tuttavia, risulta che con il crescere della temperatura oltre i 300°C si riduce la frazione di HCl sviluppata.

Sulla scorta di queste indicazioni si può stimare cautelativamente che l'HCl generato sia ammontato a circa la metà del PVC in combustione cioè circa 95 kg.

Non è stato reperito un dato affidabile del rateo di combustione del PVC, probabilmente per la bassa combustibilità di questo materiale, per cui non è possibile ricavare teoricamente la durata della combustione; dalla ricostruzione degli eventi appare comunque essere stata dell'ordine di varie decine di minuiti (30-40). Anche se la dinamica della combustione non è stata certamente stazionaria, si può stimare un rateo medio intorno a 0,045 kg/s di HCl sviluppato.

Data la geometria dei locali (l'edificio è articolato per buona parte su due piani, collegati tra loro da varie aperture irregolari e suddivisi da pareti ed impianti), i fumi si sono propagati all'interno dell'edificio raffreddandosi e depositandosi in buona parte sulla muratura, strutture ed apparecchiature, fuoriuscendo solo in parte e da svariati punti. La complessità data dalla geometria dei locali e la irregolarità delle aperture di comunicazione tra i locali e di sfogo dei fumi verso l'esterno rendono oltremodo difficoltosa ed anche aleatoria una valutazione delle emissioni di fumi contenenti HCl, anche se i riscontri delle misurazioni effettuate indicano che si è trattato di un fenomeno di entità trascurabile.

All'interno dell'edificio, invece, le analisi eseguite nella fase di bonifica hanno permesso di riscontrare la presenza di cloruri depositati sulle superfici e sui materiali interessati dai fumi, indice dell'effetto di raffreddamento e deposito dei fumi operato dalle strutture.

9 CONCLUSIONI

Sulla base delle indicazioni emerse dall'indagine, l'Azienda ha previsto le seguenti misure:

- nell'immediato, al fine di riavviare la linea di produzione, si è installato un ulteriore sistema di blocco del riscaldamento, in ridondanza a quello già presente tramite funzionamento di doppio indicatore di livello a galleggiante, con ulteriore spia luminosa di indicazione del funzionamento della serpentina di riscaldamento visibile al punto di travaso per ogni vasca;
- al termine di ogni travaso delle vasche di nichel chimico vengono staccati fisicamente i cavi delle resistenze elettriche;
- nell'immediato è stata rivista la procedura del sistema di Gestione della Sicurezza riguardante la modalità di controllo e supervisione degli impianti critici nonché delle consegne tra operatori;
- nei tempi tecnici necessari per l'approvvigionamento ed il montaggio, è prevista comunque la sostituzione
 del sistema di riscaldamento elettrico con uno ad acqua calda, a pressione ambiente (in tal modo la massima
 temperatura potenzialmente raggiungibile in caso di guasto è comunque dell'ordine di 100°C, molto inferiore
 a quella di innesco dell'eventuale combustione dei materiali). Questo intervento viene programmato per le
 vasche di lavorazione con nichel chimico.

^[1] Smoke and Toxicant Production during Thermal Degradations – G.V. Alexeef – Fire and Materials Vol. 10 71-77 (1986)

^[2] HID - Safety Report Assessment Guide - Chemical Warehouses: Hazards – oct. 2005

^[3] A Summary of the NBS Literature Reviews on the Chemical Nature and Toxicity of the Pyrolysis and Combustion Products from Seven Plastics: Acrylonitrile-Butadiene-Styrenes (ABS), Nylons, Polyesters, Polyethylenes, Polystyrenes, Poly(Viny1 Chlorides) and Rigid Polyurethane Foams – B.C. Levin - Fire and Materials Vol. 11 – 143-157 (1987)

Questi aspetti sono evidentemente significativi e vanno tenuti in considerazione da parte delle autorità preposte al controllo sia in fase di progettazione che in fase di verifica del Sistema di Gestione della Sicurezza.

Dalle valutazioni sui fumi di combustione è di importante rilevanza il fatto che si sia formato Acido Cloridrico, in quantità tuttavia non rilevanti per il pronto intervento dei Vigili del Fuoco nello spegnimento dell'incendio. Questo evento fa porre attenzione oltre alle sostanze presenti anche a quelle che si possono formare "ovvero quelle che si reputa possano essere generate, in caso di perdita di controllo di un processo", così come specificatamente definito nella legge Seveso.



Figura 5 Inserimento delle spie luminose



Figura 6 Doppio controllo di livello