

L'IMPORTANZA DELLA SCELTA DEL PROCESSO NELLA SICUREZZA DELL'IMPIANTO

Ing. Vincenzo Surace*, Ing. Domenico Barone°

*Direzione Regionale VV.F. Lombardia, Milano Via Ansperto, 4

°Studio db, Milano Via Paolo Lomazzo, 51

vincenzo_surace@fastwebnet.it

do.barone@tiscalinet.it

SOMMARIO

Le istruttorie condotte per esaminare i Rapporti di Sicurezza, i dati su incidenti verificatisi, la letteratura emanata nello specifico settore, hanno portato alla conclusione che per certi tipi di produzione, diffuse in tutto il mondo, si devono realizzare impianti produttivi abbandonando tecnologie pericolose o ritenute tali. In particolare, nell'esaminare una produzione di resine fenoliche, ottenute da reazione chimica fortemente esotermica tra due sostanze pericolose come il fenolo e la formaldeide, si è pervenuti alla conclusione che il processo in batch discontinuo può portare all'eplosione del reattore a seguito del mancato controllo della reazione, con conseguenze catastrofiche. La trasformazione del processo in semicontinuo, con l'inserimento graduale e controllato nel reattore di uno dei reagenti (la formaldeide), ridurrebbe al minimo o addirittura scongiurerebbe questo rischio.

La finalità della memoria è quella di evidenziare l'importanza del processo nella sicurezza dell'impianto, l'analisi del rischio non sempre evidenzia questo aspetto per il controllo degli incidenti rilevanti.

PREMESSA

A seguito di incidenti rilevanti molti processi produttivi delle industrie vengono modificati e migliorati allo scopo di evitarne il ripetersi. Possiamo trovarci così sia con produzioni più sicure che hanno attuato i miglioramenti di processo sia con produzioni ormai superate che continuano a sussistere senza apportare alcuna modifica di processo ai fini della sicurezza. Per molte produzioni, nell'analisi di rischio, così come viene presentata nei Rapporti di Sicurezza, entrambe le realtà possono essere giustificate, in assenza di regole tecniche che stabiliscano quando un processo produttivo debba considerarsi superato ai fini della sicurezza dell'impianto.

POLITICA DI PREVENZIONE DEGLI INCIDENTI RILEVANTI E CONTROLLO DEL PROCESSO

La direttiva Severo II recepita dal DLgs 334/99⁽¹⁾ prevede (articolo 7) l'obbligo da parte del gestore di definire ed attuare una politica di prevenzione degli incidenti rilevanti "al fine di promuovere costanti miglioramenti della sicurezza e garantire un elevato livello di protezione dell'uomo e dell'ambiente con mezzi, strutture e sistemi di gestione (della Sicurezza) appropriati".

Nell'ambito del Sistema di Gestione della Sicurezza (allegato III) sono previsti i seguenti punti collegati al controllo del processo:

- ii) identificazione e valutazione dei pericoli rilevanti con l'adozione ed applicazione di procedure per l'identificazione sistematica dei pericoli rilevanti;
- iv) gestione delle modifiche con l'adozione di procedure per la programmazione di modifiche da apportare agli impianti o per la progettazione di nuovi impianti;
- vi) controllo delle prestazioni ed in particolare analisi degli incidenti rilevanti verificatisi o di quelli evitati per poco, loro analisi ed azioni conseguenti sulla base dell'esperienza acquisita.

Da quanto sopra riportato risulta pertanto che nell'ambito della politica di prevenzione degli incidenti rilevanti un ruolo determinante per il costante miglioramento della sicurezza e la riduzione del rischio sia per gli impianti esistenti sia per quelli nuovi è svolto dai seguenti elementi connessi al processo⁽²⁾

- esperienza storica (incidente, quasi incidente)
- conoscenza della reazioni (cinetica, termodinamica)
- relazioni tra la termochimica ed il suo controllo (reazioni fuggitive e divergenti)

SISTEMI DI SICUREZZA ATTIVA E PASSIVA PER IL CONTROLLO DEL PROCESSO

I sistemi di sicurezza attiva sono quelli che intervengono a monte e portano ad una riduzione della frequenza degli incidenti (ed in alcuni casi fino quasi ad annullarla). Essi sono generalmente quelli collegati al controllo del processo ed ai sistemi di allarme e blocco automatico in caso di superamento di prefissati valori dei parametri operativi critici.

I sistemi di sicurezza passiva intervengono a valle e portano ad una riduzione della magnitudo delle conseguenze. Essi sono generalmente costituiti da dispositivi di scarico della sovrappressione quali dischi di rottura, valvole di sicurezza, sistemi di blowdown.

Il corretto utilizzo dei due tipi di sistemi di sicurezza conducono generalmente alla riduzione del rischio al minimo possibile.

PROCESSI INTRINSECAMENTE SICURI

L'accadimento di incidenti rilevanti quali quello di Bhopal (1984), quello di Flixborough (1974) hanno dato un notevole impulso allo studio, selezione e scelta di processi intrinsecamente sicuri.

I principi per ottenere un processo intrinsecamente sono generalmente i seguenti ⁽³⁾ :

- sostituzione delle sostanze pericolose con altre non pericolose
- intensificazione del processo (con minore quantitativo delle sostanze pericolose presenti)
- attenuazione delle condizioni di processo (pressioni, temperature,...)
- semplificazione del processo
- apparecchiature e materiali resistenti alle condizioni limite (pressioni, temperature,...)
- riduzione/eliminazione degli stoccaggi di sostanze pericolose (materie prime, prodotti intermedi,...) e/o modifica delle condizioni di stoccaggio (pressione, temperatura, doppio contenimento...).

Nell'ambito della prevenzione degli incidenti rilevanti la tendenza odierna privilegia processi intrinsecamente più sicuri e l'abbandono di tecnologie pericolose o ritenute tali.

La norma UNI 10616 ⁽⁴⁾ al punto 4.4. Gestione dei rischi di processo ed al comma 6 relativo agli "adeguamenti impiantistici e gestionali per la riduzione dei rischi" prevede espressamente i seguenti interventi:

- miglioramento delle procedure operative, ispettive e di manutenzione
- miglioramento dell'addestramento del personale
- miglioramento del sistema di controllo del processo
- adozione di nuove misure di sicurezza attiva e passiva ovvero adeguamento di quelle esistenti

e nell'adozione dei principi di sicurezza intrinseca dei processi quali ad esempio

- sostituzione di una o più sostanze con altre meno pericolose
- riduzioni delle quantità presenti
- modifiche delle apparecchiature, dei materiali e delle condizioni di processo.

Le linee guida ⁽⁵⁾ alla preparazione del rapporto di sicurezza previsto dalla direttiva 96/82/EC (Seveso II) elaborate per la Commissione Europea dal JRC di Ispra suggeriscono che i gestori dovrebbero adottare i principi dei processi intrinsecamente sicuri come strategia preferita rispetto alle tradizionali misure di sicurezza. Tali principi possono essere adottati sia per i nuovi impianti sia per i miglioramenti di quelli esistenti.

I processi intrinsecamente sicuri sono un necessario complemento agli approcci tradizionali di produzioni più pulite / prevenzione degli inquinamenti previsti dalla direttiva EU IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control).

Risulta pertanto che le tecnologie che non producono gli inquinamenti, che sono intrinsecamente più sicure, che non utilizzano sostanze molto tossiche per l'uomo, sono quelle a cui deve tendere il sistema di Gestione di Sicurezza, Salute e Ambiente nella prospettiva di un miglioramento continuo verso una produzione più pulita, più sicura, più salubre ⁽⁶⁾ .

PROCESSI CON REAZIONI FUGGITIVE O DIVERGENTI

Tra i processi con reazioni fuggitive o divergenti che in base alla esperienza storica hanno dato luogo ad incidenti o quasi incidenti rilevanti vi sono quelli che producono resine fenoliche.

In particolare si citano due incidenti avvenuti nel 1997 in Italia ⁽²⁾ e negli USA ⁽⁷⁾ .

◆ Nel primo incidente è stato coinvolto un reattore discontinuo di circa 25 m³ (batch) per la produzione di resina-fenolo-formaldeide, "operante a pressione atmosferica e privo di dispositivi di sfiato di emergenza e di qualsiasi sistema di allarme, collegato ad un condensatore a ricadere di vapori".

Terminato il caricamento del reattore, la miscela di fenolo-formaldeide e soda caustica è stata riscaldata immettendo vapore nel serpentino. Raggiunta la temperatura di 60°C l'operatore ha sospeso il riscaldamento, lasciato salire la temperatura fino a 70°C circa ed avviato il raffreddamento.

La temperatura che normalmente si attestava a 90°C ha continuato ad aumentare in modo esponenziale perché la valvola di intercettazione del vapore era rimasta aperta ed il vapore ha continuato a fluire nel serpentino al posto dell'acqua di raffreddamento che aveva una pressione minore.

Non disponendo il reattore di alcuna possibilità di quenching o di scarico di emergenza la pressione è aumentata fino a 20-30 atmosfere portando all'esplosione del reattore, progettato per la pressione atmosferica e la temperatura di 100°C. Gli operatori sono fuggiti prima che il reattore esplodesse. L'onda d'urto ha provocato la distruzione totale del reparto e lo spargimento del contenuto del reattore per un intorno di 70 metri.

◆ Nel secondo incidente è stato coinvolto un reattore discontinuo da circa 30 m³ per la produzione di resina fenolica.

Alle ore 10.42 di mercoledì 10 settembre 1997, è avvenuta un'esplosione presso una unità di produzione resine della Georgia Pacific Resins Inc. a Columbus, Ohio. L'esplosione è stata avvertita a una distanza variabile dalle due alle sette miglia, a seconda delle notizie riportate dai vari testimoni.

Un operatore aveva caricato le materie prime (fenolo e formaldeide) e il catalizzatore ed aveva iniziato il riscaldamento con il vapore. Raggiunta la temperatura segnalata da un allarme l'operatore intercettò il vapore. Dopo poco tempo ci fu una notevole esplosione che staccò la parte superiore del reattore che volò a circa 120 metri. La rimanente parte del reattore fu proiettata su altre apparecchiature vicine tra le quali un serbatoio ed un altro reattore danneggiandoli.

L'esplosione fu avvertita a una distanza variabile dalle due alle sette miglia, a seconda delle notizie riportate dai vari testimoni; ha causato la morte di un operaio e il ferimento di altri quattro; danneggiò seriamente lo stesso impianto produttivo. I notiziari locali comunicarono inoltre l'evacuazione, effettuata dal locale Dipartimento dei Vigili del Fuoco, a fini precauzionali e per alcune ore, di una scuola e di diverse abitazioni ed uffici nel raggio di ¾ di miglio. L'esplosione causò anche il rilascio in ambiente di una grande quantità di resina allo stato liquido e minori quantità di altri composti chimici nei pressi dell'impianto. Tre Vigili del Fuoco riportarono ustioni di primo grado da contatto con agenti chimici.

L'indagine accertò che l'esplosione fu causata da una eccessiva sovrappressione dovuta ad un errore nel caricamento del reattore effettuato, contrariamente alle procedure operative standard, caricando le materie prime ed il catalizzatore contemporaneamente ed attivando il riscaldamento.

Il calore generato fu superiore alla capacità di raffreddamento del sistema e la sovrappressione non poté essere scaricata attraverso il sistema di scarico di emergenza provocando l'esplosione del reattore.

Indagini sull'incidente.

A seguito di un MOU (Memorandum Of Understanding – Relazione analitica) del 1997, utilizzato per investigare sugli incidenti riguardanti impianti chimici e riportare quanto appreso dalle varie esperienze, l'EPA e l'Ispettorato del Lavoro (OSHA) collaborarono all'analisi degli accadimenti. Lo scopo del lavoro fu quello di capire le circostanze dell'incidente per prevenire fatti di questo tipo presso altri stabilimenti. Le reazioni implicanti fenoli e formaldeide sono considerate processi industriali di comune applicazione. Il processo di reazione di un fenolo o del sostituto di un fenolo con un aldeide, come la formaldeide, in presenza di catalizzatori acidi o basici, è utilizzato nell'industria chimica per la preparazione di resine fenoliche. Queste sono successivamente utilizzate per la fabbricazione di adesivi, rivestimenti, e composti per fusioni. Il tipo di catalizzatori utilizzati, la quantità di reagenti, e le condizioni in cui la reazione si sviluppa, determina la struttura molecolare e le conseguenti proprietà fisiche della resina prodotta. Solitamente, le reazioni fenolo-formaldeide sono altamente esotermiche e mutabili a seconda delle condizioni fisiche e chimiche presenti al momento. Una volta che la reazione è partita, il calore generato dalla stessa provoca un aumento della velocità di reazione, generando un ulteriore aumento di calore. Siccome la velocità di reazione è da considerarsi come una funzione esponenziale della temperatura della stessa, è *conseguente un ulteriore aumento della temperatura*. Senza alcun tipo di intervento, ci sarà certamente un aumento incontrollato della temperatura a causa della reazione esotermica generata. Una volta che la reazione è partita, la pressione del sistema aumenterà conseguentemente alla produzione interna di gas ed alla sensibile evaporazione di liquidi reagenti. Se il processo di accelerazione della reazione persiste, l'incremento di pressione potrebbe raggiungere e superare i limiti strutturali del reattore e causarne l'esplosione. Solitamente gli impianti che processano le resine fenoliche sono dotati di un agitatore, di una "camicia" di riscaldamento / raffreddamento, un condensatore raffreddato ad acqua e di una pompa per il vuoto. Il calore generato dalla reazione viene eliminato attraverso l'evaporazione di acqua o altri liquidi durante la stessa e la condensa attraverso il sistema di condensatori. L'emergenza nel reattore viene solitamente gestita attraverso dischi di rottura. In un "*conventional novalak process*" il *molten phenol* viene versato nel reattore, seguito da una precisa quantità di

acido catalizzatore. Quindi viene aggiunta la soluzione di formaldeide. Per ragioni di sicurezza, è preferibile aggiungere lentamente e in maniera costante o a piccole dosi la formaldeide piuttosto che caricare il reattore in una volta sola con l'intera quantità di materiale.

◆ Altri incidenti relativi ai reattori per la produzione di resine fenoliche riportati nel rapporto EPA ⁽⁷⁾ hanno avuto reazioni fuggitive con emissione in atmosfera dei prodotti di reazione ed in un caso di esplosione del reattore sono riportati in tabella 1 seguente:

Tabella 1

Data incidente	Stato	Descrizione	Effetti
10.09.97	Ohio	Esplosione di un reattore da 8.000 galloni durante la produzione di resina fenolo-formaldeide	1 decesso, 4 feriti, 3 pompieri ricoverati per ustioni chimiche. Evacuazione per alcune ore
18.08.94	Ohio		1 residenti evacuati per 5 ore
29.02.92	Georgia	Esplosione di un reattore da 13.000 galloni durante la produzione di resina fenolo-formaldeide, avvenuta durante la fase iniziale di aggiunta del catalizzatore	4 feriti di cui uno grave. Un pompiere ricoverato per ustioni chimiche. Evacuazione di 200 residenti per circa 3 ore.
11.11.91	Ohio	Aumento della temperatura nel reattore con fuoriuscita di resina fenolo-formaldeide	Nessun danno a persone
16.10.89	Wisconsin	Produzione di resine fenoliche e materiali termoplastici; rilascio in ambiente di fenoli e formaldeide dalle vasche di processo.	Nessun danno a persone
28.08.89	New York	Produzione di resine fenoliche; rilascio in ambiente di fenolo e resina fenolica dalla vasca di processo, causati da "errore umano"	Un ferito
25.07.89	Virginia	Manifattura di carte speciali; rilascio in ambiente di resina fenolica e metanolo dalla vasca di processo.	Nessun danno a persone

◆ Le raccomandazioni emerse a seguito delle indagini effettuate sugli incidenti sopra riportati sono state le seguenti :

Per il caso italiano ⁽²⁾ :

- Utilizzo di un processo semicontinuo intrinsecamente sicuro nel quale si dosa con continuità uno dei reagenti. Interrompendo l'alimentazione del reagente la reazione chimica principale non può proseguire e si arresta quando il reagente residuo nel reattore si esaurisce.
- Definizione delle condizioni operative di sicurezza del processo in base alla conoscenza completa ed approfondita della cinetica e della termodinamica della reazione chimica.
- Progettazione dei sistemi di sicurezza attiva e passiva sulla "ricetta" specifica della reazione condotta nel reattore ed in particolare l'area di sfiato di emergenza disponibile sia sufficiente a smaltire la massa fluida generata dalla isotermità della reazione.

Per il caso americano ⁽⁷⁾ :

- Completa valutazione dei pericoli e delle conseguenze delle reazioni.
- Completa conoscenza della chimica e termochimica delle reazioni mediante l'utilizzo di dati sperimentali.
- Valutazione dei fattori umani quando la procedura operativa è l'unica barriera di protezione/sicurezza. (La conseguenza di un errore umano non deve portare ad un rilascio catastrofico). La riduzione della probabilità di errore umano può essere effettuata con interblocchi e con procedure operative comprensibili, aggiornate e documentate.
- Controllo della temperatura di reazione attraverso un efficace sistema di raffreddamento.
- Controllo nella sequenza di carico dei reagenti, nella velocità di carico, nel sovraccarico, nella mancanza di agitazione.
- Valutazione dello scarico di emergenza per assicurarsi che il dimensionamento dello stesso è effettuato sul caso peggiore (flusso bifase, ecc.).

- Analisi della esperienza storica di incidenti e/o quasi incidenti del processo e dei processi similari.
- Adozione delle seguenti misure di prevenzione delle reazioni fuggitive:
 - ✓ considerare processi intrinsecamente sicuri per ridurre l'importanza delle procedure operative
 - ✓ minimizzare le possibilità di errori umani nelle operazioni critiche manuali con misure di controllo e blocco automatico
 - ✓ analizzare gli eventi che possono condurre a sovrappressione ed alla rottura del reattore (guasti apparecchiature, sistemi di sicurezza e/o errori nelle operazioni)
 - ✓ identificazione e valutazione dei parametri operativi critici
 - ✓ valutazione e supervisione dell'addestramento del personale prima dell'assegnazione ad operazioni critiche
 - ✓ valutazione di misure per inibire le reazioni fuggitive quali l'aggiunta di sostanze che annullano l'effetto dei catalizzatori (killer). Misure comuni comprendono il venting, il raffreddamento con acqua o altri diluenti, scarico del contenuto del reattore in altro recipiente che contiene liquido di raffreddamento
 - ✓ valutazione dell'efficacia del sistema di scarico in emergenza. L'adeguato dimensionamento dello scarico di reazioni esotermiche potenzialmente fuggitive è generalmente piuttosto complesso in quanto richiede dati della pressione e del calore sviluppato durante le reazioni stesse. In alcuni casi il dimensionamento a causa della elevata crescita della pressione può essere non possibile e le sole opzioni per la sicurezza sono la prevenzione o l'inibizione della reazione fuggitiva.

Dall'analisi e dalle raccomandazioni relative agli incidenti coinvolgenti processi con reazioni esotermiche fenolo-formaldeide e con possibilità di reazioni fuggitive risulta che un modo efficace per ridurre i pericoli potenziali è quello di evitare di caricare i reattivi tutti insieme aggiungendo uno o più reattivi in un tempo più o meno lungo.

Il ciclo si trasforma da discontinuo quale è in un ciclo semicontinuo con introduzione di uno o più reattivi nel tempo. Il vantaggio principale dell'operazione semicontinua (semibatch) è che l'alimentazione del reagente può essere interrotta in caso di anomalo aumento di temperatura e pressione.

Questo minimizza l'energia immagazzinata e riduce al minimo il rischio di reazione fuggitiva.

Nel caso specifico di produzione di resine fenoliche uno dei reagenti (la formaldeide) può essere inserita nel reattore in modo continuo e controllato in funzione della variazione di temperatura ^(T) nel tempo ^(t) DT/dt. Nel caso che l'innalzamento di temperatura durante il carico di formaldeide superi i 2°C al minuto il sistema interrompe immediatamente il flusso di carico fermando la reazione e configurando il reattore in raffreddamento. Questo assetto impiantistico consentirebbe lo sviluppo della reazione a temperature molto più basse rispetto a quelle raggiunte con la formulazione che prevede l'inserimento completo in batch e la possibilità di immettere acqua in tutte le fasi. Inoltre consentirebbe l'uso di uno scambiatore durante tutto il ciclo di produzione come aiuto al raffreddamento in caso di alta temperatura di reazione, non realizzabile nell'attuale formulazione in batch nella fase condensazione.

Altri aspetti molto importanti emersi sono quelli della pressione di progetto del reattore che dovrebbe essere quella massima raggiungibile nelle condizioni di processo peggiori e della sezione di scarico in emergenza corrispondente alla effettiva portata realizzabile in condizioni di reazione fuggitiva.

CONCLUSIONI

Nella politica di prevenzione degli incidenti il costante miglioramento della sicurezza e la riduzione del rischio sia per gli impianti nuovi sia per quelli esistenti può essere ottenuto mediante il controllo del processo. Ciò può essere ottenuto utilizzando l'esperienza storica, la conoscenza delle reazioni, della termochimica e del suo controllo. I sistemi di sicurezza attiva e passiva adottati per il controllo del processo possono essere notevolmente ridotti e ottimizzati mediante l'adozione di processi intrinsecamente sicuri.

Nel caso di processi con reazioni fuggitive o divergenti quali quelli per la produzione di resine fenoliche, l'esperienza storica e l'analisi dei relativi incidenti ha portato alla raccomandazione di adottare processi semicontinui con l'introduzione graduale e controllata di uno dei reagenti.

Tale processo intrinsecamente più sicuro di quelli discontinui minimizza il rischio connesso a tali tipi di produzione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] DLgs 334/99. Controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose
- [2] ANPA Sicurezza dei reattori chimici – 2000
- [3] T.A. Kletz Cheaper, Safer Plants - IChem E 1985
- [4] UNI 10616 Impianti di processo a rischio di incidente rilevante
Gestione della sicurezza nell'esercizio
Criteri fondamentali di attuazione
- [5] Papadakis G.A. Guidance on the preparation of the Safety Report 96/82/EC
Amendola A. EUR 17690 - 1997
- [6] N.A. Ashford Encouraging inherently safer production in European Firms:
A report from the field - 2000
- [7] Environmental Protection Agency How to prevent runaway reactions
Chemical Safety Case Study EPA 550 - F99 - August 1999:
phenol-formaldeide reaction hazards