

ANALISI CRITICA DELL'EVENTO INCIDENTALE DOW CHEMICALS ITALIA

Ing. Ziron Marco , Ing. Loris Tomiato, Ing. Vesco Maurizio, Ing. Natale Antonio*

° Ing. Cusin Cristiano

* ARPAV Servizio Rischio Industriale e Bonifiche: Via Lissa 6 – 30171- Venezia – Mestre

° Comando provinciale dei Vigili del Fuoco- Strada della motorizzazione civile 630100-Venezia -Mestre

mziron@arpa.veneto.it

SOMMARIO

Il ventotto novembre 2002 si verificava l'esplosione del serbatoio D528/2 dell'impianto di recupero TDI dello stabilimento DOW poliuretani Italia di Porto Marghera. L'esplosione venne seguita da un incendio alimentato da toluene e da olio diatermico fuoriuscito dalla rottura delle relative condutture. Al primo evento seguiva l'esplosione del serbatoio D528/1 che favoriva lo spegnimento dell'incendio.

Fortunatamente l'evento incidentale non ha causato vittime, tuttavia ha determinato nell'opinione pubblica un comprensibile stato di allarmismo in un contesto territoriale già sensibile.

Lo studio della dinamica delle reazioni chimiche ipotizza che l'evento sia stato causato da reazioni indesiderate termo-attivate tra altobollenti e TDI avviate dapprima nel serbatoio D 522 e sviluppatesi poi nel serbatoio D 528/2 con rilascio di calore e anidride carbonica che ha causato per sovrappressione l'esplosione meccanica del serbatoio D 528/2.

Le alte temperature ed il tempo di permanenza della massa nel serbatoio D528/2 hanno favorito lo sviluppo di reazioni esotermiche con formazione di anidride carbonica con conseguente aumento di pressione.

2. DESCRIZIONE DELLA SEZIONE COINVOLTA

L'evento incidentale si è verificato nella sezione altobollenti TDI del reparto TD5. Nel reparto TD5 viene prodotto il toluendiisocianato (TDI) per reazione della metatoluendiammina (MTDA) con fosgene. La reazione viene condotta in tre stadi successivi a temperatura crescente da 80°C a 170 °C circa e a pressione decrescente con formazione di acido cloridrico come sottoprodotto. Nella sezione trattamento altobollenti, descritta nello schema di flusso semplificato, viene effettuato il recupero in discontinuo sottovuoto di parte del TDI presente nella miscela costituita da 50% TDI + 50 % altobollenti stoccata nel serbatoio D 522 dotato di agitatore e serpentini di raffreddamento ad acqua. Il recupero del TDI veniva effettuato mediante evaporazione nel concentratore D 525/1 dotato di agitatore, di serpentina di riscaldamento a circolazione di vapore e mantenuto sotto vuoto. Il concentratore D 525/1 veniva alimentato dai serbatoi D 528/1-2-3 aventi funzione di polmone. Il TDI evaporato veniva quindi condensato, il liquido inviato a stoccaggio, i gas rimanenti passano attraverso un separatore e quindi aspirati dai gruppi a vuoto a 3 stadi P 509/1-3. Il concentrato presente nel D 525/1 costituito da TDI al 18-20% e restanti parti altobollenti veniva diluito con toluene, miscelato e trasferito a mezzo pompa nel serbatoio D 541 dove viene mantenuto in agitazione alla temperatura di 115-120°C allo scopo di avere una massa sufficientemente fluida e stabile ed inviato al forno inceneritore B 502/2 per la combustione.

DESCRIZIONE DELLA DINAMICA DEGLI EVENTI

Intorno alle ore 17:40 del 26/11/2002 l'assistente di turno del reparto TD 4-5 fa fermare l'agitatore P 507 del serbatoio D 522 per eccessiva rumorosità del riduttore di giri del motore causata da una scarsa lubrificazione (nota sul registro delle consegne). A seguito della fermata dell'agitatore P 507 la temperatura del serbatoio D 522 inizia a salire gradatamente e si stabilizza a 125 °C secondo la lettura del quadrista a DCS (Distributed Control System). Il serbatoio D 522 che riceve gli altobollenti ed il TDI dall'evaporatore D 521, in condizioni di esercizio normale, opera ad una temperatura massima sui 95°C. Alle ore 7:30 circa del 27/11/2002 si riduce l'alimentazione al serbatoio D 522 da 4000 Kg/h a 1900 Kg/h mantenendo costante la circolazione d'acqua nei serpentini di raffreddamento del serbatoio D 522. La riduzione del carico determina un abbassamento a circa 65 °C della temperatura del serbatoio D 522. Alle ore 12:00 circa del 27/11 la temperatura del serbatoio D522 inizia nuovamente a salire in corrispondenza dell'aumento del

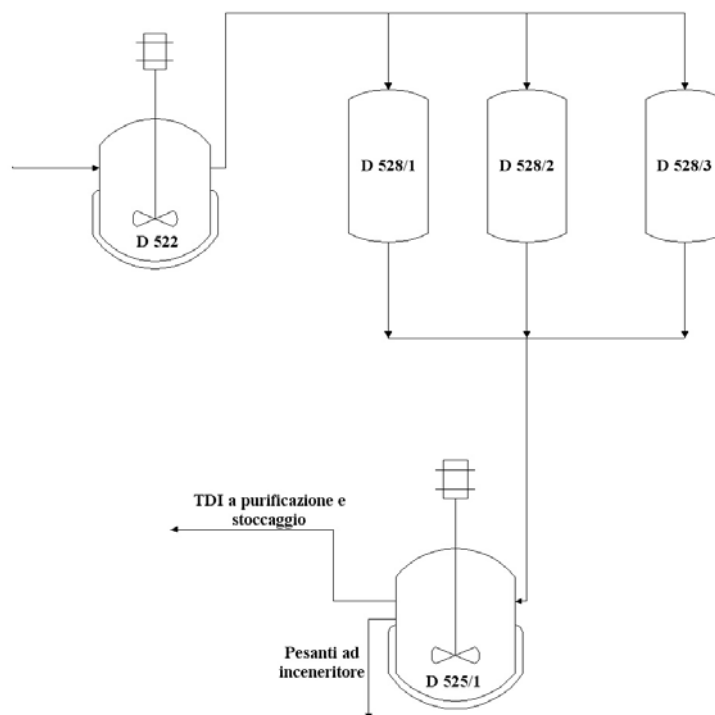


Fig 1 Schema semplificato della sezione conveyor

carico all'evaporatore D 521 che passa dai precedenti 1900 Kg/h ai 7000 kg/h. Per tutta la rimanente giornata del 27/11 e fino alle ore 17:30 circa del 28/11, momento in cui l'agitatore viene rimesso in funzione, la temperatura registrata a DCS del serbatoio D 522 supera il fondo scala (oltre 120°C). Alle ore 4:00 del 28/11/2002 il personale in turno rileva un aumento di temperatura nei serbatoi D528/1-2-3 e sul foglio di marcia vengono riportate le temperature dei serbatoi D 528/1-2-3 pari rispettivamente a 136- 142 e 131 °C. La temperatura di esercizio prevista normalmente per gli stessi serbatoi è di 105 °C. Il quadrista segnala all'assistente in turno una distillazione a batch anomala caratterizzata dalla rapidità della stessa e dal poco prodotto distillato; la temperatura del D525/1 è di 139 °C rispetto ai 105-110 °C attesi di inizio distillazione. Nel frattempo alle ore 16:30 del 28/11 il serbatoio D 528/2 riempito al 60% raggiunge la temperatura di 170 °C. La temperatura di bollo dell'apparecchiatura D 528/1-2-3 è di 150°C. Alle 18:00 la temperatura del serbatoio D 528/2 raggiunge i 181 °C e non è possibile effettuare lo scarico del serbatoio D 528/2 , in quanto era in atto la distillazione in D 525/1, ed il serbatoio D 541 che alimenta il forno B 502/2 era pieno e non poteva ricevere le peci altobollenti dal D 525/1. Solo alle 18:35, quando termina la distillazione in D 525/1 si può procedere allo scarico in D541 che nel frattempo ha la capacità disponibile a ricevere il contenuto del D 525/1. Alle 18:50 viene aperta la valvola XV 5316 per effettuare lo scarico del serbatoio D528/2 nel serbatoio D 525/1, in quell'istante il livello del serbatoio D 528/2, la cui capacità geometrica è di 10 mc, risulta pari al 59,5 % e la temperatura pari a 220,7°C. Il tentativo di scarico dal D 528/2 non riesce in quanto il prodotto all'interno del serbatoio non risulta omogeneo con una componente solida che ne impedisce lo scarico. All'interno del serbatoio sono in atto ormai da diverse ore reazioni chimiche indesiderate con sviluppo di gas e aumento della temperatura e della viscosità della massa in reazione.

Quattro operatori esterni di reparto si portano sul distillatore D 525/1 per verificare le condizioni all'interno dello stesso attraverso un spia visiva posto sulla calotta superiore del recipiente. Un fumo denso bianco impedisce agli operatori di vedere all'interno dell'apparecchiatura e il tubo che collega il serbatoio D 528/2 al disco di rottura è particolarmente caldo. Alle 19:25 viene effettuato un secondo tentativo di scarico del serbatoio D 528/2 che non riesce, la temperatura a quadro segna 220°C, mentre non esiste alcun sistema di rilevazione della pressione. Gli operatori esterni, alle ore 19:30 sono ancora in impianto per verificare lo stato della guardia idraulica D 583 quando un forte fischio viene udito e in corrispondenza dell'accoppiamento flangiato posto sul tubo di sviluppo del distillatore D 525/1 si nota una fuoriuscita di fumo bianco. Istantaneamente i quattro operatori esterni si allontanano dalla zona e nello stesso tempo si



Foto 1 immagine della sezione coinvolta dall'evento incidentale

sente un boato, sono le 19:42 il serbatoio D 528/2 scoppia. Il contenuto del serbatoio consiste in una miscela di TDI e altobollenti di TDI. L'onda d'urto sviluppata a seguito dell'esplosione fa cadere un operatore in fuga mentre tutti sono investiti da una sostanza calda semisolido, vischiosa e granulosa al tatto. Dopo alcune decine di secondi si sviluppa un incendio. Lo scoppio ha indotto un incendio che ha interessato la parte terminale (direzione sud) dell'incastellatura della sezione per il "trattamento altobollenti TDI". L'incendio è stato prevalentemente alimentato da circa 20 tonnellate di olio diatermico (Aerthem 320) e da una tonnellata di toluene a seguito della rottura delle relative tubazioni. L'incendio ha interessato il secondo dei tre serbatoi di stoccaggio TDI e altobollenti, D 528/1 (il cui livello al momento dell'incendio indicava 85%), causandone il cedimento meccanico e dando origine ad un secondo scoppio alle ore 20:25 circa. L'esplosione del serbatoio D 528/1 spegne l'incendio lasciando solo dei piccoli focolai residui.

PROBABILI CAUSE DELL'EVENTO INCIDENTALE

Dalle informazioni fornite dal Gestore e dalla consultazione dei dati d'impianto della sezione interessata dell'incidente, si ritiene che l'evento incidentale sia stato causato da reazioni indesiderate termo-attivate di condensazione tra altobollenti e TDI avviate dapprima nel serbatoio D 522 e sviluppatesi poi nel serbatoio D 528/2 con rilascio di calore e anidride carbonica che ha causato per sovrappressione l'esplosione meccanica del serbatoio D 528/2. Le alte temperature ed il tempo di permanenza della massa nel serbatoio D528/2 (circa 13 ore) hanno favorito lo sviluppo di reazioni di condensazione esotermiche o con formazione di anidride carbonica associato ad un forte aumento di pressione. La temperatura interna al serbatoio D 528/2, al momento dello scoppio, era superiore a 220 °C ed evidentemente il serbatoio si è trovato in una condizione di elevata sovrappressione. In corrispondenza all'evento il livello del serbatoio indicava circa il 60% della capacità utile del serbatoio pari a 10 mc. La Società DOW per chiarire il comportamento delle sostanze coinvolte nell'incidente ha effettuato uno studio relativo alla stabilità termica delle sostanze coinvolte nell'evento e in particolare sull'esito delle prove di calorimetria adiabatica (ARC) eseguite su un campione di peci prelevato immediatamente dopo l'incidente dal serbatoio D 522. Le prove sono state eseguite riscaldando una quantità nota di prodotto costituito da altobollenti + TDI in un sistema termicamente adiabatico e registrando nel tempo l'andamento della temperatura e pressione. Con tale prova si è così simulato il riscaldamento del prodotto nel D 528/2 interessato allo scoppio. I risultati delle prove, concordanti sostanzialmente con i valori di processo rilevati a DCS, nel corso dell'evento incidentale, hanno evidenziato lo sviluppo di due reazioni una esotermica e la seconda con sviluppo di anidride carbonica. L'efficienza del disco di rottura è venuta meno per l'effetto tappo prodotto dalla solidificazione delle schiume

della massa in "ebollizione" sul tubo che collega il serbatoio al disco di rottura e quindi al collettore sfati.

ANALISI DEI FATTORI CRITICI DEL SISTEMA DI GESTIONE DELLA SICUREZZA

Sebbene attualmente gli impianti abbiano un elevato livello di automazione tuttavia l'operatore addetto al processo gioca un ruolo di primaria importanza nella conduzione in sicurezza degli impianti.

Il D. Lgs. 334/99 ha evidenziato l'importanza della gestione nel garantire il raggiungimento di target di sicurezza sempre maggiori, obbligando i gestori degli stabilimenti ricadenti nell'ambito di applicazione dello stesso decreto a dotarsi di un sistema di gestione della sicurezza.

Complessivamente il livello di attenzione nei riguardi della sicurezza posto dagli operatori viene favorito da una politica, definita dalla direzione e condivisa dalle maestranze, che tra i principi individuati come non rinunciabili le priorità della sicurezza sulle esigenze della produzione.

L'analisi dell'evento incidentale consente di evidenziare quali siano le componenti del sistema di gestione della sicurezza siano critiche nella genesi e nello sviluppo dell'evento.

Le componenti da ritenere critiche sono:

Identificazione e valutazione dei pericoli rilevanti: l'analisi del rischio avrebbe potuto individuare nella sezione di trattamento altobollenti una zona a rischio di reazioni fuggitive e quindi a definire dei miglioramenti sia impiantistici che gestionali atti a ridurre la probabilità dell'evento accaduto.

Il controllo operativo, e specificatamente la gestione della manutenzione. L'inserimento dell'agitatore nell'elenco delle apparecchiature da sottoporre ad uno stretto controllo manutentivo in quanto individuato come elemento critico per sicurezza della sezione, avrebbe sollecitato l'intervento di sostituzione/riparazione, e quindi l'anomalo surriscaldamento della miscela peci TDI.

Ancora, per quanto attiene al controllo operativo, la gestione dell'impianto in condizione anomala. La definizione di procedure e di istruzioni operative per la gestione delle anomalie, nella fattispecie la variazione di temperatura nel serbatoio D522, avrebbe indirizzato l'operatore, opportunamente formato, a prendere in esame tutte le possibili manovre atte ad evitare la sequenza degli eventi che poi ha condotto all'evento incidentale.

La gestione delle emergenze, la definizione delle operazioni da mettere in atto in caso di eventi incidentali avrebbe indicato le operazioni da seguire nel caso di impossibilità a scaricare il contenuto del serbatoio D528/2.

Tali fattori sono esemplificativi dell'importanza della corretta gestione degli impianti nell'ottica di garantire condizioni di produzione in sicurezza e ripropongono il tema dell'importanza della componente umana.

RELAZIONI COINVOLTE NELL'EVENTO INCIDENTALE

Le reazioni probabilmente coinvolte nell'evento incidentale sono sostanzialmente di due tipologie : la prima a basso tenore termico ma con sviluppo di anidride carbonica (Vedi Fig. 1), le seconde implicano la polimerizzazione del TDI con sviluppo di calore (Vedi Figg. 2,3)

Per il serbatoio D528/2 che è esploso per primo a causa delle reazioni di run-away, si può ipotizzare un comportamento adiabatico, trascurando la dispersione termica dal mantello, da ritenersi estremamente ridotta non essendo agitato e non avendo alcun sistema di raffreddamento.

Stante le succitate assunzioni il bilancio termico è esprimibile nei seguenti termini:

$$\rho \cdot C_v \cdot \frac{dT}{dt} \cong \sum_{i=1}^n r_i \cdot (\Delta H_i) \quad (1)$$

Dove con r_i

$$r_i = C_i^l \cdot C_K^m \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad i=1,2\dots n; k=1,2\dots n; l=1,2\dots n; m=1,2\dots n \quad (2)$$

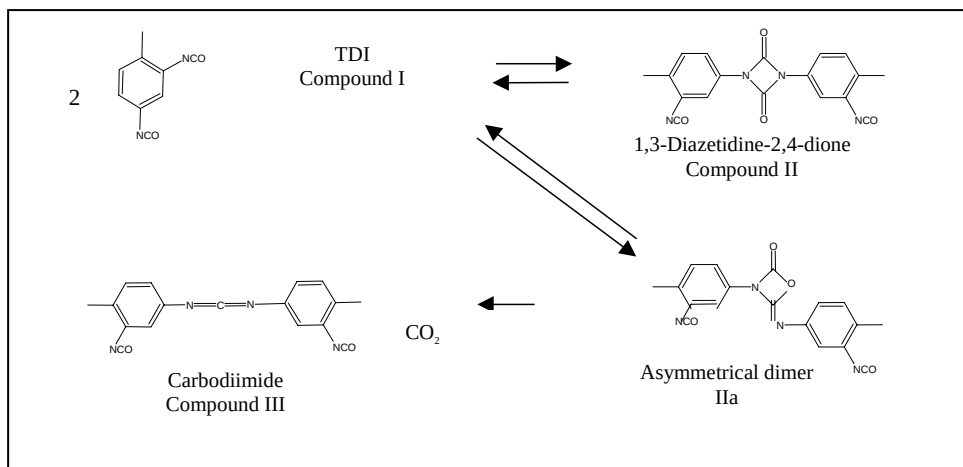


Figura 2 Dimerizzazione del TDI con sviluppo di anidride carbonica

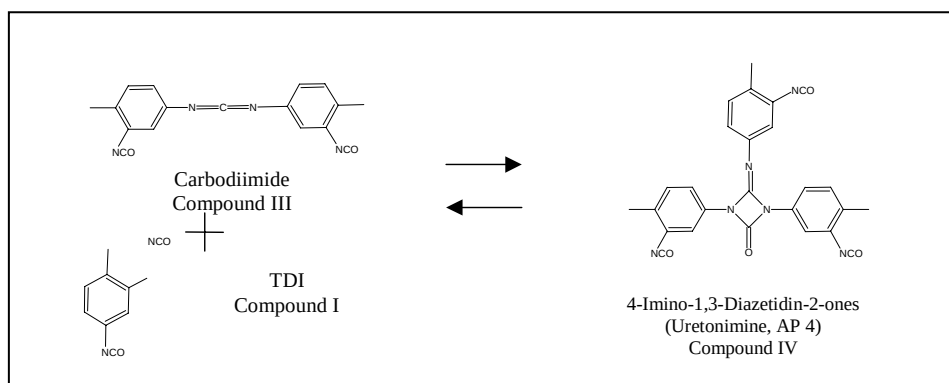


Figura 3 Reazione del TDI con il dimero

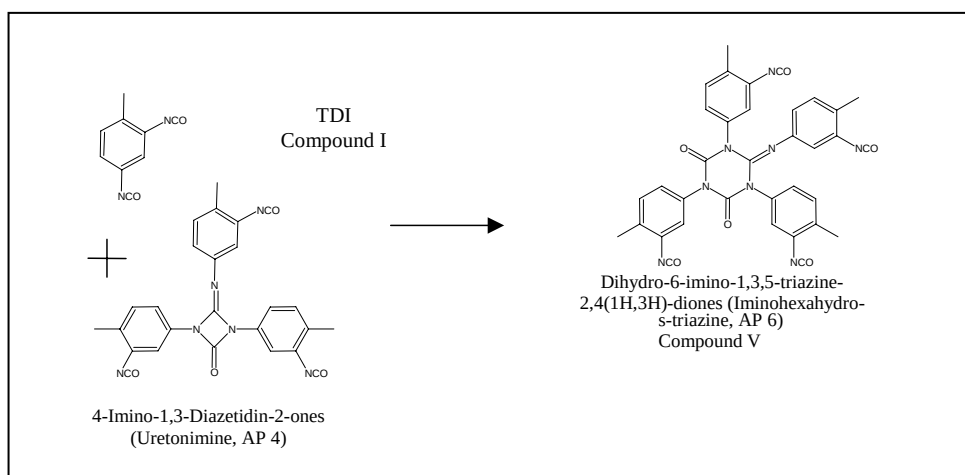


Figura 4 Reazione del TDI con il trimero

L'aumento di pressione che ha portato al collasso del serbatoio sono da imputare principalmente allo sviluppo di anidride carbonica della prima reazione di dimerizzazione, il calore veniva invece fornito dalla principalmente dalle reazioni di polimerizzazione.

Conclusioni

L'analisi ha evidenziato quali accorgimenti impiantistici avrebbero ridotto la probabilità di accadimento dell'evento ma soprattutto è risultato evidente il peso del fattore gestionale e quindi l'importanza del fattore umano come causa prima della mancato governo di situazioni anomale che possono presentarsi nella conduzione di impianti ad elevata complessità.

L'impiego di strumentazione pensata nell'ottica di garantire l'affidabilità funzionale mediante logiche maggioritarie e la possibilità da parte degli operatori a quadro di avere informazioni maggiormente dettagliate sullo stato del processo avrebbero attivato quelle procedure del sistema di gestione della sicurezza progettate al governo delle anomalie di processo.

Riferimenti e fonti

le informazioni sulla dinamica dell'evento sono state ricavate dai sopralluoghi post incidentali effettuati dai tecnici ARPAV in collaborazione con il Corpo Nazionale dei VVF e la relazione inviata per il database MARS (Major Accident Reporting System) redatta sulla base delle informazioni desunte dalla documentazione e dalle interviste ai tecnici DOW POLIURETANI ITALIA.

Elenco dei simboli

ρ : Densità

ΔH_i : Entalpia di reazione

A : Fattore Preesponenziale

C_i : Concentrazione molare della specie i -esima

C_v : Calore specifico a volume costante

E_a : Energia di attivazione

l, m : esponente legato all'ordine della reazione

r_i : velocità di reazione

T : Temperatura assoluta

t : tempo