

EXPOCHIMICA

MOSTRA CONVEGNO DELLA CHIMICA SPECIALISTICA IN ITALIA

INNOVHUB

STAZIONI SPERIMENTALI PER L'INDUSTRIA

*La Sicurezza chimica: calorimetria e analisi termica applicata
allo studio e valutazione dei
pericoli termici di processi chimici e sostanze*

Bologna, 27 novembre 2015

Lucia Gigante Innovhub SSI



Agenda

- ❖ Introduzione
- ❖ Sicurezza Chimica Industriale: Sicurezza di Prodotto e Sicurezza di Processo
- ❖ Le Reazione Fuggitive
- ❖ La stabilità termica delle sostanze nella manipolazione industriale
- ❖ Alcuni esempi
- ❖ Conclusioni



Innovhub-SSI e la Sicurezza Chimica



❖ Seveso, 10 luglio 1976



Perché e che cosa avvenne nell'impianto dell'Icmesa

Riprodotta e studiata in laboratorio la situazione del reattore di Seveso

I risultati degli eccezionali esperimenti che sono stati compiuti dal professor Girelli e dal dottor Cardillo alla Stazione sperimentale per i combustibili di S. Donato Milanese illustrati ai chimici della Lombardia - Una lezione per il futuro

L'altra sera alla Federazione delle associazioni scientifiche e tecniche di Milano (Fast) si è riparlato dell'incidente di Seveso che il 10 luglio di quattro anni fa provocò il disastro che tutti conoscono. Se ne è rimarlato finalmente senza strumentalizzazioni politiche e polemiche, ma nella maniera più razionale e cioè in termini scientifici esatti e per di più a un pubblico d'eccezione: i chimici

sua rottura significa che quella pressione limite era stata superata per effetto dei vapori provocati dal surriscaldamento dovuto alle reazioni esotermiche (cioè produttrici di calore) che i componenti la miscela di reazione (3235 di glicoletilenico; 609 chilogrammi di xilene; 2000 chilogrammi di Tecb, tetraclorobenzene; 1100 chilogrammi di soda caustica) avevano innescato. Le opera-

acqua per il raffreddamento.

L'incidente avvenne dopo che la reazione di idrolisi era stata ultimata con la regolare produzione di quanto si doveva fabbricare e cioè il triclorofenolo e dopo che erano stati allontanati dal reattore sia lo xilene, sia 500 chilogrammi di glicol. Al termine di tali operazioni — alle 4,45 del 10 luglio — l'immissione del vapore nel semitubo di riscalda-

La riproduzione in laboratorio delle condizioni di Seveso è stata fatta, ovviamente, non con centinaia di chili di composti ma con pochi grammi in modo da poter mantenere tutto sotto controllo e per poter misurare con esattezza la dinamica delle reazioni e le variazioni dei gradienti di temperatura. I risultati di questo lavoro hanno ora mostrato l'opportunità di



Esplosioni Storiche

❖ Flixborough, 1974

- Esplosione nube di vapore non confinata
- Produzione di Nylon 6
- Ossidazione con aria di cicloesano a 150 °C e 10 bar (cicloesanone e cicloesano)
- 28 morti, 50 feriti (era sabato, altrimenti...)
- L'onda d'urto ha distrutto case distanti 8 miglia; il boato si è sentito a 35 miglia di distanza
- L'incendio è durato 10 giorni

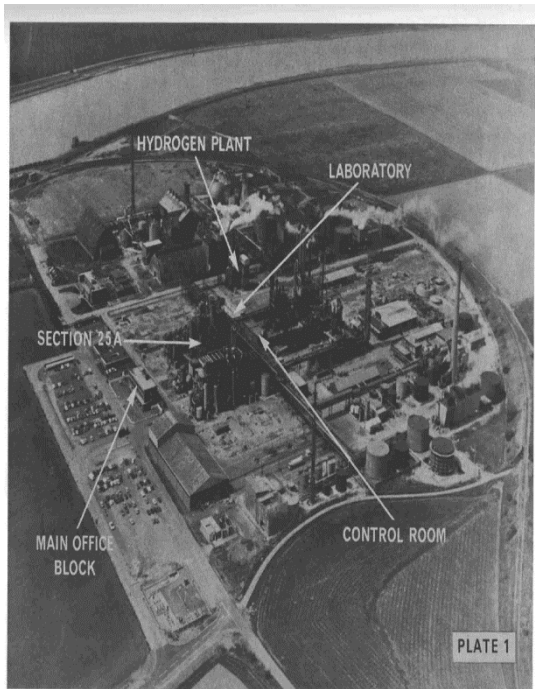


Photo 1: World of Nylon (UK) Ltd before the explosion. View from the south-west.





Esplosioni Storiche

❖ Bhopal, 1984

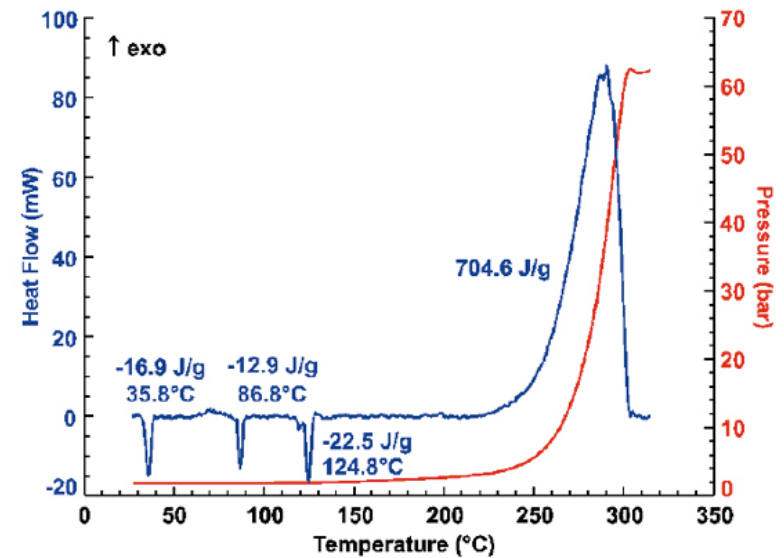
Il **disastro di Bhopal** fu causato dal rilascio accidentale di 40 tonnellate di isocianato di metile (MIC), prodotto dalla Union Carbide, azienda multinazionale americana produttrice di pesticidi localizzata nel cuore della città di Bhopal, nello stato indiano del Madhya Pradesh.



Esplosioni Storiche

❖ Oppau, 1921 – Tolosa, 2001

Nitrato d'ammonio, nitrato demonio?





Sicurezza Chimica Industriale

Sicurezza di Prodotto



condizioni sicure di «trattamento» di una sostanza/miscela

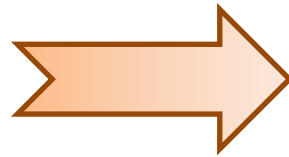
essiccamento

distillazione/riflusso

maturazione

Infiammabilità

Sicurezza di Processo



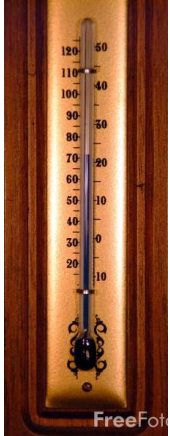
potenziali Reazioni Fuggitive

sintesi desiderata



Stabilità termica di prodotti/miscele

Per tutte le operazioni che comportano un riscaldamento prolungato nel tempo, sarebbe opportuno valutare la **STABILITÀ TERMICA** delle sostanze o miscele che subiscono il trattamento termico, per poter definire il perimetro di **TEMPO** e **TEMPERATURA** entro cui operare in sicurezza.



Maturazione

Distillazione



Operazioni
a valle del
processo

Essiccamento





Stabilità termica di prodotti/miscele

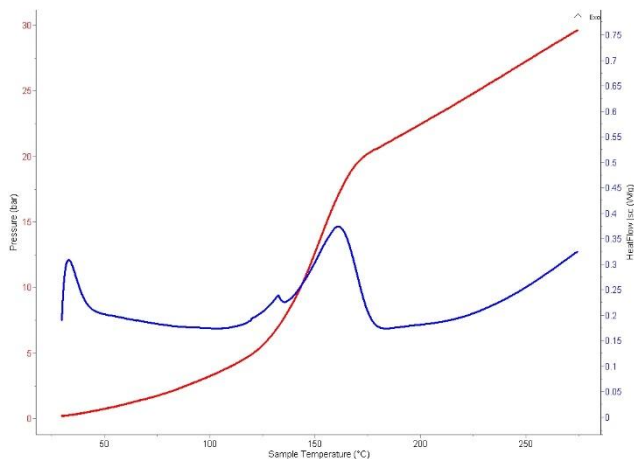
Le DECOMPOSIZIONI esotermiche sono reazioni che procedono con una loro cinetica: il rilascio di calore da un punto di vista cinetico «inizia» idealmente a 0 K e «finisce» quando i reattivi sono consumati. Questo vuol dire che le decomposizioni non hanno un pulsante di accensione/spegnimento. Le tecniche termoanalitiche consentono di RILEVARE il punto in cui la velocità di sviluppo del calore generato dalla decomposizione diventa maggiore del limite di sensibilità dello strumento, non il punto di INIZIO della decomposizione. Importante dunque utilizzare una metodologia di indagine adeguata.





Stabilità termica di prodotti/miscele

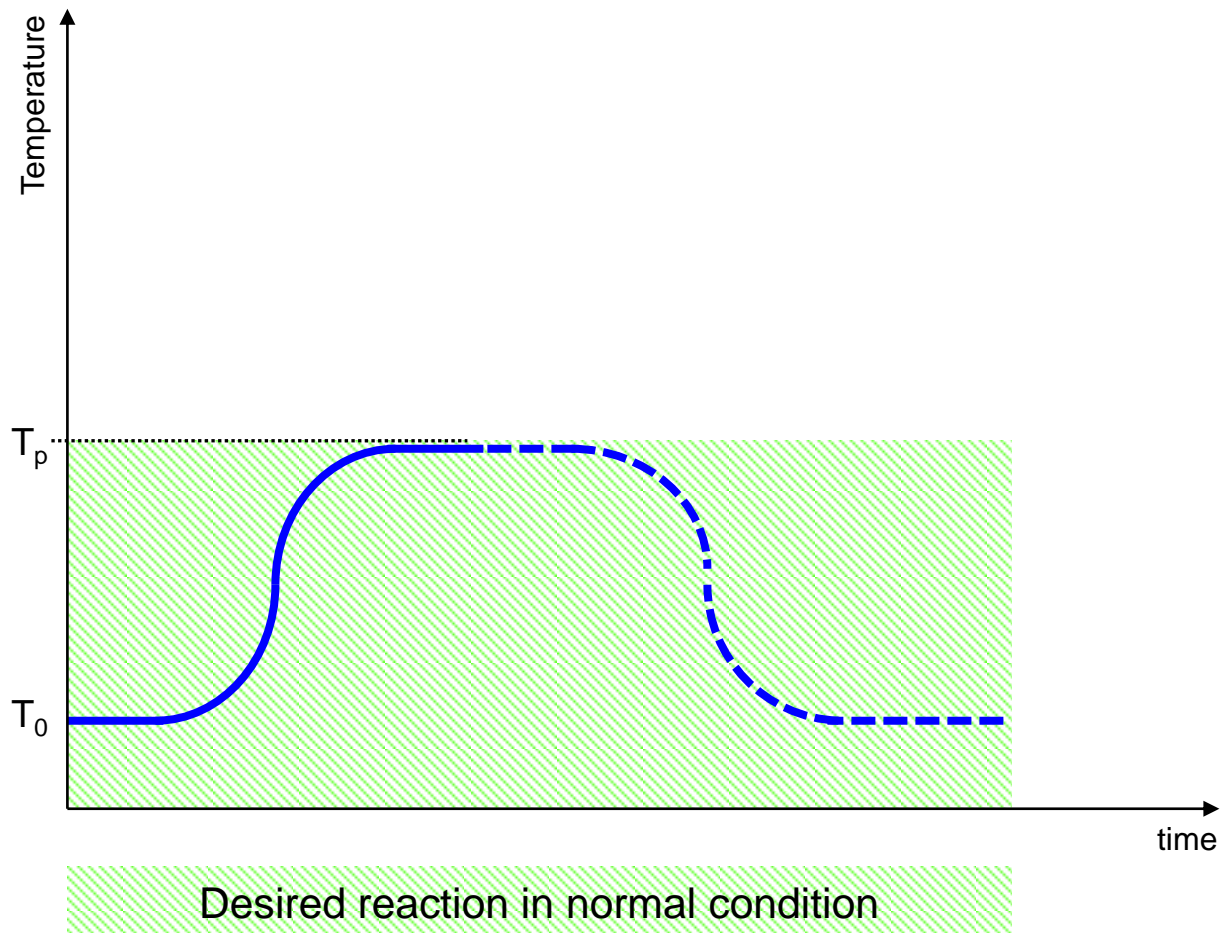
Poiché le DECOMPOSIZIONI avvengono solitamente con formazione di sostanze gassose, fondamentale utilizzare tecniche di indagine che consentano la misura della **PRESSIONE** in corrispondenza dell'effetto esotermico.





Le Reazioni Fuggitive

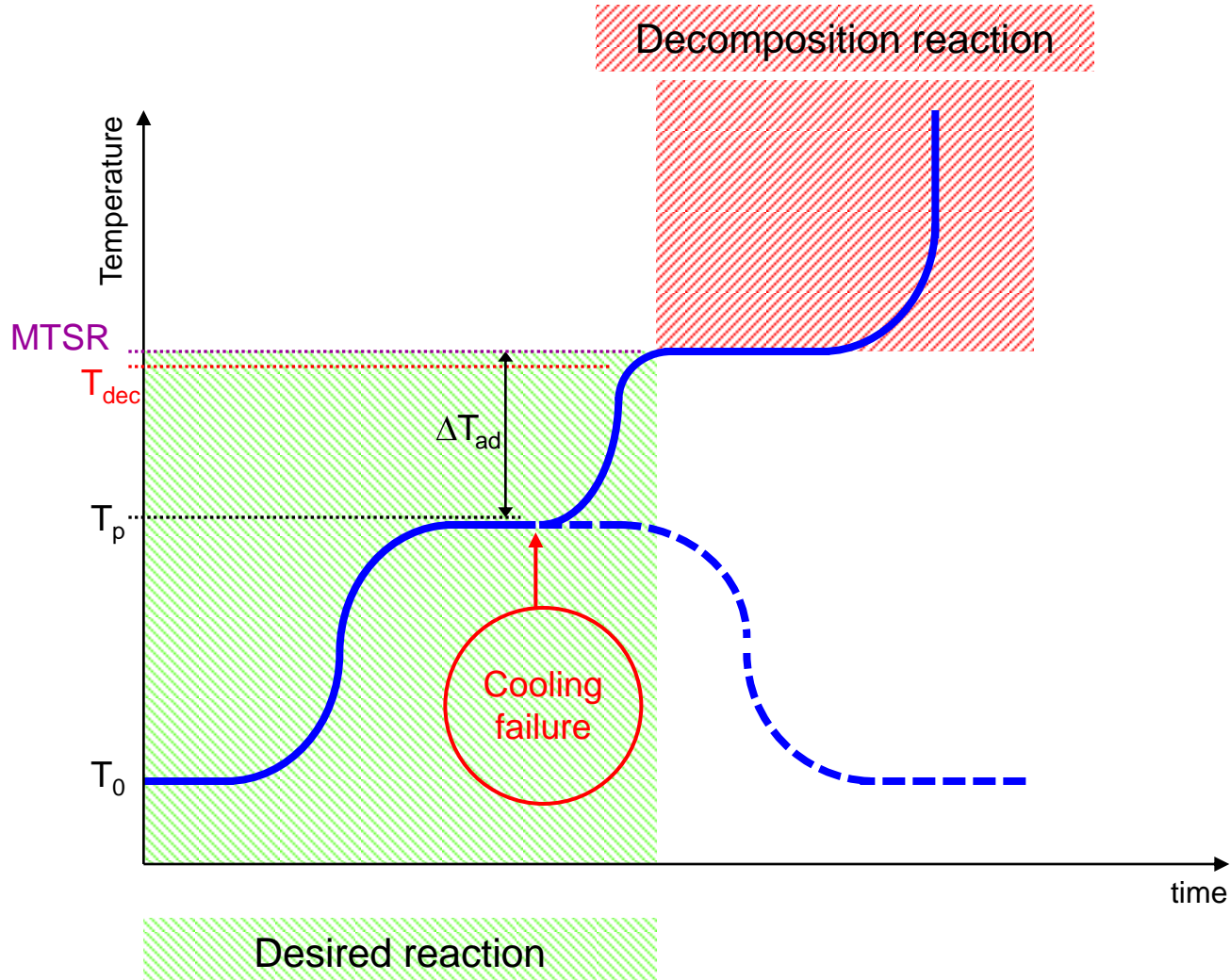
Reazione Intrinsecamente Sicura





Le Reazioni Fuggitive

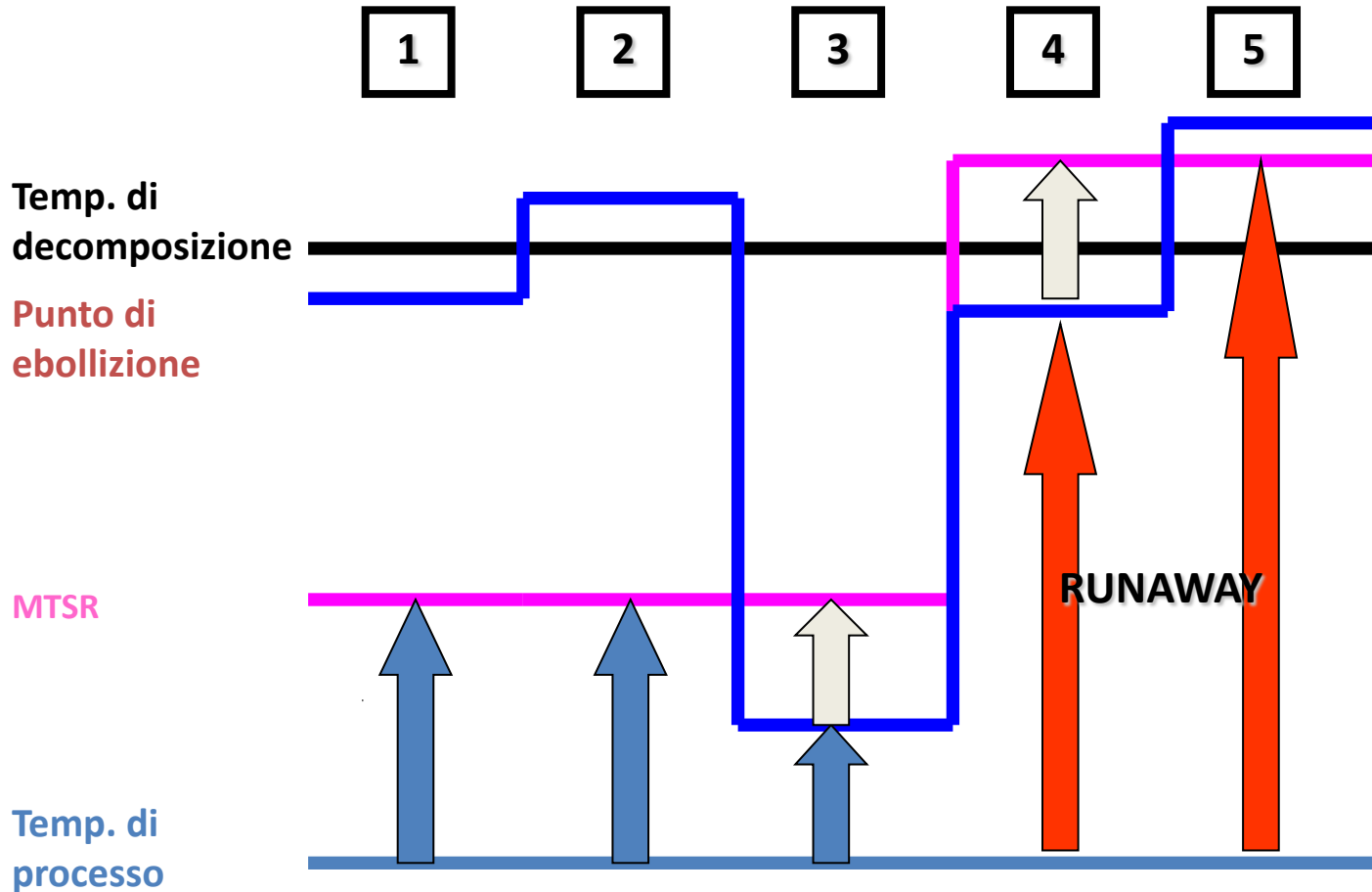
Reazione Potenzialmente Fuggitiva





Le Reazioni Fuggitive

Classificazione





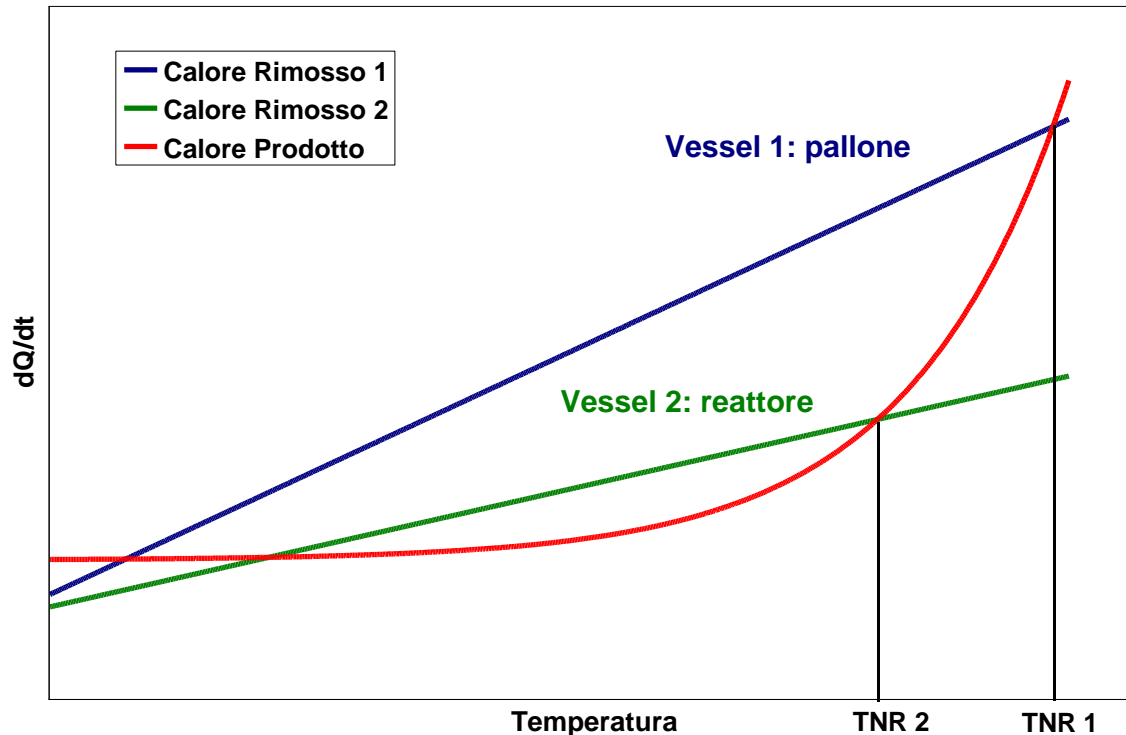
Le Reazioni Fuggitive

Il fattore di scala

$$\frac{dQ}{dt}_{\text{release}} = V \times -\Delta H_r \times k_0 \times C_A^n \times e^{-\frac{E_A}{R \times T}}$$

$$\frac{dQ}{dt}_{\text{remove}} = U \times A \times T_{\text{react}} - T_{\text{coolant}}$$

Heat Gains and Losses

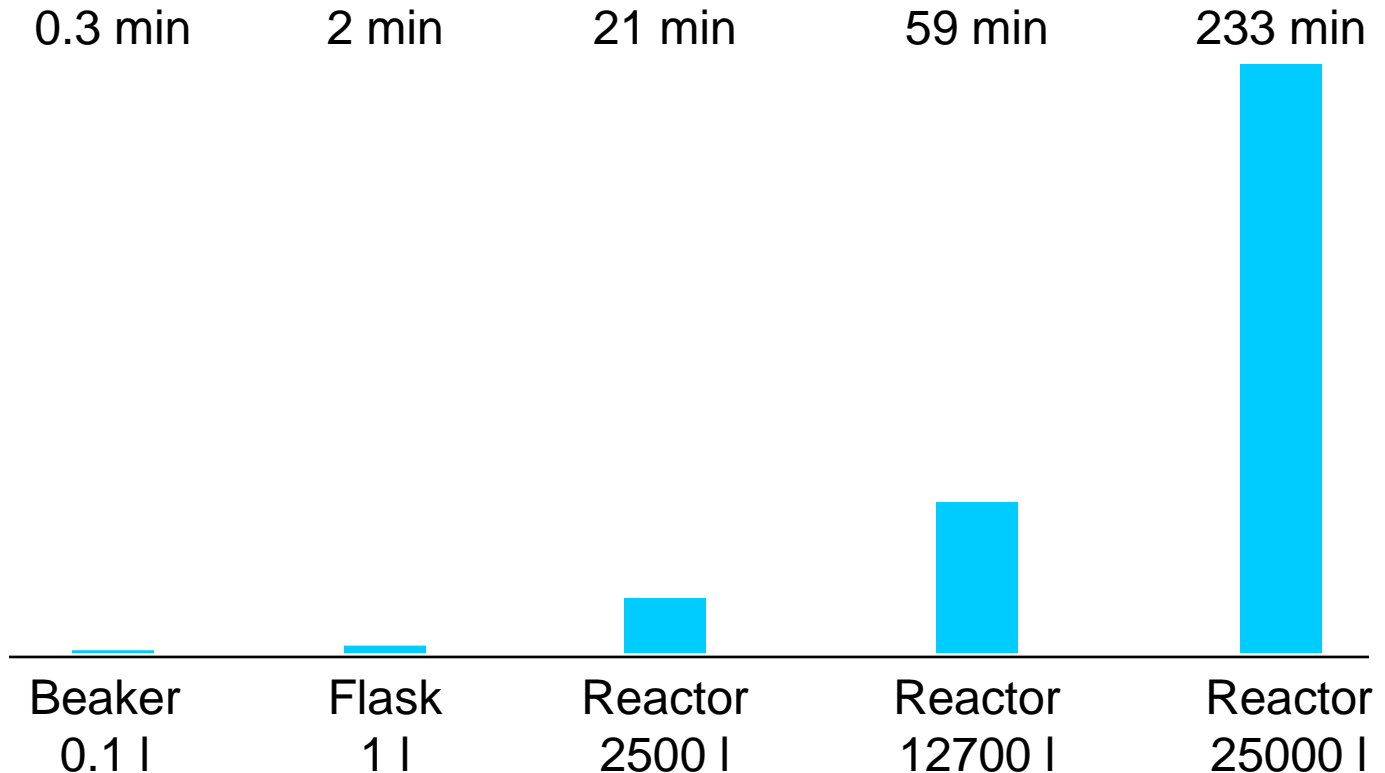




Le Reazioni Fuggitive

Il fattore di scala

Cooling time for 1 °C at 80 °C and ambient at 20 °C





Valutazione dei Pericoli di un Processo

Al fine di **IDENTIFICARE** e **QUANTIFICARE** scenari potenzialmente pericolosi

Errori Operativi

Perdita della capacità di raffreddamento

Perdita di controllo della T in camicia

Mancanza dell'atmosfera inerte

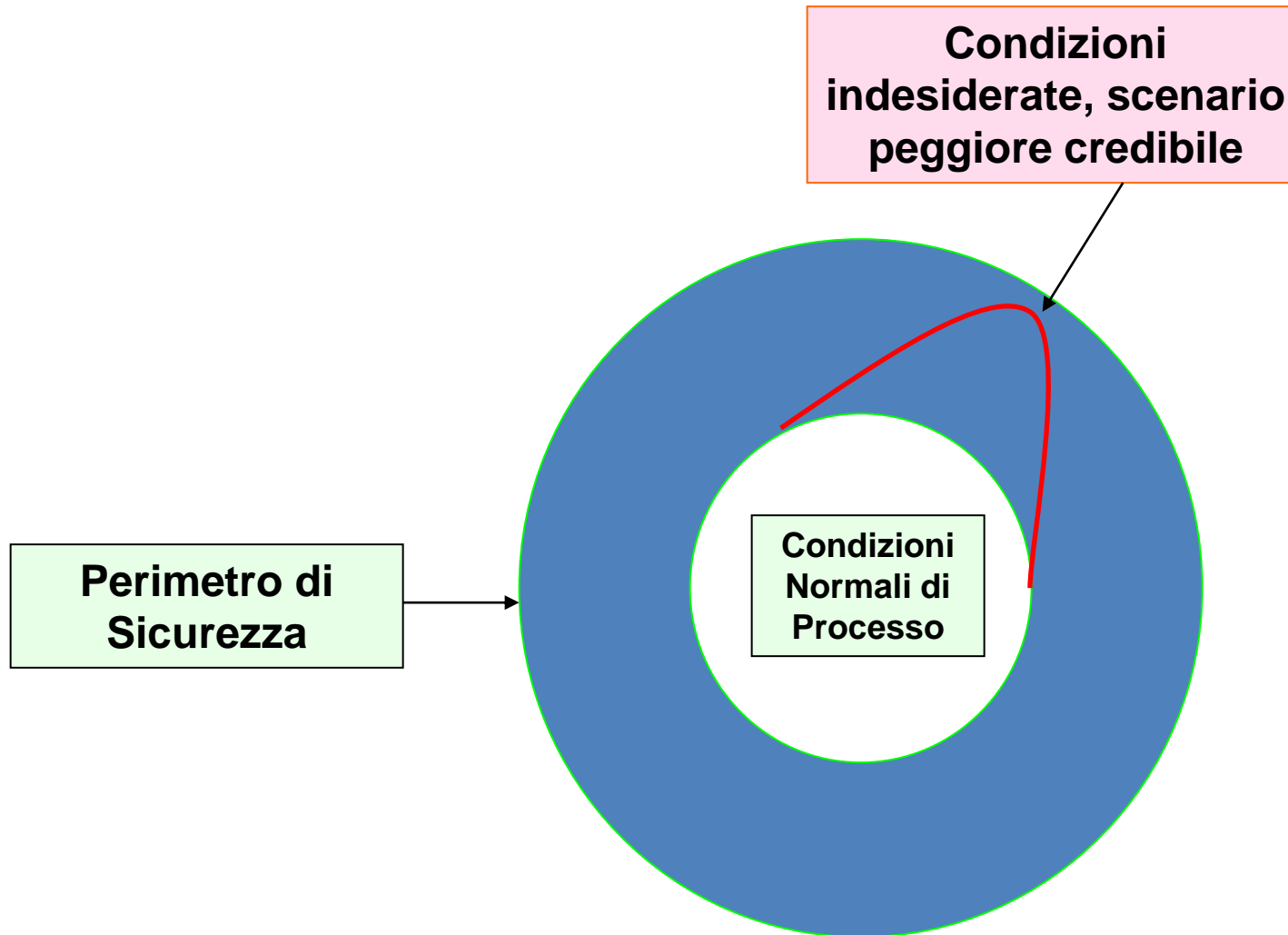
Mancanza dell'inibitore

Effetti catalitici delle impurezze

la **SPERIMENTAZIONE** potrebbe rendersi necessaria



Valutazione dei Pericoli di un Processo





Valutazione dei Pericoli di un Processo

Al fine di ottimizzare la valutazione dei pericoli di un processo, risulta necessario combinare:

scala del processo
potenziale energetico
sperimentazione

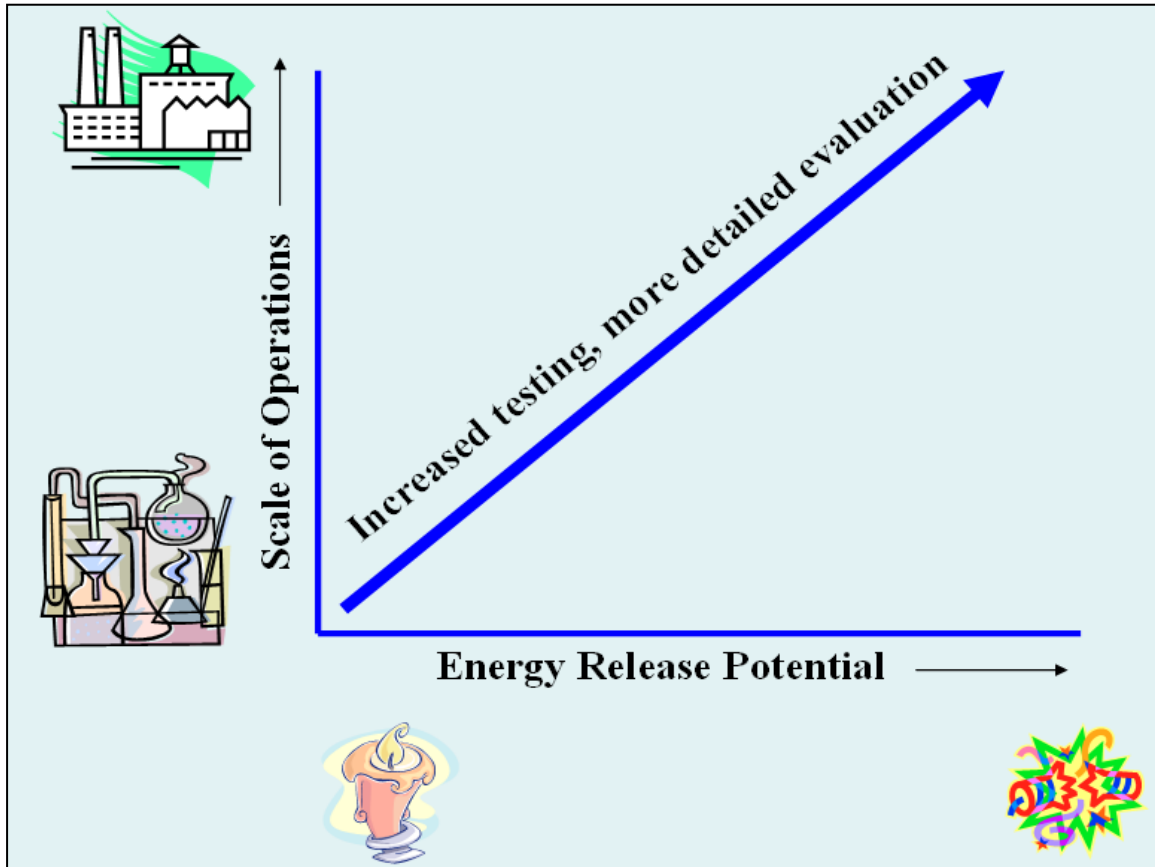


...per portare il rischio ad un livello accettabile

in maniera efficiente
risparmiando tempo e denaro
senza sacrificare l'accuratezza



Valutazione dei Pericoli di un Processo





Esempio 1: incidente in una logistica

I fatti

27 Luglio

Alle 11:20 si sente un forte scoppio seguito da un incendio in una azienda a Rischio di Incidente Rilevante in Lombardia

Un morto e diversi feriti

Azienda di **logistica**

L'unica attività chimica consisteva in **miscelazioni**









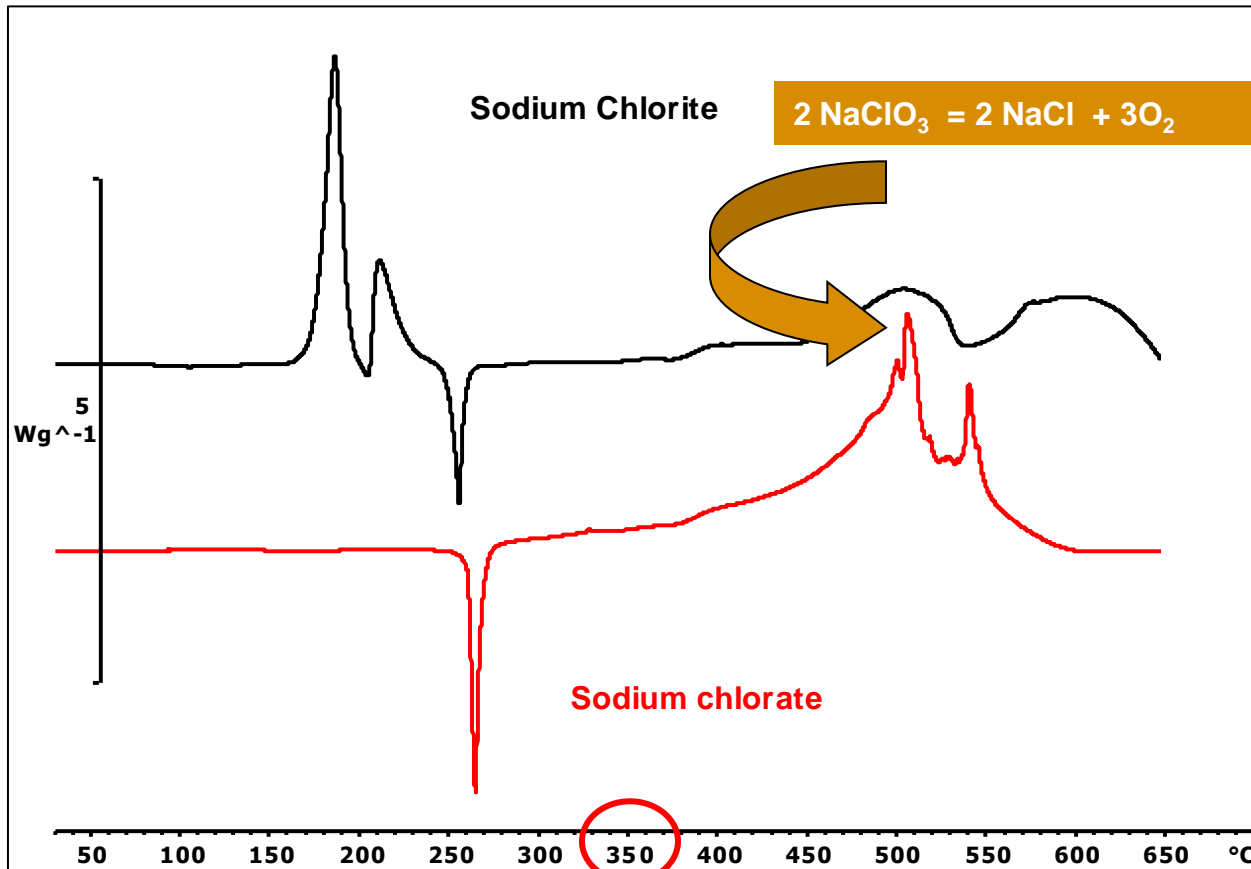




Esempio 1: incidente in una logistica

La sperimentazione

Test DSC



Chlorate
Decomposition

CONDITIONS

PAN: gold, closed and sealed

ATM: static nitrogen

RAMP: 5°C/min

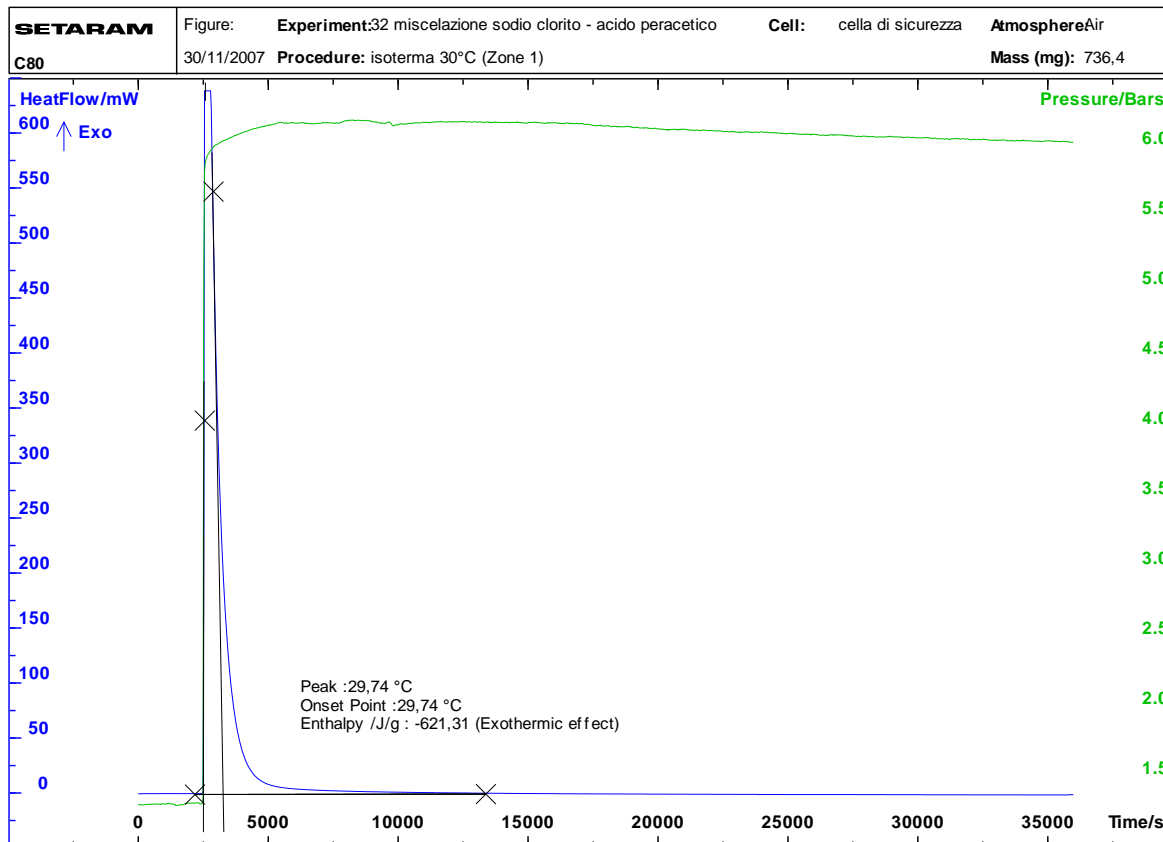


Esempio 1: incidente in una logistica

La sperimentazione

Test C80

Aggiunta di Acido peracetico a 30 °C



CONDITIONS

PAN: glass

METHOD: iso 30 °C

Heat Flow



Esempio 1: incidente in una logistica

La sperimentazione

Aggiunta di Acido peracetico a 30 °C



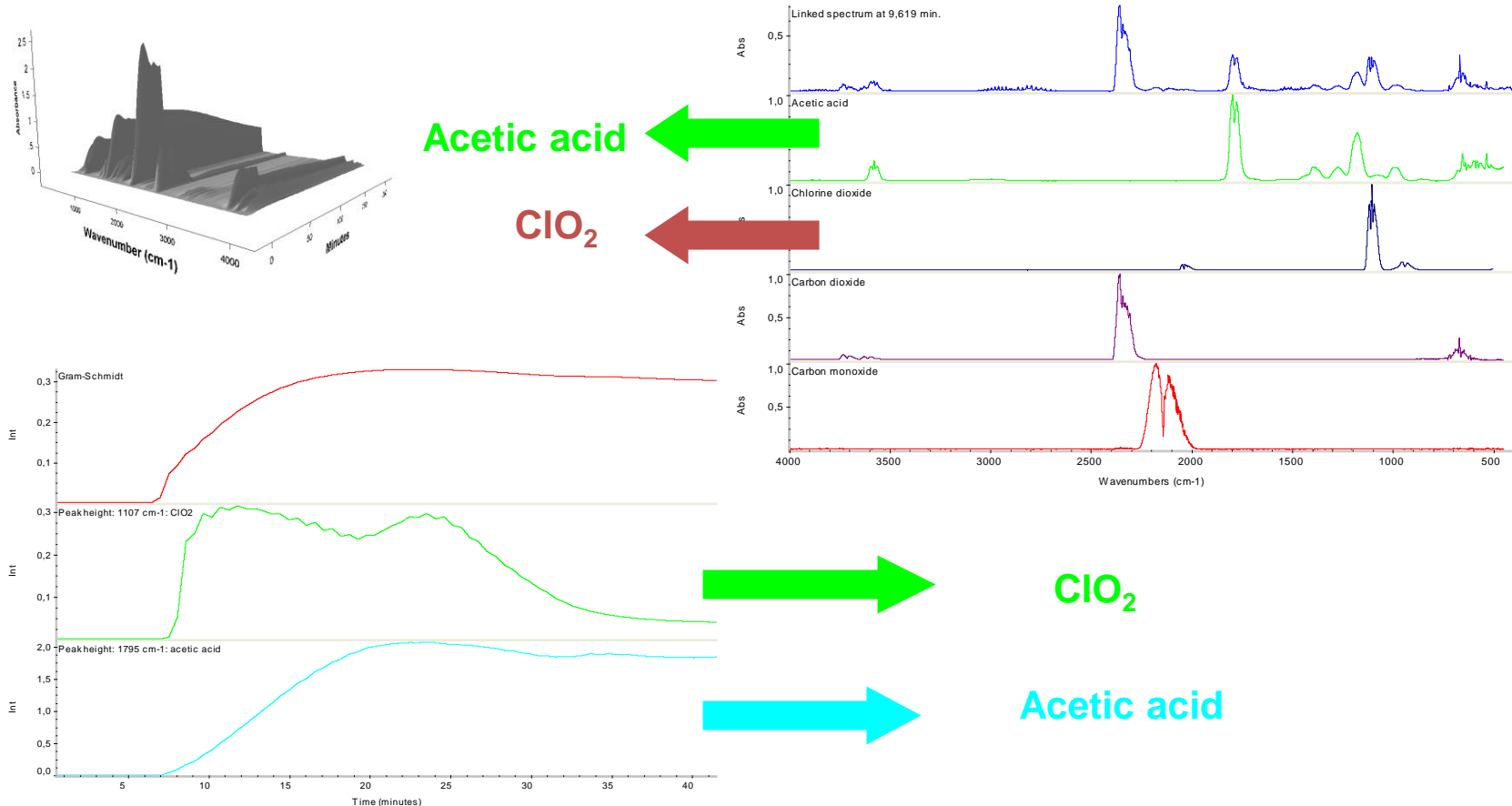


Esempio 1: incidente in una logistica

La sperimentazione

Aggiunta di Acido peracetico a 30 °C

EGA: Evolved Gas Analysis FTIR





Esempio 2: incidente durante una miscelazione

I fatti

Azienda produttrice di stabilizzanti per PVC

In Italia non vi è produzione ma soltanto miscelazione

Il giorno dell'incidente si stava producendo il primo batch di un nuovo prodotto stabilizzante

Durante la lavorazione vi è stato lo scoppio del reattore: un pezzo del reattore ha attraversato l'azienda ed è ricaduto sul campo vicino

3 feriti



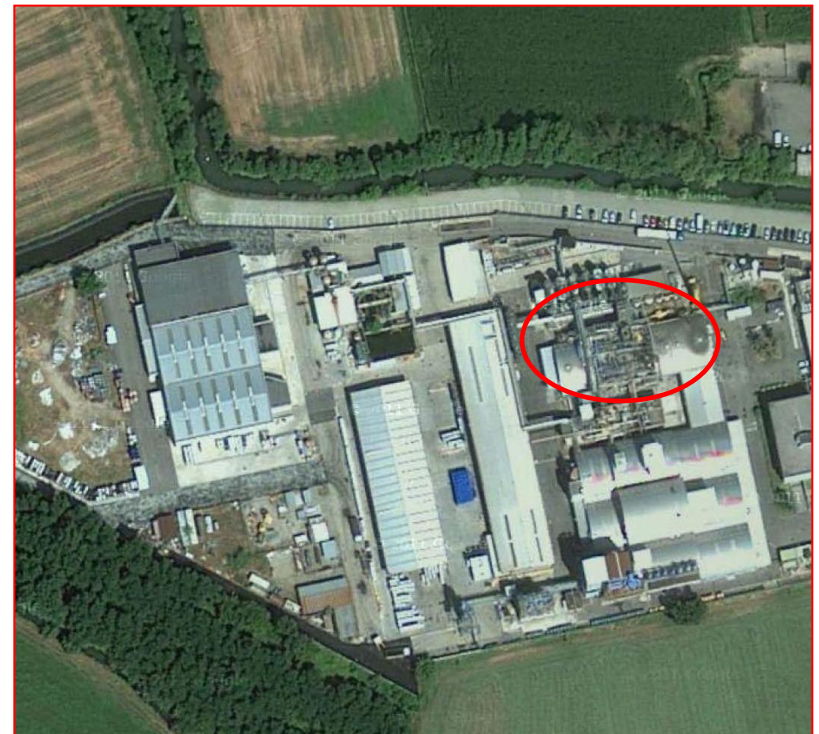
Esempio 2: incidente durante una miscelazione

I fatti



PRIMA

DOPO





Esempio 2: incidente durante una miscelazione

La sperimentazione

Test C80

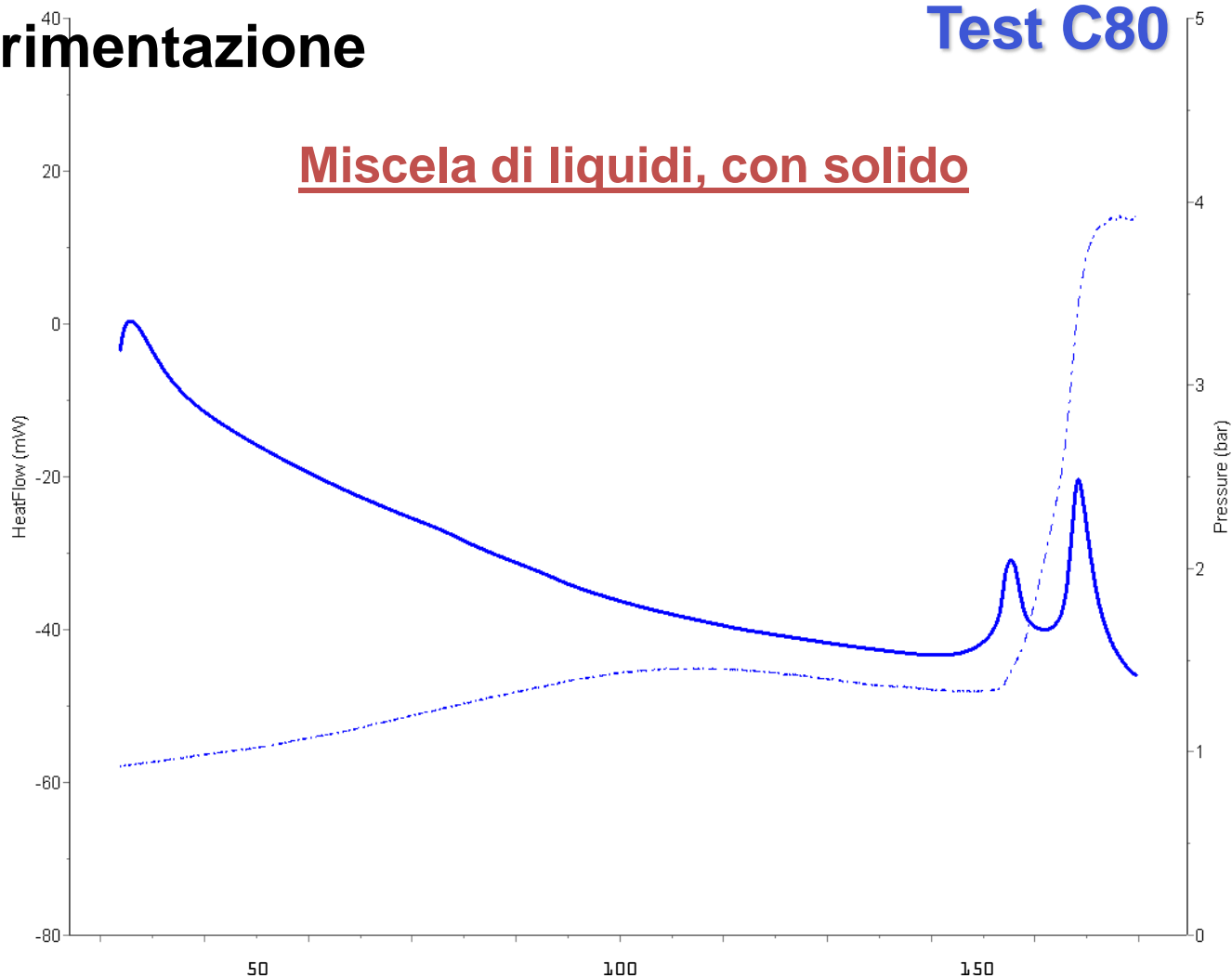




Esempio 2: incidente durante una miscelazione

La sperimentazione

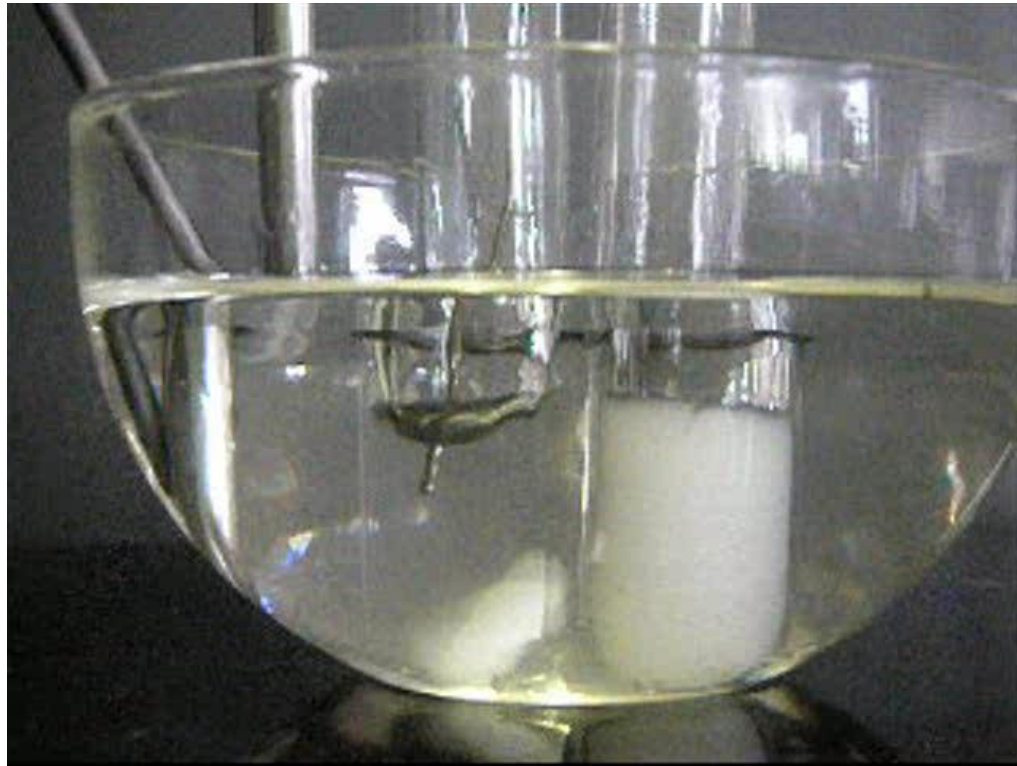
Test C80





Esempio 2: incidente durante una miscelazione

La sperimentazione





Esempio 3: incidente durante un essiccamento

I fatti

500 Kg di un prodotto organico sono stati caricati in un essiccatore, in attesa di un secondo lotto

Durante la notte si è verificato un repentino aumento di temperatura e pressione

Chiusura dell'autostrada, evacuazione degli abitanti, nessun ferito



Esempio 3: incidente durante un essiccamento

I fatti

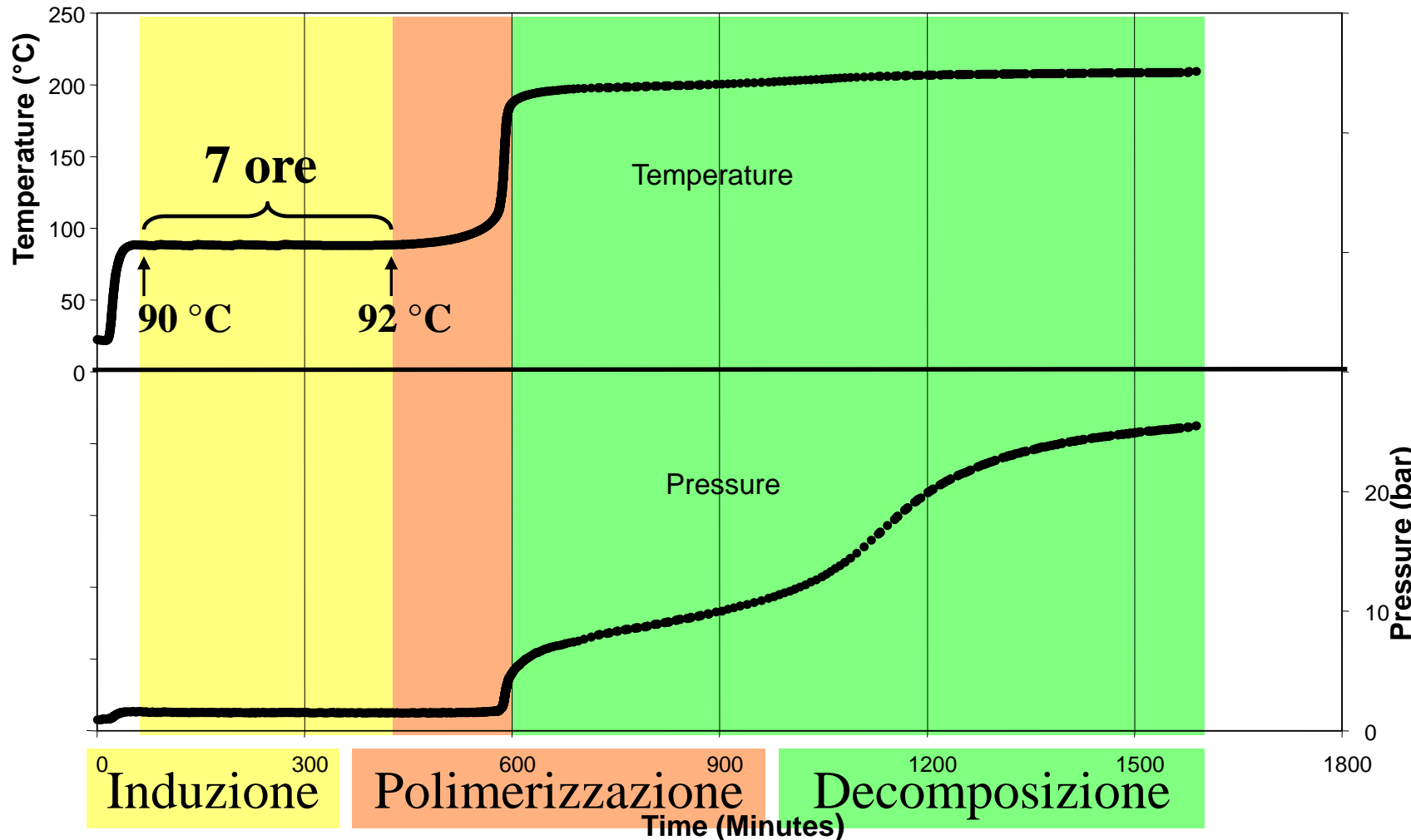




Esempio 3: incidente durante un essiccamento

La sperimentazione

Temperature and Pressure Vs. Time Plot

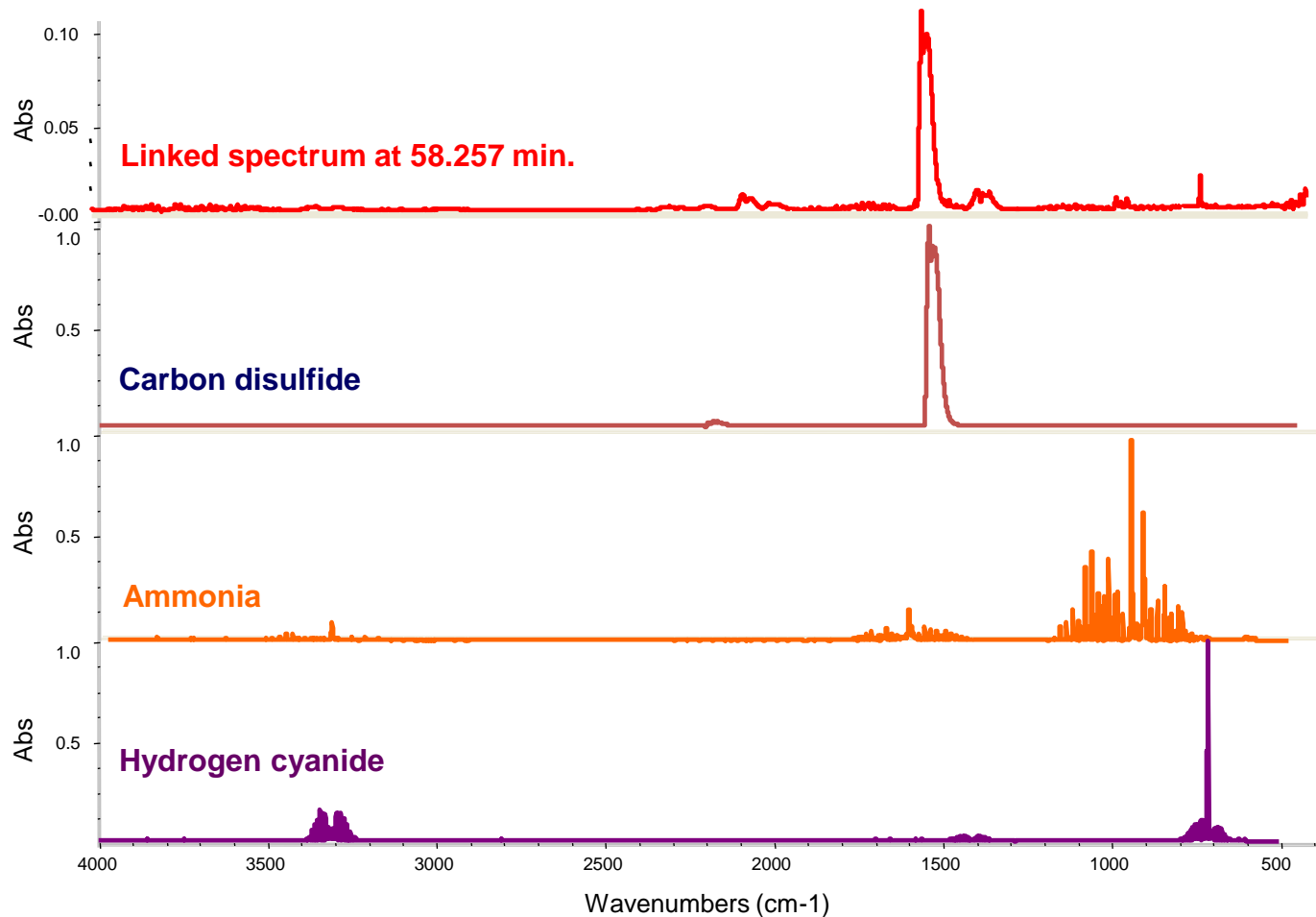




Esempio 3: incidente durante un essiccamento

La sperimentazione

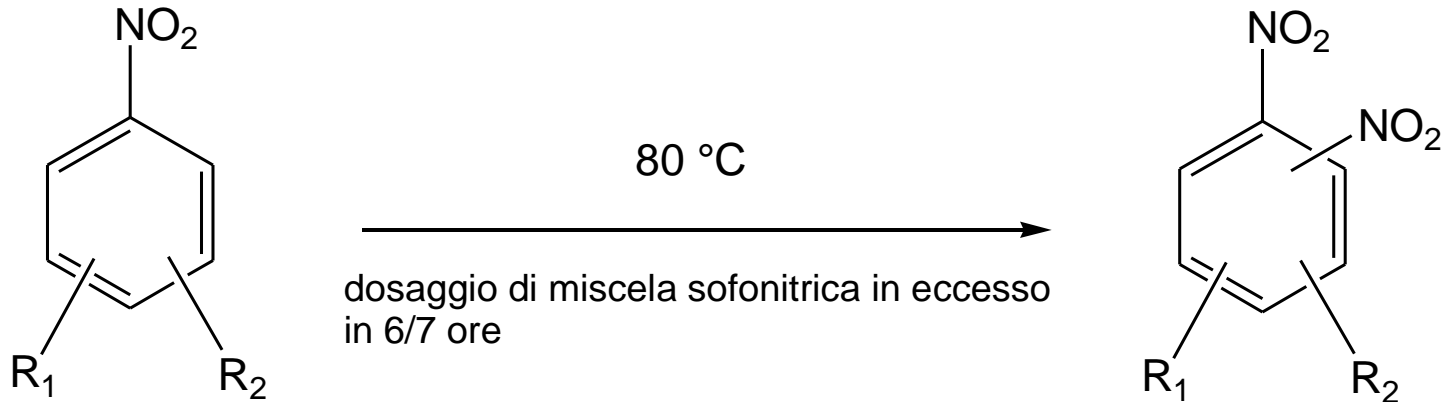
Analisi dei gas





Esempio 4: sicurezza e ottimizzazione di un processo

La sintesi: nitratura di un nitroderivato

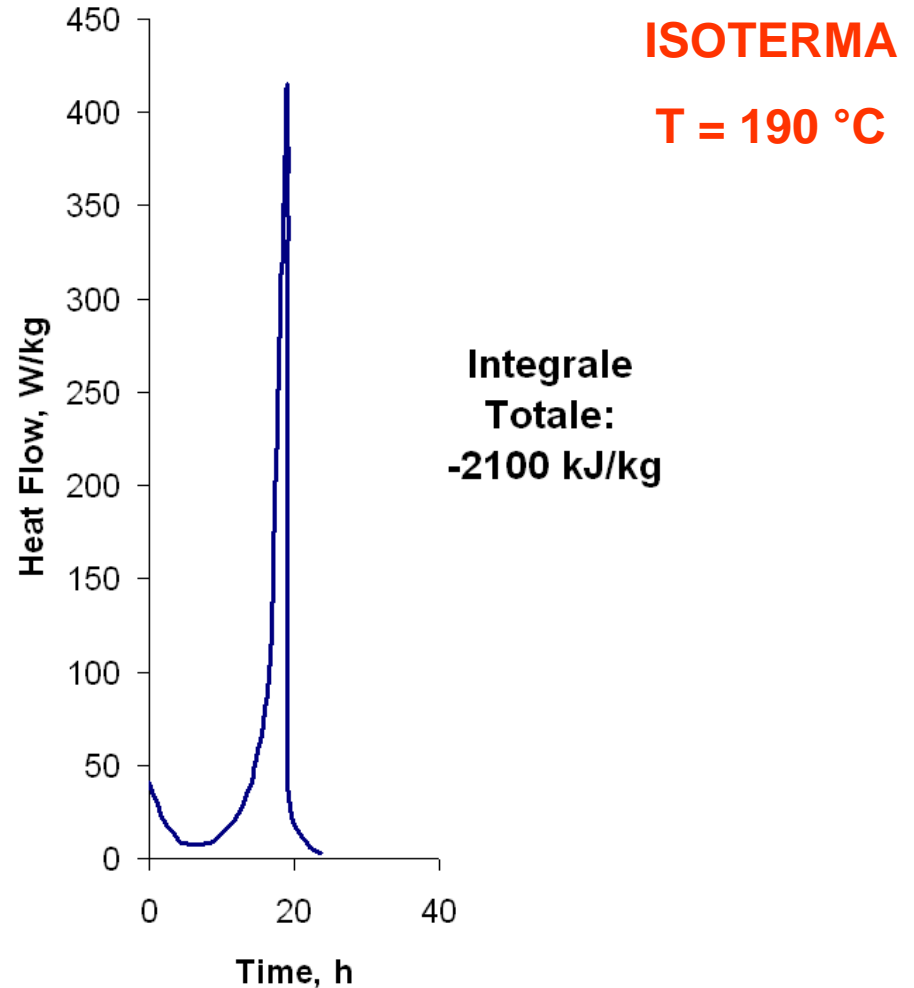




Esempio 4: sicurezza e ottimizzazione di un processo

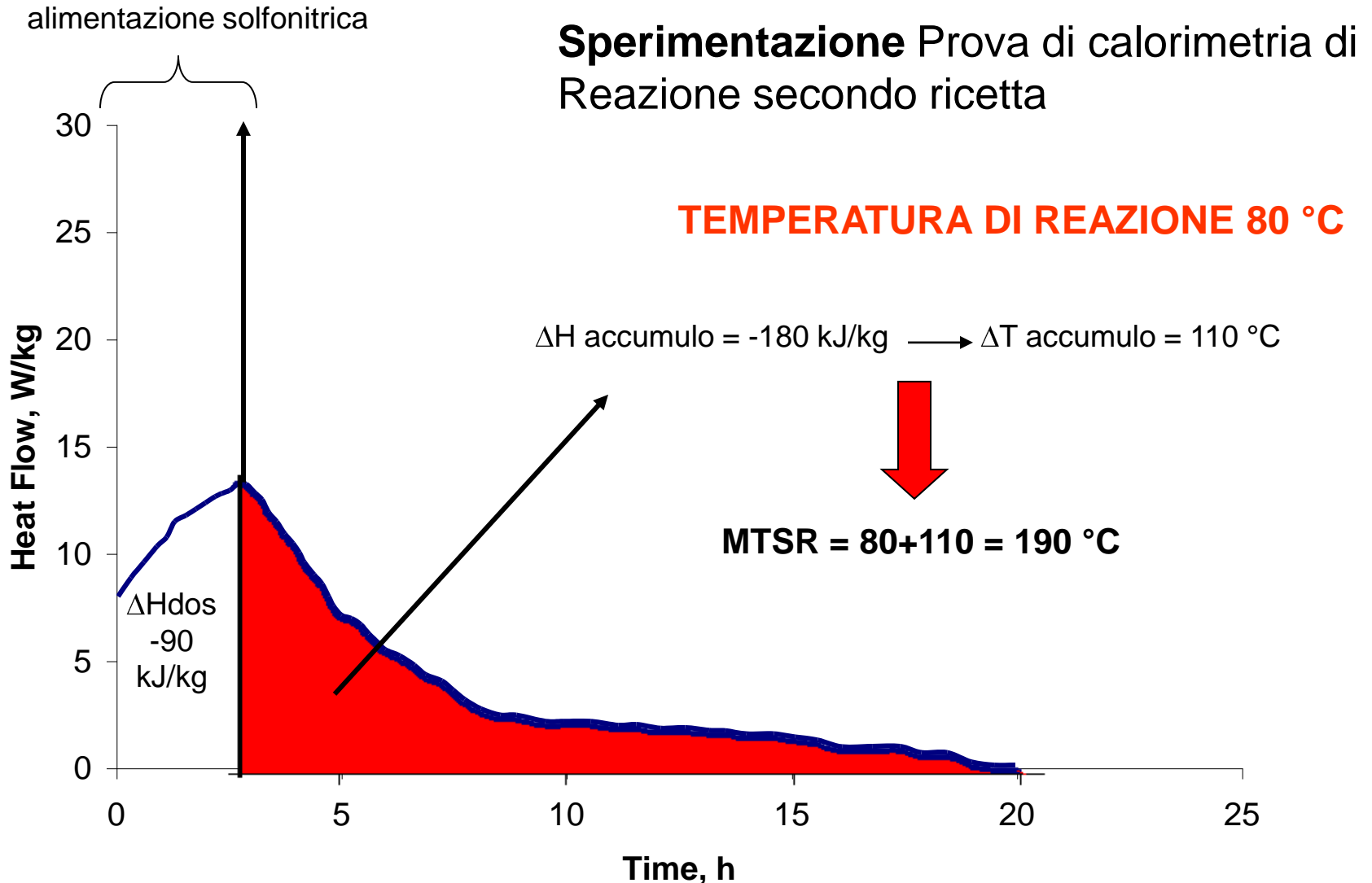
Sperimentazione

Prova DSC su miscela
di fine reazione





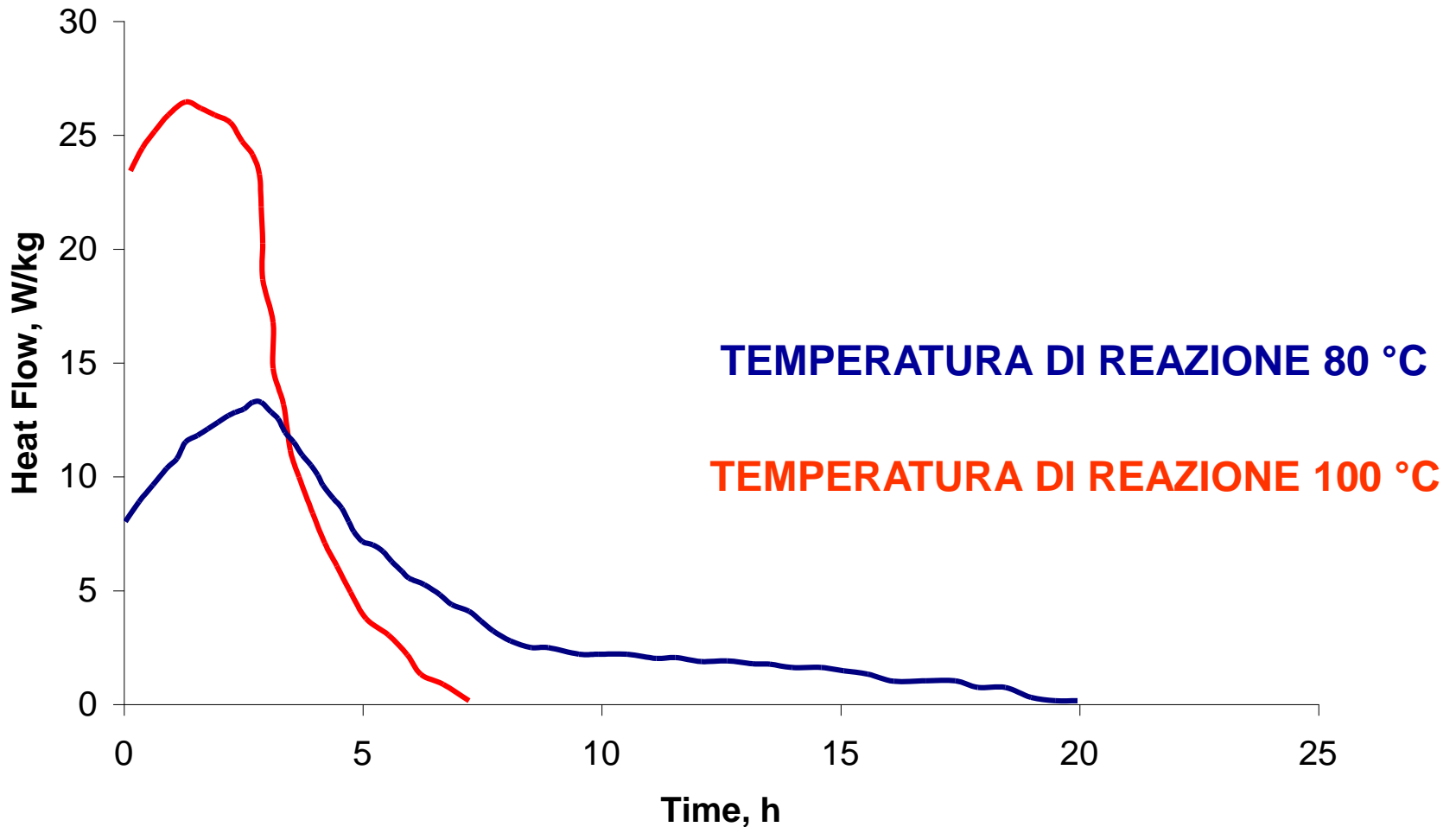
Esempio 4: sicurezza e ottimizzazione di un processo





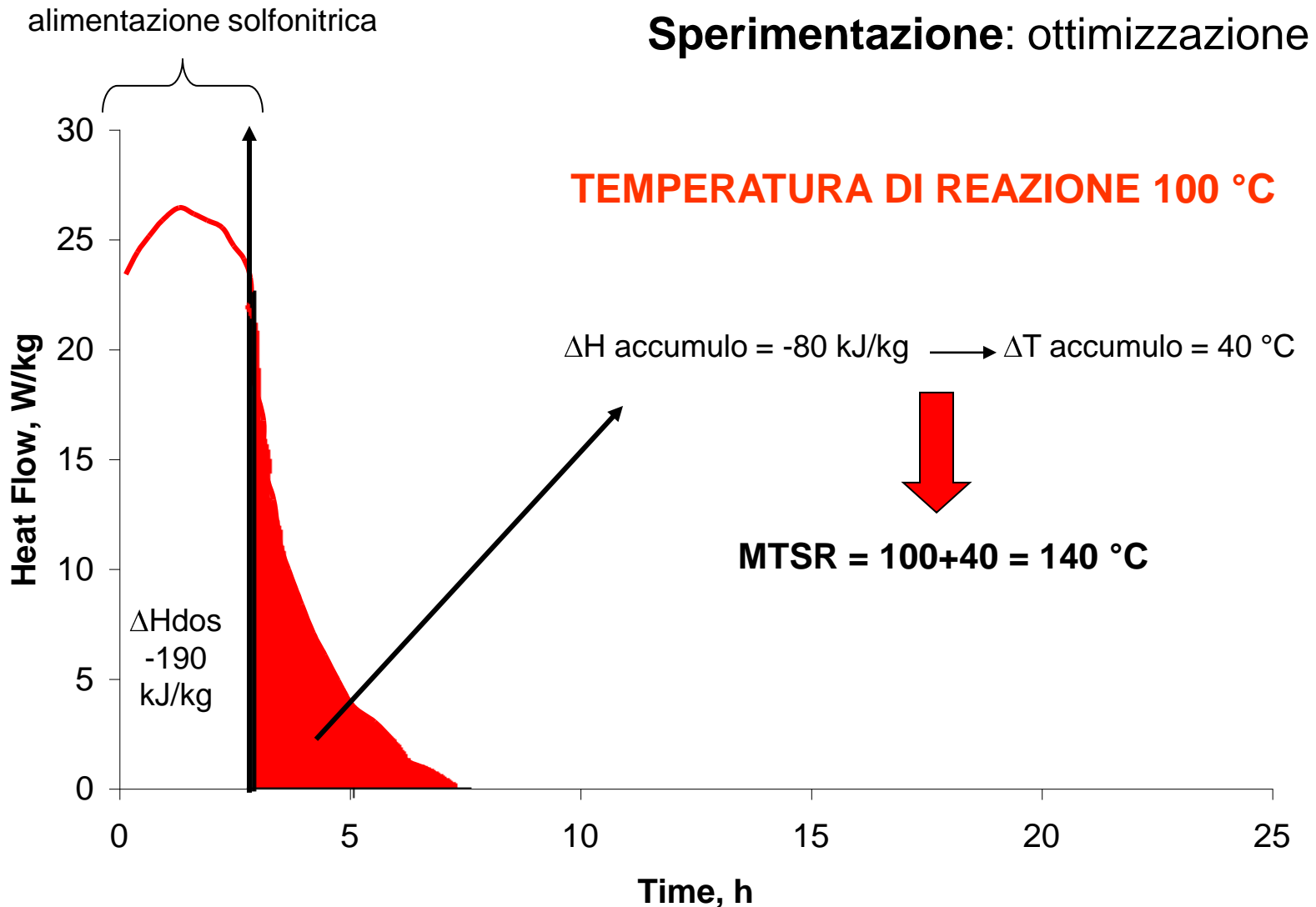
Esempio 4: sicurezza e ottimizzazione di un processo

Sperimentazione: ottimizzazione





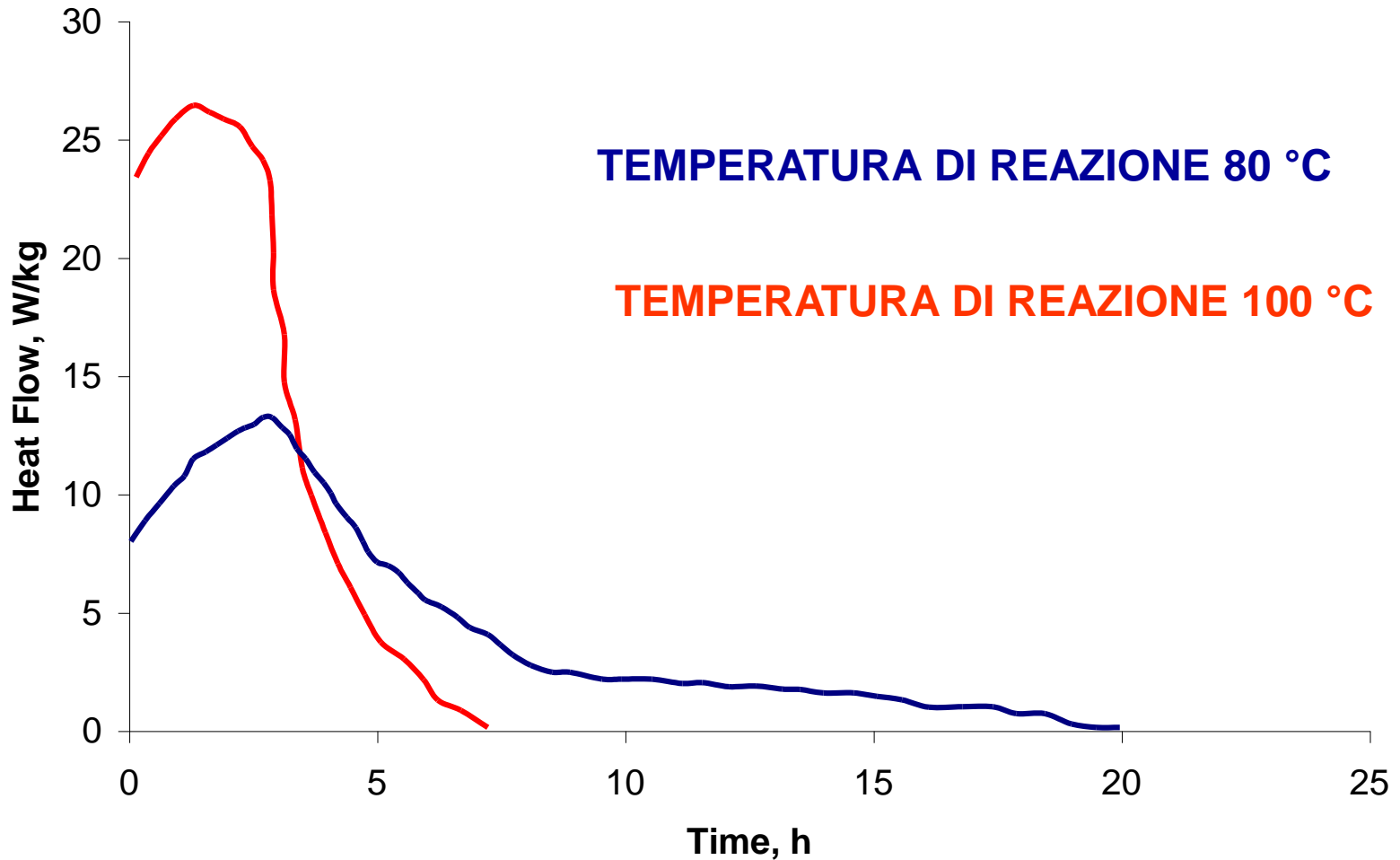
Esempio 4: sicurezza e ottimizzazione di un processo





Esempio 4: sicurezza e ottimizzazione di un processo

Sperimentazione: ottimizzazione





Conclusioni

- ❖ Calorimetria ed analisi termica sono di ausilio per la valutazione della sicurezza chimica ed ottimizzazione di un processo industriale
- ❖ Purtroppo spesso gli studi vengono fatti a seguito di un incidente
- ❖ La spesa per l'individuazione dei pericoli termici viene spesso vista come un costo e non come un'opportunità



Conclusioni

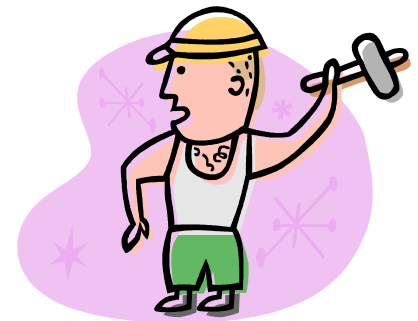
Una corretta strategia sperimentale deve prendere in considerazione:

la scala dell'operazione

il potenziale energetico

le potenzialità dei metodi sperimentali

Use the correct size hammer for the size of the nail!





Conclusioni

Mai fidarsi dei falsi amici

➔ più è bassa la **TEMPERATURA**, più il processo è sicuro

➔ se si può bere, non è pericoloso
Bhopal India, 1984

➔ lo facciamo da 20 anni e non è mai successo nulla
Oppau Germany, 1921



Conclusioni

Literature Review – Bretherick's

CAN OF BEANS

Foote, C. S., private comm., 1965

An unopened can of beans, placed in a laboratory oven originally at 110 °C but later reset to 150 °C, exploded causing extensive damage. Comments were judged to be superfluous.



EXPOCHIMICA

MOSTRA CONVEGNO DELLA CHIMICA SPECIALISTICA IN ITALIA

INNOVHUB

STAZIONI SPERIMENTALI PER L'INDUSTRIA

*La Sicurezza chimica: calorimetria e analisi termica applicata
allo studio e valutazione dei
pericoli termici di processi chimici e sostanze*

Bologna, 27 novembre 2015

Lucia Gigante lucia.gigante@mi.camcom.it