

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”



FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”

Relatore
Ch.mo Prof. Roberto Andreozzi

Candidata
Lucia Cozzolino

Le tipologie incidentali più comuni nell'industria di processo, che richiedono opportuni sistemi di sicurezza sono tre:

- ▶ incendi
- ▶ esplosioni
- ▶ rilascio di sostanze chimiche

”Rapporti di sicurezza preliminari”

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Stato dell'arte: Metodi di valutazione della Pericolosità

▶ METODO DEI GRUPPI ESPLOSOFORI

$-C\equiv C-$	<i>alchini</i>
$C-O-O-C$	<i>perossidi</i>
$C-O-OH$	<i>idroperossidi</i>
$R-NO_2$	<i>nitro derivati</i>

- ▶ **CHETAH** (*Chemical Thermodynamic and Hazard Evaluation*)
- ▶ **TEMPERATURA ADIABATICA DI FIAMMA**
- ▶ **DESCRITTORI**

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



The CCPS chemical reactivity evaluation tool

Obiettivi:

- ▶ consentire agli utenti, in particolare di piccole e medie aziende, d' identificare pericoli di reattività chimica;
- ▶ sottolineare la facilità d'uso per i non esperti ;
- ▶ riassume brevemente la documentazione del CCPS (Center for Chemical Process Safety) per l'inserimento dei dati.

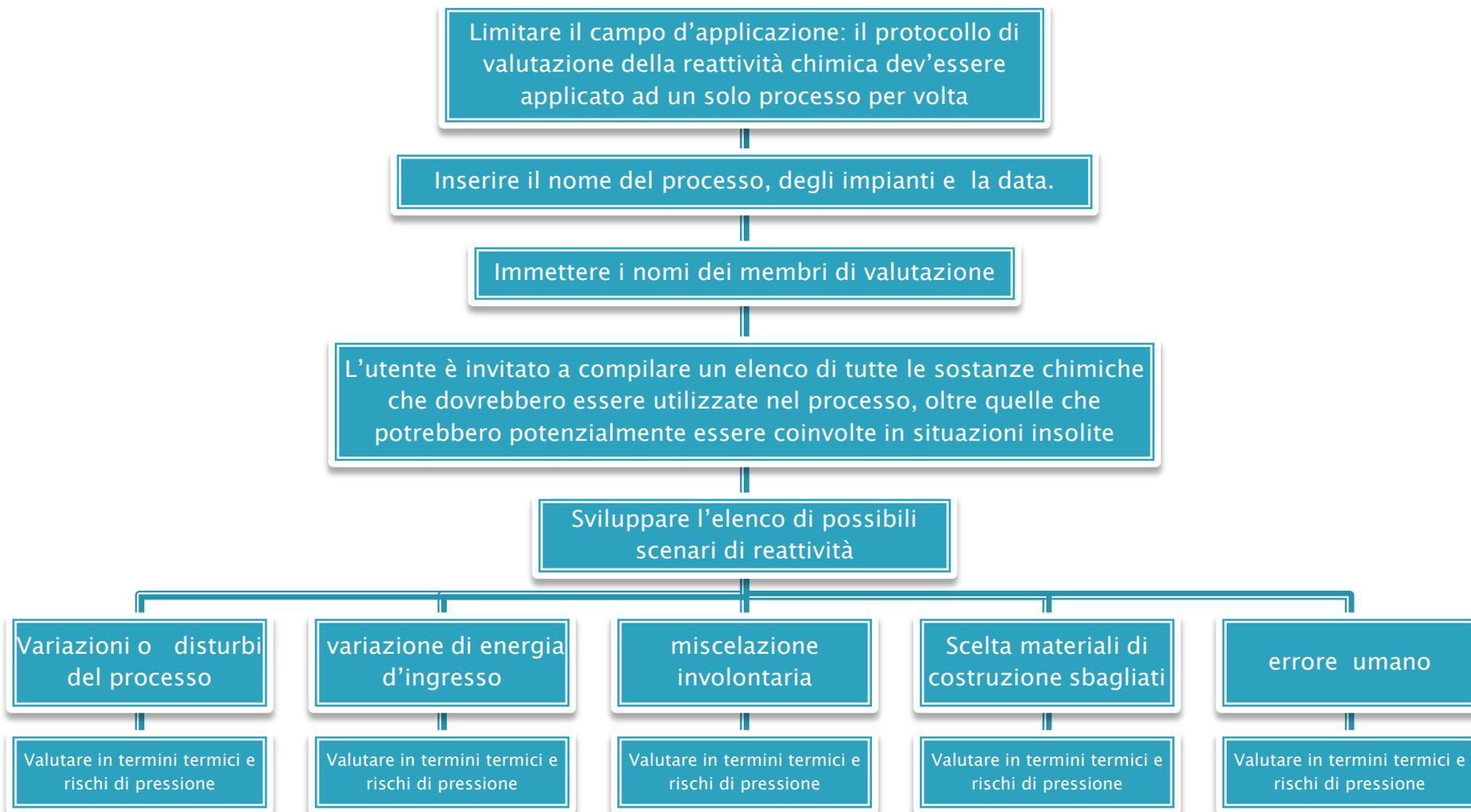
Limiti:

- ▶ non vi è nessuna garanzia che tutti i pericoli vengono individuati;
- ▶ gli scenari generati dall'utente vengono valutati solo in termini termici e rischi di pressione, altre forme di rischio come la tossicità non sono trattati da questo programma.

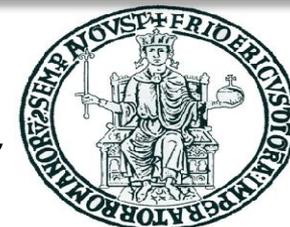
“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”

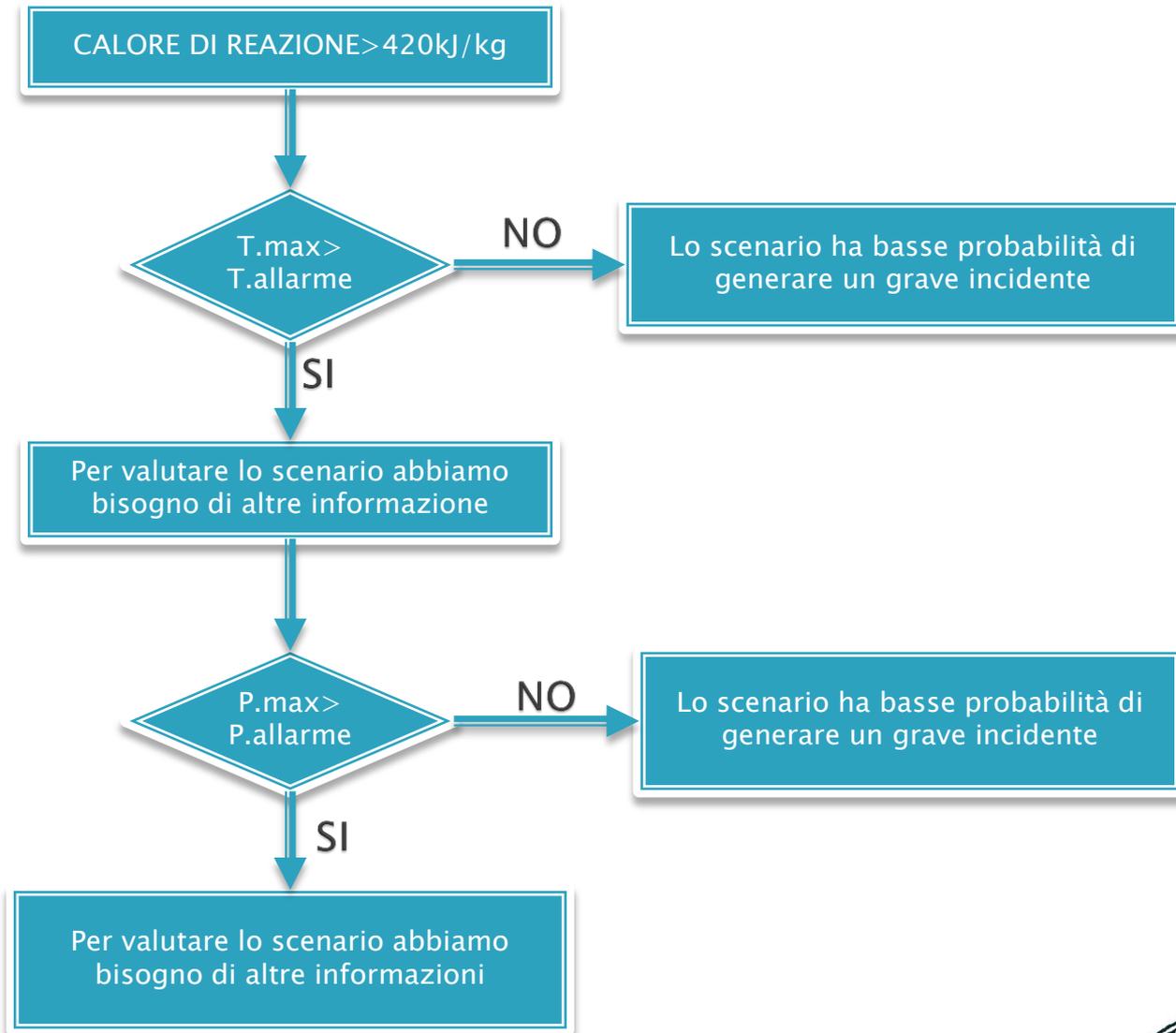


The CCPS chemical reactivity evaluation tool



"Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica"





“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Esempio applicativo: Incidente 21 aprile 1995, Napp Technologies – Lodi(New Jersey)

The New York Times



Associated Press

A federal study has found that there is no single repository of information on runaway chemical reactions. This chemical explosion and fire at the Napp Technologies factory in Lodi, N.J., killed five people in 1995.

Procedimento previsto:

- ▶ 6 m³ miscelatore PK-125: serbatoi chiuso
- ▶ 1800 lb di polvere d'alluminio
- ▶ 900 lb di carbonato di potassio
- ▶ 5400 lb di idrosolfito di sodio
- ▶ Mescolare per un'ora: 10 minuti con barre del miscelatore spente e 5 minuti con barre del miscelatore accese
- ▶ spruzzare 8 litri di benzaldeide
- ▶ mescolare
- ▶ distribuire in fusti di plastica allineati

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Inserire i prodotti chimici del processo:

Idrosolfito di sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Reagisce a contatto con l'umidità. L'esposizione all'umidità portata sia da aria umida sia da piccole quantità di acqua può provocare reazioni chimiche spontanee. che possono generare calore sufficiente ad iniziare la decomposizione termica
Polvere d'alluminio	Pericolosa quando viene bagnata, rischi d'incendio ed esplosione. Pericolo tanto maggiore quanto più fine è la polvere
Carbonato di potassio K_2CO_3	Reagisce con acidi di tutti tipi rilasciando calore. Rischio d'instabilità e reattività
Benzaldeide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Liquido combustibile. Reagisce con una vasta gamma di materiali. Pericolo di instabilità e reattività
Isopropanolo $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Facilmente infiammabile
ACR 9031 GPA	Un agente precipitante oro. Pericoloso quando bagnato, spontaneamente combustibile, altamente infiammabile

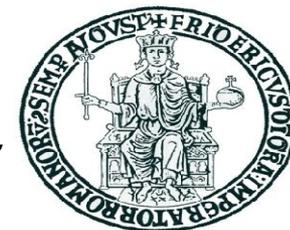
“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Matrice d'interazione individuata dal software

Matrice	Polvere d'alluminio	Benzaldeide	Isopropanolo	Idrosolfito di sodio	Acqua	Carbonato di potassio
Benzaldeide	B5, D1					
Isopropanolo	B5, C	C, G				
Idrosolfito di sodio	A2, C, G	B5, C	A6, B1, B5, C			
Acqua	B6			B6, D3, D6, D7		
Carbonato di potassio	A3, A6, B1, B5, C	A6, C, D4		C, D3	B5, D7, E	
ACR 9031 GPA	B5, D1, A3, A6, B1, C, A2, G	B5, D1, A6, C, D4	C, G, B5, A6, B1	B5, C, A2, G, D3, F	B6, B5, D7, E, D3, D6	A6, C, D4, A3, B1, B5, D3

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



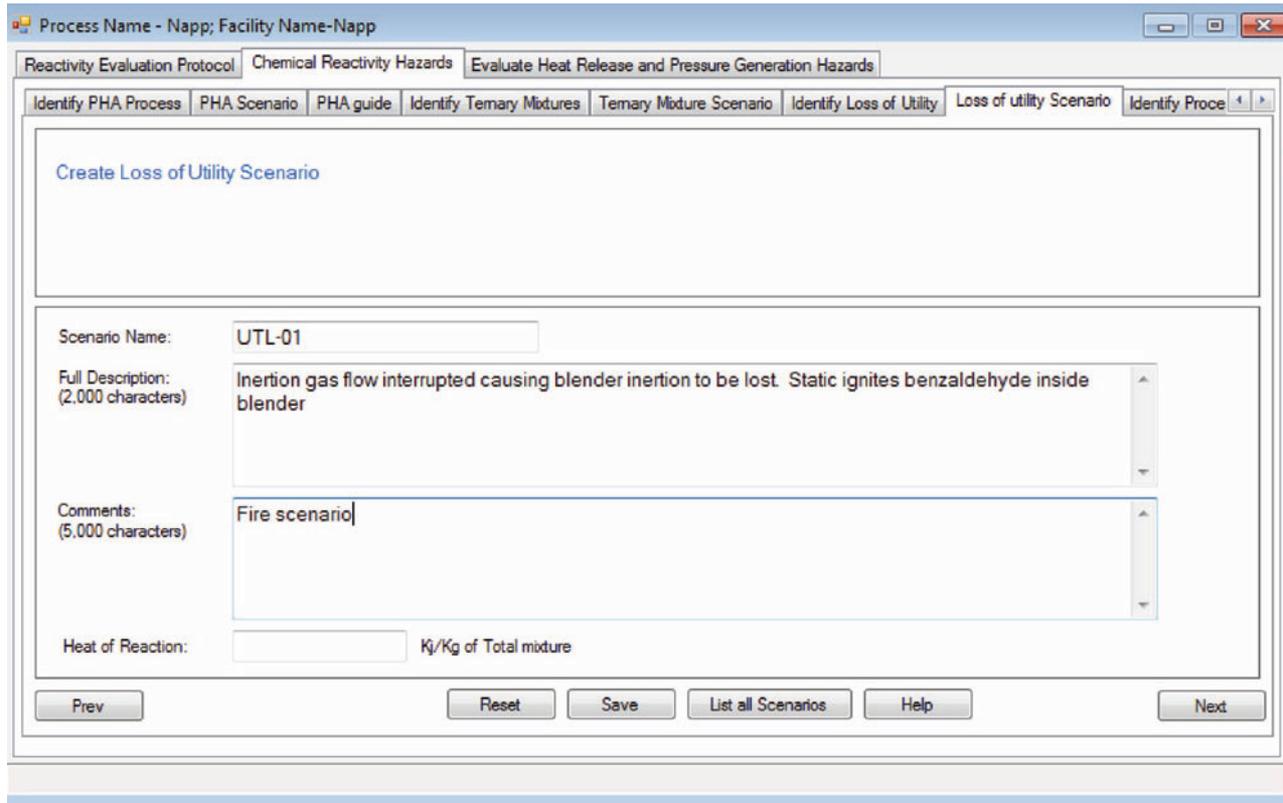
Elenco dei possibili scenari

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Scenario UTL-01: *perdita di utilità*

L'interruzione del flusso d'inserimento del gas provoca perdite nel miscelatore.



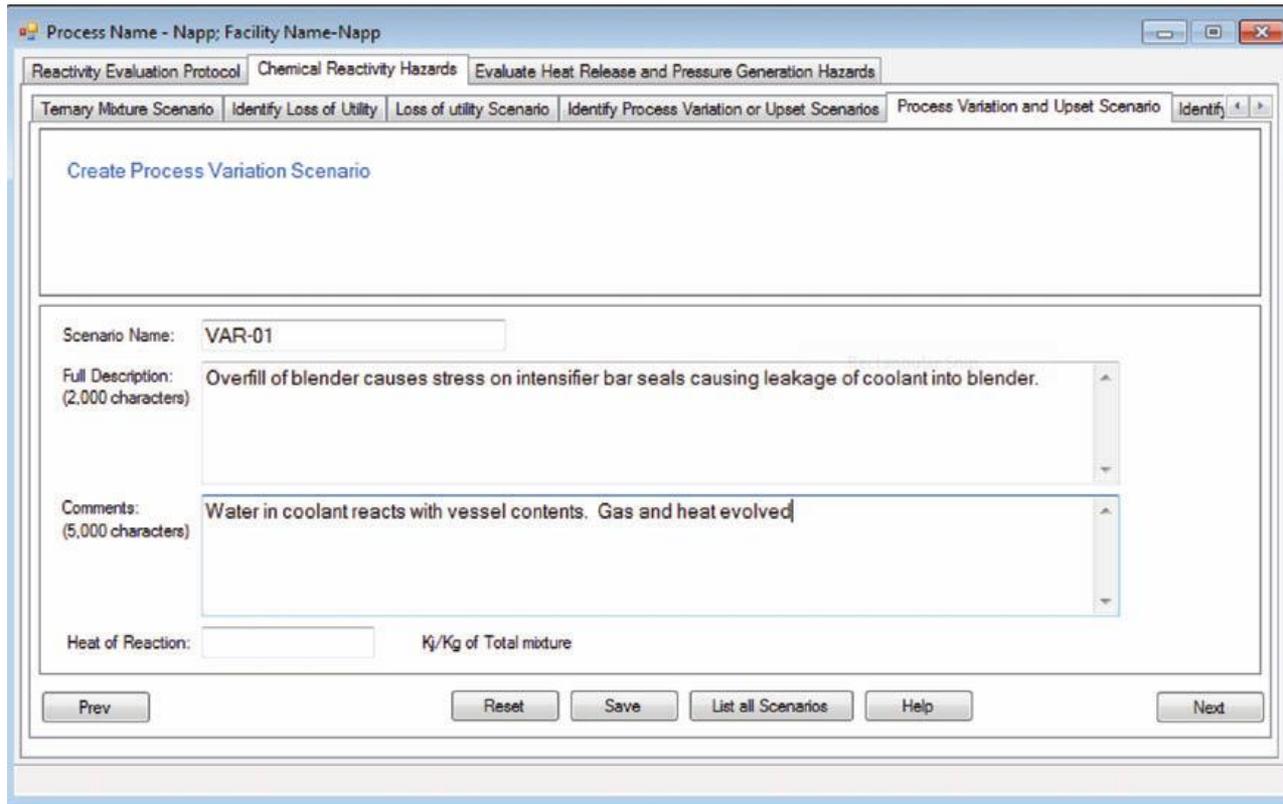
The screenshot shows a software window titled "Process Name - Napp; Facility Name-Napp". The window has several tabs: "Reactivity Evaluation Protocol", "Chemical Reactivity Hazards", and "Evaluate Heat Release and Pressure Generation Hazards". The "Evaluate Heat Release and Pressure Generation Hazards" tab is active, and within it, the "Loss of utility Scenario" sub-tab is selected. The main area of the window is titled "Create Loss of Utility Scenario". Below this title, there are several input fields: "Scenario Name" with the value "UTL-01"; "Full Description (2,000 characters)" with the text "Inertion gas flow interrupted causing blender inertion to be lost. Static ignites benzaldehyde inside blender"; "Comments (5,000 characters)" with the text "Fire scenario"; and "Heat of Reaction" with a unit of "Kj/Kg of Total mixture". At the bottom of the window, there are several buttons: "Prev", "Reset", "Save", "List all Scenarios", "Help", and "Next".

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Scenario VAR-01: *variazione di processo*

L' eccessivo riempimento del miscelatore può causare problemi alle guarnizioni, causando perdite di liquido di raffreddamento nel miscelatore.



The screenshot shows a software window titled "Process Name - Napp; Facility Name-Napp". The window has several tabs: "Reactivity Evaluation Protocol", "Chemical Reactivity Hazards", "Evaluate Heat Release and Pressure Generation Hazards", "Ternary Mixture Scenario", "Identify Loss of Utility", "Loss of utility Scenario", "Identify Process Variation or Upset Scenarios", "Process Variation and Upset Scenario", and "Identify". The "Identify Process Variation or Upset Scenarios" tab is active. The main area contains a "Create Process Variation Scenario" section with the following fields:

- Scenario Name: VAR-01
- Full Description (2,000 characters): Overfill of blender causes stress on intensifier bar seals causing leakage of coolant into blender.
- Comments (5,000 characters): Water in coolant reacts with vessel contents. Gas and heat evolved
- Heat of Reaction: KJ/Kg of Total mixture

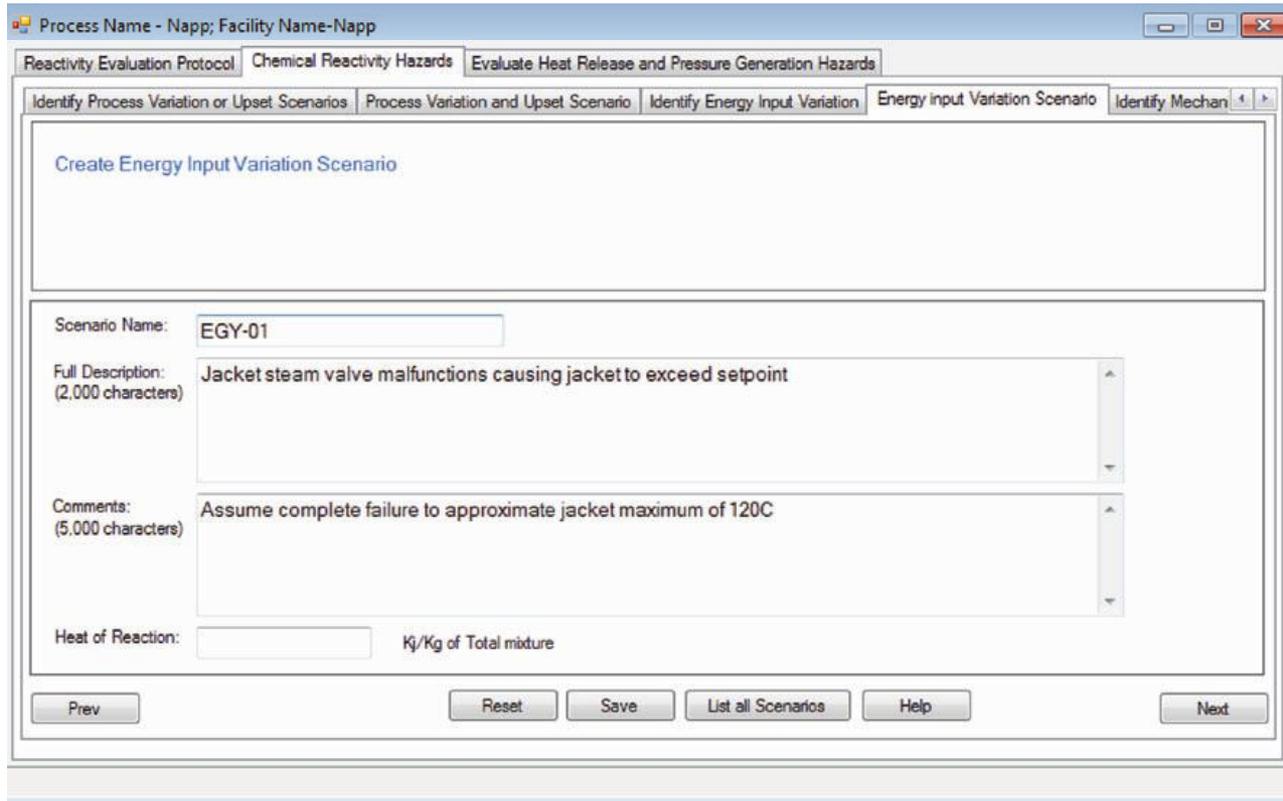
At the bottom of the window, there are buttons for "Prev", "Reset", "Save", "List all Scenarios", "Help", and "Next".

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Scenario EGY-01: *variazione energia d'ingresso*

Perdita di vapore.



The screenshot shows a software window titled "Process Name - Napp; Facility Name-Napp". The window has several tabs: "Reactivity Evaluation Protocol", "Chemical Reactivity Hazards", "Evaluate Heat Release and Pressure Generation Hazards", "Identify Process Variation or Upset Scenarios", "Process Variation and Upset Scenario", "Identify Energy Input Variation", "Energy input Variation Scenario", and "Identify Mechan". The "Energy input Variation Scenario" tab is active. The main area contains the following fields:

- Scenario Name:** EGY-01
- Full Description:** Jacket steam valve malfunctions causing jacket to exceed setpoint (2,000 characters)
- Comments:** Assume complete failure to approximate jacket maximum of 120C (5,000 characters)
- Heat of Reaction:** KJ/Kg of Total mixture

At the bottom, there are buttons for "Prev", "Reset", "Save", "List all Scenarios", "Help", and "Next".

"Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica"



Scenario MEC-01: *guasto meccanico*

Surriscaldamento materiale di contatto.

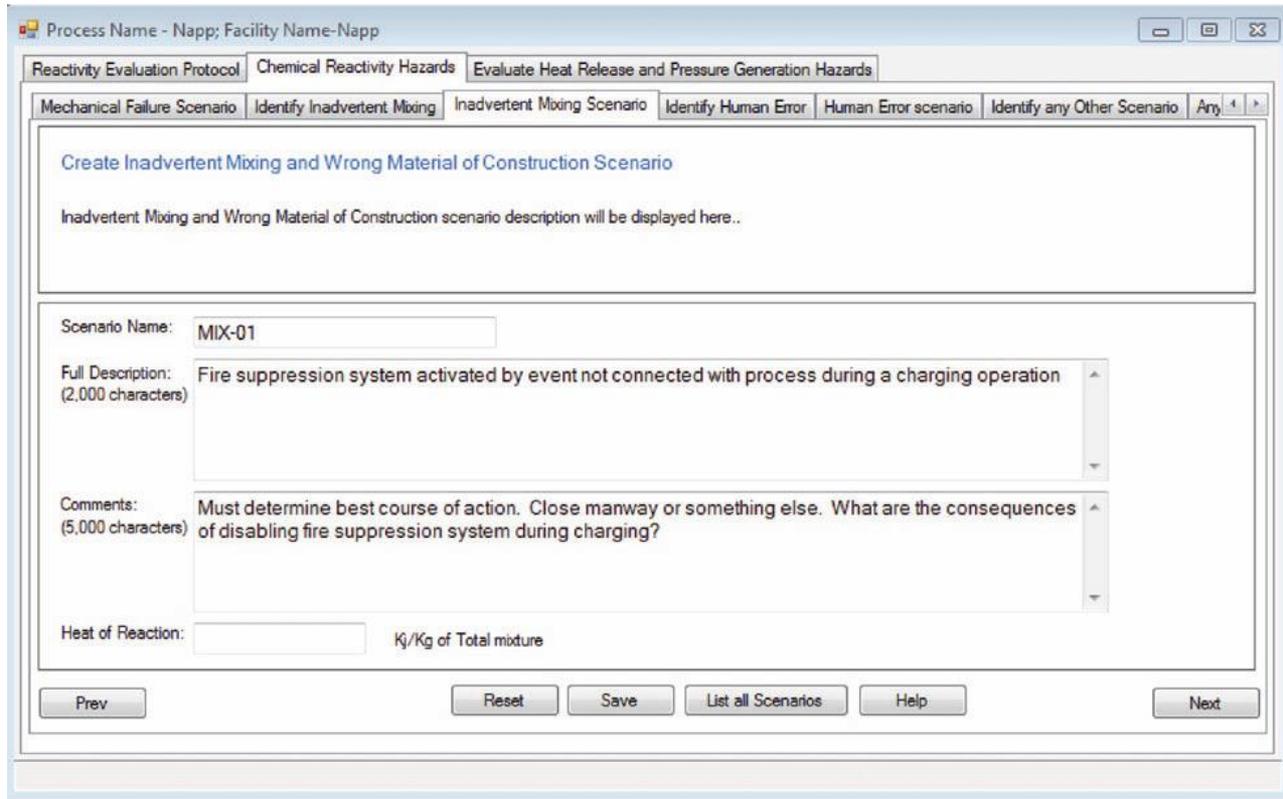
The screenshot shows a software window titled "Process Name - Napp; Facility Name-Napp". The window has several tabs: "Reactivity Evaluation Protocol", "Chemical Reactivity Hazards", "Evaluate Heat Release and Pressure Generation Hazards", "Process Variation and Upset Scenario", "Identify Energy Input Variation", "Energy input Variation Scenario", "Identify Mechanical Failure", "Mechanical Failure Scenario", and "IDER". The "Mechanical Failure Scenario" tab is active. Inside the window, there is a section titled "Create Mechanical Failure Scenario". Below this, there are several input fields: "Scenario Name" with the value "MEC-01"; "Full Description (2,000 characters)" with the text "Bearing failure to overheating of material contacting the near-by surfaces with resulting self-sustaining decomposition spreading to entire batch"; "Comments (5,000 characters)" which is currently empty; and "Heat of Reaction" with a unit label "kJ/Kg of Total mixture". At the bottom of the window, there are buttons for "Prev", "Reset", "Save", "List all Scenarios", "Help", and "Next".

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Scenario MIX-01: *miscelazione involontaria*

Impianto di abbattimento del fuoco attivato da eventi non collegati con il processo durante la carica.



The screenshot shows a software window titled "Process Name - Napp; Facility Name-Napp". The window has several tabs: "Reactivity Evaluation Protocol", "Chemical Reactivity Hazards", and "Evaluate Heat Release and Pressure Generation Hazards". Under "Chemical Reactivity Hazards", there are sub-tabs: "Mechanical Failure Scenario", "Identify Inadvertent Mixing", "Inadvertent Mixing Scenario", "Identify Human Error", "Human Error scenario", and "Identify any Other Scenario". The "Identify Inadvertent Mixing" sub-tab is active.

Inside the window, there is a section titled "Create Inadvertent Mixing and Wrong Material of Construction Scenario". Below this, a text box contains the instruction: "Inadvertent Mixing and Wrong Material of Construction scenario description will be displayed here..".

Below the instruction, there are three input fields:

- Scenario Name:** MIX-01
- Full Description:** (2,000 characters) Fire suppression system activated by event not connected with process during a charging operation
- Comments:** (5,000 characters) Must determine best course of action. Close manway or something else. What are the consequences of disabling fire suppression system during charging?

At the bottom, there is a "Heat of Reaction:" field with a unit label "Kj/Kg of Total mixture".

At the very bottom of the window, there are several buttons: "Prev", "Reset", "Save", "List all Scenarios", "Help", and "Next".

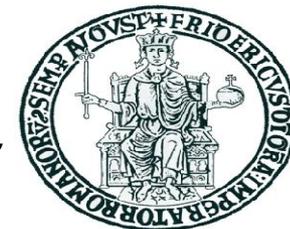
"Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica"



Valutazioni in termini termici e rischi di pressione fatte per ogni singolo scenario.

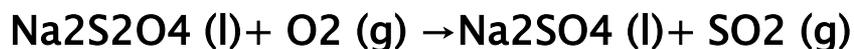
Scenario	Calore di reazione (KJ/Kg)	Aumento di temperatura adiabatica (°C)	T di allarme (°C)	Temperatura iniziale (°C)	Tmax (°C)	Pmax (bar)	P. di allarme (bar)	T. verifica	P. verifica
UTL-01	5000*	2500	200	20	2520	10	17,2	Sì	No
VAR-01	972	486	200	20	506	32	17,2	Sì	Sì
EGY-01	972	486	200	20	506	32	17,2	Sì	Sì
MEC-01	972	486	200	20	506	32	17,2	Sì	Sì
MIX-01	5000*	2500	200	20	2520	Sconosciuto	17,2	Sì	No

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



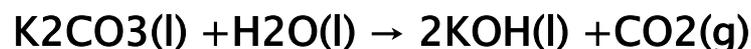
Calcolo Pmax per gli scenari VAR-01, EGY-01, MEC-01:

- ▶ 5400 lb = 2449,5 kg Na₂S₂O₄ peso molecolare= 174 g/mol
2449500 g/174 g/mol = 14078 moli Na₂S₂O₄



Ogni mole di Na₂S₂O₄ emette una mole di SO₂ ma consuma una mole di O₂.

- ▶ 900 lb = 408 kg K₂CO₃ peso molecolare 138 g/mol
408000 g/138 g/mol = 2957 moli K₂CO₃



Ogni mole di K₂CO₃ emette una mole di CO₂, quindi 2957 moli di CO₂ vengono rilasciati per una completa decomposizione.



$$P=nRT/V$$

$$R=0.083 \text{ bar L/mol K}$$

$$T= 779,15=293,15 \text{ K (20 }^\circ\text{C temperatura iniziale) + 486 K(riscaldamento adiabatico)}$$

$$V = 6 \text{ m}^3 = 6000 \text{ L}$$

$$n = 2957 \text{ moli}$$

$$P= 32 \text{ bar}$$

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Conclusioni

1. Sono presenti nella letteratura specialistica diversi metodi per valutare la reattività di sostanze chimiche;
2. Purtroppo, tali metodi non sono di facile applicazione data la specificità delle informazioni richieste, e possono essere utilizzati solo da personale esperto
3. Il CCPS ha sviluppato uno strumento più agevole di valutazione della reattività chimica
4. Se fosse stato usato questo software si sarebbe evitato l'evento devastante del 21 aprile 1995.
5. In futuro ci potrebbero essere miglioramenti del software, che potrebbero includere l'uso di programmi di calcolo come il Chetah

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”



Fine

“Analisi delle prestazioni di uno strumento di valutazione della reattività chimica”

