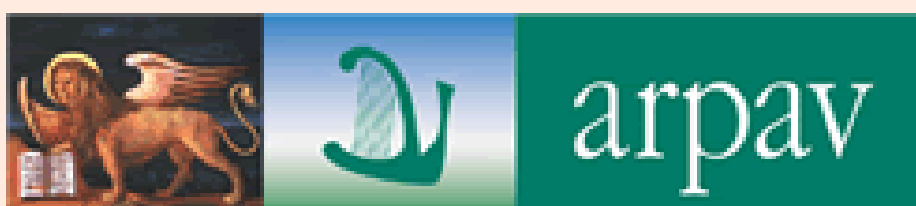




INVESTIGATING THE CAUSES OF FIRE

2ND INTERNATIONAL WORKSHOP



TUESDAY, 7 MAY 2013
ISTITUTO SUPERIORE ANTINCENDI



INCIDENTE PER REAZIONE RUNAWAY PRESSO UN'AZIENDA CHIMICO FARMACEUTICA IN PROVINCIA DI VICENZA

Autori: Loris Tomiato[^], Davide De Dominics[^], Paolo Degan[^], Vincenzo Restaino[^], Fabio Dattilo* Giovanni Vassallo*, Graziano Fiocca^{oo}
[^] ARPAV, *CNVVE, ^{oo}ARTES S.r.l.

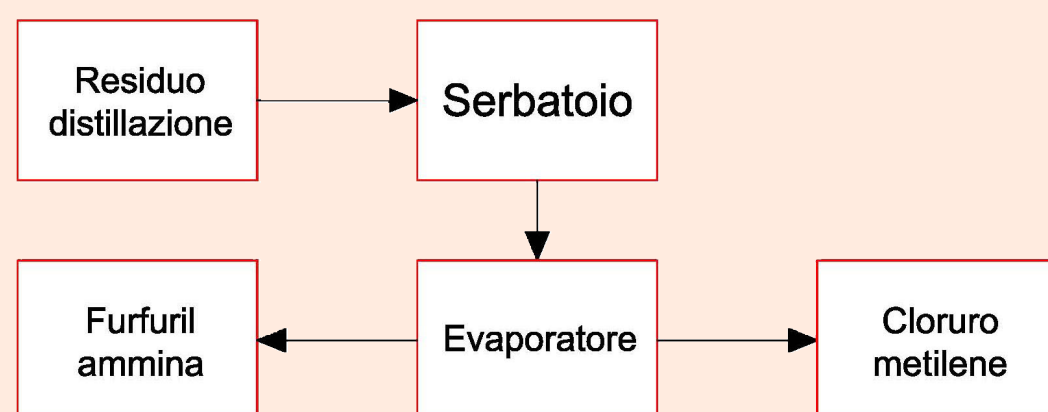
Descrizione del processo

Il reparto interessato dall'esplosione è il reparto per la produzione di furose-mide.

Il processo prevede due step:

- Step 1: preparazione di furosemide sale sodico
- Step 2: preparazione di furosemide pura umida

Dal processo di sintesi deriva il recupero di alcune sostanze: cloroformio (solvente impiegato nelle fasi di purificazione), furfurilammina e isopropanolo. A seguito di valutazioni di impatto della lavorazione, veniva deciso di sostituire il solvente cloroformio con il solvente cloruro di metilene (meno pericoloso per l'ambiente e per l'uomo)



Meccanismi di reazione

L'evento si è verificato perché il cloruro di metilene è risultato capace di reagire con la furfurilammina mentre il cloroformio risultava inerte verso la sostanza.

Secondo le valutazioni fornite dal Gestore, il meccanismo per il verificarsi della reazione runaway è il seguente:

- la reazione tra furfurilammina e cloruro di metilene è una reazione ionica in vari stadi che produce alla fine un polimero e acido cloridrico;
- la reazione di polimerizzazione è esotermica;
- l'acido cloridrico si accumula sul polimero e sulla furfurilammina e la reazione di salificazione è esotermica;
- si verificano condizioni di formazione del carbocatione furfurilico, specie chimica di elevata reattività;
- la reazione del carbocatione furfurilico con il substrato è esotermica e dà luogo a numerosi prodotti;
- la presenza del polimero e di furfurilammina cloridrata è essenziale per permettere una forte concentrazione di carbocatione e quindi di specie reattiva;
- l'esotermia complessiva innesca reciprocamente tutte le reazioni ed in condizioni adiabatiche è sufficiente per riscaldare la massa fino a raggiungere la temperatura nota di decomposizione della furfurilammina.

Valutazioni

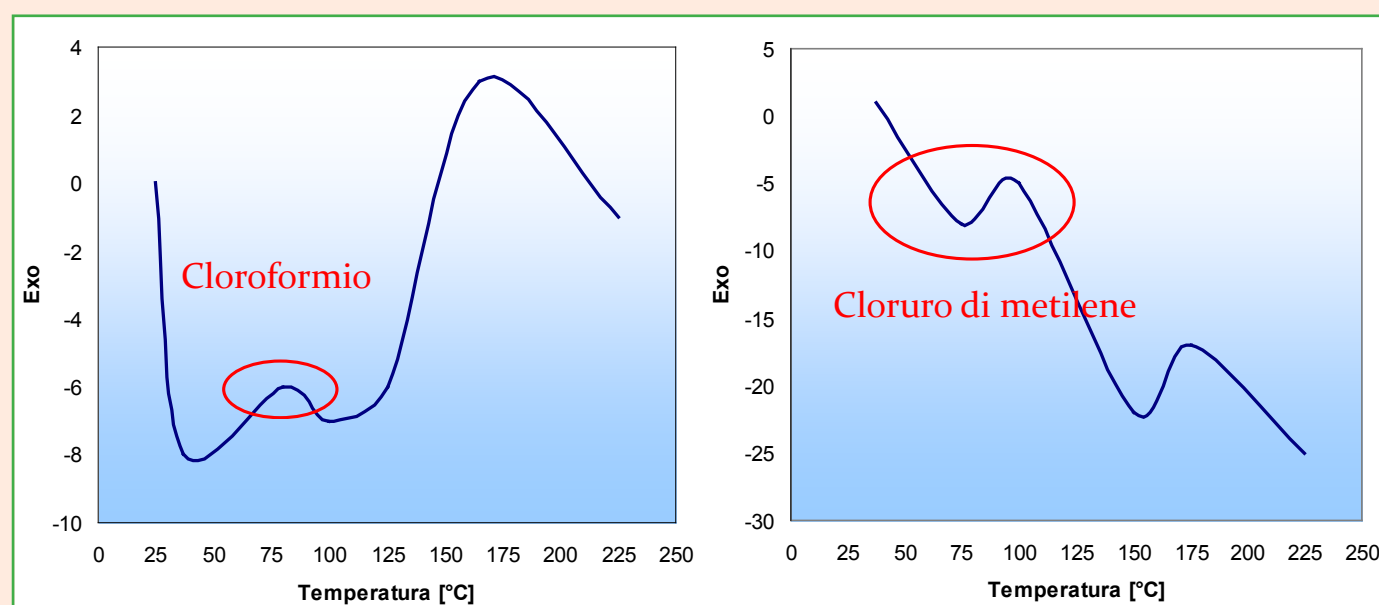
La concentrazione della miscela condotta a temperature inferiori alle normali condizioni di processo e la successiva aggiunta nel serbatoio di furfurilammina di recupero avrebbero creato le condizioni per l'inizio della reazione che avrebbe portato la miscela dalla temperatura ambiente alla temperatura di decomposizione della furfurilammina.

Dalle analisi calorimetriche, ma anche dall'esperienza operativa, è evidente che il cloroformio (a differenza del cloruro di metilene) non reagisce con la furfurilammina in quanto non avviene la sostituzione nucleofila che porta alla furfurilammina cloridrata.

Gli studi calorimetrici

Successivamente all'evento incidentale, sono state fatte delle analisi calorimetriche DSC e da un rapporto di prova della Stazione Sperimentale dei Combustibili, si è confrontato il comportamento di due miscele:

- 90% furfurilammina + 10% cloroformio
- 90% furfurilammina + 10% cloruro di metilene



Il primo effetto esotermico, quello iniziale, è assai modesto nel caso del cloroformio, mentre è significativo nel caso della miscela con cloruro di metilene: nel secondo caso è circa 20 volte maggiore rispetto al primo.

Ciò indica che il comportamento delle due miscele non può essere considerato analogo, poiché l'utilizzo di cloruro di metilene introduce, in particolari condizioni di concentrazione della miscela, anche a temperature relativamente basse, la possibilità di innesco di reazioni fortemente esotermiche che non avvengono utilizzando il cloroformio.



L'azienda

L'attività presso lo Stabilimento chimico farmaceutico sito a Montecchio Maggiore in provincia di Vicenza è indirizzata all'ottenimento di materie prime farmacologicamente attive, mediante processi di sintesi di chimica organica ed inorganica, destinati alle industrie farmaceutiche di specialità. L'attività dello stabilimento è caratterizzata dall'utilizzo di un ciclo produttivo di tipo discontinuo (BATCH) e da impianti "multi-purpose", ovvero impianti nei quali, all'interno delle medesime apparecchiature vengono condotti processi di sintesi di prodotti differenti, durante campagne di produzione mirate in funzione delle richieste di mercato. Lo stabilimento risulta soggetto agli obblighi previsti dagli artt. 6, 7 ed 8 del suddetto DLgs. n°334/99 e ss.mm.ii.

Le reazioni fuggitive sono fenomeni non facilmente valutabili per la diversa composizione delle miscele reattive e per l'instaurarsi in determinate condizioni critiche di punti caldi che innescano il processo reattivo.

L'incidente oggetto di analisi, in provincia di Vicenza, è stato causato da una reazione runaway in un serbatoio di stoccaggio sito in una azienda chimico farmaceutica all'interno di un reparto impiegato per la produzione di un principio attivo diuretico. Tale evento è stato seguito dal Comitato tecnico interregionale del Veneto e Friuli Venezia Giulia che evidenziando le criticità del processo di approfondimento in termini dell'analisi di rischio e gestionali, ha richiesto all'azienda in questione e quindi ad aziende similari di integrare le valutazioni sulle possibili esotermie anche per gli "hold point" negli stoccaggi delle acque madri di processo.

I fatti

Alle ore 10:50 circa del 5 giugno 2009 si è verificata una esplosione all'interno di un reparto di produzione dello stabilimento.

L'esplosione ha avuto origine in un serbatoio da 2,5 mc contenente circa 1500 kg di furfurilammina, composto utilizzato nella produzione di un farmaco diuretico.

Le operazioni di carico della furfurilammina nel suddetto serbatoio risultano concluse alle ore 03:30 circa dello stesso giorno; da tale ora, fino al momento dell'esplosione non risultano effettuate operazioni.

Gli operatori coinvolti dall'evento riferiscono di avere sentito un fischio a intensità sempre crescente emesso dalla tubazione di sfogo del serbatoio collegato all'impianto di abbattimento.

Dalle prime indagini, il serbatoio sembra crollato a causa di una decomposizione della furfurilammina che ha determinato una reazione fuggitiva con incremento del numero di moli in fase gas e conseguente repentino aumento di pressione all'interno dello stesso, con fuoriuscita di gas e vapori e successiva deflagrazione. E' immediatamente intervenuta, come da procedura, la squadra di emergenza interna dello stabilimento che ha spento rapidamente il principio d'incendio con impiego di acqua e schiuma, ed ha provveduto a raffreddare le apparecchiature e le strutture del reparto.

L'intervento dei VVF e di ARPAV

L'intervento di soccorso è stato preso in carico alle ore 11.09 circa dalla prima squadra dei Vigili del Fuoco del Distaccamento di Arzignano (VI), arrivata sul posto; dopo un rapido sopralluogo nel reparto con apparecchiature per il rilevamento ambientale; la stessa squadra ha provveduto al monitoraggio per assicurarsi dello spegnimento di tutti i focolai. Sul posto è successivamente arrivato il nucleo regionale NBCR (Nucleo Biologico Chimico Radiologico) del Comando Provinciale dei Vigili del Fuoco di Venezia al fine di supportare meglio l'azione di messa in sicurezza del sito. Il personale del suddetto nucleo regionale NBCR, insieme alle squadre dell'ARPAV di Vicenza e SIMAGE ARPAV di Venezia, giunto nel frattempo nella sede dell'azienda chimico farmaceutica, ha proceduto all'analisi dell'aria sia all'interno che all'esterno dello stabilimento, non rilevando nell'atmosfera rilasci di sostanze tossiche significative imputabili all'evento, in particolare con l'ausilio di un gas cromatografo portatile.

Le conseguenze

L'esplosione ha provocato danni al reparto con il collasso del serbatoio stesso, delle pareti in lamiera coibentata del reparto coinvolto, delle tubazioni connesse. Inoltre l'esplosione ha causato un principio d'incendio rapidamente messo sotto controllo.

A seguito dell'incidente, come conseguenza alle persone, sono stati trasportati in ospedale n° 4 infortunati di cui 3 in maniera lieve (gli infortuni si sono conclusi nel giro di pochi giorni); l'infortunato più grave è stato ricoverato.

Le conclusioni dell'indagine

L'evento incidentale descritto nel caso specifico conferma la necessità di esaminare approfonditamente nei Rapporti di Sicurezza le reazioni runaway in tutte le possibili situazioni in cui ci possa essere una causa scatenante. La loro importanza è data dagli effetti e conseguenze delle stesse.

L'azienda chimico farmaceutica, in particolare, a seguito dell'evento, ha rivisitato i suoi protocolli di indagine calorimetrica condotti con la strumentazione già esistente ma estendendo le calorimetrie ad acque madri/residui di distillazione al fine di indagare in modo più stretto condizioni possibili di divergenza.

Quello che evidenzia questo incidente è che non vanno studiati solo i reattori chimici oggetto di possibili criticità per fermata agitatore o per mancanza di raffreddamento ad esempio, ma bisogna prestare attenzione anche a tutti quei processi (intermedi) annessi nei quali va verificato che non si possano produrre picchi esotermici significativi.

Tale evento è stato poi esaminato approfonditamente dal Comitato Interregionale del Veneto e Friuli Venezia Giulia che di conseguenza ha ritenuto di prescrivere alle aziende similari chimico farmaceutiche che "la conoscenza

della cinetica e della calorimetria delle singole ricette dovrà comprendere non solo i reattori ma anche le fasi di purificazione e trattamento delle acque madri con la corretta identificazione degli "hold point" (punti stazionamento/stoccaggio)".

A valle di tale analisi dovrebbe essere individuabile l'effettiva possibilità di lasciare la soluzione in stoccaggio/stazionamento oppure la necessità di rimuoverla o effettuare su di essa ulteriori attività quali spegnimento, invii a smaltimento interno, stoccaggi in recipienti termostatici o agitati.

Ed inoltre risulta opportuno che la sostituzione di solventi/reagenti o catalizzatori sia supportata da valutazioni a monte sugli effetti esotermici che si possono generare.

Si sottolinea infine un ulteriore aspetto non trascurabile nei processi batch che potrebbe influenzare le reazioni divergenti ossia la necessità di una opportuna gestione e controllo delle eventuali anomalie di processo, tra cui impurezze, diversi volumi ottenuti rispetto a quelli desiderati, difformità rispetto all'aspetto fisico atteso (colore, viscosità, presenza o meno di precipitato).