

Stabilità dei sistemi chimici

Premessa

Ogni sistema chimico interessato da fenomeni esotermici accompagnati dallo sviluppo di gas o vapori, o dalla semplice dilatazione di un fluido, può dar luogo a scoppi o ad esplosioni, anche se la velocità della eventuale trasformazione chimica e la sua esotermicità, ossia la liberazione di calore prodotto dalla reazione, sono modeste. I sistemi e le situazioni che possono portare a tali eventi sono svariati ed interessano sia composti singoli (esplosivi, sostanze termodinamicamente instabili), sia miscele varie, omogenee, od eterogenee.

Un primo esempio di particolare interesse riguarda l'ossido di etilene - una sostanza termodinamicamente instabile ed altamente reattiva per la sua struttura ad anello a tre atomi - largamente utilizzata nell'industria chimica e che è stata causa di diversi incidenti [1].

Tabella n. 1	Reazioni di decomposizione isomerizzazione e polimerizzazione dell'ossido di etilene [1]		
			<i>-ΔH (kJ/mole)</i>
			<i>(calore svolto)</i>
C ₂ H ₄ O	→	CO+CH ₄	134,3
C ₂ H ₄ O	→	CO + H ₂ + 1/2 C ₂ H ₄	33,5
C ₂ H ₄ O	→	CO + 1/2 H ₂ + 1/2 C ₂ H ₆	101,7
C ₂ H ₄ O	→	CO + 2H ₂ + C	59,4
C ₂ H ₄ O	→	CH ₃ CHO	115,5
n C ₂ H ₄ O	→	~ (-CH ₂ CH ₂ -O-) _n	106,8

L'ossido di etilene (Temperatura di ebollizione 107°C) può decomorsi, isomerizzare, o polimerizzare, in particolare se allo stato liquido, (v. figura 1). Con l'aria forma miscele esplodibili. I vapori possono esplodere anche allo stato puro, ma solo sotto l'azione di inneschi aventi energia molto elevata.

Allo stato liquido, e in determinate condizioni di temperatura e pressione (alquanto superiori a quelle usuali di manipolazione, trasporto o stoccaggio), può decomporsi in modo esplosivo.

Reagisce più o meno facilmente con diverse sostanze (ammoniaca, ammine, alcoli, acqua, ecc.). Queste varie trasformazioni sono tutte accompagnate da sviluppo di calore; possono essere provocate, a seconda dei casi, dalla presenza di impurità, inneschi di varia natura, o per attivazione termica, e il loro decorso può essere più o meno rapido.

In particolare, nel caso di stoccaggio del prodotto allo stato liquido, possono verificarsi fenomeni che per tempi relativamente lunghi possono svilupparsi con lentezza, ma che danno poi luogo a violente esplosioni.

Altre situazioni di rischio si possono presentare nel corso di processi chimici a seguito di un accumulo accidentale di ossido di etilene in un reattore, provocato ad esempio da un rallentamento o dall'arresto della reazione (a causa di mancata agitazione o di valori troppo bassi della temperatura). In tal caso la massa accumulata può successivamente reagire con violenza, liberando una quantità elevata di energia. Da quanto sopra si comprende come l'ossido di etilene sia stato in più occasioni coinvolto in fenomeni esplosivi, con gravi conseguenze.

1. Bilancio termico ed esplosioni termiche

Si possono avere situazioni di rischio, in particolare in sistemi chiusi, anche nel caso di fenomeni esotermici inizialmente lenti e deboli. Non è necessaria la presenza di sostanze instabili: è sufficiente, infatti, che all'aumentare della temperatura la velocità della trasformazione in corso (che aumenta in modo molto sensibile all'aumentare della temperatura) raggiunga valori tali da liberare più calore di quanto possa essere smaltito, ad esempio, dalle pareti del recipiente: in tempi brevi si verifica un fenomeno definito esplosione termica.

Questo fenomeno è anche detto "*runaway reaction*", secondo la terminologia anglosassone, traducibile con reazione incontrollabile o reazione "fuggitiva", o "divergente".

È evidente l'importanza della capacità di raffreddamento del recipiente (serbatoio, reattore, tubazione, ecc.) per determinare l'andamento della temperatura nel tempo.

Nella figura 2 si riporta il comportamento di un sistema chiuso, all'interno del quale si sviluppa calore come prodotto di una reazione esotermica. In ordinate sono riportate le temperature all'interno del recipiente, in ascisse la quantità di calore prodotto dalla reazione (curva Cal) e asportato (rette i e s). La retta s incontra la curva Cal in due punti.

Il punto St è di comportamento stabile: se la temperatura sale, il calore asportato aumenta più del calore prodotto; al contrario, se la temperatura scende, il calore asportato diventa inferiore a quello prodotto.

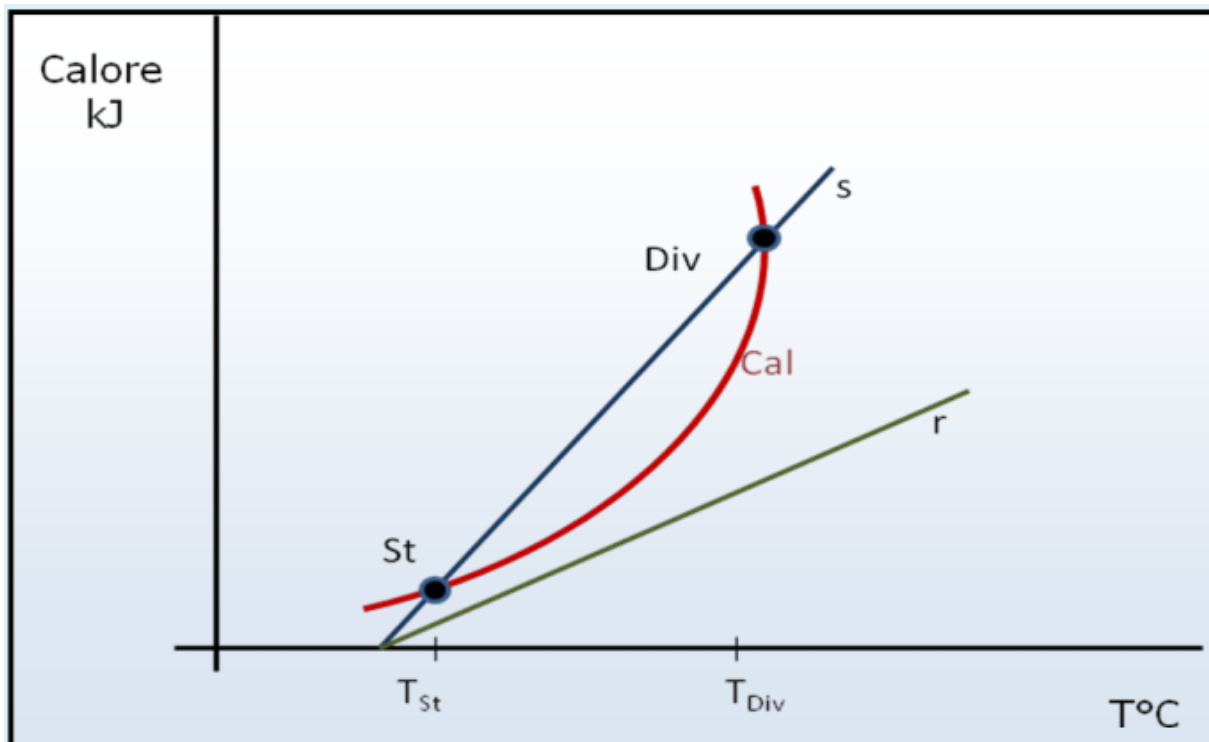
A temperature più alte del punto Div, il calore prodotto aumenta e supera la possibilità di asportazione; al disotto, è facile intuire come il sistema si sposti verso il punto St, di stabilità.

La retta i è relativa a un raffreddamento che non è in grado di asportare il calore prodotto in nessuna condizione. La temperatura T_{Div} prende il nome di temperatura di ignizione o di punto di non ritorno.

Oltre T_{Div} la reazione assume il carattere di reazione *runaway* e di una successiva esplosione.

Figura n. 1

Rappresentazione schematica del calore sviluppato (curva Cal) e del calore scambiato (curve s e i) per una reazione esotermica. [1]



Bibliografia

- [1] CARDILLO P., "Stabilità termica e reattività, incidenti da monomeri", Stazione Sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 1985.

Data di chiusura del documento: 16 aprile 2016

Conoscere il rischio

Nella sezione Conoscere il rischio del portale Inail, la Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione (Contarp) mette a disposizione prodotti e approfondimenti normativi e tecnici sul rischio professionale, come primo passo per la prevenzione di infortuni e malattie professionali e la protezione dei lavoratori. La Contarp è la struttura tecnica dell'Inail dedicata alla valutazione del rischio professionale e alla promozione di interventi di sostegno ad aziende e lavoratori in materia di prevenzione.

Per informazioni

contarp@inail.it