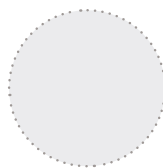
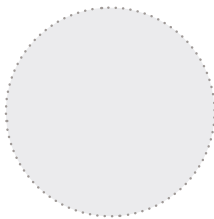


17/08

CASOS REALES

Explosión en una fábrica de polímeros



"Si buscas una buena solución y no la encuentras, consulta al tiempo, puesto que el tiempo es la máxima sabiduría."

*Tales de Mileto (624 AC-546 AC)
Filósofo y matemático griego.*



Las instalaciones afectadas:

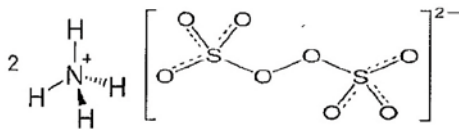
La empresa afectada es una empresa sometida a la directiva << Seveso II >>. Está situada en una zona industrial alejada de toda zona habitada. En esta industria se producen copolímeros de acrilamida usados como floculantes para el tratamiento de aguas.

La unidad implicada:

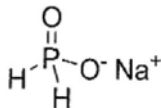
El accidente tuvo lugar en una zona dedicada a la fabricación de un dispersante químico.

El laboratorio de este taller de producción de líquidos contiene recipientes de almacenamiento temporal de reactivos y catalizadores envasados en forma sólida en sacos de 25 kg. Las cantidades deben ser ajustadas según cada síntesis.

La síntesis de poli(acrilamidas) necesita especialmente un iniciador de polimerización, el persulfato de amonio. $(2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ que es un oxidante fuerte.



El catalizador de polimerización es por su parte un hipofosfito de sodio (NaPO_2H_2), un potente agente reductor.



Estas dos sustancias fueron la causa del accidente. Están en base polvo de color blanco, con un tamaño de partículas regular/medio, indistinguibles una de otra.

De acuerdo con las especificaciones que estableció el proveedor, el persulfato de amonio es el más potente de los oxidantes de la familia de los peróxidos.

El documento establecía que, en determinadas circunstancias, la hidrólisis de esta unión puede llevar a la unión del bisulfato y al peróxido de hidrógeno, que son más rápidos que el persulfato. Este documento (Información Técnica de los persulfatos FMC) hace varias recomendaciones:

- Los persulfatos son unos oxidantes que requieren de una atención particular en su transporte y uso.
- Las soluciones acuosas del persulfato de amonio son más propensas a descomponerse cuando esta en forma sólida y el almacenamiento por encima de 25°C acelerando la descomposición.
- La humedad disminuye significativamente la temperatura de descomposición.
- Las impurezas, los metales y la humedad o otros contaminantes pueden ayudar a promover la descomposición.

El ácido hipofosforoso es en sí mismo un poderoso agente reductor. Sus sales de metales son altamente solubles y su descomposición pueden producir ácidos fosfórico y fosfónico, hidrógeno y fosfina; estos 2 últimos siendo gases incoloros, inodoros e inflamables.

El accidente, su cronología, efectos y consecuencias:

EL ACCIDENTE:

Puesto 1:

Un operario preparó las materias primas necesarias para la síntesis. En la formulación final había una bolsa de 10 a 15kg de hipofosfito de sodio que se vertió por error a la papelera reservada para el almacenamiento temporal de persulfato de amonio. El operario se percató del error después de verterlo, según él, de 2 a 3kg de hipofosfito; sabiendo que los dos productos eran incompatibles (oxidante + reductor), e informó a sus superiores.

Los supervisores decidieron separar mejor los productos utilizándolos de forma rápida. Un espesor de unos pocos cm se quedó en la superficie de la cubeta y el polvo eliminado se colocó en una bolsa de plástico (de 2 a 3kg de hipofosfito de sodio + un poco de persulfato de amonio). El resto de la cubeta de persulfato se colocó en un nuevo barril que contenía aproximadamente 15kg de persulfato (PSA) mezclado con un poco de hipofosfito de sodio (HPS). El fabricante aisló los productos en una área del edificio, pero un técnico del taller le pidió que se llevara los productos al taller. Posteriormente se hizo el cambio de turno.

Puesto 2:

Otro trabajador vertió en el contenedor (15kg de PSA + un poco de HPS) dentro de una cuba de disolución. Una explosión en el contenedor lesiono levemente al trabajador y a uno de sus compañeros. Una parte del taller estaba equipada con seguridad.

El encargado del puesto de trabajo 2 retiró los operarios del puesto de trabajo número 1, entrando al taller. Uno de los operarios explico los hechos al ingeniero químico responsable de la formación de seguridad de estos dos productos. El operario cogió la bolsa que contenía la mezcla (2-3kg de HPS + un poco de PSA) controlado por el ingeniero. El saco explota.

La bolsa explotó cuando descansava sobre un palet. El técnico y el ingeniero fueron gravemente heridos, el primero en las manos y el segundo en la cara.

Sus ojos estaban protegidos por las gafas de seguridad . La bolsa que contenía el hipofosfito de sodio puro (que no se vertió en el tanque cuando el operario se dio cuenta de su error), probablemente también fue alcanzada por las proyecciones, y se encendió cuando los bomberos llegaron. Esta combustión fue sofocada por el personal de taller.

LAS CONSECUENCIAS:

Las dos explosiones sucesivas generaron cuatro personas heridas , dos en estado grave.



ESCALA EUROPEA DE LOS ACCIDENTES DE TRABAJO:

Mediante la aplicación de las reglas de calificación de los 18 parámetros de la escala oficial de febrero de 1994 por el Comité de las autoridades de los estados miembros competentes, en aplicación de la directiva "SEVESO" y teniendo en cuenta la información disponible, este accidente se puede caracterizar por los 4 índices siguientes:

Materias peligrosas liberadas		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Consecuencias sociales y humanas		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Consecuencias medioambientales		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Consecuencias económicas		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

De las dos sustancias implicadas en el accidente, el persulfato de amonio está regido por Seveso de 200t.

La cantidad de sustancia liberada es del orden de 15 kg, el índice relativo a las cantidades de materiales peligrosos en libertad es 1 (véase el parámetro Q1).

En el accidente se lesionaron cuatro trabajadores, de ellos dos graves, el índice de consecuencias humanas y sociales, por lo tanto es 2 (véase el parámetro H4).

El accidente no ha llevado ni impactos ambientales, ni consecuencias económicas; los 2 índices correspondientes son iguales a 0.

El origen, las causas y las circunstancias del accidente:

Las explosiones se relacionaron directamente con la mezcla accidental de hipofosfito de sodio y persulfato de amonio.

La primera explosión se produjo después de 7 horas de contacto entre los polvos de hipofosfito y persulfato. La manipulación de la bolsa, 30 minutos más tarde, llevó a la segunda explosión después de estar en contacto 7,30 horas.

El protocolo a seguir en caso de mezcla accidental del producto se elaboró a raíz de una mezcla ocurrida años atrás; que dio lugar a una explosión sin lamentar consecuencias. El fabricante había identificado claramente la incompatibilidad de los dos productos, pero estos sólo se habían mencionado para los productos en solución, deter-

minando el peligro de explosión o de reacción violenta.

El estudio realizado por la inspección en las instalaciones clasificadas no mostraron que estos dos productos en polvo se volvían en explosivos espontáneos al estar en contacto entre ellos. Para que los dos productos reaccionasen de esta manera, parece ser necesario disponer de un aporte de energía externa (la manipulación y el choque: la bolsa se apoyaba en el palet... Por otra parte, la presencia de agua podría haber acelerado el proceso. Por último, el hipofosfito restante en la bolsa, probablemente contaminado, se incendió espontáneamente después de la explosión de la bolsa (HPS + PSA).

Acciones llevadas a cabo:

Una orden de la administración impuso el cumplimiento durante las semanas siguientes de los procedimientos elaborados dentro del marco del sistema de gestión de seguridad de la empresa.

El fabricante implementó varias pautas a seguir:

- Corto plazo :

- El pesado del persulfato de amonio e hipofosfito de sodio en dos laboratorios separados del taller.
- Revisión de las formulaciones y unas listas de verificación asociada a eliminar los restos de producto en el saco.
- En cada laboratorio, los productos se almacenarán temporalmente en el respectivo contenedor marcado con un color específico y permaneciendo en su envase original, sellado.

- Y en el largo plazo:

- Sustitución de persulfato de amonio por persulfato de potasio, menos reactivo, después de las pruebas sobre el comportamiento de la nueva mezcla.
- Instalación de un lugar dedicado a la dilución de hipofosfito de sodio para ayudar a distribuir los productos disueltos directamente en el taller de líquido.

- Estudio del comportamiento de la mezcla:

El fabricante llevó a cabo pruebas de las mezclas con unos pocos gramos de hipofosfito de sodio y persulfato de amonio. En el laboratorio, estas pruebas demostraron la determinante importancia del tiempo de contacto entre los dos productos en base de polvo seco. Estos productos se mezclaron y se agitaron inmediatamente después de ser colocados en un vaso de precipitación, los productos no detonaron. Pero explotó la mezcla después de estar en contacto unas horas. Estas pruebas confirman los supuestos acerca del comportamiento de los productos que provocaron el accidente.

La empresa pidió un estudio de reactividad de los dos productos a una empresa especializada. Realizado a partir de un análisis dentro un calorímetro (DSC), pruebas de sensibilidad a la fricción y choque en mezclas de HPS y PSA en proporciones diversas y en un estudio de la maduración variable de tiempos, publicado en octubre de 2010, con las siguientes conclusiones:

- Este estudio se difundió en octubre de 2010 y las principales conclusiones fueron las siguientes:

La influencia del tiempo de maduración sobre la sensibilidad de la mezcla, con una fuerte incompatibilidad de los dos productos y una creciente respuesta en función del tiempo de maduración entre 0 y 5h, y luego decreciente.

- La reacción acelera con la presencia de agua.
- La necesidad de aporte de energía externa.
- Teniendo en cuenta las propiedades de los dos productos y su estado de oxidación, se sospecha de una reacción redox, y la existencia de un autocatalizador fenómeno que podría explicar la influencia del tiempo de maduración.
- Durante el accidente, los impactos proporcionaron la energía de entrada requerida: fue manipulando en la primera explosión y descansando la bolsa sobre el palet en la segunda explosión.

-La gestión de la mezcla accidental

El fabricante aclaró sus procedimientos de gestión de mezclas accidentales de productos incompatibles, indicando en particular que una mezcla de este tipo no puede ser tratada como residuos.

Lecciones aprendidas:

El accidente se produjo debido a la mezcla accidental de dos productos incompatibles y por subestimar el peligro que podía producir el contacto de estas sustancias.

El componente químico de la mezcla seca de polvos de amonio persulfato e hipofosfito de sodio, estaba identificada erróneamente en la bibliografía, no se predijo correctamente por la empresa la incompatibilidad de los productos en su estado aun siendo bien conocidos y anotados en procedimientos. En la ficha técnica del persulfato de amonio se especifica el riesgo de descomposición y de proyección sin especificar las condiciones en las que se pueden producirse estos fenómenos.

Las medidas aplicadas por el fabricante no fueron suficientes para garantizar la seguridad en todas las circunstancias, los procedimientos se desarrollaron como parte de sus sistemas de gestión de la seguridad (En particular los procedimientos a seguir en caso de mezcla accidental de productos).

Las reacciones entre sólidos son raras. El riesgo fue identificado parcialmente, ya que se decidió intentar separar los productos, sin embargo, el personal, aunque formado en química, no siguió el protocolo de medidas de riesgo como resultado del contacto de estos dos sólidos incluso después de la primera explosión en el recipiente.

El buen conocimiento de las características físico-químicas y toxicológicas de cada uno de los materiales usados, fabricados o almacenados en un sitio no es suficiente para protegerse de cualquier daño.

Cualquiera que sea el estado físico de las sustancias que intervienen (solución, polvo ...), 2 material incompatible en contacto puede generar una reacción química peligrosa si los operarios no están concienciados a los accidentes y al estricto respecto de los procedimientos establecidos.

