





Accidentes industriales que originan

NUBES MULTICOMPONENTES

Parte II: Propuestas metodológicas para determinar la dispersión en aire y las zonas objeto de planificación

El presente artículo es continuación del publicado en el número 119 de la revista, relativo a los efectos agudos sobre el ser humano que pueden causar las emisiones al aire de mezclas de sustancias tóxicas, como consecuencia de accidentes industriales, así como a la evaluación del nivel de efectos de los componentes de la mezcla utilizando la metodología del Índice de Peligro. En este trabajo se proponen metodologías para determinar, por un lado, los parámetros que definen las dosis y los valores límite de los componentes de la mezcla, y por otro, los criterios para estimar las zonas objeto de planificación en caso de producirse emisiones de multicomponentes. El empleo del programa ALOHA y la modelización de la mezcla como una sustancia pura representativa permiten obtener la «curva característica» de cualquier componente de una mezcla.

Por **E. GONZÁLEZ FERRADÁS ***. Doctor en Química. Profesor de la Universidad de Murcia. Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Química. Campus de Espinardo. Universidad de Murcia [ferradas@um.es]. **E. GONZÁLEZ DUPERÓN**. Doctora en Química. Profesora asociada de la Universidad de Murcia. Colaboradora de investigación. **J. RUÍZ GIMENO**. Químico. Profesor de la Universidad de Murcia. **B. GIMÉNEZ FRANCÉS**. Ingeniero químico. Colaborador de investigación.

Este artículo es el segundo de una serie sobre las características e impactos de las emisiones de multicomponentes tóxicos en aire que pueden producirse en accidentes industriales, sobre todo en instalaciones químicas o conexas, bien por fuga directa de mezclas o como consecuencia de incendios de sustancias o productos complejos, plásticos, fitosanitarios, etc.

En el primer artículo, publicado en el número 119 de esta revista [1], se abordan los principales efectos toxicológicos de las mezclas por vía respiratoria, especialmente las que dan lugar a efectos agudos en los seres humanos, proponiendo la metodología del Índice de Peligro (*Hazard Index* o HI) para evaluar cuantitativamente la incidencia tóxica de cada grupo de componentes que provocarían el mismo efecto. Este índice pondera la contribución tóxica de cada componente del grupo mediante el Cociente de Peligro (*Hazard Quotient* o HQ_i), definido mediante la expresión:

$$HQ_i = \frac{D_i}{VL_i} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde D_i es la dosis del componente i a lo largo del recorrido de la nube y VL_i su valor límite. Una vez determinados los Cocientes de Peligro de todos los componentes de la mezcla en la nube, se obtiene el Índice de Peligro de cada grupo de componentes de isoeftos, mediante:

$$HI_j = \sum_{i=1}^j HQ_i \quad (\text{Ec. 2})$$

$$HI_k = \sum_{i=1}^k HQ_i \quad (\text{Ec. 3})$$

· ·

$$HI_x = \sum_{i=1}^x HQ_i \quad (\text{Ec. 4})$$

donde j, k...x son los componentes que constituyen cada grupo de isoefto de

la nube de n componentes, de manera que se verifica:

$$i+j+\dots+x \geq n \quad (\text{Ec.5})$$

Si cada componente de la mezcla presenta un solo efecto tóxico, la suma i+j+...+x es igual al número de componentes tóxicos de la nube (n). Y si, por el contrario, una o más sustancias pueden ejercer más de un efecto, la suma i+j+...+x es mayor que n.

Cuando a una determinada distancia del origen del accidente (d_x), en la dirección del movimiento de la nube, se verifica que el índice de riesgo de uno de los grupos de isoefto alcanza el valor unidad (por ejemplo, HI_x = 1), se establece que a esa distancia se produce el nivel de efecto definido por los valores límite de los componentes del grupo x de la mezcla (VL_x).

La determinación de los parámetros anteriores se lleva a cabo en el presente artículo, donde también se propone un método simplificado para estimar las Zonas Objeto de Planificación –ZOP– (intervención y alerta) para estas mezclas siguiendo los criterios establecidos en el Real Decreto 1196/2003, de 19 de septiembre [2], para las sustancias puras.

Las emisiones de multicomponentes tóxicos: planteamientos generales

Conviene ante todo describir las causas accidentales iniciales que darían origen a fugas de mezclas, las características más relevantes de las emisiones de multicomponentes y los mecanismos y comportamientos generales de la dispersión en el aire.

Las causas iniciales o primarias pueden incluirse en dos grupos: por un lado, la rotura o rebose de contenedores que almacenen, transporten o traten mezclas líquidas o gaseosas, y por otro, las formadas en los incendios de mate-

riales (sustancias o productos) complejos, ya sean sólidos, líquidos o gases.

■ En el primer caso, pueden llegar a ser especialmente graves los accidentes que se produzcan como consecuencia de fugas en recipientes de almacenamiento y tuberías de alta capacidad (dadas las elevadas cantidades que pueden verse involucradas); en los reactores químicos, donde participarían todos los componentes (iniciales, finales, intermedios e incluso el propio catalizador); en los hornos, considerados como elementos críticos, dada la posibilidad de provocar grandes emisiones de vapores a elevadas temperaturas e incendios, y en los equipos donde se producen operaciones de separación (columnas de destilación, absorción o extracción,



recipientes de mezclado, sedimentación, cristalización...).

- En cuanto a las emisiones de los incendios, pueden proceder de la combustión de materiales que en su estado normal no son peligrosos (como es el caso de muchos plásticos o polímeros estables) o que pueden serlo (fitosanitarios, agroquímicos, monómeros u otras sustancias o preparados con heteroátomos, etc.). Este caso presenta dos diferencias respecto al anterior: en primer lugar, la formación de sustancias tóxicas distintas a las precursoras, y en segundo lugar, el mecanismo dispersivo, que en este caso está condicionado por una intensa emisión convectiva ocasionada por la elevada temperatura derivada de la exotermicidad de la reacción de combustión.

LAS EMISIONES DE MULTICOMPONENTES TÓXICOS AL AIRE PUEDEN PRODUCIRSE POR FUGAS DIRECTAS DE EQUIPOS QUE LOS CONTENGAN O COMO CONSECUENCIA DE INCENDIOS DE PRODUCTOS COMPLEJOS

En cuanto a las emisiones citadas en primer lugar (sin combustión), la duración de la fuga depende principalmente del estado físico, composición, cantidad y condiciones de almacenamiento (presión y temperatura) en el momento del accidente, geometría y volumen del equipo, posición y tamaño del orificio o zona de fuga y efectividad de la intervención. Así, como primera aproximación, se considera que la fuga es «instantánea» cuando la rotura del contenedor es total (catastrófica) o el tamaño del orificio formado por la rotura o zo-

na de salida es considerable con relación al volumen total del equipo o sección aislable. En otras condiciones la fuga se produce durante un periodo más o menos dilatado, considerándose continua y con caudal generalmente decreciente.

Una vez producida la fuga, la fluidodinámica y composición de la emisión dependen en gran medida del estado físico del producto, de manera que:

- **Los gases** se emiten como tales sin variación de su composición.
- Los vertidos de **líquidos «no hirvientes»**, mantenidos a temperatura inferior a la de equilibrio a presión atmosférica, formarán un charco, produciéndose la emisión por evaporación. La composición del vapor difiere en general de la del líquido, de manera que, inicialmente, la fase vaporizada estará enriquecida en los componentes más ligeros. Una evaluación rigurosa de la emisión exige conocer las relaciones de equilibrio líquido-vapor de los componentes de la mezcla, lo que origina un flujo complejo de composición variable, por lo que conviene adoptar planteamientos y simplificaciones que dependen de cada caso (composición y presión de vapor de los componentes, extensión del derrame, condiciones ambientales, eficacia de la intervención...).
- La fuga de **gases licuados** mantenidos a presiones más o menos elevadas plantea situaciones diversas. Así, si la rotura es catastrófica, el producto sufriría una evaporación brusca (*flash*), produciendo, en teoría, vapor y líquido siguiendo los principios de la termodinámica y las leyes de los equilibrios entre fases. Como antes,



Latinstock

la fase vapor (más concentrada en los componentes ligeros) formaría una nube cuya composición es diferente a la de la mezcla original y el líquido remanente (que concentra los componentes más pesados) se extendería sobre el suelo y se evaporaría, incorporándose a la emisión inicial. En la mayoría de los casos, el *flash* inicial suele provocar un aerosol (gas y gotículas), de manera que la masa inicial emitida al aire es superior a la obtenida por cálculo teórico, donde se supone la separación nítida de las fases líquida y vapor.

Por otro lado, si el orificio de fuga es pequeño, la emisión o vertido se considera continuo, con caudal decreciente, y el estado físico de la fuga estará condicionado por la posición del orificio en el recipiente, de manera que si está en la zona superior ocupada por el vapor, la emisión es gaseosa (salvo que se produzca el denominado «efecto champán», consistente en la formación de espuma, que sale con el gas, ocasionada por la evaporación rápida del líquido). Si el recipiente está aislado térmicamente, la evaporación del gas en el interior provoca el enfriamiento del líquido que permanece en el recipiente, hasta que éste alcance la temperatura de equilibrio, lo que ocurre cuando la presión interior (que es la presión de vapor de la mezcla) se iguala a la atmosférica; a partir de ese momento se puede considerar que, prácticamente, cesa la emisión. Si el recipiente no está térmicamente aislado, la evolución de la fuga depende de las características del producto, superficie de transferencia de calor y de las condiciones térmicas exteriores. Si, por el contrario, el orificio de fuga estuviese en la zona ocupada por la fase líquida, se produciría el vertido, que, al salir, sufriría un continuo *flash*, cuyo com-



Latinstock

portamiento evaporativo sería similar al comentado para la rotura catastrófica. La fuga bifásica continuaría hasta que el nivel del líquido en el interior del recipiente disminuya hasta alcanzar el orificio de fuga. A partir de entonces el comportamiento de la emisión es igual al anteriormente citado.

El cálculo de la fuga y emisión de los diferentes casos anteriores se tratan en la bibliografía especializada, destacando entre otras las publicaciones de Lees [3], Casal [4], Santamaría *et al.* [5], TNO [6] y AIChE [7].

Tras la fuga, la emisión al aire formará una nube multicomponente, instantánea o continua, que en la mayoría de las ocasiones tiene mayor densidad que el aire (nube pesada), de tal manera que, en los primeros momentos, la nube se abatirá y extenderá sobre el suelo y su evolución dependerá de las características orográficas y meteorológicas, aspectos suficientemente tratados en artículos o monografías, como las publi-

cadas por Hanna, *et al.* [8] o la Dirección General de Protección Civil, Madrid [9]. La progresiva dispersión en aire y las características toxicológicas de los componentes de la nube condicionarán los alcances de sus efectos.

Los parámetros meteorológicos fundamentales que influyen en la dispersión de estas emisiones son los que conforman las denominadas matrices de estabilidad, esto es: las clases de estabilidad y las velocidades y direcciones del aire. Generalmente, en los análisis de riesgos y con relación a la planificación ante posibles escenarios accidentales, se suelen utilizar dos combinaciones estabilidad-velocidad de aire: la más frecuente de la zona considerada y la más desfavorable; esta última dará origen a los mayores alcances de los efectos. Para las emisiones con temperaturas iguales o menores a la ambiental, la combinación más desfavorable suele ser la que corresponde a la clase de estabilidad F de Pasquill y velocidades de aire de 1 a 2 m/s.

EN LOS INCENDIOS DE PRODUCTOS QUÍMICOS PUEDEN FORMARSE NUMEROSOS COMPUESTOS TÓXICOS CUYAS TASAS DE EMISIÓN SON DIFÍCILES DE CUANTIFICAR DEBIDO A LOS NUMEROSOS PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

La formación de multicomponentes tóxicos en incendios industriales es un tema complejo que deriva de los numerosos factores, circunstancias y parámetros implicados, destacando:

- El proceso de combustión en los incendios no es uniforme, estando condicionado por la ubicación del material (en recintos interiores o en exteriores), tipo de almacenamiento, embalajes, geometría y volumen de los apilamientos, que condicionan las disponibilidades y entradas de aire al material que arde.
- La zona combustionada en los incendios de sólidos y líquidos se produce en la superficie expuesta al aire, por lo que en las zonas interiores del material –donde apenas accede el aire– la elevada temperatura transmitida provoca la pirólisis del mismo, dando origen a inquemados o productos de composición muy diversa.
- La composición del material que arde condiciona la formación y emisión de numerosas sustancias en los incendios, algunas con elevados niveles de toxicidad. En las últimas décadas se han publicado numerosos trabajos sobre los componentes tóxicos formados en los incendios, destacando algunas monografías tales como las publicadas por Purser [10], Babrauskas [11], Anderson [12] y Stec *et al.* [13]. En otros trabajos se ha prestado especial atención a la combustión de polímeros y plásticos, sobre todo a raíz de haberse detectado la presencia de parabenzo-dioxinas y parabenzo-furanos en los incendios de los mencionados materiales que contienen cloro; así, Christmann *et al.*

[14], Theisen *et al.* [15], Mansson *et al.* [16], Vikelsøe *et al.* [17], Katami *et al.* [18], Zhu *et al.* [19] y Valavanidis *et al.* [20], entre otros, han publicado estudios sobre incendios de plásticos de PVC y otras sustancias químicas conteniendo diversos heteroátomos, como, por ejemplo, metales pesados. También hay que destacar los trabajos publicados por Risø National Laboratory (Dinamarca) [21,22,23] sobre la combustión y pirólisis de fitosanitarios, que han permitido la detección de componentes muy tóxicos que dependen de las composiciones de los materiales y de la disponibilidad de oxígeno en la masa que arde. Así, en la tabla 1 se indican los componentes más destacables procedentes de la combustión o pirólisis de los citados preparados, que también pueden extenderse a otros productos químicos que contengan los heteroátomos que se indican.

Para llevar a cabo los análisis de riesgos sobre estos accidentes es necesario conocer la composición cuantitativa de los productos formados, pero en muchas ocasiones no se dispone de esta información dada la diversidad de materiales y mezclas que pueden verse involucradas en estos accidentes y la variabilidad de composiciones obtenidas, incluso en experimentos controlados, por lo que se suelen utilizar aproximaciones conservadoras. Así, por ejemplo, TNO utiliza en su programa informático EFFECTS Plus versión 5.5 [24] los siguientes criterios sobre los productos formados a partir de los heteroátomos implicados en el incendio:

- La totalidad del azufre pasa a dióxido de azufre.
- Todos los halógenos –flúor, cloro y/o bromo– pasan a sus correspondientes hidrácidos –HF, HCl y HBr–.
- El nitrógeno pasa parcialmente a dióxido de nitrógeno. Se considera que el 35% del contenido inicial en nitrógeno en el producto original pasa a dióxido de nitrógeno.

En cuanto a la emisión, el mencionado programa utiliza una tasa referida al producto original que arde de 25 g/s m². La superficie incluida en la tasa de emisión

Heteroátomos contenidos en materiales. Derivados del carbono y nitrógeno del aire

Heteroátomos contenidos en materiales. Derivados del carbono y nitrógeno del aire	Componentes tóxicos en los humos
Azufre	Dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo.
Cloro	Cloruro de hidrógeno, fosgeno. Dioxinas y furanos.
Flúor y bromo	Fluoruro y bromuro de hidrógeno.
Nitrógeno	Óxidos de nitrógeno y cianuro de hidrógeno.
Metales	Óxidos y sales estables de los metales.
Derivados del carbono	Monóxido de carbono y gran variedad de sustancias desde muy ligeras (por ejemplo, formaldehído o acroleína) a muy pesadas (hidrocarburos policíclicos) y humo (partículas carbonosas).
Nitrógeno del aire	Óxidos de nitrógeno (inicialmente NO y conforme se enfría NO ₂).

Tabla 1. Principales componentes tóxicos detectados en la combustión de fitosanitarios y otros compuestos químicos.



La dispersión de multicomponentes en aire

El primer objetivo de este trabajo es proponer un procedimiento simplificado que permita determinar las concentraciones en aire de cada uno de los componentes de la mezcla y sus tiempos de paso en cada punto del recorrido de la nube. Para ello, se establecen las hipótesis y criterios siguientes:

1. Se supone conocida la emisión cualitativa (componentes) y cuantitativa (masa, caudal y duración de la emisión), aspectos comentados en el apartado anterior.
2. Para facilitar el cálculo, se considera que la composición de cualquier emisión continua permanece invariable durante el episodio accidental. Si no fuera así, se debe operar con composiciones medias constantes.
3. Durante la dispersión, la composición de la nube es homogénea, esto es, no se produce la transferencia a otros medios (deposición húmeda o seca) ni la transformación o separación de los componentes, bien como consecuencia de la reactividad, estado físico (gaseoso o en forma particulada) o por sus diferentes masas moleculares. Esta última hipótesis es realista dado que en aire ambiente los mecanismos dispersivos turbulentos predominan sobre los originados por difusión molecular (Ley de Fick); en otros términos, la mezcla dentro de la propia nube, provocada por la dinámica del aire, es más eficaz que la originada por movimientos de las especies debido a gradientes moleculares.
4. Dado que no se han publicado procedimientos de cálculo que traten la

es la expuesta al fuego; así, por ejemplo, si el producto que arde es un sólido que está apilado sobre el suelo formando un cubo de un metro de arista, la superficie que arde es de 5 m^2 , que incluye cinco caras, dado que la sexta, apoyada sobre el suelo, no está expuesta directamente al fuego; para este caso se obtendría un consumo de producto inicial de 125 g/s .

Los criterios y tasa de consumo anteriores pueden servir para obtener una aproximación a los caudales máxicos de emisión de los posibles productos formados.

La emisión y dispersión de los componentes generados en los incendios tienen una fluidodinámica diferente a las fugas directas sin arder. En los incendios se forma una emisión convectiva provocada por la elevada temperatura de la combustión y, como consecuencia de ello, la nube de humo y gases, de baja densidad, se eleva hasta alturas que puedan ser considerables (centenares de metros), mezclándose en su ascenso con el aire circundante hasta que su temperatura disminuye y, consecuentemente, su densidad aumenta, igualando a la del aire. La altura máxima alcanzada por los humos depende de las características de la emisión (principalmente del caudal volumétrico y de

la temperatura) y de la meteorología reinante, principalmente de la clase de estabilidad y velocidad del aire. Una vez alcanzada la altura máxima, la dispersión subsiguiente depende fundamentalmente de la clase de estabilidad, siendo la más desfavorable la más inestable (A de Pasquill), dado que las turbulencias verticales del aire, típicas de esta situación atmosférica, rompen el penacho y lo pueden abatir sobre el suelo (fenómeno conocido como «fumigación»), provocando la afectación de los receptores vulnerables que se encuentran en o próximos al suelo, principalmente los seres vivos y otros elementos ambientales. Por el contrario, las clases atmosféricas estables alteran poco el penacho una vez que este alcanza su altura máxima, de manera que se forma un flujo cuasi cilíndrico que es transportado por el aire de manera inalterada a grandes distancias (kilómetros). Cuando el penacho cae finalmente sobre el suelo el impacto suele ser irrelevante debido a su baja concentración.

LA DISPERSIÓN EN AIRE DE EMISIONES DE VARIOS COMPONENTES SE PUEDE MODELIZAR COMO SI SE TRATARA DE UNA SUSTANCIA PURA REPRESENTATIVA DE LA MEZCLA

dispersión de estas mezclas en aire y, como consecuencia de ello, no se dispone de modelos informatizados que faciliten el tratamiento de dicho fenómeno, se propone la utilización de programas informáticos que resuelvan la dispersión de sustancias puras en aire. En este sentido, se ha seleccionado el programa ALOHA (versión 5.4.1.2)[25] dadas las ventajas siguientes.

- Ha sido desarrollado por la Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos, siendo de reconocido prestigio entre los expertos en este ámbito.
 - Permite introducir nuevas sustancias, lo que resulta de gran interés para la metodología aquí propuesta.
 - Dispone de un módulo que determina fugas a través de los equipos más habituales (depósitos y tuberías).
 - La presentación de los resultados es la más idónea para la propuesta de cálculo de este trabajo.
 - Es de acceso libre y gratuito.
5. Para poder operar con ALOHA [25] es obligado modelizar la mezcla como

si se tratara de una sustancia pura. Utilizando el programa citado se han llevado a cabo ejemplos de dispersión de varias especies y se ha evaluado la influencia de las propiedades de las mismas –solicitadas en la base de datos del programa– sobre los perfiles de concentraciones a lo largo del recorrido de la nube, encontrando que la densidad de la sustancia en estado gaseoso es la única variable significativa. Se ha adoptado el criterio de modelizar una **Sustancia Representativa de la Mezcla (SRM)** con una densidad de la fase gas ponderada con respecto a las densidades de los componentes. Las demás propiedades pueden ser también las ponderadas o las del componente mayoritario de la mezcla.

6. Teniendo en cuenta las hipótesis de emisión continua de composición constante (punto 2) y de homogeneidad de la nube (punto 3), se deduce:

6.1 Que las fracciones máscas de cualquier componente *i* en la nube (X_i) permanecen constantes a lo

largo de su recorrido, lo que implica:

$$X_{i,0} = X_{i,d} = X_i = \text{cte.} \quad (\text{Ec.6})$$

donde los subíndices 0 y d corresponden al origen de la emisión y a cualquier distancia de dicho origen, respectivamente.

6.2 Que las concentraciones de cualquier componente *i* de la mezcla y de la SRM en cualquier punto del recorrido (d) y en un instante determinado (t) están relacionadas mediante:

$$C_{i,d,t} = X_i C_{\text{SRM},d,t} \quad (\text{Ec.7})$$

Particularmente, para los valores máximos (max) de las concentraciones de *i* y de SRM en cualquier punto del recorrido (d), se verifica:

$$C_{i,\text{max},d} = X_i C_{\text{SRM},\text{max},d} \quad (\text{Ec.8})$$

Para clarificar lo anterior, en la figura 1 se representan perfiles de concentraciones de la SRM y de uno de los componentes (*i*) para emisiones instantáneas (figura 1.a) y continuas (figura 1.b) en un punto d del recorrido de la nube.

Con relación a las figuras 1.a y 1.b, los parámetros t_i , t_f y Δt (que es la diferencia $t_f - t_i$) son los tiempos de llegada, salida y de paso de la nube en cada punto d del recorrido, respectivamente.

ALOHA [25] proporciona, en cada punto del recorrido de la nube, información gráfica de los perfiles concentración-tiempo para la SRM, como se muestra en la figura 1, a partir de la cual se obtiene para cada componente lo que hemos denominado «**curva característica**», que está definida por los parámetros siguientes:

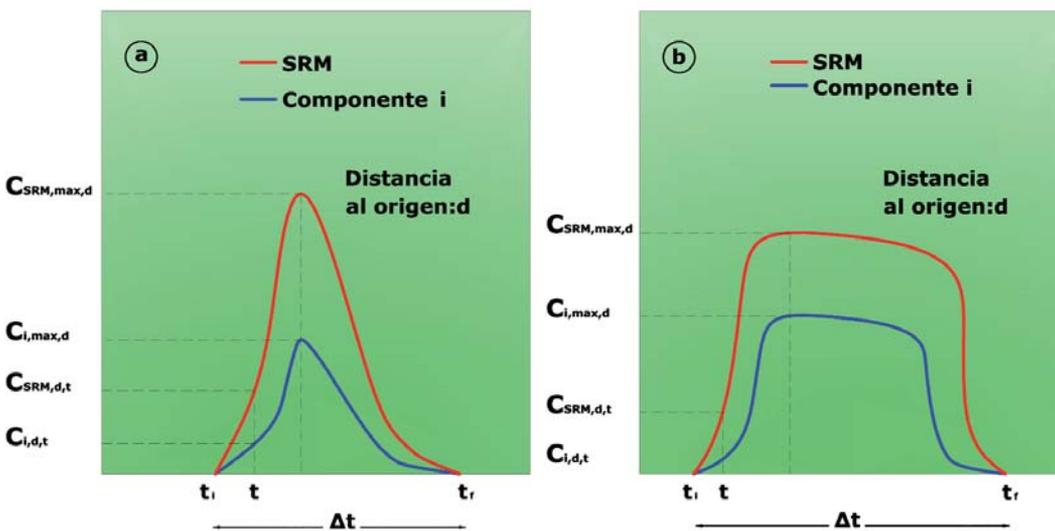


Figura 1. Perfiles de concentraciones de la SRM y de un componente *i* de la mezcla en un punto del recorrido de la nube, alejado una distancia *d* del origen del accidente. La figura 1.a es la representación de perfiles para una emisión de corta duración («instantánea») y la figura 1.b corresponde a los de una emisión continua.

PARA DETERMINAR EL IMPACTO DE NUBES TÓXICAS EN AIRE ES NECESARIO CONOCER EN CADA PUNTO DE SU RECORRIDO LA CONCENTRACIÓN MÁXIMA Y SU TIEMPO DE PASO

- d: distancia al origen del accidente.
- $C_{i,max,d}$: concentración máxima del componente i en d, obtenida mediante la ecuación 8.
- Δt : tiempo de paso del componente i por d, que coincide con el de la SRM.

La «curva característica» de cualquier componente i se representa en la figura 2, utilizando los parámetros que la definen.

Para representar las «curvas características» de SRM o i se han tomado como concentraciones de referencia las máximas en cada punto del recorrido, que es el mismo criterio utilizado para evaluar las ZOP de nubes de sustancias tóxicas puras que se detalla en la guía técnica «Zonas de planificación para accidentes graves de tipo tóxico» [9]. La selección de la citada concentración máxima en lugar de cualquier otra representativa (por ejemplo, su valor medio ponderado) supone un criterio conservador, que ofrece mayores garantías de protección a la hora de establecer las ZOP.

Las zonas objeto de planificación para nubes multicomponentes

Una vez formados los grupos de isoefectos, siguiendo los criterios indicados en la parte I de este trabajo [1] y las «curvas características» de todos los componentes de la mezcla, se determinan los Índices de Peligro de cada grupo de componentes que producen el mismo efecto, a diversas distancias del origen del accidente y en la dirección del viento ($HI_{j,d}$), mediante:

$$HI_{j,d} = \sum_1^{i=j} (C_{i,max,d} / VL_{i,texp = \Delta td}) = \sum_1^{i=j} (X_i C_{SRM,max,d} / VL_{i,texp = \Delta td})$$

(Ec.9)

donde j hace referencia al número de componentes incluidos en uno de los grupos que provocan un determinado isoeffecto y $VL_{i,texp = \Delta td}$ es la concentración límite del componente i que provoca el nivel de gravedad que interesa evaluar para dicho isoeffecto, tomando como tiempo de exposición (t_{exp}) el mismo que el tiempo de paso de la nube por el punto d (Δt_d).

La distancia d_j^* , a la cual se verifica que $HI_{j,d_j^*} = 1$, es donde se produciría el nivel de gravedad del efecto considerado definido por $VL_{i,texp = \Delta td}$. A distancias mayores/menores a d_j^* la gravedad de los efectos es menor/mayor que la producida en d_j^* .

El procedimiento se repite para los otros grupos de isoefectos (k,l,...), obteniéndose para cada nivel de gravedad las distancias d_k^*, d_l^*, \dots La mayor de estas distancias es la que determina el alcance de la ZOP (intervención o alerta) de la nube de n componentes.

El procedimiento anterior resulta laborioso por el número de iteraciones que debe realizarse hasta encontrar la distancia donde el Índice de Peligro de cada grupo adquiere el valor unidad, pero se puede simplificar operando como sigue:

1. Para cada grupo de componentes j que provocan el nivel de gravedad del isoeffecto considerado, se define una concentración límite ($VL_{j,texp = \Delta td}$) aplicable al conjunto de dichos elementos, en la forma:

$$HI_{j,d} = \sum_1^{i=j} (X_i C_{SRM,max,d} / VL_{i,texp = \Delta td}) = \frac{\sum_1^{i=j} X_i C_{SRM,max,d}}{VL_{j,texp = \Delta td}}$$

(Ec. 10)

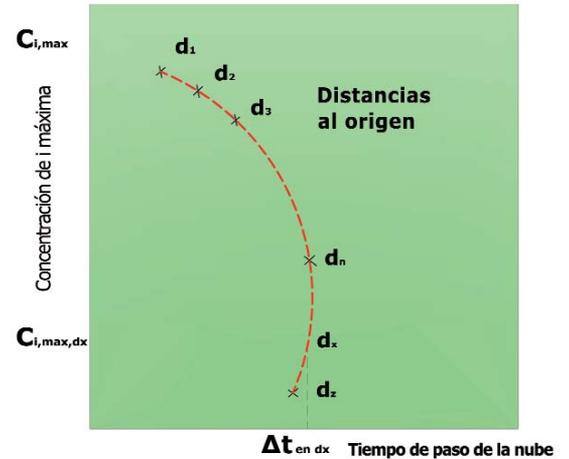


Figura 2. «Curva característica» del componente i.

de donde:

$$VL_{j,texp = \Delta td} = \frac{\sum_1^{i=j} X_i}{\sum_1^{i=j} \left[\frac{X_i}{VL_{i,texp = \Delta td}} \right]}$$

(Ec. 11)

La ecuación 11 –que hemos denominado «curva característica» del valor límite– permite operar con un único valor límite para el grupo de j componentes del isoeffecto evaluado.

2. La «curva característica» de los j componentes se obtiene teniendo en cuenta que sus concentraciones máximas se calculan mediante la expresión:

$$C_{SRJ,max,d} = \sum_1^{i=j} X_i C_{SRM,max,d}$$

(Ec. 12)

y los tiempos de paso son los mismos que los de la SRM a las mismas distancias al origen del accidente.

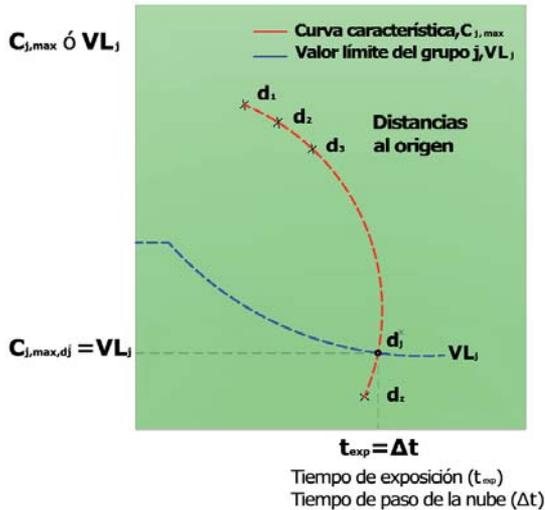


Figura 3. «Curvas características» del grupo de componentes j y de su valor límite. La distancia d_{j^*} determina dónde se produce el nivel de gravedad que caracteriza a la zona de planificación evaluada ($H_{i,j,d^*j} = 1$).

LA DETERMINACIÓN DE LAS ZONAS OBJETO DE PLANIFICACIÓN PARA NUBES MULTICOMPONENTES SE LLEVA A CABO IGUAL QUE SI SE TRATARA DE UNA SUSTANCIA PURA, PERO SE SELECCIONA LA MÁXIMA DISTANCIA DE DAÑO DE TODOS LOS GRUPOS DE ISOEFECTOS FORMADOS CON LOS COMPONENTES DE LA NUBE

Si en la misma gráfica se representan las «curvas características» del valor límite –ecuación 11– y del grupo de isoeffecto evaluado –ecuación 12–, como en la figura 3, el punto de corte de ambas curvas define los «datos característicos» (d_{j^*} , C_{j,max,dj^*} y t_{exp,dj^*}) para el grupo j . Esto es: la distancia d_{j^*} es el alcance del nivel de gravedad evaluado para el grupo j . Se repite el procedimiento para los demás grupos de isoeffectos (k, l, \dots) determinando las respectivas distancias (d_{k^*}, d_{l^*}, \dots), tomándose la

mayor de ellas como límite de la ZOP (intervención o alerta, según proceda).

En la tercera parte de este trabajo, que se publicará próximamente en esta revista, se desarrollará un ejemplo práctico que ayude a la mejor comprensión de la metodología propuesta. ♦

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado gracias a una ayuda a la investigación concedida por FUNDACIÓN MAPFRE.

PARA SABER MÁS

- [1] González Ferradás, E.; González Duperón, E.; Mínguez Cano, M.V.; Ruiz Gimeno, J.; García Lorente, P. Accidentes industriales que originan nubes multicomponentes. Parte I: Toxicología de las mezclas. Seguridad y Medio Ambiente. Fundación MAPFRE, 2010, (119) 22-33.
- [2] Real Decreto 1196/2003, de 19 de septiembre, por el que se aprueba la Directriz Básica de Protección Civil para el Control y Planificación ante el Riesgo de Accidentes Graves en los que intervengan sustancias peligrosas (B.O.E. nº 242, de 9 de octubre de 2003).
- [3] Lees, F. Loss prevention in the process industries. Butterworth Heinemann, 2001.
- [4] Casal, J. Evaluation of the effects and consequences of major accidents in industrial plants. Elsevier, 2008.
- [5] Santamaría, J.M.; Braña, P.A. Análisis y reducción de riesgos en la industria química. Fundación MAPFRE, 1994.
- [6] TNO. Committee for the Prevention of Disasters. Methods for The Calculation of Physical Effects. «Yellow Book», 2005.
- [7] Guidelines for consequence analysis of chemical releases. Center for Chemical Process Safety (AIChE), 1999.
- [8] Hanna, S.R.; Drivas P.J. Guidelines for use of vapor cloud dispersion models. Center for Chemical Process Safety (AIChE), 1989.
- [9] Guía técnica: Zonas de planificación para accidentes graves de tipo tóxico (en el ámbito del Real Decreto 1254/99 [Seveso II]). Dirección General de Protección Civil. Ministerio del Interior. Madrid. 2003.
- [10] Purser, D.A. Toxic hazard from fires: A simple assessment method. Toxicology Letters, 1992, (64-65) 247-255.
- [11] Babrauskas, V. Toxic hazard from fires: A simple assessment method. Fire Safety Journal, 1993, (20) 1-14.
- [12] Anderson, P. Evaluation and mitigation of industrial fire hazards. Lund University, 1997.
- [13] Stec, A. A.; Hull, T.R. Fire toxicity. University of Central Lancashire, 2010.
- [14] Christmann, W.; Kasiske, D.; Klöppel, K.D.; Pastscht, H.; Rotard, W. Combustion of polyvinyl chloride –An important source for the formation of PCDD/PCDF-. Chemosphere 19, 1989, (1-6) 387-392.
- [15] Theisen, J.; Funcke, W.; Balfanz, E.; König, J. Determination of PCDFs and PCDDs in fire accidents and laboratory combustion test involving PVC-containing materials. Chemosphere, 1989, (1-6) 423-428.
- [16] Mansson, M.; Dahlberg, M.; Blomqvist, P.; Rydeman, A. Combustion of chemical substances: Fire characteristics and smoke gas components in large-scale experiments. SP Swedish National Testing and Research Institute, 1995.
- [17] Vikelsøe, J.; Johansen, E. Estimation of dioxin emission from fires in chemicals. Chemosphere, 2000, (40) 165-175
- [18] Katami, T.; Yasuhara, A.; Kazuo-kuda, T.; Shibamoto, T. Formation of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs from polyvinyl chloride during combustion in an incinerator. Environ. Sci. Technol., 2002, (36) 1320-1324.
- [19] Zhu, H.M.; Jiang, X.G.; Yan, J.H.; Chi, Y.; Cen, K.F. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2008, (82) 1-9.
- [20] Valavanidis, A.; Iliopoulos, N.; Gotsis, G.; Fiotakis, K. Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate Soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastics. Journal of Hazardous Materials, 2008, (156) 277-284.
- [21] Smith-Hansen, L. Toxic hazards from chemical warehouse fires. Risø National Laboratory, 1994.
- [22] Jørgensen, K.H.; Smith-Hansen, L. Flash pyrolysis and DIN 53436 experiments. Risø National Laboratory, 1995.
- [23] Markert, F. Results for CNBA and TMTM combustion in a DIN furnace. Risø National Laboratory, 1996.
- [24] EFFECTSPLUS. Version 5.5. TNO Safety Software. 2003.
- [25] ALOHA. Version 5.4.1.2. Environmental Protection Agency (EPA) and Emergency Response Division (NOAA). 2009.