



di Ferruccio Trifirò

L'ORGOGGIO



# DI SAPERE GESTIRE PRODOTTI PERICOLOSI

## Come operare in sicurezza con fosgene

**A Marghera si chiede la chiusura dell'impianto di produzione di fosgene, intermedio per la sintesi di toluendiisocianato a causa del rischio legato alla sua acuta tossicità. Il fosgene è utilizzato in tutto il mondo in impianti con sicurezza accettabile attraverso una gestione della sicurezza a quattro livelli: intrinseca, passiva, attiva e gestionale. La chiusura di questa produzione avrà un impatto socio-economico sul petrolchimico e sulla regione molto maggiore di quello legato ai singoli dipendenti addetti alla produzione.**

**N**el mese di luglio scorso su tutti i giornali del Veneto è stato possibile leggere circa l'ampio dibattito che c'è stato fra sindacati, autorità locali, dirigenti delle diverse aziende presenti a Marghera e movimenti locali, sul futuro del petrolchimico ed in particolare sul ciclo del cloro. Il ciclo del cloro vuol dire la produzione di cloro-soda da parte della Syndial (ex EniChem) che fornisce il cloro alla Dow per la produzione del fosgene, intermedio per la sintesi di toluendiisocianato (TDI), e quella di diclo-

roetano (DCE, prodotto da Syndial) e CVM da parte di EVC, che riceve HCl coprodotto della sintesi di TDI dalla Dow.

In questo articolo mi concentrerò solo sul fosgene, l'intermedio per la sintesi di TDI comonomero per la produzione di poliuretano, il polimero che viene utilizzato in gran parte per la produzione di resine espanse (schiume flessibili per il ramo delle calzature, dell'arredamento e dell'automobile e schiume rigide per il ramo dell'isolamento termico), perché intorno all'eliminazione di questa molecola dal petrolchimico, sembra

che giri tutto il dibattito a Marghera.

Il sindaco Cacciari ha dichiarato di concedere all'impianto di fosgene solo cinque anni di vita in attesa che venga messo a punto un nuovo processo alternativo di sintesi di TDI, oggetto di un progetto europeo nel quale è coinvolta anche la Dow. Il presidente della regione Galan ha dichiarato che concederà l'autorizzazione a cambiare il processo attuale di produzione di cloro-soda con celle a mercurio con quelle a membrana più ecompatibili, solo se sarà chiuso l'impianto di produzione di fosgene

(ma anche tutta la chimica in una scadenza a medio termine). I sindacati, invece, non vogliono che il futuro della produzione di TDI e quindi del ciclo del cloro sia legato all'eliminazione di questa molecola, ma solo alla realizzazione dell'accordo di programma del 21 ottobre 1998. In questo accordo era stata stabilita, fra l'altro, la sostituzione delle celle a mercurio con quelle a membrane per la produzione di cloro-soda, la riduzione delle quantità di fosgene stoccato da 30 a 13 ton, la sua bunkerizzazione, il bilanciamento del ciclo del PVC, diversi interventi di bonifica e la realizzazione di un impianto pilota per lo studio della produzione di TDI con dimetilcarbonato, inteso come verifica precauzio-

La pericolosità del fosgene è dovuta alla sua acuta tossicità, proprietà che lo ha fatto utilizzare come arma chimica durante la prima guerra mondiale, con il coinvolgimento di due famosi chimici, Grignard in Francia ed Haber in Germania. Un incendio avvenuto nel 2002 nello stabilimento della Dow a Marghera, a valle della zona di utilizzo del fosgene, nella sezione di recupero del TDI dai residui altobollenti (peci) aveva particolarmente allarmato la popolazione, intimorita dalla possibilità di un coinvolgimento anche al deposito di fosgene vicino. Inoltre la possibilità di attacchi terroristici ha messo sotto particolare attenzione in tutto il mondo i depositi di sostanze che possono essere usate come armi chimiche ed in par-

sicurezza, per ridurre tutte le possibili emissioni nell'atmosfera.

Negli impianti che utilizzano fosgene occorre avere tolleranza zero per tutte le emissioni fuggitive e di processo.

Parlare del fosgene è un'occasione per mostrare quali sono le competenze che si sono raggiunte nell'industria chimica in questi ultimi anni nel gestire, con sicurezza accettabile, impianti di elevata capacità, anche con molecole molto tossiche.



## Negli impianti che utilizzano fosgene occorre avere tolleranza zero per tutte le emissioni fuggitive e di processo

nale della possibilità di un progresso tecnico che consentisse di fare a meno del fosgene.

Una parte della cittadinanza ha espresso il suo parere marciando con striscioni con scritto "Via il fosgene" o con sacchetti porta spesa con la stessa scritta e chiedendo un referendum sulla chimica [1].

La striscia sopra il titolo di questa nota è il logo del sito Margheraonline [1]: perché questo accanimento contro il fosgene a Marghera?

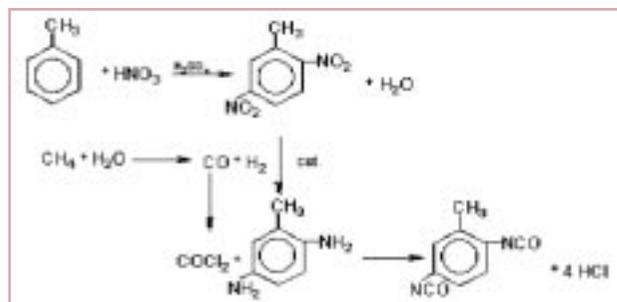
icolare quelli di fosgene. Infine la possibile caduta di un aereo nel petrolchimico, avvenuta già nel passato, è un ulteriore evento che impensierisce i cittadini.

Il fosgene è attualmente prodotto in tutto il mondo, ma il suo trasporto è molto ridotto, infatti viene sintetizzato per la gran parte vicino agli impianti in cui è utilizzato come intermedio. La domanda mondiale di fosgene è intorno ai 9 milioni di ton/a, di cui l'85% serve per la sintesi di isocianati aromatici, fra i quali il TDI, il 10% per la produzione di poli-

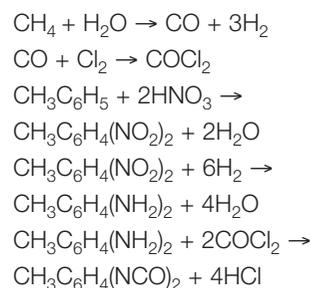
### Produzione di fosgene a Marghera

L'impianto di TDI a Marghera è andato in marcia nel 1971 sotto la Montedison, con una produzione di 20.000 t/a, raddoppiata nel 1974 e triplicata nel 1978; nel 1987 è diventato di proprietà di EniChem, che nel 1993 ne ha portato la capacità agli attuali nominali di 118.000 t/a, infine nel 2001 è passato alla Dow [2].

Il processo avviene attraverso le seguenti reazioni:



carbonati ed il 5% per la produzione di fitosanitari e farmaceutici. Per la sua acuta tossicità i processi che utilizzano fosgene devono essere realizzati in sistemi completamente chiusi con una ridondanza di sistemi di controllo e di





La sintesi di dinitrotoluene porta agli isomeri 2,4 e 2,6 con rapporto 80/20, rapporto che si conserva nella successiva ammina e relativo isocianato. Oltre agli impianti in cui vengono condotte queste reazioni, il processo contempla anche quelli di riciclo dell'acido solforico e un inceneritore per la distruzione delle peci.

### La tossicità acuta del fosgene

La pericolosità del fosgene [3] non è dovuta all'esotermicità delle reazioni in cui è coinvolto, inoltre non è infiammabile, non dà reazioni esplosive durante il suo immagazzinamento (per polimerizzazioni o per decomposizioni esotermiche), ma reagisce solo lentamente con l'acqua sviluppando HCl, che può provocare la corrosione delle apparecchiature. Non ci sono problemi di ecotossicità (si degrada, anche se lentamente, per idrolisi), non sono noti effetti di cancerogenicità di teratogenicità o effetti cronici dovuti al fosgene. La pericolosità del fosgene è dovuta alla sua acuta tossicità. L'inalazione del fosgene provoca danni irreparabili all'uomo attraverso due meccanismi: la sua idrolisi con formazione di HCl con irritazioni (di naso, occhi, gola) e l'acilazione della struttura nucleofila degli alveoli del polmone, effetto più grave, che ne provoca la rottura con conseguente travaso di sangue, formazione di edema polmonare e reazione fra fosgene e sangue. La rottura delle pareti degli alveoli del polmone provoca una diminuzione dell'ossigeno nel sangue, un aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub>, una diminuzione delle

pulsazioni e della pressione, senza che il colpito se ne accorga immediatamente, ma solo dopo 24 ore. Successivamente per dosi inalate maggiori, mancando l'ossigeno nel sangue, il cuore è costretto a pompare più celermente e si arriva alla morte per paralisi dei centri respiratori per insufficienza di ossigeno nel sangue e per arresto cardiaco. Secondo il Niosh (National Institut of Occupational Safety and Health), le dosi di fosgene che inalate portano a danni irreversibili sono superiori ai 60 ppm/min. e per questo è stata posta la concentrazione limite accettabile di una possibile emissione, l'indice IDLH (Immediately Dangerous to Life & Health), pari a 2 ppm. Questa concentrazione corrisponde ad una dose cumulativa di 60 ppm/min., se respirata per 30 minuti, che è stato assunto come il tempo sufficiente per intervenire ed eseguire le appropriate azioni protettive in caso di incidente. Viene anche riportato che una dose inalata di 150 ppm/min. porta a gravi forme di edema polmonare, che una dose di 300 ppm/min. può essere letale, una di 500 ppm/min. corrisponde a LC<sub>50</sub> per topi ed infine che una di 800 ppm/min. porta sicuramente alla morte [3].

A causa di questi valori molto bassi delle dosi inalate che portano gravi danni alla salute delle persone, sono state stabilite delle concentrazioni di fosgene accettabili nell'ambiente di lavoro fra le più basse dell'industria chimica. L'indice EU OEL (European Occupational Exposure Level) TWA (Time Weighted Average), ossia la concentrazione media massima accettabile per 40 ore di lavoro settimanale è 0,02 ppm, mentre i corrispondenti valori riportati da diverse organizzazioni statunitensi, come l'indice Niosh REL (Recommended Exposure Limit) TWA, l'indice TLV (Threshold Limit Values) della ACGHI (American Conference of Government

Hyndustrial Igienist) TWA e l'indice PEL (Permissible Exposure Limit) della OSHA (Occupational Safety and Health Administration) TWA, sono tutti eguali e risultano pari a 0,1 ppm. L'indice EU STEL (Short Time Exposure Limit), ossia la concentrazione da non superare nell'ambiente di lavoro per 15 minuti per 4 volte nell'arco di 4 ore, per le norme europee è 0,1 ppm, mentre è assente il valore in quelle statunitensi. Infine, la concentrazione di fosgene per la quale la gran parte delle persone ne riconosce l'odore è 1,5 ppm, mentre 3 ppm è la concentrazione per la quale si avverte un'irritazione (gola, naso ed occhi). La pericolosità è aggravata dalla sua volatilità ( $T_{eb} = 7,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) che fa disperdere nell'atmosfera ogni emissione fuggitiva, dal fatto che è più denso dell'aria e quindi le emissioni si accumulano verso il basso in ambienti non ventilati, che la concentrazione alla quale la gran parte della gente avverte l'odore è superiore ai limiti di concentrazione permessi per gli ambienti di lavoro, che è possibile avere inalato già dosi dannose di fosgene, senza aver avvertito immediatamente dei sintomi, che non ci sono antidoti ed infine che non si idrolizza immediatamente e quindi ha una relativa stabilità nell'ambiente.

In conclusione il fosgene è una delle sostanze più pericolose, per acuta tossicità, che un chimico ed un ingegnere chimico possano maneggiare, oltretutto in impianti di grosse dimensioni. L'unica difesa contro il fosgene è evitare qualsiasi sua immissione nell'atmosfera o nell'ambiente di lavoro, sia fuggitiva sia di processo.

### Strategie per diminuire il rischio chimico

Il pericolo è insito nell'industria chimica, come in quasi tutte le attività umane, il rischio invece, è il suo prodotto, con l'intensità e la probabilità dell'evento, frutto delle

quantità utilizzate, del tipo di apparecchiature e delle norme comportamentali. Per diminuire il rischio chimico e portarlo a livelli accettabili, sono quattro le strategie che devono essere perseguite contemporaneamente: quelle della sicurezza intrinseca, di quella passiva, di quella attiva e di quella gestionale. La maggiore sicurezza intrinseca è il risultato dell'uso di materie prime diverse dal fosgene [5] (ma dopo più di 35 anni di ricerca non sono stati ancora realizzati nuovi processi), ma anche dell'utilizzo di condizioni di processo che riducano il pericolo, e questa è stata finora la strategia perseguita. La sicurezza passiva consiste nel minimizzare il rischio senza eliminare il peri-

colo, con una progettazione delle apparecchiature sovradimensionata. La sicurezza attiva consiste nell'introduzione di sistemi che riducono o minimizzano il danno, come per esempio, nel caso del fosgene, la presenza di sistemi di neutralizzazione delle emissioni. Infine la sicurezza gestionale consiste in interventi che diminuiscano il numero di incidenti e la loro severità, con un'accurata manutenzione, con una preparazione specifica del personale, con equipaggiamenti adatti e con allarmi sovrabbondanti. È la ridondanza di tutti i sistemi di sicurezza e di controllo l'aspetto che caratterizza la gestione della sicurezza di un impianto che usa fosgene.

I diversi interventi per la sicurezza, specifici e consigliati espressamente per impianti che utilizzano fosgene e riportati in un documento sottoscritto da industrie che operano in tutto il mondo con il fosgene e che sono associate all'organizzazione Phosgene Panel [3], sono di seguito descritti.

### **Sicurezza intrinseca**

L'impianto di produzione di fosgene deve essere più vicino possibile a quello in cui viene utilizzato, per minimizzare l'area coinvolta alle possibili emissioni e ridurre la lunghezza delle tubazioni. Inoltre gli impianti in cui si utilizza fosgene devono essere collocati lontani da altri che possono subire esplosioni o eventi che possano danneggiare le apparecchiature che lo contengono e devono essere costruiti sotto vento rispetto agli insediamenti abitativi.

I serbatoi che contengono fosgene liquido devono essere eliminati o forte-

mente ridotti. Tutte le precauzioni devono essere prese per mantenere il fosgene esente da contaminazioni di acqua, che provoca lo sviluppo di HCl e quindi corrosione delle apparecchiature.

### **Sicurezza passiva**

Per aumentare il sistema di sicurezza molte industrie utilizzano sistemi secondari di contenimento che consistono in apparecchiature a doppia parete, edifici o contenitori a chiusura ermetica per le apparecchiature che contengono il fosgene e la presenza di doppi recipienti di sicurezza.

I sistemi a doppia parete sono chiamati anche "Tube within the tube" o "Wall within the wall". All'interno della doppia parete può essere presente un sistema di monitoraggio di fosgene che può attivare un sistema di neutralizzazione ed eventualmente

azoto per evitare accumuli di umidità. La presenza di doppie pareti difende anche da eventuali rotture dovute ad urti o eventi esterni. Le apparecchiature che trattano fosgene possono essere inserite in edifici a tenuta di aria, mantenute leggermente sotto vuoto e con sistemi di controllo del fosgene che attivano in caso di fughe il sistema di neutralizzazione. In questi edifici le entrate possono essere ad accesso controllato ed eventualmente solo per personale che ha adeguata preparazione.



Le tubazioni, in genere di acciaio al carbonio, devono avere il minore numero di flange e particolare cura deve essere data alle procedure di saldatura. In alcuni casi, quando c'è pericolo di corrosione, si potrebbero utilizzare acciaio inossidabile al nichel o austenitico o duplex e acciai ricoperti con polimeri fluorurati.

### **Sicurezza attiva**

Ogni recipiente che contiene fosgene può essere affiancato da un altro vuoto (dump tank) al quale trasferire manualmente o automaticamente il fosgene liquido nel caso di perdite.

Particolare cura deve essere posta nella scelta del tipo di pompe, tubazioni, flange e valvole.

Valvole di sicurezza devono essere inserite nelle diverse apparecchiature per evitare sovrappressioni che possono portare ad esplosioni. È possibile utilizzare sia dischi di rottura sia valvole a molla (spring loaded) o entrambe e all'uscita di questi sistemi di rilascio devono essere inserite tubazioni che portano le emissioni a sistemi di abbattimento con NaOH. Infine camere di espansione (connesse con dischi di rottura) possono essere inserite sulle tubazioni, per poterle utilizzare in caso di sovrappressioni. Per l'abbattimento di eventuali emissioni di fosgene e di quelle di processo sono utilizzati due sistemi: proboscidi volanti e sistemi fissi. Entrambi i sistemi, tenuti sotto vuoto, aspirano le eventuali emissioni e le convogliano in impianti di abbattimento con idrossido di sodio, costituiti da torre a spruzzo o riempimento. I sistemi fissi vengono essenzialmente utilizzati per operazioni preliminari di pulizia o di manutenzione degli impianti, mentre quelli a proboscide sono utilizzati per piccole perdite occasionali o anche durante operazioni di manutenzione.

Se insieme al fosgene sono presenti composti organici volatili, in serie al neutralizzatore può essere aggiunto un inceneritore e successivamente un secondo neutralizzatore. Possono anche essere utilizzati sistemi di abbattimento con nebulizzatori ad ammoniaca e sistemi portatili a schiuma per piccole perdite.

### Sicurezza gestionale

Sistemi di monitoraggio del fosgene per individuare sue eventuali fughe devono essere collocati in tutta l'area perimetrale dell'impianto, all'interno dei sistemi secondari di contenimento per attivare gli impianti di neutralizzazione, nei pressi dei sistemi di ventilazione e di condizionamento dell'aria e indossati dal personale sotto forma di badge. Altri allarmi, per comunicare la presenza di fughe, devono essere collocati

negli edifici (laboratori, uffici, centri di controllo ecc.) per evitare che il personale entri in aree contaminate. Oltre a sistemi di controllo fissi devono essere disponibili anche sistemi portatili. Per l'individuazione della presenza di fosgene si possono utilizzare sistemi colorimetrici con sensibilità di 7 parti per miliardo, sistemi FTIR con sensibilità di 0,5 parti per miliardo e sistemi elettrochimici con sensibilità di 20 parti per miliardo.

I pericoli associati all'uso del fosgene possono essere anche minimizzati con un'opportuna preparazione del personale. La formazione, fra l'altro, deve vertere sulle procedure di neutralizzazione delle eventuali emissioni e su quelle di evacuazione in caso di emissioni, sul riconoscimento e la misurazione dell'esposizione a fosgene, su come maneggiarlo con sicurezza, sulla conoscenza della storia degli incidenti passati (se c'è ne sono stati), sui sistemi di analisi e di allarme, sulle procedure di fermata, sulla conoscenza delle valvole e degli inter-

ruttori, sull'informazione dei limiti occupazionali e sugli equipaggiamenti di sicurezza. L'ultimo aspetto della sicurezza gestionale è quella della manutenzione, che deve essere particolarmente accurata a causa della possibile corrosione delle tubazioni, delle valvole e dei recipienti, dovuta alla presenza di tracce di acqua. Per prevenire rotture ed eliminare possibili emissioni la manutenzione è di estrema importanza.

Oltre alle diverse ispezioni visive programmate sono da evidenziare misure di spessore delle tubazioni e dei recipienti con tecniche radiografiche o ad ultrasuoni, misure radiografiche delle valvole per verificare la presenza di corrosioni o erosioni, prove idrostatiche dei recipienti a pressioni superiori a quelle nominali e prove per verificare la presenza di rotture con la strumentazione ad elio o ad ultrasuoni.

### L'orgoglio di produrre TDI

Le strategie per la conduzione di un impien-

## Produzione di TDI nel mondo

Azienda	Località	Capacità in 10 <sup>3</sup> ton/a
Basf	Schwarzeide (D)	70
Basf	Geismar (USA)	160
Basf	Yeosu (Corea del Sud)	140
Bayer	Brunsbüttel (D)	110
Bayer	Dormagen (D)	60
Bayer	Baytown (USA)	200
Lyondell	Lake Charles (USA)	127
Rhodia	Pont de Claix (F)	120
Mitsui Takeda	Kashima (J)	120
Mitsui Takeda	Omuta, Kyushu (J)	120
Zachem	Bydgoszcz (PL)	60
Korea fine chemical	Kunsan (Corea del Sud)	93
Borsod Chem	Kazincbarcika (HU)	80
Dow	Freeport (USA)	100
Dow	Marghera (It)	120
Dow	Camacari (BR)	60
Nippon Poliurethane	Nanyo (J)	25
DC Chemicals	Kumsan (Corea del Sud)	32

to in Europa e quindi in Italia non possono che seguire quelle sopra descritte, ed in particolare è bene ricordare che il documento del Phosgene Panel è stato sottoscritto anche dalle industrie che operano in Europa, compresa la Dow. Occorre rispettare sia la Direttiva Seveso 2 sia la Direttiva 96/61/CE, nota anche come direttiva IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), che è lo strumento di cui l'Unione Europea si è dotata per mettere in atto i principi di prevenzione e controllo dell'inquinamento industriale e di promozione delle produzioni pulite, valorizzando il concetto di "migliori tecnologie disponibili". La direttiva IPPC è stata recepita in Italia attraverso l'emanazione del Decreto Legislativo n. 372 del 4 agosto 1999 e la produzione di fosgene a Marghera non può che rispettarla, tenendo conto proprio dei diversi livelli di sicurezza sopra descritti.

Nella Tabella della pagina precedente sono riportate le aziende che producono nel mondo TDI, naturalmente tutte con fosgene, e la località dove è collocato l'impianto. Diverse di queste aziende hanno programmi di aumento della capacità produttiva.

È possibile scoprire nei siti web delle diverse aziende che utilizzano il fosgene, come Bayer, Basf e Lyondell, l'orgoglio di sapere gestire impianti con rischio molto basso per i dipendenti e le popolazioni vicine. Nella storia dell'uso del fosgene pochi sono stati gli incidenti rilevanti occorsi e la continua citazione di Bhopal che si fa a Marghera, è a sproposito, sia come confronto per tipo di processo sia per serietà aziendale. Lo stesso orgoglio dovrebbero averlo tutti i tecnici che hanno progettato e condotto l'impianto di Marghera per più di trent'anni senza

incidenti rilevanti, mostrando anche quanto la cultura della sicurezza sia radicata. Mi auguro che nel giro di quattro anni si riesca a realizzare un nuovo processo utilizzando il dimetilcarbonato [6]: come ricercatore non posso che essere ottimista, lo sarei di più se vedessi realizzato un impianto dimostrativo su scala almeno 1/100 rispetto ad un eventuale impianto industriale, dove venissero studiati tutti gli stadi del processo, e soprattutto la qualità del TDI prodotto. Tuttavia bisogna sottolineare che le tecniche previsionali di scale-up hanno raggiunto, in questi ultimi anni, livelli di affidabilità molto elevati. Il fatto che dopo trent'anni di ricerca, realizzata in tutto il mondo e non solo in Italia, non si sia ancora realizzato un impianto, non sembra che sia solo dovuto a motivi tecnici, ma anche economici, legati al costo di produzione di dimetilcarbonato.

È necessario anche ricordare che la chiusura dell'impianto di TDI non porta solo alla perdita dei posti di lavoro dei circa 200 dipendenti direttamente coinvolti nella produzione, ma avrà anche una ricaduta economica sulle aziende chimiche, metalmeccaniche e del terziario che gravitano attorno al polo di Porto Marghera e nel Nord Italia. Anche queste aziende, se non si trova subito un altro sito nel Nord Italia, dove produrre TDI, incontreranno grosse difficoltà, perché ho seri dubbi sul facile trasporto dal centro Europa. Inoltre la chiusura del fosgene, provocherebbe grosse difficoltà economiche a tutto il ciclo del cloro, mettendone a rischio la sopravvivenza.

Infine, con la scomparsa in Italia della produzione di TDI il Paese verrà a perdere una fetta importante della cultura della gestione di processi chimici complessi.



L'impianto di produzione di TDI è senz'altro il processo chimico più complesso che è rimasto in Italia, con le caratteristiche di elevata capacità tipiche della petrolchimica, ma con la presenza di più stadi, la tossicità di intermedi e prodotti, tipiche delle sintesi di chimica fine o farmaceutica.

Come si evince dalla Tabella, la produzione di TDI non è realizzata nel Terzo Mondo, ma nei Paesi più industrializzati con i quali dobbiamo confrontarci. Oramai però il nostro Paese sta lentamente deindustrializzandosi, troppe sono le zone industriali che si sono trasformate in centri commerciali e logistici ed in aree da bonificare. Il petrolchimico di Marghera diventerà solo un grande centro logistico e di smistamento di beni prodotti in altre parti del mondo.

Nel nostro Paese gli interessi locali fanno completamente dimenticare quelli generali e non si comprende che la chimica non è un'attività industriale a sé stante, ma il punto di partenza di altre attività industriali, ed il suo impatto socio economico è molto maggiore di quello apparente della singola produzione.

## Bibliografia

[1] <http://www.Margheraonline.it>

[2] <http://politicheambientali.provincia.venezia.it/aria/epidemio/6.pdf>

[3] [www.phosgenepanel.com](http://www.phosgenepanel.com).

[5] H. Ulrich, Chemistry and technologies of isocyanates, Wiley, Chichester, 1996.

[6] P. Cesti, *Chimica e Industria*, 1999, **81**(3), 324.