PHARE TWINNING PROJECT RO2004/IB/EN-07
Implementation and enforcement
of the environmental Acquis
focussed on industrial waste management

6

LINEE GUIDA SUI RIFIUTI SPECIALI

INDUSTRIA GALVANICA

Galvanic industry waste

2007

A cura di:

Cristina Merlassino

Alla stesura di questa linea guida, hanno collaborato:

Fica Boldea e Mirela Ghimpau: REPA della Regione Sud Est

Aurelio Coppola: Resident Twinning Adviser

Clara Oprea e Irinel Oprea: Twinning Office

INDICE

1. SCOPO E OBIETTIVI 3
2. GLOSSARIO 3
3. INQUADRAMENTO NORMATIVO 4
3.1 Inquadramento normativo europeo 4
3.2 Inquadramento normativo romeno 5
5. IL CICLO PRODUTTIVO 7
A) Preparazione delle superfici 8
B)Trattamento superficiale 14
C) Finiture e finissaggi 20
D) Descrizione impianto chimico-fisico di depurazione 23
6. INQUADRAMENTO AMBIENTALE 29
7. LE TIPOLOGIE DI RIFIUTI 30
7.1 Individuazione delle tipologie di rifiuti prodotti, del codice CER, della classificazione in pericolosi e non pericolosi 30
8. GESTIONE DEI RIFIUTI 33
8.1 La gestione dei rifiuti secondo la normativa italiana 33
8.2 Il controllo dei rifiuti prodotti 35
9. SOLUZIONI TECNICHE E TECNOLOGICHE INDIVIDUATE PER LA RIDUZIONE ED IL TRATTAEMNTO DEI RIFIUTI 39
9.1 Analisi delle possibilità di ridurre la produzione e/o la pericolosità dei rifiuti 39
10. CONSIDERAZIONI ECONOMICO-AMBIENTALI SULLE DIVERSE TECNOLOGIE 53
Costi specifici dello smaltimento rifiuti 55
11. CASI STUDIO 55
12. BIBLIOGRAFIA 58
Bref “Surface treatment of metals and plastics”, settembre 2005 58
13. ALLEGATI 59
Allegato 1: Check-list produttiva del ciclo galvanico 59

1. SCOPO E OBIETTIVI

Il presente documento si prefigge di fornire una panoramica esaustiva sulle problematiche connesse alla produzione e alla gestione dei rifiuti del comparto galvanico. In linea con l'approccio integrato previsto dalla normativa comunitaria, nel documento si descrive il ciclo produttivo e, per singola fase, si individuano le attività più critiche per la produzione di rifiuti e le migliori tecniche disponibili per la riduzione ed il trattamento degli stessi.

2. GLOSSARIO

Rifiuto: qualsiasi sostanza od oggetto che rientri nelle categorie riportate L.27/2007

Rifiuti industriali: rifiuti derivanti da attività industriali e altri come meglio specificato nella legge 27/2007

Rifiuti non pericolosi: rifiuti non contrassegnati da asterisco

Rifiuti pericolosi: rifiuti non domestici contrassegnati da asterisco

Gestione dei rifiuti: insieme di attività che comprendono la raccolta, il trasporto, il recupero, lo smaltimento, compreso il controllo di queste operazioni.

Raccolta: l'operazione di prelievo, cernita e raggruppamento dei rifiuti per il loro trasporto.

Raccolta differenziata: la raccolta idonea a raggruppare i rifiuti prodotti in frazioni merceologiche omogenee destinate al riutilizzo, riciclaggio e recupero di materia prima.

Formulario di Identificazione: modulo di accompagnamento dei rifiuti

Registro di carico e scarico rifiuti: registro in cui vengono annotate tutte le informazioni circa le caratteristiche qualitative e quantitative di qualsiasi tipologia di rifiuto.

Codice CER:Codice Europeo Rifiuti

Smaltimento: conferimento del rifiuto ad un trasportatore autorizzato per la successiva consegna ad idonei impianti di trattamento, incenerimento, discarica. ricoperti o isolati gli uni dagli altri e dall'ambiente).

DRAG-OUT: trascinamento del liquido che rimane aderente alle superfici dei pezzi e del telaio che li supporta quando questo viene estratto da una vasca e immerso nella vasca successiva. E' necessario minimizzare i trascinamenti per ridurre la perdita di prodotti chimici e la contaminazione delle acque di lavaggio. La fase di lavaggio è necessaria per ridurre la contaminazione tra le differenti soluzioni di processo e per ridurre l'eccesso di prodotto sulla superficie.

PFOS: perfluorottano sulfonato . Impiegato come agente antivapore nella cromatura.

3. INQUADRAMENTO NORMATIVO

3.1 Inquadramento normativo europeo

Nel seguito verrà riportato sinteticamente l'elenco dei principali riferimenti normativi in ambito europeo relativi alla problematica dei rifiuti:

- Direttiva 99/31/CE – Direttiva del Consiglio del 26 aprile 1999 relativa alle discariche dei rifiuti.
- VI Piano d'azione per l'ambiente - decisione europea 1600/2002/CE (2001-2010)
- Decisione 2000/532/CE (nuovo Catalogo Europeo dei Rifiuti) e ss.mm.ii. – Decisione della Commissione del 3 maggio 2000 che sostituisce la Decisione 94/3/CE che istituisce un elenco di rifiuti conformemente all'articolo 1, lettera a), della Direttiva 75/442/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti e la Decisione 94/904/CE del Consiglio che istituisce un elenco di rifiuti pericolosi ai sensi dell'articolo 1, paragrafo 4, della Direttiva 91/689/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti pericolosi.
- Decisione 2003/33/CE – Decisione del Consiglio del 19 dicembre 2002 che stabilisce criteri e procedure per l'ammissione dei rifiuti nelle discariche ai sensi dell'art. 16 dell'allegato II della Direttiva 1999/31/CE.
- Strategia Europea sulla prevenzione e riciclaggio dei rifiuti (21/12/05)
- Direttiva 2006/12/CE – Direttiva del Consiglio e del Parlamento Europeo del 5 aprile 2006 relativa ai rifiuti.
- Documenti tecnici (Bref) sull'individuazione delle migliori tecniche disponibili, editi dall'ufficio IPPC della UE sito in Siviglia. L'ufficio "IPPC" coordina una serie di gruppi tecnici che sono incaricati della redazione di documenti di riferimento per l'individuazione delle migliori tecnologie, i cosiddetti *Best Available Techniques Reference documents (BRefs)*. Per il settore dei trattamenti di finitura superficiale dei metalli è oggi disponibile il documento "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Bref on Best Available Techniques for the Surface Treatments of Metals and Plastics – August 2006" disponibile sul sito dell'ufficio IPPC di Siviglia all'indirizzo http://eippcb.jrc.es. Il documento non si occupa di trattamenti di superficie che utilizzano solventi e neppure della verniciatura per elettroforesi (anaforetica o cataforetica) in quanto non sono attività pertinenti al settore di trattamento dei metalli e plastica. Si rimanda, se ne ricorrono i presupposti, al BRef "Surface Treatment using solvents". Oltre al citato documento settoriale si può fare riferimento al BRef sul trattamento dei rifiuti. Nel seguito è riportato lo stato dell'arte per quanto riguarda tali documenti. In Italia sono in fase di approvazione le linee guida italiane sul settore galvanico, il cui obiettivo è quello di calare nella realtà nazionale le indicazioni

presenti nel Bref e di indicare il grado di applicazione delle migliori tecnologie disponibili nella realtà italiana.

BREF	Ultima versione
Surface treatment of metals and plastics	Agosto 2006
BREF Waste Treatments	Agosto 2006

In Romania non sono state redatte linee guida nazionali e nelle autorizzazioni integrate ambientali le autorità competenti si sono riferite al Bref europeo di settore. Nell'agosto 2003 è stato inoltre redatto uno studio sulla gestione dei rifiuti pericolosi in Romania grazie alla collaborazione tra l'agenzia di Cooperazione Internazionale Giapponese (JICA) ed il Ministero dell'Ambiente e dello sviluppo sostenibile in Romania. Il progetto contiene anche un approfondimento su alcune delle migliori tecniche per la minimizzazione dei rifiuti generati dai trattamenti di rivestimento dei metalli.

Il comparto galavnotecnico nella normativa IPPC

Il comparto galvanotecnico rientra nella normativa **comunitaria 96/61/CE** all'attività **2.6**: impianti per il trattamento superficiale di metalli e materiale plastico mediante processi chimici o elettrochimici qualora le vasche abbiano un **volume superiore a 30 m3**. Nella **circolare interpretativa italiana del 13 luglio 2004** si chiarisce la definizione di capacità produttiva per le diverse attività produttive. A riguardo, si faccia riferimento al volume totale delle vasche usate per le fasi di processo che riguardano alterazioni della superficie come risultato di un processo elettrolitico o chimico. Sono pertanto da escludersi vasche per lavaggio, ultrasuoni, granigliatura, water blasting.
In Romania, nelle 8 Regioni presenti sono state attualmente rilasciate 26 Autorizzazioni Integrate ambientali per il codice di attività 2.6, mentre altre 4 hanno ottenuto un periodo di adeguamento.

3.2 Inquadramento normativo romeno

- Legge 27/2007 che modifica e approva l'ordinanza di urgenza n. 61/2006 riguardante il regime dei rifiuti;
- Ordinanza 2/211/118/2004 riguardante la regolamentazione e il trasporto de rifiuti;

4. LA PROBLEMATICA DI SETTORE

In Europa si contano 18300 installazioni che effettuano trattamenti superficiali ed il personale impiegato è pari a 440000 lavoratori *(dati Bref "Surface treatment of metals and plastics").* La principale tipologia di rifiuti prodotti dal settore viene classificata come pericolosi (300000 t anno in tutta Europa) e si possono stimare circa 16 tonnellate annue di rifiuti prodotti da ciascuna installazione. Principalmente i rifiuti generati sono liquidi (bagni di processo esausti) e solidi, (fanghi di trattamento delle acque reflue).

In Italia risultano oltre 6000 le imprese della categoria economica citata con circa 56000 impiegati. A differenza di quanto riscontrato nella realtà produttiva romena, dove il ciclo galvanico è una delle tante attività all'interno di cantieri navali ed industrie siderurgiche, in Italia il ciclo galvanico rappresenta l'attività principale dell'impresa.

In Romania il trattamento superficiale dei metalli è un'attività classificata con il codice CAEN 2851- tratarea şi acoperirea metalelor. Industria construcțiilor metalice şi a produselor din metal este parte a industriei prelucrătoare care mai cuprinde diviziuni de coduri CAEN de la 15 la 37.

Nu ştim să existe la nivel național o situație a întreprinderilor care efectuează tratarea suprafețelor metalice, a numărului de angajați din industria de sector sau pe întreprindere. Nu deținem informații referitoare la numărul de întreprinderi înregistrate EMAS sau certificate ISO 14001 şi nici despre cifra de afaceri a sectorului sau pe angajat.

Activitatea de galvanizare se poate întâlni la nivelul întreprinderilor ce au diverse alte activități principale (construcții şi reparații de aeronave şi nave, fabricarea de construcții metalice şi părți ale structurilor metalice, producția de radiatoare şi cazane penrtu încălzire centrală, producerea de aparate pentru distribuția şi comanda electricității, realizarea de piese si componente pentru industria auto, producerea de aparataj electric de joasa tensiune, producerea de echipamente pentru radio, televiziune şi comunicații, fabricarea elicopterelor, avioanelor usoare, motoplanoarelor si planoarelor) dar există şi întreprinderi care au ca obiect principal de activitate codul 2851. Procedeele galvanice folosite în țară sunt: zincare (alcalină sau acidă), cadmiere, cuprare, nichelare, cromare, stanare, argintare, eloxare, depuneri de aliaje: alamă(cupru-zinc), bronz, staniu-plumb, staniu-nichel, etc.

Metalul de bază pe care se face acoperirea poate fi din fontă, oțel, cupru, zinc, aluminiu:

Metalul de bază	Acoperirea galvanică							
	Cd	Zn	Sn	Ni-Cr	Cu-Ni-Cr	Sn-Ni	Sn-Zn	Oxidare
Oțel	x	X	X		x	x	x	
Cupru			X	X		x		
Zinc					x			
Aluminiu					x			X

Tabella 4.1: principali metalli e tipologie di rivestimento impiegati nell'industria galvanica romena

5. IL CICLO PRODUTTIVO

La tecnologia galvanica di trattamento delle superfici è oggi considerata matura ed infatti si applica da oltre 100 anni. Comprende lavorazioni semplici, condotte con soluzioni acquose, contenenti sali di metalli, acidi, basi, detersivi ed additivi specifici, effettuate in vasche allineate in sequenza a temperature ambiente o poco superiori ed a pressione atmosferica. Strutturalmente un impianto di trattamento superficiale dei metalli è costituito da vasche opportunamente costruite e rivestite, di dimensioni variabili, con capacità che vanno dai 400 ai 1400 litri, contenenti bagni specifici o di lavaggio. Il processo galvanico alterna infatti alle vasche di trattamento vero e proprio a vasche di neutralizzazione e lavaggio.

Le superfici su cui si effettua il trattamento galvanico sono principalmente costituite da metallo e plastica. Le proprietà superficiali vengono alterate per:

- decorazione
- miglioramento della durezza per mantenere le lame taglienti e resistenti
- prevenire corrosione

Le principali aree di applicazione sono:

- automobilistico
- trasporti
- costruzioni
- componenti microelettroniche, soprattutto con lo sviluppo delle telecomunicazioni e la forte richiesta di microprocessori
- stampa, dove l'alluminio è il substrato scelto abitualmente per le lastre di incisione.

5.1 Descrizione dei rifiuti prodotti nelle singole fasi produttive

Qui di seguito verranno descritte le fasi di lavorazione che vengono svolte in un trattamento galvanico COMPLETO, ponendo particolare attenzione alle tipologie di rifiuti prodotti.

Un ciclo lavorativo completo di tutti i procedimenti metallici si articola in tre fasi principali:

1. Preparazione delle superfici da trattare: l'utilità della fase di preparazione o pretrattamento è finalizzata a render possibile il trattamento vero e proprio.

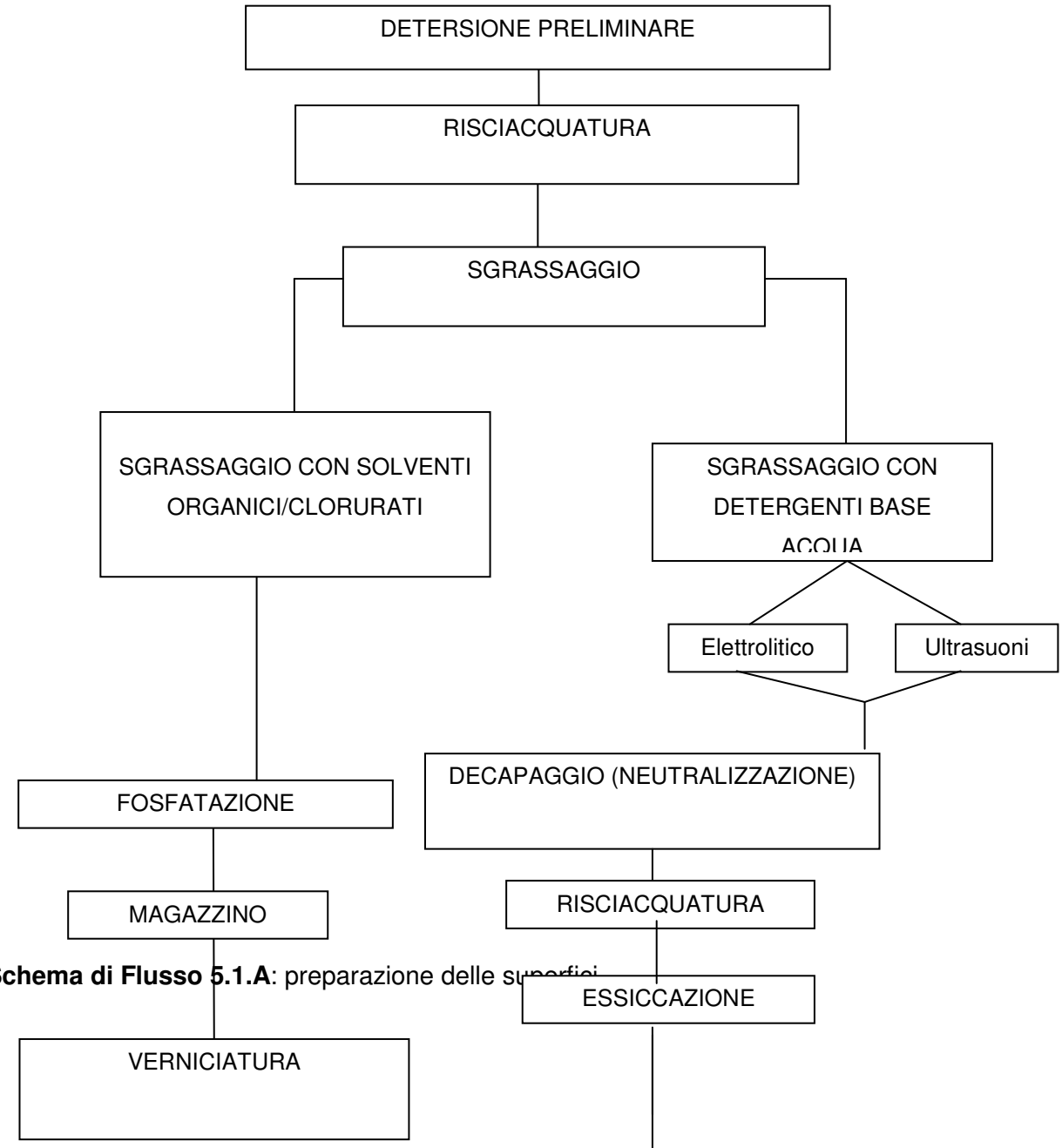
2. Deposizione del rivestimento metallico: con questo si intende il trattamento principale sia esso chimico od elettrolitico teso ad alterare la superficie, conferendo caratteristiche e funzionalità diverse (più oltre descritte).

3. Trattamenti di finitura: ulteriore trattamento, che completa il ciclo produttivo ed altera ancora la superficie.

Per ognuna di queste tre fasi vengono riportati di seguito i rispettivi schemi di flusso, che

evidenziano tutte le possibili sottofasi che possono essere coinvolte.

A) Preparazione delle superfici



Schema di Flusso 5.1.A: preparazione delle superfici

CARICO

Il carico degli articoli da sottoporre a trattamento può ess nel caso gli articoli debbano essere fissati su telaio oppure può esser ui gli articoli siano caricati entro i rotobarili oppure riguardino produzior processing).

Il sistema di movimentazione dei telai può essere di 2 tipi:

- sistema a "carroponte": i telai vengono posizionati sopra una vasca, immersi in questa e, dopo un tempo prefissato, estratti e trasportati sopra un'altra vasca per essere immersi ed

estratti nuovamente per poi proseguire per l'intero percorso di lavorazione. Viene utilizzato soprattutto per le produzioni di larga scala dato che permette di raggiungere un'elevata produttività.

- sistema " a giostra o carosello": viene movimentata una catena continua o una giostra che sostiene i telai (il percorso può essere lineare o circolare"; la loro velocità è unica e quindi le dimensioni delle vasche sono diversificate in funzione del tempo di immersione del telaio richiesto dalla singola fase). Per tali ragioni questo sistema è preferito dalle aziende che devono sostenere produzioni diversificate per piccoli lotti.

PRE-SGRASSATURA E PULITURA

La pre-sgrassatura è finalizzata a rimuovere olio, sporco, paste di pulitura metalli e quant'altro dalla superficie del metallo da trattare senza alterare la superficie stessa. Viene effettuato con processi fisici o mediante soluzioni acquose alcaline, sia elettrolitiche sia non elettrolitiche, riscaldate. Le tipologie di intervento possono essere quelle elencate di seguito:

SMERIGLIATURA E LUCIDATURA

I singoli componenti vengono smerigliati usando spazzole, mole o nastri abrasivi e poi lucidati con una pasta abrasiva, che rimuove le piccole imperfezioni. Queste attività stanno andando in disuso poiché le moderne tecniche di produzione realizzano componenti con superfici migliori o usano materiali alternativi, quali le plastiche che possono essere stampate meglio. In genere, il processo è automatizzato quando i pezzi trattati sono numerosi. Considerazioni ambientali: rumore, polvere e rifiuti, che devono venire trattati in maniera opportuna.

RIFIUTI: smaltimento polveri da impianto di aspirazione; rifiuti solidi contenente oli e sostanze pericolose.

PULITURA ABRASIVA

Tradizionalmente viene adoperata sabbia, ma si può utilizzare materiale abrasivo più fine come i gusci delle noci tritati. Queste tecniche riducono la tensione superficiale del pezzo.
Considerazioni ambientali: rumore, polvere associati e rifiuti, che devono venire trattati in maniera opportuna.

RIFIUTI: polvere da eventuale impianto di abbattimento; rifiuti solidi contaminati da metalli, oli e particelle abrasive

SBAVATURA E PULITURA AL TAMBURO

Applicata per le minuterie, i pezzi vengono mescolati con materiale abrasivo e fatti vibrare assieme per molte ore. Questa tecnica può venire applicata in un mezzo acquoso con additivi chimici per

pulire, eliminare le sbavature e decapare le parti. Considerazioni ambientali: rumore e polvere associati. I rifiuti prodotti possono essere contaminati da olio, sostanze tensioattive e particelle abrasive. Dove si utilizza un sistema acquoso, gli effluenti devono essere sottoposti a trattamenti specifici per eliminare i metalli in soluzione e il COD. Questi effluenti sono spesso riciclati dopo una centrifugazione, semplice filtrazione o ultrafiltrazione. I residui prodotti dai trattamenti possono poi essere mandati in un apposito impianto di trattamento dei rifiuti fuori sito o in quello chimico-fisico delle acque di scarico in sito.

RIFIUTI: polvere da eventuale impianto di abbattimento; rifiuti contaminati da olio, sostanze tensioattive e particelle abrasive; fanghi dal sistema di centrifugazione e depurazione del mezzo acquoso.

STROFINAMENTO MANUALE

Si effettua strofinando del solvente o un adsorbente come gesso o calce viva con uno strofinaccio. Viene usato per pezzi molto grandi, quali componenti aerospaziali, o per piccoli componenti per i quali la qualità della finitura è importante.

RIFIUTI: stracci contaminati

SGRASSAGGIO

La sgrassatura è finalizzata a rimuovere dalla superficie del metallo da trattare tracce di olio e grasso senza alterare la superficie stessa. Serve dunque ad ottenere la rimozione dei grassi ed oli dalla superficie dei pezzi in lavorazione.

SGRASSATURA CON SOLVENTI

E' realizzata utilizzando idrocarburi clorurati, alcool, terpeni, chetoni, acqua ragia o idrocarburi. I vantaggi degli idrocarburi sono legati alla buona efficienza nel pulire, l'universale applicabilità e il veloce essiccamento; ma sono poco utilizzati a causa delle norme ambientali e di sicurezza sul lavoro. Tutti i solventi, infatti, colpiscono il sistema nervoso centrale e l'esposizione deve essere controllata.

Considerazioni ambientali: emissioni in atmosfera

RIFIUTI: filtri a carboni attivi del sistema di grassaggio inviati alla rigenerazione

In Romania vengono impiegati solventi organici come triclor etilenă, percloretilenă, tetraclorură de carbon. In Italia è MTD la sostituzione della sgrassatura con solventi organici. La sgrassatura con solventi può essere infatti rimpiazzata con altre tecniche (sgrassature con acqua, descritte

successivamente). Ci possono essere delle motivazioni particolari a livello di installazione per cui usare la sgrassatura con solventi:

-dove un sistema a base acquosa può danneggiare la superficie da trattare;

-dove si necessita di una particolare qualità.

SGRASSATURA CHIMICA ED ELETTROCHIMICA IN MEZZO ACQUOSO

Gli oli ed i grassi che sporcano la superficie dei pezzi possono essere suddivisi in due categorie: saponificabili e non saponificabili. Appartengono alla prima categoria gli oli e grassi vegetali ed animali ed alcune cere, mentre alla seconda le sostanze minerali (paraffina e oli).

Un tempo la sgrassatura veniva eseguita prevalentemente con solventi clorurati, in vasche aperte, anche con presenza di ultrasuoni, dotate di rudimentali sistemi di condensazione del solvente (serpentine refrigerate con acqua poste a bordo vasca). Detti sistemi sono oggi abbandonati, per la pratica impossibilità di rispettare gli standard ambientali in vigore, in particolare quelli che riguardano le emissioni in atmosfera. Alcune imprese hanno proseguito nell'utilizzo di solventi clorurati, ma hanno installato macchine di sgrassaggio ermetiche a circuito chiuso (utilizzate soprattutto per pezzi di piccola dimensione). Altre hanno modificato radicalmente il processo e svolgono la sgrassatura con detergenti in base acquosa, mediante sistemi a spruzzo o a immersione. La più utilizzata è la sgrassatura alcalina (soda in soluzione acquosa): è necessario infatti mantenere un ambiente alcalino (pH compreso tra 7 e 13) affinchè i grassi saponifichino convertendosi in sostanze solubili in acqua; ad esempio può accadere che:

Stearina + NaOH $\longrightarrow$ Stearato di Sodio (sapone) + H_2O

Per far sì che questo metodo agisca anche sui grassi di origine vegetale occorre aggiungere dei "tensioattivi", particolari sostanze che abbassano la tensione superficiale della soluzione, favorendo cioè la bagnabilità della superficie e quindi il distacco dei grassi.

TEMPERATURA DI LAVORO	**60-90 °C**
CONCENTRAZIONI MEDIE OPERATIVE DEI TENSIOATTIVI	**50-80 mg/l**
DURATA MEDIA DEI BAGNI	**In media tra 1 e 6 settimane (in funzione dei volumi dei carichi ed in base al loro stato)**

Sebbene si possa pulire efficacemente anche per semplice immersione, la sgrassatura elettrolitica è il metodo più usato per la preparazione dei metalli prima dell'elettrodeposizione.

Nella sgrassatura elettrolitica i pezzi da trattare sono collegati come catodi o anodi ed il rispettivo trattamento si chiamerà sgrassatura catodica o anodica.

In entrambI i casi si ha uno sviluppo gassoso (H_2 od O_2), che costituisce una forte agitazione meccanica e facilita il distacco dei grassi ed il rinnovo della soluzione sul pezzo. Nella sgrassatura catodica, a parità di condizioni, si sviluppa H_2 in quantità doppia rispetto allo sviluppo di O_2 sull'anodo, rendendo così questa sgrassatura più efficiente. Il ciclo di trattamento classico prevede

prima la sgrassatura catodica e poi quella anodica. Vengono utilizzate soluzioni simili a quelle per la sgrassatura chimica e che differiscono principalmente per il tipo e la concentrazione degli additivi.

TEMPERATURA DI LAVORO	**tra 25° e 40° C. Una eccessiva temperatura di lavoro può causare ossidazioni superficiali**
CONCENTRAZIONI MEDIE OPERATIVE DI ADDITIVI	**75-100 g/1**
DURATA MEDIA DEI BAGNI	**Sgrassatura Catodica 1-4 settimane** **Sgrassatura Anodica 1-2 settimane**

In Romania la sgrassatura elettrolitica viene eseguita anche con bagni a base di cianuri di sodio (NaCN 40 g/l).

In base al Bref è una BAT rimpiazzare la sgrassatura a cianuro con altre tecniche.

In Italia si è infatti esteso sempre più l'utilizzo di fasi di decapaggio elettrolitico sequenziali per sostituire le sgrassature alcaline ai cianuri con eff etti incrociati notevoli (vedasi: tecniche di rilancio delle acque di lavaggio, tecniche di allungamento della vita utile della soluzione decapante/sgrassante). Le soluzioni di processo vengono solitamente agitate per rinnovare l'area superficiale. Non è mai una BAT utilizzare però aria ad alta pressione. Non è neppure una BAT utilizzare aria, anche se a bassa pressione, per le soluzioni che contengono cianuri poiché si formano carbonati. L'impiego di cianuri rende inoltre necessaria l'introduzione di una fase di ossidazione nel sistema d trattamento degli effluenti e l'individuazione di specifici CER per gli eventuali bagni esausti.

I controlli di gestione: il controllo di questi bagni è facilmente effettuabile sull'impianto attraverso una doppia titolazione Acido/Base con la quale si determina sia la concentrazione di prodotto in vasca che il grado di inquinamento della soluzione. A supporto di tali titolazioni, e per assicurare un'azione efficace anche durante l'invecchiamento del bagno, si consiglia il controllo del pH.

RIFIUTI: bagni esausti smaltiti come rifiuti liquidi pericolosi presso ditte esterne autorizzate.

Lavaggio

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del metallo da trattare i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

RIFIUTI: fanghi da trattamento delle acque di lavaggio dello sgrassaggio

Considerazioni ambientali: I problemi che possono insorgere da queste fasi derivano dal trattamento delle acque concentrate e dei lavaggi, che contengono un'elevata concentrazione di tensioattivo. Per questo le acque possono essere inviate ad un reattore batch con trattamento Fenton.

DECAPAGGIO (NEUTRALIZZAZIONE)

Il decapaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie fasi ossidate eventualmente presenti senza

alterare la superficie dei supporti stessi. Viene effettuato mediante soluzioni acquose acide a temperatura ambiente o leggermente riscaldate.

Il trattamento di decapaggio può essere chimico, con impiego di acidi, variabili a seconda del metallo da trattare (acido cloridrico, solforico, nitrico, fluoridrico, ecc.), oppure elettrochimico (facendovi passare corrente elettrica nel bagno), per il quale si utilizza acido solforico o cloridrico come elettrolita. Questa fase di trattamento serve ad eliminare tracce di alcalinità ed a rimuovere l'eventuale ossidazione superficiale, dovuta alla sgrassatura anodica. Per realizzare questa neutralizzazione possono essere utilizzate oltre agli acidi citati (solitamente H_2SO_4 in concentrazione di 5-10 g/l) anche "Sali Acidi" oppure neutralizzazioni definite “in polvere". Si tratta di formulati che si trovano in commercio e che contengono principalmente due sostanze:

- Solfato Acido di Sodio $NaHSO_4$
- Ammonio Fluoruro

Il vantaggio che si vuole ottenere usandole è quello di migliorare l'aderenza e l'aspetto estetico in corrispondenza delle saldature e contemporaneamente facilitarne la manipolazione.

TEMPERATURA DI LAVORO	**Ambiente**
DURATA MEDIA DEI BAGNI	**compresa tra 3 giorni e 2 settimane**

L’attività di decapaggio può essere accelerata muovendo i pezzi nella soluzione o insufflando aria nella soluzione, in questo caso andrebbe installato un sistema di aspirazione dell’aria.

Considerazioni ambientali: le vasche di processo devono essere equipaggiate con un sistema di estrazione dei fumi per rimuovere l’aerosol prodotto, i gas di acido cloridrico e l’ossido di azoto (quando viene usato l’acido nitrico).

RIFIUTI: Le soluzioni esauste devono venire trattate e smaltite con un sistema di trattamento degli effluenti o smaltite come rifiuti liquidi.

Lavaggi e drag-out

Il lavaggio è necessario per prevenire la contaminazione delle soluzioni di processo e per evitare il deterioramento superficiale del pezzo e/o substrato dovuto al prolungato contatto di residui chimici reagenti con la superficie.

Considerazioni ambientali: le acque usate per il lavaggio contengono tutte le sostanze chimiche impiegate nei processi e per questo devono essere trattate prima dello scarico. Il lavaggio rappresenta una delle maggiori forme di utilizzo di acqua. La riduzione dei consumi si può ottenere con vasche di recupero e lavaggi in controcorrente. Risulta inoltre importante predisporre impianti di depurazione che, oltre a consentire il rispetto dei limiti allo scarico, permettano di recuperare le acque nel ciclo produttivo. Le considerazioni ambientali fondamentali riguardano:

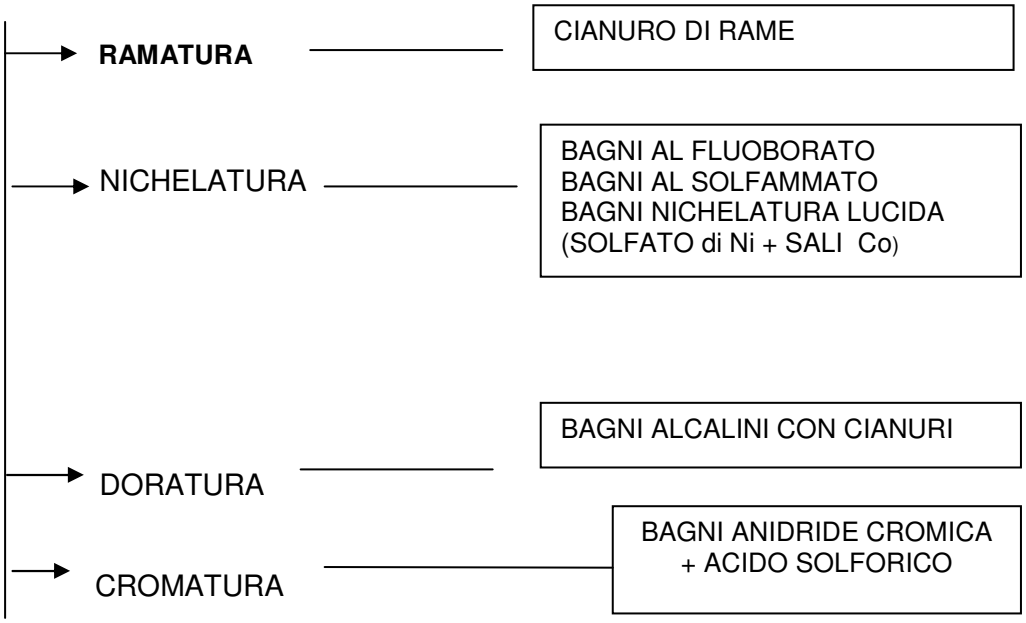
- la riduzione delle perdite di materiale e se possibile il riutilizzo delle acque di lavaggio;
- i metalli che, essendo conservativi, possono solo cambiare tipo di forma di rifiuto ma non possono essere distrutti;
- i cianuri che sono generalmente trattati per ossidazione;
- le sostanze chimiche complesse che devono essere trattate separatamente per permettere un successivo efficiente trattamento dei metalli;
- i tensioattivi, i brillantanti e altri additivi che possono pregiudicare il trattamento delle acque di scarico e comunque hanno un impatto ambientale;
- altri cationi che possono avere effetti sulla qualità dell'acqua.

RIFIUTI: fanghi di depurazione

B)Trattamento superficiale

BAGNO DI ELETTRODEPOSIZIONE

Questo processo è finalizzato alla deposizione, per via elettrolitica o chimica, sulla superficie dell'articolo da trattare, di un rivestimento dei metalli caratteristici del trattamento (zinco, nichel, cromo, rame, stagno, cadmio, rodio) o leghe (ottone, bronzo). Esso viene effettuato mediante soluzioni acquose acide o alcaline, a temperatura ambiente o riscaldate.



Schema di Flusso 5.1.B: deposizione rivestimento metallico

Ramatura

Comunemente adottata negli oggetti di uso quotidiano (monete, cerniere, bottoni) e circuiti stampati.

Le soluzioni possono essere a base dei seguenti elettroliti:

1. CIANURO DI RAME

   RIFIUTI: fanghi da impianto di trattamento acque reflue con stato di preossidazione per i cianuri

2. RAME ACIDO

   RIFIUTI: fanghi da impianto di trattamento acque di tipo chimico-fisico

3. PIROFOSFATO DI RAME

   RIFIUTI: fanghi da trattamento chimico fisico con stadio di pretrattamento con calce viva perché il rame non precipiti dal pirofosfato

4. OTTONE (rame e zinco) e BRONZO (stagno e zinco; impiegato come alternativa al nichel nella gioielleria)

   RIFIUTI: fanghi da trattamento delle acque reflue con un pre-stadio di ossidazione cianidrica, dal momento che vengono utilizzati elettroliti a base di cianuro di rame e zinco.

Nichelatura

I processi di nichelatura con e senza (autocatalitici) processi elettrolitici, sono usati per un'ampia gamma di prodotti industriali e di consumo. Sebbene la funzione principale di questi processi sia quella di migliorare la resistenza del substrato alla corrosione, usura e abrasione, il nichel fornisce anche un rivestimento liscio, altamente riflettente e resistente alla corrosione come substrato per una vasta gamma di altri rivestimenti per la finitura decorativa.

Le soluzioni possono contenere i seguenti elettroliti:

1. SOLUZIONE DI WATT

Sono quelle maggiormente utilizzate nell'industria della nichelatura. Vengono usati: solfato di nichel (240-375 g/l), cloruro di nichel (35 – 60 g/l) e acido borico (30 – 45 g/l); la temperatura operativa può variare tra i 25–70°C (comunemente a 50-60°C) con un pH tra 3.5 e 4.5. Composizioni con un contenuto di cloruro di nichel più elevato potrebbero essere usate per raggiungere un tasso di deposizione maggiore.

2. SOLFAMMATO DI NICHEL

Queste soluzioni sono ampiamente utilizzate soprattutto per l'elettroformatura, poiché i loro depositi hanno tensioni interne basse. In questi casi si possono utilizzare soluzioni senza cloruri (ma solo se viene utilizzato un anodo di lega di nichel e materiale zolfo attivo) per ridurre al minimo lo stress del deposito. In genere dove è possibile si preferiscono le soluzioni di Watt per il loro costo minore rispetto alle soluzioni a base di solfammato e per la complicazione legata alla stabilità chimica ed elettrochimica dell'anione solfammato.

RIFIUTI: Con appropriate misure di manutenzione e di lavaggio, si può cercare di chiudere il ciclo riducendo l'esigenza di trattamento degli effluenti e aumentando inoltre la conservazione delle materie prime e dell'acqua, fatti salvi i casi in cui questo provochi l'incremento eccessivo delle concentrazioni oltre il livello consentito dalle esigenze qualitative della produzione. Il bagno di nichel non viene eliminato, ma in molti casi è sufficiente una rigenerazione periodica attraverso l'utilizzo di carboni attivi.

Cromatura

La cromatura ha ampio utilizzo sia come finitura decorativa sia come rivestimento funzionale (cromatura a spessore), per la sua elevata durezza e per la sua resistenza all'usura.

Per uso decorativo (cromo brillante) è usualmente applicato uno strato sottile per prevenire la corrosione delle superfici lisce e brillanti del substrato di nichel. Lo spessore del rivestimento è generalmente tra i 0.1 e 0.4 mm. La finitura assume un tipico colore argento chiaro ed è molto resistente all' opacizzazione. La cromatura decorativa può essere effettuata sia usando elettroliti a base di cromo trivalente che esavalente. Il cromo a spessore consiste in un deposito pesante applicato su particolari componenti (alberi motore, cilindri idraulici, carrelli di atterraggio degli

aircraft, perni, valvole, ecc.) per aumentare la resistenza sia meccanica che all'usura. In questo caso si possono usare solo elettroliti a base di cromo esavalente.

Cromo esavalente

Sono elettroliti a base di acido cromico (80-400 g/l) e solfato (0.8-5.0 g/l) o fluoruro (<2% della concentrazione dell'acido cromico) come catalizzatori. Dove è richiesta un'alta protezione alla corrosione la cromatura può essere applicata con uno spessore tra 0.7 e 0.8 mm e un tempo di trattamento di 7-8 minuti. Le proprietà del rivestimento decorativo di cromo dipendono dalle caratteristiche del substrato di nichel, dal rapporto CrO3/catalizzatore e dalla temperatura (20-45°C).

Considerazioni ambientali: Il cromo esavalente può causare irritazione alla pelle e alle membrane mucose e certi tipi di cancro. Le norme per la salute e la sicurezza richiedono di non raggiungere la concentrazione massima consentita (MAC). Recenti direttive ne limitano l'uso. Possono anche essere usate delle sostanze ("soppressori" di fumi a base di PFOS, tossico e persistente) per controllare la produzione di schiuma e per ridurre l'aerosol. Attualmente vengono impiegate in alcune ditte, oltre ai sistemi di aspirazione laterali ai bagni con abbattimento tramite scrubber, sfere galleggianti che riducono la tensione di vapore sulla superficie dei bagni.

RIFIUTI: fanghi di depurazione derivanti dal trattamento di depurazione delle acque dei bagni e dei sistemi di abbattimento derivanti dagli aspiratori a bordo cappa, in cui è necessario uno stadio di riduzione del Cr VI a CrIII, seguito da flocculazione e precipitazione.

Cromo trivalente

Allo stato attuale il cromo trivalente può essere solo usato per scopo decorativo e non può sostituire il cromo esavalente per la cromatura a spessore. L'uso del cromo trivalente elimina gli effetti cancerogeni associati all'uso del CrVI. Le acque di scarico richiedono meno trattamenti chimici, il cromo è infatti già in forma trivalente e viene precipitato ad un pH adatto.

- Soluzioni a base di cloruro: gli elettroliti a base di cloruro di cromo trivalente contengono 20 g/l di cromo rispetto ai 200 – 450 g/l nei processi con cromo esavalente. Teoricamente il processo potrebbe produrre AOX e cloro libero all'anodo, potrebbero quindi essere necessari additivi per prevenirne la formazione e cappe di aspirazione per le esalazioni.
- Soluzioni a base di solfato: gli elettroliti a base di solfato contengono solo 6-8 g/l di cromo trivalente rispetto ai 200 – 450 g/l nei processi con cromo esavalente. Non è richiesto l'uso di cappe di aspirazione e scrubber.

RIFIUTI: fanghi di depurazione derivanti dal trattamento di depurazione delle acque dei bagni e dei sistemi di abbattimento derivanti dagli aspiratori a bordo vasca, in cui non è necessario uno stadio di riduzione del Cr VI a CrIII, ma solo di flocculazione e precipitazione.

Zincatura

E' il trattamento elettrolitico superficiale maggiormente impiegato, fornisce resistenza alla corrosione e rivestimento a basso prezzo per un'ampia gamma di articoli per l'industria automobilistica, delle costruzioni ecc.

Cianuro di zinco (alcalino)

Viene usato per ottenere strati resistenti alla corrosione. Gli elettroliti sono a base di ossido di zinco (10-30g zinco/l), idrossido di sodio (80-120 g/l) e cianuro di sodio (5-100 g/l); lavorano a pH vicino a 14, usando sia anodi solubili che insolubili.

Dalla decomposizione del cianuro si forma carbonato, che può essere trattato con la "cristallizzazione" per ottenere la rimozione delle impurità metalliche dall'elettrolita. Le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione dell'aerosol. *Considerazioni ambientali:* per motivi ambientali e di sicurezza si tende a ridurre l'uso del cianuro.

Il cianuro nell'acqua di lavaggio può essere velocemente ossidato con diversi metodi, mentre lo zinco può essere rimosso nell'impianto di trattamento delle acque.

Zinco alcalino, senza cianuro

Viene principalmente usato per rivestimenti tecnicamente resistenti alla corrosione (non ad uso decorativo). Le soluzioni di processo contengono ossido di zinco (5-15 g zinco/l) e idrossido di sodio o di potassio (100-150 g/l). Rispetto alle soluzioni a base di cianuro, questo processo può richiedere un lavaggio più accurato e fornire una migliore distribuzione del metallo sulla superficie.

Considerazioni ambientali: lo zinco presente nelle acque di lavaggio può essere rimosso prontamente negli impianti di trattamento acque.

L'aerosol può essere ridotto utilizzando tensioattivi (a base di PFOS, che è tossico e persistente) che creano uno strato superficiale di schiuma. Le vasche di trattamento e quelle di dissoluzione dello zinco devono essere dotate di cappa di aspirazione.

Questo processo necessita di una maggiore richiesta di energia rispetto ad altri tipologie di zincatura. Gli elettroliti a base di potassio hanno una migliore efficienza di corrente rispetto a quelli di sodio.

Zinco acido

Questi elettroliti producono un rivestimento decorativo brillante. Assieme ai post-trattamenti, forniscono una resistenza alla corrosione comparabile a quella ottenuta con elettroliti di tipo alcalino.

Gli elettroliti contengono cloruro di zinco (30-55 g di zinco/l), cloruro di potassio e/o sodio (130- 180 g/l), acido borico (10-40 g/l) e tensioattivi. Vengono usati solo anodi solubili. Le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione.

Considerazioni ambientali: Se l'aria aspirata passa attraverso un abbattitore di nebbie, gli effluenti necessitano di un trattamento per l'aggiustamento del pH e la rimozione dello zinco. Gli effluenti possono venire trattati in impianti di trattamento delle acque. Questi elettroliti generano più solidi (anche 4 volte superiori) di quelli alcalini (a base di cianuro).

RIFIUTI: fanghi di depurazione contenenti metalli. Per l'elettrodeposizione vengono usati anodi che contengono circa 1 g di cadmio per tonnellata di zinco (0.0001%). Tracce di cadmio possono perciò apparire nei reflui, ma queste vengono largamente rimosse dall'impianto di trattamento delle acque e si troveranno nel fango prodotto. Le quantità in altri effluenti trattati o nei rifiuti non è generalmente significativo. I trattamenti utilizzati per rimuovere lo zinco sono sufficienti per rimuovere l'eventuale cadmio presente. Se necessario, possono venire aggiunti altri step quali la filtrazione. I fanghi di depurazione necessitano di un trattamento di correzione del pH e precipitazione. Per ridurre il quantitativo di acque da depurare e la produzione di fanghi si può ridurre l'evaporazione di nebbie trattate negli scrubbers con agenti antischiuma o sfere flottanti.

In Romania e' inoltre molto sviluppato il processo di zincatura termica, in cui il rivestimento non viene deposto a fuso sulla superficie metallica (solitamente acciaio) da rivestire.

RIFIUTI: le ceneri hanno un elevato contenuto di zinco e possono essere dunque inviate al recupero.

Cadmiatura

Il cadmio viene usato principalmente per proteggere parti di acciaio e leghe di alluminio o titanio. Rispetto allo zinco ha migliore capacità di applicazione di spessore uniforme, penetrazione e resistenza alla corrosione. A causa della sua tossicità viene usato solo in casi strettamente necessari dove è difficile rimpiazzarlo (nelle attrezzature aerospaziali, militari, per l'aviazione, industria estrattiva e nucleare).

La cadmiatura può avvenire in bagni con cianuro, sia acidi che alcalini. Il pretrattamento è lo stesso che si effettua per la zincatura. Spesso viene seguita dalla passivazione in acido cromico. Gli elettroliti possono esser a base di cianuri, floroborati, solfati o cloruri.

Considerazioni ambientali: il cadmio è cancerogeno, tossico, mutageno per l'uomo e molto tossico per gli organismi e ambienti acquatici. Per questo i livelli di concentrazione concessi dopo il trattamento sono di un ordine inferiore rispetto agli altri metalli.

RIFIUTI: fanghi da impianto di trattamento dei reflui, che devono essere soggetti a trattamenti chimico-fisici. La precipitazione del cadmio può essere favorita aggiungendo Fe^{2+} durante la fase di coagulazione, quando avviene una co-precipitazione del cadmio e del ferro. Però con questo trattamento non si raggiunge il valore richiesto dalle prescrizioni per lo scarico. Sono quindi necessari altri trattamenti separati, quali elettrolisi, scambiatore mobile di ioni, evaporazione.

Fosfatazione

E' forse il rivestimento superficiale più usato, per trattare acciaio, allumino e zinco nei seguenti casi:

- formatura a freddo: questa comporta alti stress superficiali, la fosfazione viene usata in tutti i tipi di operazione di formatura a freddo;
- protezione antiruggine: rivestimenti di zinco pesante e fosfato di manganese mantengono un film di olio protettivo e forniscono una prevenzione sostanziale alla corrosione;
- pittura di base: la fosfatazione rinforza l'adesione e la protezione alla corrosione delle vernici.

Esistono numerosi processi di fosfatazione, ma i principali sono la fosfatazione alcalina (ferro) e la fosfatazione a base di zinco. La fosfatazione viene generalmente applicata tramite spray o per immersione a seconda del numero, misura e forma delle parti da trattare. Il tipo di applicazione può comportare differenze nella composizione e morfologia del rivestimento prodotto.

Il lavaggio finale dovrebbe essere effettuato con acqua deionizzata o con prodotti di passivazione a base di composti di CrVI e CrIII.

RIFIUTI: I fanghi che si formano devono venire rimossi, quali rifiuti, per mantenere la soluzione di processo.

C) Finiture e finissaggi

Finitura, pulitura

Le operazioni di pulitura sono realizzate per rendere liscia e levigata la superficie trattata, regolarizzando le eventuali asperità del deposito. La pulitura può essere realizzata con spazzole rotanti, con mole di panno, con nastri di tessuto opportuno. Per pezzi di ridotte dimensioni la pulizia può essere effettuata in recipienti rotanti con opportune sostanze abrasive, con gli stessi strumenti utilizzati nella pulitura meccanica nella preparazione delle superfici.

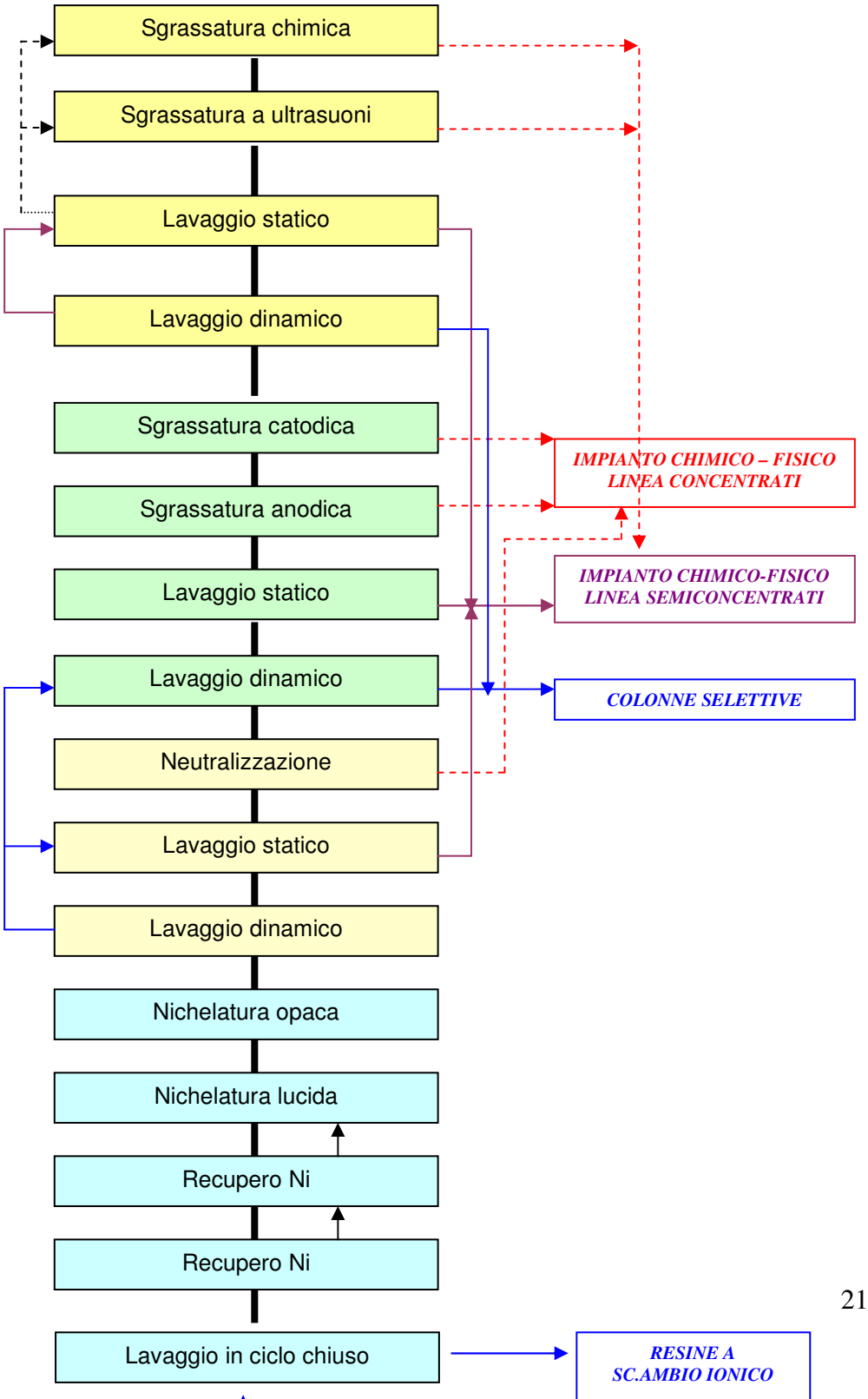
Per eliminare incrostazioni ed irregolarità superficiali si possono impiegare sistemi rapidi ed economici quali il buratto rotante e il buratto a vibrazione. I pezzi caricati insieme ad abrasivi, lubrificanti e lucidanti si urtano, rimuovendo mutuamente le nervature e producendo superfici lucide. Per ottenere superfici particolarmente lucide può essere utilizzata la elettropulitura, che è di fatto il processo inverso della deposizione elettrolitica, e si realizza nelle solite apparecchiature per bagni galvanici. Dopo le operazioni galvaniche i pezzi devono essere rapidamente essiccati per evitare la formazione di macchie di umidità; inoltre, talvolta, può essere necessario essiccare i pezzi in alcune operazioni intermedie o preliminari al deposito galvanico per evitare processi di ossidazione. L'essiccazione può essere svolta in essiccatoi ad aria calda, sia a piastre che a raggi infrarossi. Inoltre possono essere utilizzati essiccatoi a tamburo rotante oppure a tavola oscillante,

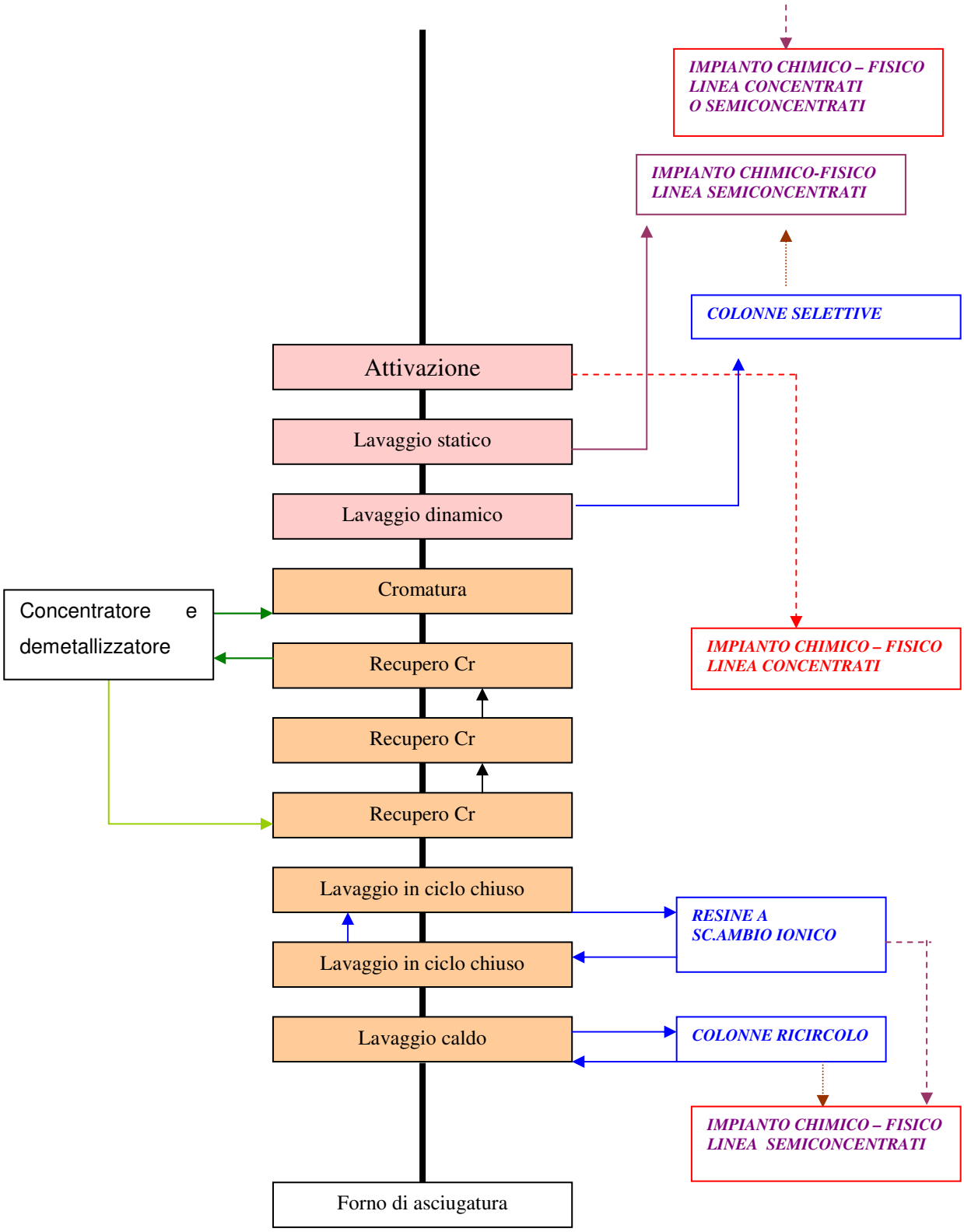
con o senza la presenza di aria calda.

RIFIUTI: fanghi prodotti dalla burattatura che contengono polveri di metalli. Esse possono facilmente rimanere sotto forma di sospensione anche dopo un trattamento chimico fisico poiché possono avere granulometria submicronica.

SCHEMA PROCESSO GALVANICO

Nel grafico successivo vengono presentate le fasi tipiche di un processo galvanico con i relativi INPUT ed OUTPUT *("Emas nelle rubinetterie", AIN e Arpa Piemonte, 2001).*





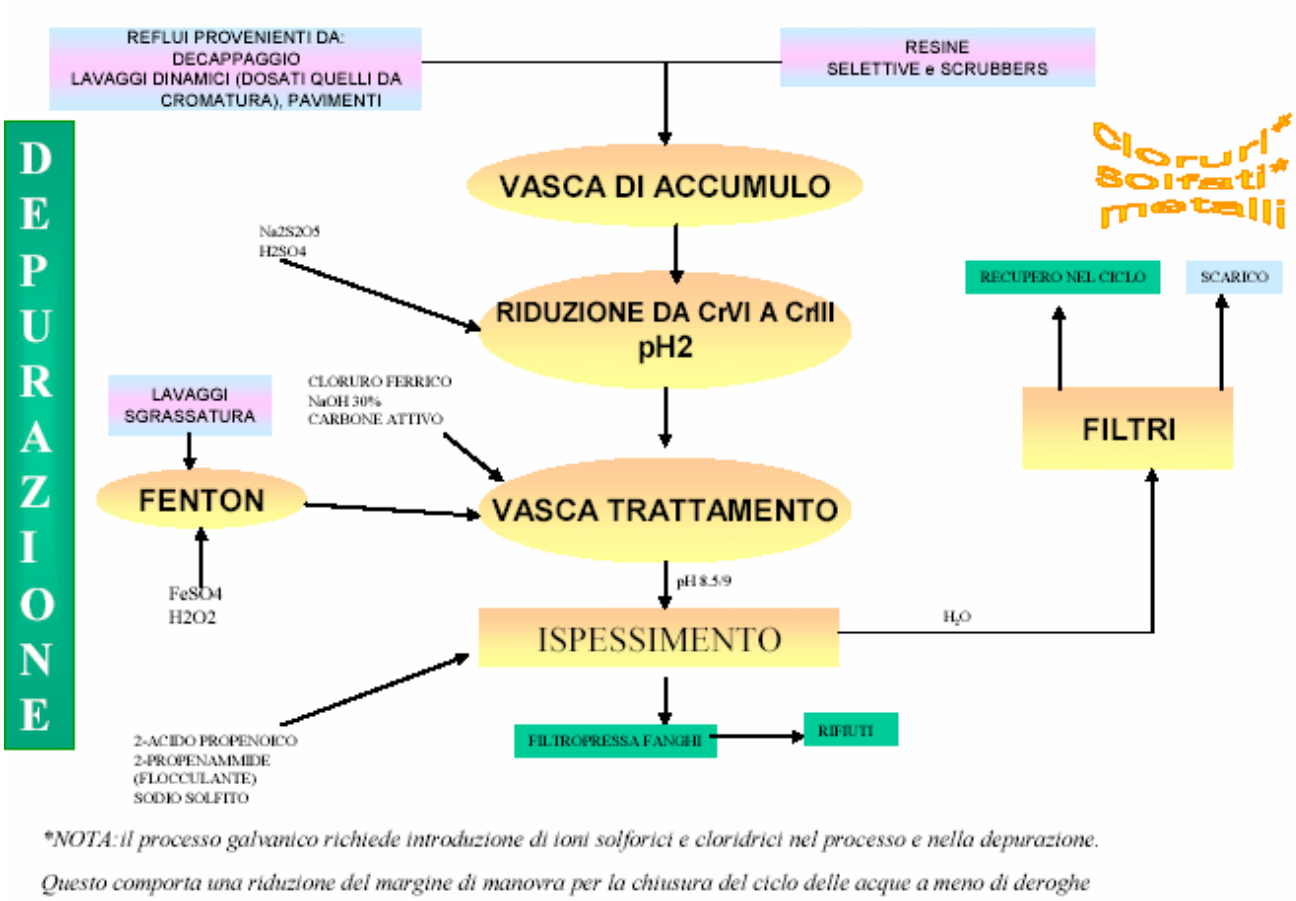
Schema di flusso 5.1.C: processi galvanico per fase produttiva

D) Descrizione impianto chimico-fisico di depurazione

I sistemi di depurazione e ricircolo delle acque sono fondamentali al fine di:

- ridurre i rifiuti liquidi prodotti;
- ridurre il quantitativo e/o la pericolosita' dei fanghi generati;
- raggiungere i limiti previsti per lo scarico delle acque reflue e ricircolare parte di esse come acque di lavaggio.

Un impianto tipico di trattamento chimico fisico è costituito dalle seguenti fasi:



La recente evoluzione tecnologica che ha interessato il settore della nobilitazione delle superfici metalliche ha permesso di ridurre notevolmente il volume complessivo delle acque scaricate. Per rendere più agevole il trattamento degli scarichi e ridurre gli sprechi è opportuno prevedere cicli di produzione attuati con la tecnica dei lavaggi misti che creano così due tipi di effluente. Il primo tipo di effluente è costituito da scarichi semiconcentrati provenienti dalle fasi di lavaggio in controcorrente. La seconda tipologia di effluente è costituita dalle acque provenienti dai lavaggi finali che possono essere agevolmente ricircolate previo trattamento di purificazione.

Il sistema di trattamento chimico fisico consta di una serie di fasi che sono realizzate per mezzo di reattori consecutivi ove avviene il dosaggio dei reagenti e sono dimensionati in funzione dei tempi di contatto previsti e delle portate da trattare.

Analizziamo ora nello specifico le varie fasi del trattamento. Le acque provenienti dal decapaggio,

dai lavaggi dinamici (quelli provenienti dalla cromatura vengono normalmente dosati), dal lavaggio pavimenti, resine e scrubbers vengono inviati ad una vasca di accumulo e normalizzazione.
L'unità di stoccaggio degli effluenti liquidi da trattare può essere costituita da tre serbatoi dotati di agitatori lenti per una migliore omogeneizzazione del contenuto:

- serbatoio per le soluzioni concentrate basiche (bagni da detersione e sgrassaggi e da attivazione);
- serbatoio per le soluzioni concentrate acide (bagni da neutralizzazione);
- serbatoio per le soluzioni semiconcentrate (da rigenerazione resine a scambio ionico e da lavaggi statici) e dalle relative pompe dosatrici.

Riduzione Cromati

La fase successiva del trattamento è quella volta alla riduzione dei Cromati attuata allo scopo di ridurre il numero di ossidazione del Cromo e renderlo meno solubile e meno pericoloso in acqua. Le successive fasi trattamento provvedono quindi alla separazione del metallo dal flusso idrico mediante precipitazione.

Lo ione cromato (Cr+6) viene ridotto a Cromo trivalente mediante l'impiego di Bisolfito di Sodio e Acido Solforico secondo le seguenti reazioni:

$$2Cr_2O_7 + 3Na_2S_2O_5 + 16H^+ \longrightarrow 4Cr^{+3} + 6\ NaHSO_3^- + 5H_2O$$

$$2HCrO_4^- + 3HSO_3^- + 5H^+ \longrightarrow 2Cr^{+3} + 3SO_4^- + 5H_2O$$

Il pH ottimale di reazione è compreso tra 2 e 3.
Questa reazione viene normalmente condotta in un reattore cilindrico munito di agitatore, aspirazione per eventuali vapori, sonde per la misura di potenziale ORP e pH, valvole o pompe dosatrici per l'immissione dei reattivi (Acido Solforico e Bisolfito di Sodio).
Per ottenere una regolazione precisa sono necessari valori di pH ed RX precisi e ben definiti in particolare occorre verificare caso per caso, a seconda delle caratteristiche dello scarico, quali siano i valori ottimali di pH del potenziale redox affinché le reazioni di riduzione si sviluppino in condizioni pressoché stechiometriche.

Reazione di Fenton

La fase di sgrassaggio impiega elevate concentrazioni di tensioattivi per incrementare la bagnabilità delle superfici e le acque devono subire un trattamento preliminare per poter raggiungere i limiti previsti per lo scarico o per il ricircolo delle acque. Il tensioattivo è costituito da macromolecole che per effetto dell'azione combinata dell'acqua ossigenata e del solfato ferroso e/o del cloruro ferroso in ambiente acido (pH=3-4) vengono chimicamente distrutte per ossidazione radicalica e con trasformazione dei gruppi funzionali in gruppi carbossilati.

Il dosaggio dei reattivi viene controllato da un Rxmetro e da un pHmetro che regolano il dosaggio. Il tempo di reazione è di circa 1 ora .

Questa reazione viene normalmente condotta in un reattore cilindrico a batch munito di agitatore, sonde per la misura del potenziale e del pH, valvole o pompe dosatrici per l'immissione dei reattivi.

I radicali liberi presentano una forte capacità ossidante e aggrediscono le molecole organiche in particolare in corrispondenza dei legami insaturi spezzando le catene più lunghe e ossidando i gruppi funzionali presenti.

I consumi di acqua ossigenata e Solfato Ferroso (Cloruro) sono variabili e dipendono dalla 'refrattarietà' delle sostanze all'ossidazione. In linea di principio si può dire che a parità di quantità utilizzata per i reattivi, un'aggiunta degli stessi a piccole dosi successive migliora il risultato di trattamento ovvero, supponendo di dover trattare ad esempio 2 m3 di soluzione di Sgrassante Esausto dosando i reattivi in piccole quantità e con regolarità si ottiene il miglior risultato in termini di abbattimento.

Solfurazione

Il dosaggio di solfuro di sodio consente la precipitazione di molti metalli che presentano bassi valori della costante di solubilità del solfuro.

Questo dosaggio condotto in ambiente neutro o debolmente acido migliora la precipitazione dei metalli e li insolubilizza anche per gli eventuali successivi test di cessione nei fanghi.

La reazione che sta alla base della precipitazione è la seguente:

$$Me^{++} + S^{--} \rightarrow Me\,S\downarrow$$

Dove con Me^{++} è indicato lo ione metallico.

Il pH di precipitazione è neutro o debolmente acido e la reazione evolve verso un composto estremamente stabile (il solfuro del metallo).

L'efficacia di questo trattamento è maggiore nei confronti di rame, cadmio, piombo,zinco e nichel i cui solfuri hanno differenze di solubilità di tre o più ordini di grandezza rispetto a quella del ferro.

Con un dosaggio calcolato di solfuro di sodio sufficiente alla precipitazione di questi metalli non vi saranno problemi per l'ossidazione dell'eccesso di solfuro dosato.

Alcalinizzazione

Per ottenere la precipitazione completa dei metalli sotto forma di idrossido le acque da trattare vengono portate a pH 10-11.

Questo valore di pH viene scelto perché corrisponde al punto di minima solubilità di tutti i metalli presenti.

L'alcalinizzazione avviene tramite un dosaggio di latte di calce regolato da un pHmetro che controlla una pompa od una valvola dosatrice.

Le reazioni che stanno alla base del processo sono semplici reazioni di precipitazione e come sempre considerando la generica specie metallica indicata con Me++ sono così schematizzabili:

$$Me^{++} + 2OH^{-} \longrightarrow Me(OH)_2$$

Questa reazione viene normalmente condotta in un reattore cilindrico munito di agitatore, sonde per la misura del pH, valvole o pompe dosatrici per l'immissione dei reattivi .
Normalmente in questo stadio si realizza anche un piccolo dosaggio di Ipoclorito, che ha la doppia funzione di ossidare eventuali Nitriti e/o Ammoniaca presenti (specialmente nel periodo estivo).
A causa del minimo consumo di reattivo non viene previsto un dosaggio controllato da una catena redox, ma un semplice dosaggio periodico, attivato dal flusso di acqua in ingresso.
L'eccesso di cloro presente viene eliminato in parte per via naturale (degradazione spontanea) ed in parte grazie alla successiva filtrazione su Carbone Attivo operata nel sorso del trattamento di finitura.

Maturazione fiocchi

Per rendere i fiocchi di idrossido più facilmente sedimentabili e per ottenere una migliore chiarificazione l'acqua proveniente dallo stadio di alcalinizzazione viene trattata con del polielettrolita.
Il dosaggio avviene in un reattore appositamente realizzato munito di agitatore a bassa velocità e di volume pari a mezz'ora di permanenza.
Successivamente il refluo viene inviato ad un sedimentatore dove avviene la separazione fisica tra le parti solide (fango) e il surnatante.
E' molto importante curare il tempo di permanenza ed il tipo di agitazione.

Decantazione

Nel trattamento delle acque di scarico, la fase di decantazione è quella che garantisce il risultato di trattamento.
Per ottenere una rapida e corretta separazione degli Idrossidi Metallici, è necessaria una sezione di maturazione fiocchi dove, grazie al dosaggio di un Polielettrolita organico ed alla presenza di un agitatore lento con pale di forma particolare, i fiocchi di Idrossido, conglomerandosi, aumentano di dimensioni e risulta così più facile la loro separazione.
Dal fondo di questa vasca di maturazione, che rimane sempre a livello costante a causa della sua posizione, i fiocchi raggiungo il fondo della sezione conica del decantatore. In questo punto il flusso di acqua inverte la sua direzione, procedendo verso l'alto. Uno sbarramento obbliga quindi il flusso a suddividersi e scorrere tra i vari (8-10) coni immersi che costituiscono l'elemento di moltiplicazione della superficie attiva del decantatore. Sulla superficie di questi coni il fango

residuo si compatta e scende verso il basso, mentre l'acqua limpida sale fino a fuoriuscire dalla canalina di sfioro.

Disidratazione dei fanghi

I fanghi precipitati dal fondo del sedimentatore vengono estratti e alimentati alla filtropressa dal quale si scarica un fango di consistenza palabile da smaltire a mezzo di operatori esterni (le acque surnatanti dall'ispessitore e quelle separate dal filtropressa sono riciclate alla fase di alcalinizzazione). Le fasi finali sono rappresentate da:

- correzione finale delle acque surnatanti dal sedimentatore e loro filtrazione su sabbia per trattenere i residui solidi sospesi (il lavaggio del filtro viene riciclato alla fase di alcalinizzazione);
- adsorbimento su carbone attivo degli eventuali composti organici residui

Neutralizzazione finale

Dopo la decantazione e prima della filtrazione finale è necessaria una normalizzazione del pH.
Questa operazione deve essere eseguita per diverse ragioni:
- l'eccesso di alcalinità necessaria per la fase di decantazione porterebbe in breve tempo all'intasamento dei filtri, a causa della precipitazione di Carbonato di Calcio e Magnesio all'interno del letto filtrante
- Il range di pH accettabile allo scarico è 6,5-8,5

La dissoluzione dei metalli non può avvenire in questo range di pH ed acidificando si favorisce il funzionamento di eventuali colonne selettive o membrane di purificazione.
Questa reazione viene condotta in un reattore cilindrico munito di agitatore, sonde per la misurazione del pH e valvole o pompe dosatrici per l'immersione del reattivo (Acido Cloridrico o Solforico).

PosTrattamenti di finitura

1.filtrazione multistrato

Durante la decantazione, una parte degli idrossidi metallici da separare rimane in sospensione nell'acqua trattata. Questo fenomeno può verificarsi per due distinti motivi: bulking di una parte del fango e carenze nella formazione di fiocchi. Il secondo caso porta ad avere all'uscita del decantatore un'acqua non perfettamente limpida, che contiene metalli sotto forma di micro-fiocchi.
Il filtro necessario, detto multistrato, ha un particolare riempimento suddiviso in due zone:

- zona superiore: riempita con Hidroantracene
- zona inferiore: riempita come un filtro a sabbia convenzionale

In tale modo si ottengono capacità di trattamento che possono arrivare fino all'equivalente di 4 Kg di fango filtropressato per m3 di materiale filtrante.

Quando aumenta la caduta di pressione del filtro deve subire il lavaggio, secondo le fasi seguenti:

- livellamento
- controlavaggio con acqua
- controlavaggio con aria
- lavaggio finale

2.Rimozione selettive con resine chelanti

Dopo la filtrazione, l'acqua trattata è limpida ma l'analisi presenta ancora concentrazioni elevate di metalli. Questi metalli non sono in sospensione ma sotto forma di complessi con le sostanze organiche residue nell'acqua trattata. Tali sostanze (tensioattivi, brillantanti, sequestranti) si legano ai metalli impedendone la precipitazione e provengono da bagni di lavoro quali sgrossature e bagni di elettrodeposizione.

Le resine chelanti sono dotate di gruppi funzionali specifici che possono operare la rimozione dei metalli non reagendo con i sali neutri, anche se presenti in elevate concentrazioni. Il meccanismo di tali resine è simile al trattenimento di agenti sequestranti quali l'EDTA. A causa di questa peculiarità il processo è ostacolato dalla presenza in elevate concentrazioni di complessati nell'acqua da trattare.

3. filtrazione a membrana

I processi di filtrazione ad alta efficienza permettono di rimuovere molte diverse tipologie di inquinanti.

La forza motrice che governa il processo è la pressione dell'acqua da filtrare ed il risultato dipende dal tipo di filtro utilizzato. Si distinguono infatti i seguenti processi:

MICROFILTRAZIONE (MF):operata mediante l'utilizzo di membrane polimeriche o ceramiche consente di separare particelle con dimensioni > 0,1-1 mm (particelle sospese e colloidali). Il processo non comporta elevate perdite di carico e tipicamente la pressione transmembrana è di 0.5-0,7 bar.

ULTRAFILTRAZIONE (UF):operata mediante l'utilizzo di membrane polimeriche o ceramiche consente di separare particelle con dimensioni < 0,1 mm (particelle colloidali, proteine). Il processo non comporta elevate perdite di carico e tipicamente la pressione transmembrana è di 1-7 bar.

NANOFILTRAZIONE (NF):operata mediante l'utilizzo di membrane polimeriche o ceramiche consente di separare gli ioni organici di maggiore dimensione (ioni bivalenti), metalli anche in forma complessa e le sostanze organiche con peso molecolare superiore a 200-400. Il processo non comporta elevate perdite di carico e tipicamente la pressione transmembrana è di 3,5-16 bar.

OSMOSI INVERSA (RO): rappresenta il più elevato livello di filtrazione ottenibile poiché trattiene la quasi totalità dei sali disciolti e tutte le molecole organiche con peso molecolare superiore a 100. si produce dunque acqua demineralizzata. Il flusso di alimentazione risulta ortogonale alla direzione del flusso permeato e la turbolenza riduce l'accumulo delle sostanze da separare sul lato di alimentazione delle membrane.

RIFIUTI: Tali processi di post-trattamento delle acque possono essere utilizzati in cascata per trattare scarichi molto concentrati allo scopo di ridurre al minimo le quantità di rifiuti liquidi concentrati e migliorare la qualità delle acque di ricircolo. In queste fasi si producono inoltre le resine esauste degli impianti di trattamento di depurazione delle acque.

6. INQUADRAMENTO AMBIENTALE

Dall'analisi del ciclo produttivo è possibile costruire una matrice degli Aspetti Ambientali associata alle singole fasi di processo e alle attività che possono avere un impatto Ambientale.

Per la valutazione della significatività degli aspetti si è fatto riferimento alla metodologia di graduazione degli aspetti ambientali significativi seguenti:

T = trascurabile *PS = poco significativo* *S= significativo* *P = prioritario .*

	Indici di significatività per i singoli Aspetti Ambientali (IS)								
Fase/Area	**Energia**	**Acqua (cons.)**	**Materie prime**	**Emissioni**	**Scarichi**	**Suolo**	**Rifiuti**	**Rumore**	**Traffico**
Uffici servizi	T	T	T	T	T	T	T	T	T
Logistica	PS	T	S	T	T	T	PS	PS	T
Magazzino materie prime	T	T	T	T	T	T	T	T	T
Magazzino prodotti finiti	T	T	T	T	T	T	T	T	T
Sgrassatura	PS	PS	PS	T	P	PS	S	T	T
Neutralizzazione/attivazione	T	T	PS	T	S	PS	PS	T	T
Nichelatura	P	S	P	T	PS	S	PS	T	T
Cromatura	P	P	P	T	S	S	S	T	T
Lavaggi	T	P	T	T	P	T	T	T	T
Asciugatura	PS	T	T	T	T	T	T	T	T
Depuratore	PS	S	S	T	P	T	P	T	T
Deposito Temporaneo rifiuti	T	T	T	T	T	PS	S	T	T
Questioni legate ai trasporti	T	T	T	PS	T	T	T	S	P

Tabella 6.1: matrice di valutazione degli Aspetti Ambientali

Nella tabella seguente vengono evidenziate le fasi critiche e l'aspetto ambientale significativo ad esse connesse.

Fase/Area	*Aspetto ambientale Significativo*
Sgrassatura	Scarichi idrici e rifiuti
Neutralizzazione/attivazione	Scarichi Idrici
Nichelatura	Consumo energia, risorsa idrica e materie prime. Scarichi idrici e produzione rifiuti.
Cromatura	Consumo energia, risorsa idrica e materie prime. Scarichi idrici e produzione rifiuti.
Lavaggi	Consumo risorsa idrica e scarichi idrici.
Depuratore	Scarichi idrici e produzione rifiuti.
Deposito temporaneo rifiuti	Suolo
Questioni legate ai Trasporti	Traffico

Tabella 6.2: matrice di valutazione degli Aspetti Ambientali

7. LE TIPOLOGIE DI RIFIUTI

7.1 Individuazione delle tipologie di rifiuti prodotti, del codice CER, della classificazione in pericolosi e non pericolosi

Le principali tipologie di rifiuti che possono derivare da un'azienda galvanica sono:

- fanghi di sedimentazione ed ispessimento derivanti dal trattamento chimico-fisico dei concentrati (sgrassaggio, decapaggio, acque di neutralizzazione e attivazione) e dalle acque di lavaggio;
- bagni esausti, inviati a smaltimento come rifiuto liquido;
- scarti di imballaggio provenienti dai reparti di assemblaggio e confezionamento (pallets, carta, cartone, polistirolo, plastica);
- oli esausti;
- rifiuti contaminati da oli provenienti da attività di pulitura e sgrassaggio;
- resine derivanti dai sistemi di trattamento delle acque reflue e di lavaggio;
- i rifiuti urbani e assimilabili agli urbani, prodotti principalmente dalle attività amministrative.

Bisogna inoltre considerare le operazioni di manutenzione ordinaria e straordinaria di pulizia, sia dell'interno delle vasche che dell'ambiente di lavoro in generale, come fonti di rifiuti da trattarsi in maniera analoga ai precedenti. Alcune tecniche che consentono il prolungamento della vita del bagno galvanico potranno anche esse dar luogo a dei residui (es. procedimenti di decarbonatazione effettuati per certi processi di zincatura elettrolitica).

I rifiuti generati, sia solidi che liquidi, vengono gestiti in regime di deposito temporaneo rispettando le indicazioni previste dalla normativa (vedi paragrafi successivi) e vengono successivamente inviati ad un trattamento (ad es. bagni esausti di sgrassaggio), a smaltimento (fanghi di depurazione) o a valorizzazione (imballaggi).

Nella tabella seguente vengono indicate le principali tipologie di rifiuto prodotti da un'industria galvanica:

CER	P/NP	DESCRIZIONE	FASE DI PRODUZIONE
06		Rifiuti dei processi chimici inorganici	
060502	P	Fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	depurazione
060503	NP	Fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	depurazione
110100		rifiuti liquidi e fanghi da trattamento e ricopertura metalli	Processi galvanici di trattamento e sgrassaggio
110105	P	Soluzioni acide di decapaggio	decappaggio
110106	P	acidi non specificati altrimenti	decappaggio
110107	P	basi di decapaggio	decappaggio
110108	P	Fanghi di fosfatazione	fosfatazione
110109	P	Fanghi e residui di filtrazione	Morchie da filtrazione dei bagni
110110	NP	Fanghi e residui di filtrazione diversi da 110109	Morchie da filtrazione dei bagni
110111	P	Soluzioni acquose di lavaggio contenenti sostanze pericolose	lavaggi vasche
110112	NP	Soluzioni acquose di lavaggio contenenti sostanze non pericolose	lavaggi vasche
110113	P	rifiuti di sgrassaggio contenenti sostanze pericolose	sgrassaggio
110114	NP	rifiuti di sgrassaggio diverse da 110113	sgrassaggio
110115	P	eluati e fanghi di sistemi a membrana e scambio ionico, contenenti sostanze pericolose	recuperi dei lavaggi dinamici
110116	P	Resine a scambio ionico saturate o esaurite	recuperi dei lavaggi dinamici
110502	NP	Ceneri di zinco	Zincatura a caldo
12		Rifiuti prodotti dalla lavorazione e dal trattamento fisico e meccanico superficiale di metalli e plastica	
120102	NP	Polveri e particolato di materiali ferrosi	Lavorazioni meccaniche
120104	NP	Polveri e particolato di materiali non ferrosi	Lavorazioni meccaniche
120115	NP	Fanghi di lavorazione	Lavorazioni meccaniche
120301	P	Soluzioni acquose di lavaggio	Pulitura lavorazioni meccaniche
130105	P	emulsioni non clorurate	lavorazioni meccaniche
130507	P	Acque oleose prodotte dalla separazione olio/acqua	sgrassaggio con soluzioni acquose (altre emulsioni)
140102	P	altri solventi alogenati e miscele di solventi	sgrassaggio con solventi organici/clorurati
150101	NP	imballaggi carta	attività amministrative
150102	NP	imballaggi plastica	Confezionamento
150106	NP	imballaggi misti	Confezionamento
150110	P	imballaggi contaminati da sostanze P	confezionamento
190205	P	Fanghi da chimico-fisico	impianti di depurazione fuori sito
190206	NP	fanghii da chimico-fisico non contenenti sostanze pericolose	
190907	P	soluzioni e fanghi di rigenerazione delle resine a scambio ionico	Depurazione

Tabella 7.1: tipologie di rifiuti in un ciclo galvanico, descrizione e fase di produzione

Per la maggior parte degli impianti, i fanghi o i residui solidi, derivanti dalla concentrazione dei solidi prodotti negli impianti di trattamento acque, rappresentano il tipo di rifiuto di maggior entità. Contengono acqua al 60-80%, a seconda della pressione massima di filtrazione e dalla

composizione dei fanghi stessi; in genere i fanghi con idrossido di alluminio derivanti dall'anodizzazione hanno un contenuto di acqua non inferiore al 75%. L'aggiunta di agenti flocculanti può agevolare l'estrazione dell'acqua. Con questo contenuto di acqua, il residuo solido assume un'apparenza asciutta e friabile. I fanghi contengono piccole quantità di sali insolubili inorganici, composti organici e metalli rimossi (dissolti) dalla superficie dei pezzi o dal substrato e prodotti chimici derivanti dai processi di trattamento. I metalli dissolti in genere precipitano come idrossidi (inclusi gli idrossidi e gli ossidi di Fe2+ e Fe3+ dissolti dai substrati di acciaio) o come allumina (l'alluminio dissolto dai substrati nei processi di anodizzazione). Il residuo solido può venire sottoposto a processi di "disidratazione" per diminuire il quantitativo di acqua e ridurre così i costi di trasporto e smaltimento. Diventa di aspetto polveroso quando il contenuto di acqua è minore del 40%. Per assicurare il mantenimento della percentuale di disidratazione ottenuta e' indispensabile che i fanghi vengano stoccati in contenitori a tenuta dotata di coperchio.

Il quantitativo di fanghi prodotti dipende sia dalle condizioni dei pezzi sia dagli specifici fattori di processo durante il processo di elettrodeposizione. I fattori principali sono:

- input di inquinanti;
- erosione degli ossidi di metallo dalla superficie dei pezzi;
- drag-out della soluzione di processo;
- conversione dagli strati di metallo;
- durata di servizio delle soluzioni di processo.

Mentre i bagni esausti ed i rifiuti liquidi sono consegnati a ditte autorizzate al trattamento, i fanghi sono destinati generalmente allo smaltimento.

Al momento solo in Germania il 30% dei fanghi viene riutilizzato come materia prima secondaria nelle industrie di metalli non ferrosi. La Germania è l'unico stato membro ad essere dotato di un impianto di recupero dei fanghi derivanti dai depuratori con una capacità massima stimata in 50.000 ton/anno.

In alcuni casi le soluzioni esauste vengono direttamente trattate come rifiuti liquidi. Possono essere riportate al produttore per riciclarle o smaltite fuori sito come rifiuti liquidi pericolosi, questo è per esempio il caso delle soluzioni di processo contenenti cadmio, cianuri, agenti complessi, ecc.

Nel grafico sottostante sono riportate le tipologie ed i quantitativi prodotti nelle aziende piemontesi (dati MUD 2004, gentilmente concessi da Arpa Piemonte). In totale le aziende sono 528 ed hanno prodotto 31.492 t di rifiuti.

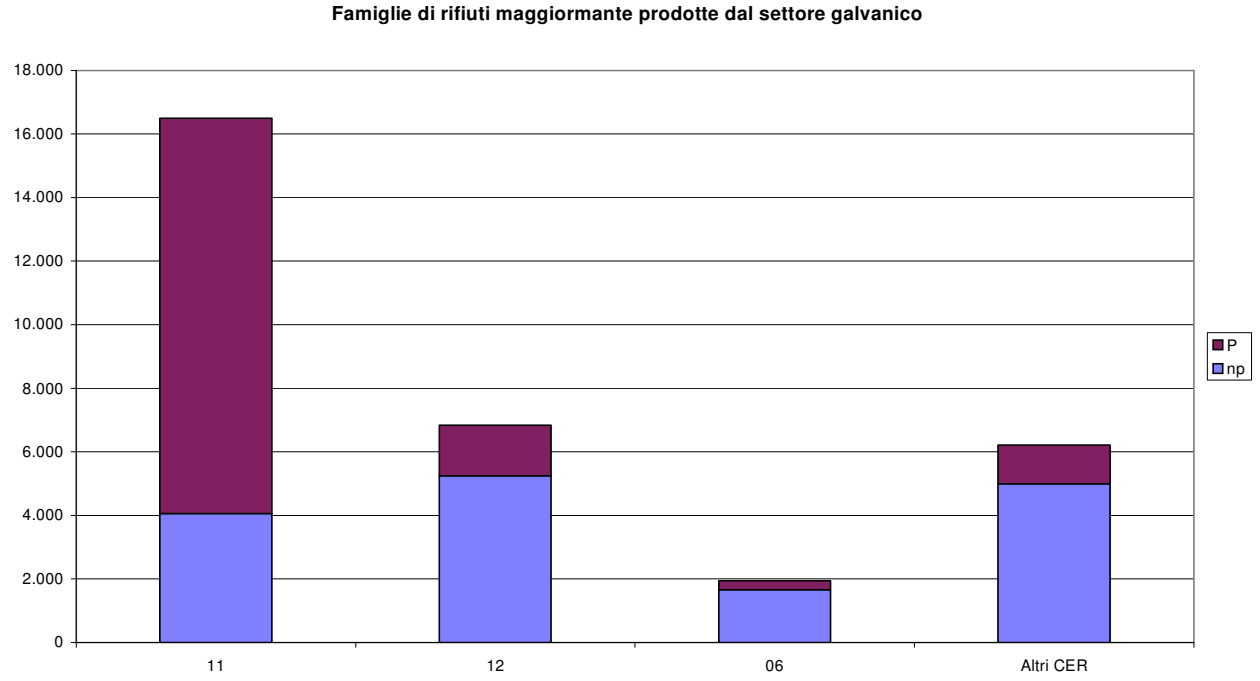


Grafico 7.1: rifiuti prodotti dalle galvaniche nel distretto galvanico piemontese.

Mettendo a confronto le tipologie di rifiuti prodotti dalle aziende italiane e romene emergono alcune considerazioni principali:

- in Romania il ciclo galvanico rapprenta solo una delle fasi all'interno di un impianto ben più complesso di formatura e trattamento del metallo. I rifiuti prodotti non sono solo quelli tipici del trattamento superficiale (codici CER 11xxxx), bensi' quelli tipici di lavorazioni meccaniche (12xxxx e 13xxxx);
- le aziende romene, a differenza di quelle italiane, non smaltiscono i bagni esausti concentrati (codice CER 11xxxx) a ditte esterne autorizzate, ma trattano tali soluzioni all'interno del proprio impianto di depurazione, con conseguente sovraccarico per l'impianto. I fanghi di depurazione vengono inoltre stoccati definitivamente in azienda. Lo sviluppo di impianti di depurazione consortili e di smaltitori autorizzati consentirebbe invece di gestire i rifiuti in maniera integrata e di abbattere i costi gestionali per gli impianti di trattamento delle acque reflue delle singole aziende.

8. GESTIONE DEI RIFIUTI

8.1 La gestione dei rifiuti secondo la normativa italiana

Definizione di rifiuto

La gestione e gli adempimenti in materia di rifiuti sono regolati dalla parte IV del testo unico ambientale D.Lgs. 152/2006. All'art.183 viene definito come rifiuto qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nelle categorie riportate nell'Allegato A della succitata normativa e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi. Nella norma vengono definiti i criteri di priorità nella gestione dei rifiuti, che possono essere così riassunte:

- la prevenzione e la riduzione della produzione e della nocività dei rifiuti;
- recupero dei rifiuti mediante riciclo, reimpiego, riutilizzo o ogni altra azione intesa ad ottenere MPS, nonché all'uso di rifiuti come fonte di energia;
- smaltimento (molto residuale).

Il recupero viene definito come qualsiasi operazione che utilizza rifiuti per generare materie prime secondarie, combustibili o prodotti, attraverso trattamenti meccanici, termici, chimici o biologici, incluse la cernita e la selezione. La disciplina in materia di rifiuti si applica dunque fino al completamento delle operazioni di recupero.

Definizione di produttore di rifiuti

E' la persona la cui attività ha prodotto rifiuti e la persona che ha effettuato pretrattamenti o miscugli che hanno mutato la composizione dei rifiuti.

Definizione di detentore

E' il produttore di rifiuti o la persona fisica o giuridica che li detiene.

Per quanto riguarda i rifiuti speciali, il produttore assolve i propri obblighi con le seguenti priorità:

- autosmaltimento dei rifiuti
- conferimento a terzi autorizzati;
- conferimento ai soggetti che gestiscono il servizio pubblico di raccolta dei rifiuti urbani, con i quali sia stata stipulata apposita convenzione;
- per rifiuti pericolosi destinati allo smaltimento per distanze superiori a 350 Km è obbligatorio utilizzare il trasporto ferroviario

La responsabilità per il corretto recupero e smaltimento dei rifiuti è esclusa:

- in caso di conferimento dei rifiuti al servizio pubblico di raccolta;
- in caso di conferimento a soggetti autorizzati, a condizione che il detentore abbia ricevuto il formulario controfirmato entro tre mesi (6 per spedizioni transfrontaliere) dalla data di conferimento dei rifiuti al trasportatore.

Deposito temporaneo

Il deposito temporaneo è un raggruppamento di rifiuti effettuato prima della raccolta nel luogo in cui sono prodotti, **non soggetto ad autorizzazione ma a particolari modalità di gestione** (vedi 8.3).

Lo stoccaggio

Il deposito dei rifiuti può essere suddiviso in due attività: il deposito preliminare per i rifiuti destinati allo smaltimento e la messa in riserva, per i rifiuti destinati al recupero.

Registro di carico e scarico

Il Registro contiene le informazioni sulle caratteristiche quali e quantitative dei rifiuti prodotti e gestiti, costituiscono la base dati per la compilazione del MUD e consentono l'effettuazione dei controlli da parte delle autorità preposte. Sono stati adottati due modelli uniformi di registri: il modello A per i detentori e B per intermediari e commercianti. I registri non devono essere vidimati. Le annotazioni sul registro devono avvenire secondo le tempistiche seguenti:

- 10 giorni per i produttori,raccoglitori, trasportatori, commercianti, intermediari e consorzi;
- 2 giorni per recuperatori e smaltitori.

Formulario di identificazione del rifiuto

Il formulario è il documento che deve accompagnare il trasporto dei rifiuti, ad eccezione dei rifiuti urbani e dei rifiuti trasportati dal produttore stesso fino ad un massimo di 30 Kg o litri giornalieri. Il formulario deve essere redatto in 4 esemplari e deve:

- essere redatto e firmato su tutti e quattro gli esemplari dal produttore/detentore;
- essere controfirmato su tutti e 4 gli esemplari dal trasportatore;

La prima copia resta al produttore/detentore; le altre copie sono acquisite dal trasportatore e devono essere datate e controfirmate dall'impianto di destini. Di queste tre copie, 1 resta all'impianto, 1 al trasportatore e la quarta deve essere inviata dal trasportatore al detentore entro 3 mesi.

Il MUD

Il modello unico di dichiarazione ambientale contiene le informazioni relative alle tipologie e quantità di rifiuti prodotti, trasportati e smaltiti e di imballaggi prodotti e/o utilizzati nell'anno precedente. Per i rifiuti riutilizzano le informazioni contenute nei registri di carico e scarico e si fa riferimento alla catalogazione CER. Sono esonerati i produttori di rifiuti speciali non pericolosi. Il MUD deve essere consegnato alla Camera di Commercio territorialmente competente ogni anno entro il 30 aprile e deve essere presentato su supporto magnetico.

8.2 Il controllo dei rifiuti prodotti

Il controllo, basato su opportuni monitoraggi, rappresenta l'insieme delle procedure e delle tecniche che consentono, per un verso, di mantenere una conoscenza continua e d'insieme sull'evoluzione dei parametri ambientali di rilievo per l'esercizio di un impianto e, per un altro verso, di costituire la base informativa per l'azione di verifica di conformità alle normative ambientali vigenti. L'approccio integrato previsto dalla Comunità Europea nei controlli ambientali impone di ottimizzare la scelta dei parametri da monitorare e di controllare le performance ambientale tramite modalità di controllo indiretto. Infatti, con l'obiettivo di esemplificare le modalità di controllo indiretto possono essere definiti indicatori di performance ambientali che andranno rapportati all'unità di produzione. Ad esempio, nel Piano di monitoraggio e controllo delle aziende soggette ad Autorizzazione Ambientale Integrata, sono stati spesso proposti dal gestore e/o imposti dall'autorità competente indicatori ambientali per misurare le performance ambientali e le frequenze con cui presentare i report all'ente di controllo.

Nella tabella seguente viene indicata una proposta di monitoraggio e controllo degli indicatori di performance, con responsabilità e tempistiche:

FASE	DESCRIZIONE	GESTORE	GESTORE	ENTE DI CONTROLLO	ENTE DI CONTROLLO
		AUTOCONTROLLO	REPORT	ISPEZIONE PROGRAMMATA	ESAME REPORT
Misure periodiche dei rifiuti prodotti	vedi tabella indicatori	Almeno bimestrale	Annuale	Annuale	annuale
Calcolo dell'efficienza dell' Impianto di depurazione	Calcolo della CrO3 nei fanghi dalla differenza tra il bisolfito stechiometrico e quello effettivamente impiegato	Semestrale	Annuale	/	/
Controlli depositi rifiuti	Vedi tabella	Controllo giornaliero/settimanale	Giornaliero/ Settimanale	Annuale	annuale

Tabella 8.1: controllo e monitoraggio degli indicatori di performance

Per avere un riferimento rappresentativo dell'efficienza ambientale proporzionale alla capacità produttiva per tutte le aziende galvaniche e al quale rapportare le singole aziende evidenziando eventuali scostamenti si possono prendere in considerazione i seguenti aspetti:

- il numero di telai lavorati nel corso dell'anno può essere assunto come valore di riferimento per la produzione di una singola azienda, ma non può essere confrontabile con quello di altre aziende, in considerazione delle diverse superfici e forme che caratterizzano i rispettivi telai e pezzi lavorati;
- la superficie dei pezzi esposta alla deposizione, nel caso fosse geometricamente determinata, non appare utilizzabile come riferimento, in quanto variabile in funzione della forma e del numero di pezzi caricati sui telai;
- gli ampere*ora alimentati alla vasca della sgrossatura anodica come parametro proporzionale alla superficie complessiva dei pezzi esposta alla deposizione. Tuttavia, non disponendo tutti gli impianti dello strumento di misura, l'ipotesi non è percorribile;
- il volume delle vasche di trattamento è proporzionale alla potenzialità produttiva di un'azienda, ma non è detto che sia proporzionale alla sua produttività;
- dallo studio riportato nel documento "Emas nelle rubinetterie" (pubblicato da Rubineco e realizzata da Arpa Piemonte, Provincia e Associazione industriale di Novara) è invece emersa una sostanziale omogeneità dal confronto dei dati relativi ai consumi annuali di nichel (metallo+sali), che rappresenta la produzione e consente di disporre di un valore variabile annualmente con l'andamento produttivo dell'azienda;
- un'analoga considerazione impostata sui consumi annui di anidride cromica ha ottenuto una notevole disomogeneità di valori. Infatti il rendimento del cromo è del 20%, mentre quello del nichel è pari se non superiore del 90%, tale percentuale corrisponde al metallo che rimane adeso al pezzo durante l'immersione del telaio nella vasca di cromatura e

nichelatura. La quantità rimanente di cromo e nichel presente come soluzione di sali costituenti il bagno galvanico viene asportata durante il sollevamento dei telai e allontanata per trascinamento.

Gli indicatori ambientali relativi ai rifiuti possono essere dunque rappresentati dai volumi annui smaltiti (solidi, liquidi, pericolosi e non) rapportati al consumo di nichel, espresso come t/100 Kg di nichel. Gli indicatori devono infatti essere normalizzati in modo da essere confrontabili con aziende che hanno produttività diversa.

Nella tabella sono riportati alcuni degli indicatori di performance ambientale relativi ai rifiuti utilizzati come indicatori di efficienza ambientale sia dalle aziende che dagli enti di controllo italiani:

Indicatore e sua descrizione	Unità di misura
Rifiuti pericolosi /100 Kg di Ni acquistati	T/100 Kg di Ni
Rifiuti non pericolosi /100 Kg di Ni acquistati	T/100 Kg di Ni
Rifiuti totali /100 Kg di Ni acquistati	T/100 Kg di Ni
Fanghi /100 Kg di Ni acquistati	T/100 Kg di Ni
% rifiuti inviati a smaltimento	T rifiuti smaltiti/t rifiuti totali *100
% rifiuti inviati al recupero	T rifiuti recuperati/t rifiuti totali *100
Residui riciclata/massa versata a magazzino	Kg /Kg
Reflui scaricati /consumo di nichel	M3/100 Kg
Rapporto di ricircolo acque percentuale	Portata acque prodotte/portata acqua riciclata

Tabella 8.2: esempi di indicatori di performance

Dall'esame degli indicatori ambientali emerge che esiste uno stretto rapporto tra consumo di acqua e produzione di rifiuti in genere. Per tale ragione sono stati riportati indicatori non direttamente collegati alla gestione dei rifiuti ma ad essa connessi. Il fatto può essere spiegato considerando gli effetti prodotti dalla presenza o meno di un impianto di depurazione chimico-fisico e dall'inserimento nei cicli produttivi di ricicli e/o sistemi di separazione di specifici inquinanti e/o di riconcentrazione dei bagni galvanici.

Nella tabella seguente vengono invece esemplificate alcune modalità di controlli dei depositi dei rifiuti speiali pericolosi:

Attività	Rifiuti prodotti (CER)	Ubicazione stoccaggio	Modalità di controllo e frequenza	Modalità di registrazione dei controlli
Lavorazioni meccaniche	130105*	Scarrabile sotto tettoia	Controllo visivo per escludere percolazioni di olio settimanale	Elettronico su sistema di gestione interno
Sgrassaggio, attivazione elettrolitica	110107 basi di decappaggio	Vasca polmone	Controllo visivo per escludere perdite	I.C.S.
Nichelatura	110110 fanghi e residui di filtrazione	Scarrabile sotto tettoia	I.C.S.	I.C.S.
Impianto di depurazione	110116 resine a scambio ionico esaurite	Scarrabile sotto tettoia	I.C.S.	I.C.S.
	190805* fanghi	Scarrabile sotto tettoia	I.C.S.	I.C.S.

Tabella 8.3: il controllo dei depositi di rifiuti

8.3 Gestione dei rifiuti e degli stoccaggi

I rifiuti sono gestiti in regime di deposito temporaneo e dovranno essere seguite le indicazioni sotto elencate:

1. I rifiuti e i materiali di scarto dovranno essere consegnati a Ditte autorizzate per il loro recupero o, in subordine, il loro smaltimento.
2. Il gestore è tenuto a verificare che il soggetto a cui consegna i rifiuti sia in possesso delle necessarie autorizzazioni.
3. E' consentito lo stoccaggio di rifiuti prodotti durante il ciclo di fabbricazione sia all'interno dei locali dello stabilimento che all'esterno (area cortilizia) purché collocati negli appositi contenitori e gestiti con le adeguate modalità. In particolare dovranno essere evitati sversamenti di rifiuti al di fuori dei contenitori e tutte le aree di deposito rifiuti devono essere pavimentate ed impermeabilizzate.
4. I rifiuti liquidi (compresi quelli a matrice oleosa) devono essere contenuti nelle apposite vasche a tenuta o qualora stoccati in cisterne fuori terra o fusti, deve essere previsto un bacino di contenimento adeguatamente dimensionato.
5. Non è in nessun caso consentito lo smaltimento di rifiuti tramite interramento.

Il deposito temporaneo deve inoltre rispettare requisiti e tempistiche differenti a seconda che il rifiuto sia pericoloso o non pericoloso.

RIFIUTI NON PERICOLOSI

Devono essere asportati quando il quantitativo totale raggiunge i 20 m3 e comunque entro un anno dal deposito, oppure ogni 3 mesi indipendentemente dalla quantità in deposito; devono essere conservati separati per tipologia omogenea, preferibilmente al riparo da acqua meteorica e vento.

RIFIUTI PERICOLOSI

- Devono essere asportati quando il quantitativo totale raggiunge i 10 m3 e comunque entro un anno dal deposito, oppure ogni 2 mesi indipendentemente dalla quantità in deposito;
- se il deposito avviene in cumuli, questi devono essere realizzati su basamenti resistenti all'azione degli agenti atmosferici;
- devono essere conservati separati per tipologia omogenea, preferibilmente al riparo da acqua meteorica e vento;
- se il deposito avviene in recipienti fissi o mobili, devono rispettare requisiti di resistenza in relazione alle proprietà chimico-fisiche ed alle altre caratteristiche di pericolosità dei rifiuti contenuti. Devono inoltre essere contrassegnati con etichette e targhe ben visibili;
- i recipienti mobili devono essere dotati di idonee chiusure per impedire la fuoriuscita del contenuto, di accessori e dispositivi per effettuare le operazioni di riempimento e svuotamento in sicurezza, mezzi di presa per rendere sicura la movimentazione, di un

bacino di contenimento di dimensione pari a 1/3 della capacità totale dei recipienti e comunque pari alla capacità del recipiente più capiente;

- i serbatoi per il deposito di rifiuti liquidi devono essere dotati di un bacino di contenimento di capacità pari all'intero volume del serbatoio ed essere dotati di opportuni dispositivi antitraboccamento.

9. SOLUZIONI TECNICHE E TECNOLOGICHE INDIVIDUATE PER LA RIDUZIONE ED IL TRATTAEMNTO DEI RIFIUTI

9.1 Analisi delle possibilità di ridurre la produzione e/o la pericolosità dei rifiuti

Nel presente capitolo verranno affrontate le migliori tecnologie applicabili per la riduzione della quantità e della pericolosità dei rifiuti prodotti. Per prevenire o almeno ridurre la produzione di rifiuti risultano fondamentali le tecnologie che vengono qui elencate e approfondite nei paragrafi successivi:

A) Sostituzione di sostanze pericolose con altre non pericolose

Vengono di seguito descritte le tecniche per ridurre le emissioni e/o l'utilizzo di sostanze pericolose nei processi galvanici. In particolare, una ragionata scelta sugli additivi da utilizzare può, a patto di trovare i giusti compromessi, garantire notevoli economie di esercizio e ottimi risultati di depurazione, riducendo il consumo di reagenti ed il volume delle vasche. Ad esempio, risulta fondamentale che il dosaggio dei reattivi avvenga tramite sistemi automatici, per ridurre sovradosaggi.

EDTA

Evitare l'uso di EDTA e di altri agenti chelanti mediante:

- utilizzo di sostituti biodegradabili come quelli a base di gluconato;
- usando metodi alternativi come il ricoprimento diretto.

Dove l'EDTA deve essere usato le MTD sono:

- minimizzare il suo rilascio mediante tecniche di conservazione;
- assicurarsi che non vi sia EDTA nelle acque di scarico mediante l'uso di opportuni trattamenti.

PFOS

Ci sono delle possibilità limitate di sostituire il PFOS. Dove il PFOS deve essere utilizzato e/o dove non è possibile ridurne l'uso:

- monitorando l'aggiunta di materiali contenenti PFOS misurando la tensione superficiale;
- minimizzando l'emissione dei fumi usando, ove possibile, sezioni isolanti flottanti;
- cercando di chiudere il ciclo.

I PFOS possono essere sostituiti nei seguenti casi:

- in impianti di anodizzazione usando i tensioattivi senza PFOS;
- in altri processi usando processi senza PFOS;

- sigillando i processi delle linee automatizzate (usualmente destinate al trattamento di un solo prodotto specifico).

Cianuro

Non è possibile sostituire il cianuro in tutte le sue applicazioni; comunque la sgrassatura mediante cianuro non è MTD. Dove il cianuro deve essere utilizzato sono da valutare le MTD che cercano di chiudere il ciclo.

Cianuro di Zinco

E' MTD sostituire, ove possibile, la soluzione di cianuro di zinco con:

- zinco acido per una efficienza energetica ottimale, minori emissioni e finitura decorativa più brillante;
- zinco alcalino senza cianuro dove la distribuzione dei metalli è importante.

Cianuro di Rame

E' MTD sostituire, ove possibile, il cianuro di rame con acido o pirofosfato di rame, ad eccezione di:

- deposito di fondo su acciaio, su fusioni di zinco, alluminio e sue leghe;
- dove il deposito di fondo di rame sull'acciaio o altre superfici sarà seguito da un deposito di rame

Cadmio

E' MTD eseguire la cadmiatura in delimitate e separate aree con monitoraggio delle emissioni in acqua separato.

Cromatura decorativa

Per utilizzi decorativi le MTD per sostituire il cromo esavalente sono:

- uso di cromo trivalente. Laddove sia necessaria una maggior resistenza alla corrosione si può procedere con una fase di passivazione;
- con tecniche senza cromo, come le leghe cobalto-stagno, dove è possibile.

Le soluzioni per la deposizione del cromo esavalente richiedono notevoli investimenti e attrezzature specifiche (anodi) per cui la soluzione non può essere cambiata di lotto in lotto. In ogni caso, per minimizzare le quantità di cromo esavalente è possibile usare tecniche di cromatura a freddo. Laddove esistano più linee di processo di cromo decorativo è consigliabile riconvertire una o più linee a cromo trivalente, mantenendo le altre a cromo esavalente. Quando si cambia a cromo trivalente o altre soluzioni, è opportuno verificare l'interferenza degli agenti complessanti con il trattamento delle acque di scarico.

Cromo esavalente

Ci sono delle limitazioni generali nella sostituzione del cromo esavalente con il cromo trivalente, che non può essere usato in larga scala nel trattamento dell'acciaio per motivi economici e non può essere usato per la cromatura a spessore. Quando si usa la deposizione al cromo esavalente le MTD sono:

- riduzione delle emissioni aeriformi mediante una o la combinazione delle seguenti tecniche:

-copertura delle soluzioni durante le fasi di deposizione lunghe (cromatura dura o a spessore) o nei periodi non operativi

-usare estrazione dell'aria con condensazione delle nebbie nell'evaporatore per il recupero dei materiali. Le sostanze che interferiscono con il processo possono esser rimosse dal condensato prima di essere riutilizzato, o rimosse durante il mantenimento del bagno. Le acque di risulta vanno inviate al depuratore

-nei nuovi impianti e dove i pezzi da lavorare sono sufficientemente uniformi (dimensionalmente) confinare le linee/vasche di trattamento

-operare con soluzioni di cromo esavalente in base a tecniche che portino alla ritenzione del CrVI nella soluzione di processo.

Per ridurre la produzione di rifiuti contenenti cromo è possibile sostituire i rivestimenti a base di cromo VI con altri a base di:

1. cromo trivalente ai cloruri o solfati
2. cromatura a freddo
3. impiegando tecniche alternative (PVD)

Alcuni esempi di questi trattamenti alternativi vengono di seguito esposti.

Un processo esente da Cr VI è quello della **fosfocromatazione,** in cui si depositano rivestimenti a base di FOSFATO DI CROMO TRIVALENTE e dunque non va annoverato fra i sistemi da bandire. Anzi è bene ricordare che esso, a tutt'oggi, è largamente impiegato in tutto il settore dei trattamenti di Alluminio PER CONTENITORI ALIMENTARI; per spiegarsi, quasi tutti i coperchi in alluminio cosiddetti "easy open" (sistemi a strappo come i coperchi dei barattoli per bevande gassate: birra, coca, sprite etc.) sono ricavati da Coil di Alluminio pretrattati con fosfocromatazione. La finitura è regolarmente approvata dalla Food & Drug Administration americana e da tutte le omologhe istituzioni mondiali. Il processo di fosfocromatazione ha un meccanismo che parte effettivamente da un bagno contenente sia Fosfati che Cromati (Cromo VI) ma produce poi un rivestimento che NON contiene Cromo esavalente come si può vedere dalle reazioni seguenti.

- Reazione 1 : $2\ Al + 2\ H_3PO_4 = 2\ Al\ PO_4 + 6\ H^+$

- Reazione 2 : $2\ CrO_3 + 6\ H = 2\ Cr(OH)_3$ - Reazione 3 : $2\ Cr(OH)_3 + 2\ H_3PO_4 = 2\ CrPO_4 + 6\ H_2O$

Le reazioni 1; 2 e 3 possono essere sintetizzate nella seguente :

$Al + CrO_3 + 2\ H_3PO_4 = Al\ P\ O_4 + Cr\ PO_4 + H_2O$

Questa reazione rappresenta quasi per intero il processo. Il completamento del processo avviene, infatti, per una contemporanea e parallela precipitazione sulla superficie di Idrossido di Alluminio, secondo la seguente reazione:

$2\ Al + 3 + 4\ H_2O = 2\ AlO\ (OH) + 6\ H^+$

E' interessante notare come, in pratica, il processo è analogo a quello della cromatazione classica OVE PERÒ I FOSFATI SOSTITUISCONO I CROMATI e formano perciò FOSFATI DI ALLUMINIO E DI CROMO TRIVALENTE accanto a Idrossidi di Alluminio.

La tecnica della **cromatura a freddo** è una nuova tecnica che è entrata in produzione nel 2000 in un impianto italiano. La temperatura del bagno di processo con Cr VI viene mantenuta tra i 18°C – 19°C grazie a un sistema di raffreddamento (invece dei 25°C – 35°C). A questa temperatura la concentrazione del Cr VI nella soluzione di processo può essere ridotta del 50%. La qualità del rivestimento è la stessa.

Benefici ambientali ottenuti:

_ minimizzazione del cromo esavalente utilizzato ed emesso

_ minimizzazione dell'evaporazione dalle soluzioni di processo

_ minore energia usata nel processo di elettrolisi

_ riduzione dell'esposizione dei lavoratori

_ riduzione del consumo di acqua

_ riduzione nell'impiego di reagenti per il trattamento di acque reflue

_ riduzione dei fanghi prodotti

Cross-media effect:

Maggior energia richiesta per la refrigerazione/raffreddamento (da considerare nel conto costi/benefici).

La **tecnologia di rivestimento alternativa PVD** *(deposizione fisica in fase vapore)* è stata sviluppata a livello industriale (solo negli ultimi 20 anni), nel settore automotive ed è in fase di sviluppo l'applicazione al settore delle rubinetterie. A tale fine è stato finanziato dall'Unione Europea il progetto LIFE "CLEAN DECO"[*]. Tale tecnologia si prefigge di poter sostituire i processi galvanici attraverso la produzione a bassa temperatura di rivestimenti sottili (1-100 micron) di elevatissime caratteristiche fisiche e meccaniche, per applicazioni antiusura, anticorrosione, biocompatibili e decorative in vari settori industriali e su differenti tipi di materiali metallici e non metallici. Il processo PVD è caratterizzato dall'utilizzo di tecnologia ad alto vuoto: le camere in cui avviene il processo hanno pressioni pari a 10^{-7}mmbar. Attualmente l'utilizzo dei bagni galvanici determina una notevole produzione di acque reflue (che contengono in particolare cromo). Il rendimento catodico dei bagni di cromatura è molto basso aggirandosi intorno al 20%. Per questa ragione l'80% del consumo di cromo va a finire nelle acque reflue, sotto forma di cromo esavalente. La possibilità di recupero di queste acque reflue è modesta a causa della presenza di elementi inquinanti che non sono compatibili con il processo galvanico di cromatura. Il cromo

[*] Progetto LIFE "CLEAN DECO - Sviluppo di una tecnologia pulita di rivestimento PVD per applicazioni decorative su componenti metallici di grandi serie in sostituzione delle tecnologie di rivestimento tradizionali" (www.envipark.com/progetti)

esavalente deve essere ridotto a cromo trivalente che può essere precipitato come idrato di cromo e forma i rifiuti solidi tossici (fanghi), con un grandissimo aumento di peso (circa 10 volte superiore all'acido cromico trascinato di partenza), e conseguentemente con notevoli costi di smaltimento. Il costo di smaltimento dei fanghi ottenuti è di circa 0,25 €/kg, per cui per ogni tonnellata di anidride cromica di partenza si producono 8 tonnellate di rifiuti solidi tossici con un costo di smaltimento pari a circa 2000 € per tonnellata.

Il vantaggio ambientale della sostituzione del trattamento di cromatura con il processo innovativo PVD consiste nell'eliminazione del cromo e suoi derivati nelle acque reflue e nelle lavorazioni, nel forte risparmio idrico, nella riduzione di emissioni gassose nocive.

I processi PVD consentono inoltre un risparmio elevato di consumo di acque di processo (ogni impianto galvanico consuma mediamente 50 m^3 di acqua al giorno, ad un costo di 0,75 – 1,5 €/ m^3). Per cui la sostituzione della cromatura porterebbe a un altro beneficio ambientale dovuto a un forte risparmio di acqua per usi industriali.

Emissioni gassose nocive, composte da vapori acidi, dovute a:

Sgrossatura: produzione di vapori, nebbie alcaline (sode caustiche, silicati, fosfati) con relativi problemi di abbattimento;

Il cromo esavalente è considerato cancerogeno per l'uomo a seguito di prolungate inalazioni.

Il risparmio totale per le industrie dei rubinetti è quantificabile in un risparmio sui costi di produzione del 4-5% senza contare i risparmi sull'abbattimento delle emissioni gassose (difficilmente quantificabili), a cui vanno aggiunti i vantaggi sul miglioramento della salute degli operatori, e sulla possibilità di incrementare il proprio mercato con prodotti tecnologicamente più avanzati.

La produttività risulta inferiore alle normale tecniche di deposizione, ma per alcune lavorazioni è già applicabile ed economicamente sostenibile.

B) Tecnologie per il ricircolo delle acque nel ciclo galvanico

Le tecnologie di depurazione spinte delle acque reflue consente di ottenere i seguenti vantaggi:

- riduzione della produzione di fanghi di depurazione pericolosi
- riduzione dei rifiuti liquidi da avviare allo smaltimento
- riduzione dei consumi idrici con l'incremento del ricircolo delle acque trattate

Nelle pagine successive vengono esemplificate le migliori tecnologie di depurazione:

REATTORE BATCH PER CONCENTRATI

I reattori batch permettono l'implementazione di numerosi processi che possono essere affinati in funzione delle peculiari necessità derivanti dalle particolari caratteristiche dei concentrati prodotti dall'impianto. La disponibilità di un congruo numero di questi dispositivi consente anche di gestire i picchi di portata dovuti allo scarico dei concentrati, in quanto i reattori possono essere utilizzati come vasche di accumulo. Le grandi possibilità offerte da questo tipo di reattori possono essere sfruttate sia con una gestione manuale del processo sia con un sistema di controllo automatico

facente capo ad un personal computer. In entrambe i casi è previsto l'utilizzo di sensori di pH e Rx che permettono di monitorare questi importanti parametri di processo. Il dosaggio dei reagenti può essere quindi affidato a sistemi automatizzati che operano secondo programmi di funzionamento detti ricette.

Costruttivamente i reattori batch sono vasche cilindriche con parte superiore aperta e parte inferiore a tronco di cono, questa conformazione consente il loro utilizzo come decantatori e facilita lo scarico dei fanghi. Un agitatore lento (con motoriduttore) realizzato in acciaio inox provvede alla miscelazione del liquido, il livello di miscelazione è modulabile in funzione delle esigenze del processo. Normalmente sono previste valvole per il dosaggio dei seguenti reattivi:

- Acido Solforico o Cloridrico
- Sodio Bisolfito o Ipoclorito
- Solfato o Cloruro Ferroso
- Latte di Calce
- Sodio Idrossido
- Polielettrolita Organico

Con questi reattivi è possibile realizzare i trattamenti normalmente richiesti per eluati e concentrati:

- Ossidazione Cianuri o Riduzione Cromati
- Ossidazione di Fenton
- Alcalinizzazione e maturazione fiocchi

Adattando il ciclo di trattamento all'effettiva necessità si può realizzare una precipitazione ottimale dei metalli e degli inquinanti in genere. Il ciclo può essere modificato in funzione delle particolari caratteristiche dell'acqua da trattare.

SISTEMI DI RICIRCOLO ACQUE DEI PRETRATTAMENTI

Le acque esauste provenienti dalle vasche di lavaggio poste a valle delle fasi di pretrattamento contengono i composti utilizzati per la preparazione del pezzo al successivo trattamento. Fra queste tipologie di acque occorre sicuramente distinguere quelle provenienti da lavaggi posti a valle di trattamenti di tipo alcalino (Sgrassatura) e quelle contenenti residui di trattamenti in ambiente acido (Neutralizzazione Decapaggio). Generalmente in queste fasi di lavorazione vengono utilizzati sali di Sodio quali carbonati, fosfati, silicati e notevoli quantità di tensioattivi per le prime fasi di pulitura del pezzo. Questi trattamenti comportano il passaggio in soluzione di notevoli quantità di sostanze organiche presenti sul pezzo e di metalli. La tecnologia di trattamento utilizzata deve quindi concentrarsi sia sulla rimozione della componente organica presente in soluzione sia sulla riduzione della presenza inorganica. Allo scopo è possibile applicare sia la tecnologia delle resine a scambio ionico sia la più moderna, e per certi versi più adeguata allo scopo, tecnologia dei trattamenti su membrana.

RECUPERO DELLE ACQUE DI LAVAGGIO

È MTD ridurre il consumo di acqua usando risciacqui multipli. Il valore di riferimento per l'utilizzo di acqua negli stadi di risciacquo ottimizzati mediante MTD va da 3 a 20 l/m2 per stadio. Il valore succitato risentirà di molte variabili (forma del pezzo e sua attitudine allo scodellamento, rugosità della superficie del pezzo da trattare, trattamento eseguito sul pezzo prima del lavaggio, …). Le tecniche spray sono tra quelle maggiormente usate.

Per i circuiti stampati in genere il range è intorno a 20-25 l/m2 per stadio o anche superiore, una maggiore riduzione di volume non è possibile a causa dell'alta qualità del prodotto richiesta. Ci sono delle tecniche per recuperare materiali di processo facendo rientrare l'acqua dei primi risciacqui nelle soluzioni di processo.

SISTEMA DI RICIRCOLO ACQUE DI LAVAGGIO DOPO LA NICHELATURA

Le acque di lavaggio che seguono la fase di nichelatura presentano elevate concentrazioni dei sali di Nichel utilizzati per l'elettrodeposizione e notevole presenza di sostanze organiche che costituiscono i necessari additivi utilizzati per ottimizzare il processo.

La sentita necessità di recuperare il Nichel e riciclare le acque di lavaggio ha portato allo sviluppo di alcuni sistemi di trattamento, in particolare con metodi a scambio ionico che, abbinati a pretrattamenti di adsorbimento su carbone attivo, consentono la purificazione ed il ricircolo delle acque di lavaggio. L'adozione di questi sistemi consente d'altronde il recupero del Nichel durante le fasi di rigenerazione delle resine cationiche sia pur con alcune precauzioni. L'esperienza ha però mostrato alcuni limiti relativi all'utilizzo di questo schema di trattamento. L'elevato contenuto di sostanza organica provoca infatti un prematuro esaurimento della capacità adsorbente del filtro a carbone attivo e le resine a scambio ionico non possono far fronte a questo tipo di fughe. L'acqua proveniente da un demineralizzatore è d'altronde generalmente acida: questo può comportare fenomeni di passivazione sulla superficie del metallo e provocare la formazione di macchie sul pezzo.

L'utilizzo di un sistema combinato basato sulla sinergia tra un mezzo di adsorbimento quale il Carbone Attivo in polvere (PAC) e i sistemi di filtrazione su membrane permette di ovviare economicamente al problema. I sistemi su membrana infatti consentono un notevole risparmio in quanto eliminano i problemi connessi allo smaltimento degli elusati di rigenerazione.

Il sistema consigliato consta di due fasi: una prima è caratterizzata dall'utilizzo di PAC finemente disperso. Questo adsorbente risulta più rapidamente efficace rispetto al Carbone Attivo granulare perché il contatto con l'acqua da trattare risulta più intimo. L'acqua così trattata è avviata ad un trattamento di Microfiltrazione o Ultrafiltrazione che permette la separazione e il riuso del Carbone Attivo che viene separato dall'acqua purificata del suo contenuto organico e dalle eventuali sostanze solide presenti. L'acqua così pretrattata può essere sottoposta al successivo trattamento operato mediante un sistema di Osmosi inversa. L'acqua prodotta presenta elevate caratteristiche

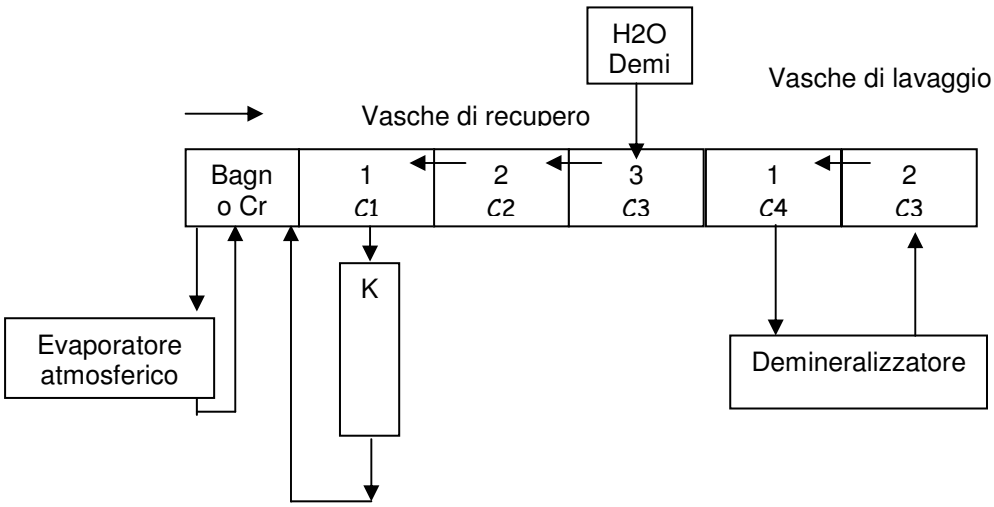
di purezza che garantiscono ottimi risultati nelle fasi di lavaggio.
Un ulteriore vantaggio è costituito dalla possibilità di recupero del Nichel concentrato dal sistema di separazione. Il concentrato recuperato essendo stato sottoposto solo ad un trattamento di tipo fisico presenta caratteristiche adeguate per il riciclaggio nel bagno di nichelatura soprattutto in quanto depurato mediante carbone attivo in polvere.

TRATTAMENTO LAVAGGI DOPO LA CROMATURA
RECUPERO DEL CROMO
A causa della composizione del bagno, che presenta elevate concentrazioni di Acido Cromico, il recupero del Cromo in una linea galvanica è una possibilità allettante. L'operazione di recupero si svolge inserendo un evaporatore/distillatore collegato alle vasche di recupero/lavaggio lento della linea galvanica. Possono essere usati due differentio tipi di Evaporatori/distillatori:

- I concentratori atmosferici
- I distillatori sotto vuoto

Ognuna delle due tipologie di apparecchiature presenta pregi e difetti che possiamo così riassumere:

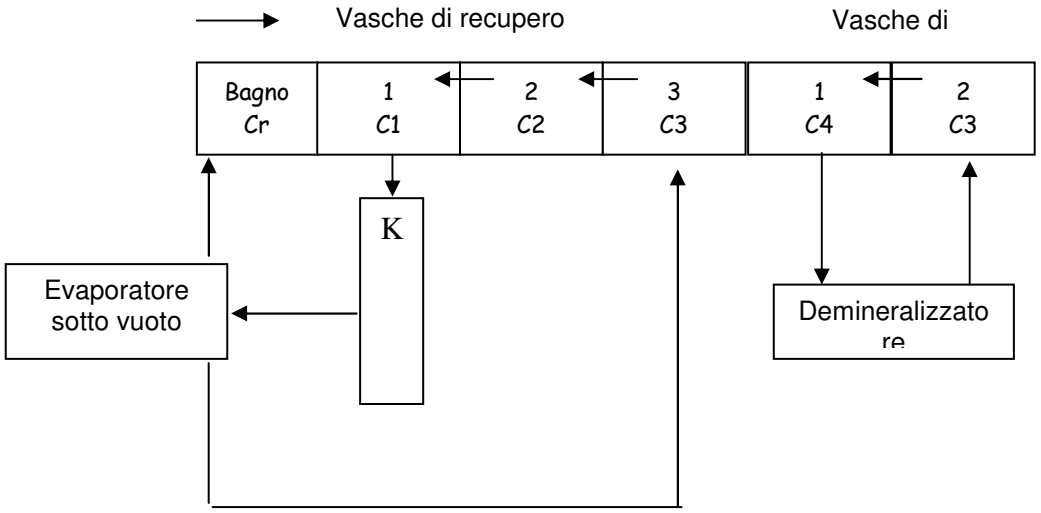
EVAPORATORI ATMOSFERICI
Si tratta di macchine semplici che funzionano sul principio delle torri evaporative ovvero sfruttano una certa quantità di soluzione, preventivamente riscaldata, in un flusso di aria a temperatura ambiente. Una certa quantità dell'acqua contenuta nella soluzione evapora, raffreddando la parte rimanente. Opportuni separatori di gocce evitano trascinamenti di Cromo nell'atmosfera.



Il grande vantaggio di questo tipo di apparecchiature è legato ai materiali costruttivi; è infatti possibile realizzare tutta l'apparecchiatura in materiale plastico (anche lo scambiatore di calore può essere costruito in Teflon o PVDF) eliminando così i problemi di corrosione legati all'Acido Cromico ed ai fluoruri senza far lievitare eccessivamente i costi.

DISTILLATORI SOTTO VUOTO

Queste apparecchiature realizzano la distillazione sottovuoto delle soluzioni di Acido Cromico.



A causa della loro struttura essi richiedono l'utilizzo di metallo sia per le due 'campane' di evaporazione e condensazione che per gli scambiatori di calore. Questo porta all'utilizzo di materiali speciali (Titanio) oppure di rivestimenti anticorrosivi. Rispetto agli evaporatori atmosferici che, operando direttamente direttamente sul bagno galvanico non prevedono una manipolazione del concentrato, questi modelli di distillatori sottovuoto prevedono che il concentrato venga trasferito nel bagno creando così per gli utilizzatori la necessità di maneggiare soluzioni cromiche concentrate. Per mettere in pratica il recupero del Cromo bisogna però verificare attentamente le condizioni operative del bagno. Questa fase di trattamento prevede l'utilizzo di una colonna contenente resina cationica resistente all'ossidazione in ciclo idrogeno. Il livello di rigenerazione di questa colonna è legato alla quantità di metalli da rimuovere. Questa quantità può essere calcolata mediante analisi del bagno di Cromatura (in assenza di recupero del cromo). Moltiplicando la concentrazione di metalli presente per il trascinamento si ottiene il carico orario.

La capacità di rimozione della resina in queste condizioni operative varia al variare della concentrazione di Acido Cromico (che rigenera parzialmente la resina) e può essere desunta dalla seguente tabella. La capacità di scambio è di circa 10 – 15 g di metallo per litro di resina.

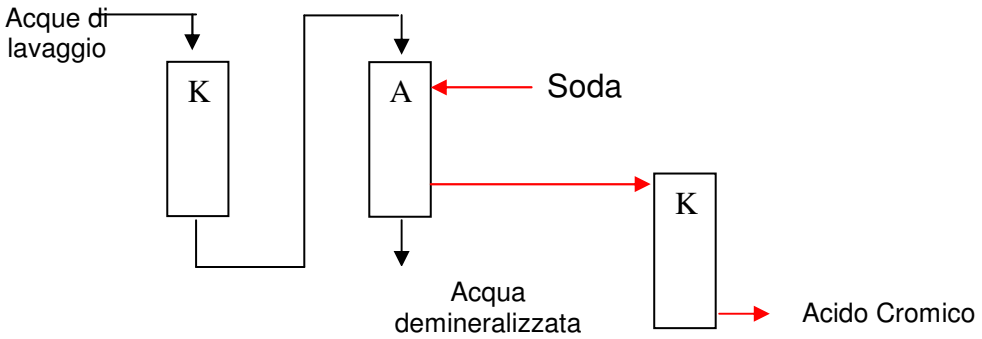
Caratteristiche dell'acqua proveniente dai lavaggi lenti					Efficacia del trattamento con resina cationica forte
CrO_3 g/l	H_2SO_4 g/l	Cu^{++} g/l	Zn^{+} g/l	Cr^{+++} g/l	Percentuale di metalli rimossi
178	1.8	3.1	4.6	10	32
150	1.5	2.7	3.8	8.4	33
100	1.0	1.9	2.6	5.6	47
50	0.5	0.9	1.3	2.8	58

Tabella 9.1: Capacità di rimozione delle resine *(dati "Emas nelle rubinetterie",2001)*

In alcune condizioni è consigliabile collegare una piccola colonna anionica in grado di rendere il lavaggio finale un lavaggio a ricircolo. Questo accorgimento permette di avere un riscontro oggettivo della fine del lavaggio e dell'assenza di residui di Acido Solforico grazie alla diminuzione della conducibilità. L'eluato di rigenerazione deve essere trattato nel sistema chimico fisico oppure smaltito. Il recupero dell'Acido Cromico è un'alternativa interessante mantenendo chiara nella mente del responsabile di processo che si tratta di un ciclo di trattamento complesso che richiede personale specializzato per il suo fiunzionamento.

RICIRCOLO DELL'ACQUA e RECUPERO DEL CROMO

L'acqua utilizzata per i lavaggi 'veloci' presenta limitate concentrazioni di Acido Cromico e dei composti presenti in soluzione nel bagno di deposizione. La maggior parte del trascinamento è infatti recuperata nella fase di lavaggio lento e la portata utilizzata d'acqua per i lavaggi veloci è abbastanza elevata. Per questa fase di trattamento è consigliabile prevedere un ciclo chiuso di riuso dell'acqua. E' anche possibile recuperare il Cromo esavalente sotto forma di acido cromico.
Lo schema di trattamento più utilizzato prevede l'uso di un demineralizzatore così costruito: l'acqua di lavaggio viene avviata (previa prefiltrazione) ad una resina cationica forte in ciclo H^+. Questa resina trattiene i cationi dei metalli in soluzione ed è rigenerata con Acido Solforico. L'acqua acida prodotta è quindi trasferita alla colonna anionica dove sono trattenuti gli anioni Cromato, Solfato e Cloruro se eventualmente presente. L'acqua così prodotta presenta bassa conducibilità e può essere riutilizzata per il ciclo di lavaggio. La resina anionica viene al solito rigenerata mediante Soda Caustica e dal suo eluato di rigenerazione è possibile riottenere gli acidi corrispondenti agli anioni presenti. Per effettuare questa operazione di recupero si tratta l'eluato (contenente principalmente sali di Sodio) con una resina cationica forte operante in ciclo H^+. Il Sodio viene



scambiato con l'idrogeno e l'acqua trattata può essere riutilizzata nella vasca di deposizione tramite passaggio nel sistema di concentrazione. Come per tutti i trattamenti di recupero occorre evitare la concentrazione di composti indesiderati nella vasca di deposizione. Il processo di recupero del Cromo deve quindi essere valutato con attenzione per verificarne caso per caso l'applicabilità.

9.2 Utilizzo dei rifiuti prodotti all'interno dello stesso ciclo produttivo o in altri cicli produttivi

I metalli possono essere recuperati tramite celle elettrochimiche per i recupero all'interno della stessa azienda, ad esempio come materiali anodici, oppure come recupero esterno (es. per le fonderie). Dati i costi degli impianti di recupero è certamente più conveniente ridurre la perdita di materie prime durante il processo.

Prevenzione e riduzione della perdita di materie prime

La perdita di metalli e altri elementi può essere molto ridotta usando MTD nel processo di produzione con conseguente riduzione di fanghi prodotti dall'impianto di trattamento delle acque reflue. La perdita di metalli ed altri elementi è legata principalmente all'efficienza di adesione del metallo alla superficie trattata e ai fenomeni di drag-in e drag-out.

Le MTD per prevenire la perdita di metalli e materie prime (sia metalliche che non metalliche) si ottengono riducendo e gestendo il drag-out, aumentando il recupero del drag-out, includendo scambiatori ionici, membrane, evaporazione ed altre tecniche per concentrare e riusare il drag-out e l'acqua di risciacquo riciclata.

Riduzione del drag-out in impianti a telaio

Le MTD per la riduzione del drag-out delle soluzione nei processi che usano i telai consistono in una combinazione delle seguenti tecniche:

- sistemazione dei pezzi da trattare in modo da evitare la ritenzione dei liquidi di processo, riducendo i fenomeni di scodellamento;
- massimizzazione del tempo di sgocciolamento. Questo può essere limitato da:

_ tipo di soluzioni usate;

_ qualità richiesta (tempi di drenaggio troppo lunghi possono causare una asciugatura del substrato creando problemi qualitativi nella fase di trattamento successiva);

_ tempo di ciclo disponibile/attuabile nei processi automatizzati;

- ispezione e manutenzione regolare dei telai verificando che non vi siano fessure e che il loro rivestimento conservi le proprietà idrofobiche;
- accordo con il cliente per produrre pezzi disegnati in modo da non intrappolare le soluzioni di processo e/o prevedere fori di scolo;
- sistemi di ritorno in vasca delle soluzioni scolate;
- lavaggio a spruzzo, a nebbia o ad aria in maniera da mandare l'eccesso di soluzione nella vasca di provenienza. Questo può essere limitato dal:

_ tipo di soluzione;

_ qualità richiesta;

_ tipo di impianto.

Un utilizzo eccessivo dello spray può causare aerosol di sostanze chimiche e l'asciugatura troppo rapida (e non uniforme) può macchiare le superfici. Questo può essere evitato usando:
- spray in ambienti chiusi;
- spray a bassa pressione.

Riduzione del drag-out in impianti a rotobarile

Le MTD per prevenire il drag-out delle soluzioni di processo nei rotobarili sono:
- costruire il rotobarile in plastica idrofobica liscia, ispezionarlo regolarmente controllando le aree abrase, danneggiate o i rigonfiamenti che possono trattenere le soluzioni;
- assicurarsi che i fori di drenaggio abbiano una sufficiente sezione in rapporto allo spessore della piastra per ridurre gli effetti di capillarità;
- massimizzare la presenza di fori nel rotobarile, compatibilmente con la resistenza meccanica richiesta e con i pezzi da trattare;
- sostituire i fori con le mesh-plugs sebbene questo sia sconsigliato per pezzi pesanti e laddove i costi e le operazioni di manutenzione possano essere controproducenti.

Le MTD per ridurre il drag-out mentre si estrae il rotobarile dal bagno sono:
- estrarre lentamente il rotobarile;
- ruotare a intermittenza il rotobarile;
- risciacquare usando un tubo dentro il rotobarile, qualora sia convenientemente attuabile il recupero di materia prima nelle soluzioni di provenienza, considerando anche le possibilità impiantistiche concrete;
- prevedere canali di scolo che riportano le soluzioni in vasca;
- inclinare il rotobarile quando possibile.

Queste tecniche da un lato riducono il drag-out nei rotobarili, dall'altro rendono più efficiente il risciacquo degli stessi, in quanto c'è meno soluzione.

Riduzione del drug-out nelle linee manuali

Le MTD delle linee manuali sono:
- sostenere il rotobarile o i telai in scaffalature sopra ciascuna attività per assicurare il corretto drenaggio ed incrementare l'efficienza del risciacquo spray;
- incrementare il livello di recupero del drag-out usando altre tecniche descritte.

Riduzione dei sovradosaggi

Le MTD per prevenire la perdita di materie prime dovute al **sovradosaggio** si ottengono monitorando le concentrazioni di sostanze, registrando e confrontando gli utilizzi delle stesse, fornendo ai tecnici responsabili i dati per ottimizzare le soluzioni di processo. Questo di solito viene fatto mediante analisi statistica e dosaggio automatico.

Recupero dei materiali – closing the loop

E' MTD cercare di recuperare i materiali dai lavaggi/risciacqui se è possibile riutilizzarli nel processo. In generale il ciclo chiuso non può essere raggiunto, per tale motivo è stata cassata la definizione inglese "closed loop" sostituendola con la più flessibile definizione "Closing the loop". Closing the loop significa quindi cercare di chiudere il ciclo applicando determinate tecniche operando su una data fase del processo.

Le limitazioni alla chiusura del ciclo di una fase di processo possono discendere da:

- limiti massimi di concentrazione cui deve sottostare la soluzione operativa
- limiti derivanti dall'eccessivo impiego di risorse ed energie necessarie per rendere riutilizzabile nel processo quanto recuperato
- limiti di applicabilità continua nel tempo della tecnica

Closing the loop per i processi chimici può essere raggiunto mediante una intelligente combinazione delle seguenti tecniche: risciacquo in cascata, scambio ionico, tecniche a membrana, evaporazione.

Closing the loop può ottimizzare il livello di utilizzo delle materie prime, ed in particolare può:

- ridurre l'uso di materie prime e acqua;
- raggiungere bassi livelli di emissione essendo una tecnica di trattamento point-source;
- ridurre la necessità del trattamento end of pipe dell'acqua di scarico;
- ridurre l'utilizzo complessivo di energia se in congiunzione con l'utilizzo di evaporatori al posto di sistemi di raffreddamento;
- ridurre l'utilizzo di sostanze chimiche per trattare e recuperare i materiali le quali a loro volta finirebbero nell'acqua di scarico;
- ridurre la perdita di materiale stabili come PFOS, dove usati.

Closing the loop è stato impiegato con successo per trattamenti su alcuni substrati come:

- metalli preziosi;
- cadmio;
- nichelatura in rotobarile;
- ramatura, nichelatura e cromatura esavalente per scopi decorativi;
- cromatura a spessore.

Mantenimento delle soluzioni di processo

Al fine di ridurre la produzione di rifiuti liquidi pericolosi è fondamentale applicare le migliori tecniche disponibili per il mantenimento delle soluzioni di processo (bagni di grassaggio e di deposizione elettrolitica). I mezzi per aumentare la vita delle soluzioni operative si basano su:

- determinazione dei parametri critici di controllo (es. pH, temperatura e concentrazione delle specie chimiche presenti), cercando di mantenerli entro limiti accettabili;
- riduzione dei contaminanti (elettrolisi selettiva con recupero dei metalli, membrane e resine a scambio ionico)

Riduzione dei rifiuti contaminati da oli e grassi

Al fine di ridurre i **rifiuti contaminati da oli e grassi** è necessario che i trattamentisti, che lavorano per conto terzi, si coordinano con il cliente per minimizzare la quantità di olio presente sui pezzi o per impiegare oli più facilmente biodegradabili.

9.3 Recupero di materia o di energia dai rifiuti prodotti

Il recupero di materia può avvenire sia dalle acque di risciacquo sia dai fanghi di depurazione.

Il recupero dei metalli dalle acque di lavaggio dei processi di nichelatura, zincatura, ramatura, doratura, cadmiatura e cromatura permette di ridurre il quantitativo di fanghi di risulta dal trattamento degli effluenti e di rilanciare le acque nel sistema di risciacquo. Gli impianti di recupero elettrolitico sono costituiti normalmente in celle realizzate in materiale antiacido e posizionate vicino al primo lavaggio statico del bagno elettrolitico. Il metallo recuperato è reso come anodo da rimettere nel ciclo di elettro-deposizione o come materia prima da rottamare. Il valore medio di energia consumata è di 9-12 Kw/Kg di metallo recuperato, escluso i consumi delle pompe. Le concentrazioni minimo di recupero sono da 300 a 500 ppm di nichel, stagno, zinco e cadmio e da 7 a 25 ppm per il rame. I valori di recupero variano a seconda del metallo e della concentrazione. Ad esempio una cella per il recupero del nichel con 350 dm2 di superficie anodica può recuperare in media da 100 a 140 g/h (dati forniti da impianto Entech srl).

I metalli presenti nei fanghi di depurazione possono essere recuperati in impianti centralizzati esterni, con alcune limitazioni:

- solo i metalli possono essere recuperati
- il livello di recupero dipende dal valore di mercato dei metalli da recuperare
- non è possibile trovare impianti di trattamento fanghi in tutti i Paesi Membri.

Una delle aziende, la WRC, che possiede uno stabilimento in Germania nei pressi di Lipsia, ha studiato e brevettato un sistema che permette di ottenere, partendo dai fanghi di depurazione delle galvaniche, un concentrato che soddisfa le esigenze dell'industria metallurgica, senza generare altri scarti.

10. CONSIDERAZIONI ECONOMICO-AMBIENTALI SULLE DIVERSE TECNOLOGIE

Il fattore costo non è che uno degli aspetti della correlazione tra la politica ambientale e la politica dell'innovazione. L'introduzione di nuove tecniche di protezione ambientale è meno costosa quando la sostituzione delle attrezzature avviene nel corso del normale ciclo di investimenti. Ad esempio la durata del ciclo di investimenti dell'industria pesante è di circa 20-30 anni, e il momento in cui viene effettuato l'investimento è un fattore determinante della prestazione ambientale della tecnologia. La scelta del momento giusto per introdurre una nuova tecnologia garantisce un impatto più favorevole sulla crescita. I principali fattori che ritardano i progetti innovativi nei settori economici sono:

- mancanza di personale qualificato;
- rigidità organizzativa;
- costi di innovazione;
- mancanza di fonti di finanziamento accessibili;
- rischi economici;
- mancanza di informazione sulle tecnologie;
- regolamenti e norme;
- scarsa reazione dei clienti.

Tra gli elementi da considerare nel bilancio costi/benefici figurano importanti quelli derivanti dal minore rischio di multe/sanzioni, oneri di bonifica, danni ambientali, costi di assicurazione o legati a potenziali controversie legali, minori costi legati al sistema di controllo senza contare il miglioramento dell'immagine aziendale sul mercato.

Di seguito si fornisce un rapido confronto economico-ambientale delle principali tecnologie discusse nei paragrafi precedenti. Si premette che tale analisi sommaria deve poi confrontarsi con le situazioni reali delle singole imprese che presentano tipologie impiantistiche, prodotti lavorati e localizzazioni territoriali particolari.

Tecnologia	Benifici ambientali	Costi economici
Lavaggi statici Consiste nell'immersione dei pezzi in un bagno di acqua pura. Nel tempo l'acqua si carica di inquinanti e deve essere sostituita.	Supponendo di avere una portata di liquido trascinato di 0,15 l/min, una concentrazione di inquinante trascinato di 10 g/l ed una vasca di lavaggio con volume pari a 1000 l, la tecnica permette di raggiungere un consumo di risorsa idrica pari a 2000 l/settimana (consumo medio fra le tre tipologie consigliate) raggiungendo un'efficienza del 80%	La facilità di applicazione della tecnica e i consumi idrici conseguenti permettono di realizzare un impianto di questo tipo a costi contenuti.

Lavaggi in controcorrente Consiste nel collegare più vasche di lavaggio in serie, facendo percorrere ad un flusso d'acqua di lavaggio il percorso inverso a quello dei pezzi. Le acque inquinate vengono poi sottoposte a trattamento chimico fisico e riutilizzate.	Considerando l'esempio esposto nel caso dei lavaggi statici, questo tipo di tecnica permette di raggiungere valori ottimali di efficienza (circa 97%) a fronte di un consumo idrico ridotto (1800 l/settimana). Alla riduzione del consumo della risorsa idrica certamente concorrono due fattori: il primo legato alla possibilità di trattare le acque contaminate per un successivo riutilizzo (trattamenti chimico-fisici), il secondo legato alla **tecnica di sgocciolamento** che consiste nell'eliminare dal pezzo eventuali residui del bagno di trattamento, facendo ricadere il liquido trascinato, nella vasca del bagno stesso. Questo garantisce sia una maggiore efficienza del bagno, sia una maggiore durata delle acque di lavaggio, e quindi minori ricambi d'acqua.	Il consumo idrico notevolmente ridotto rispetto alle altre tecniche permette di contenere le spese relative all'approvigionamento di questa risorsa. Questo in parte può essere accentuato dall'adozione di tecniche poco costose che permettono di migliorare l'efficienza dei trattamenti (bagni e lavaggi richiederanno meno frequenti rigenerazioni). Maggiori costi sono tuttavia da imputare alla complessità realizzativa della tecnica (necessità di più vasche disposte in serie)
Lavaggi con ricambio La tecnica si differenzia dal lavaggio statico per una continua immissione di acqua pura nel bagno di lavaggio.	Sfruttando lo stesso esempio visto per i lavaggi statici, si nota come il consumo idrico legato a tale tecnica risulti pari a 2400 l/settimana a fronte di un'efficienza di 87%. Anche in questo caso si può intervenire sui consumi idrici adottando la già citata tecnica di sgocciolatura.	La possibilità di prolungare la durata ed efficienza dell'acqua di lavaggio (sgocciolatura) è certamente vantaggiosa al fine di contenere i costi.
TRATTAMENTI DELLE ACQUE		
Tecniche a membrana Tecnica chimico-fisica per il trattamento delle acque e la rimozione degli inquinanti	Questa tecnica comporta la produzione di piccole quantità di liquido concentrato che presenta elevati costi di smaltimento. Inoltre non essendo previste operazioni di rigenerazione, la tecnica comporta un contenuto consumo idrico.	Questi sistemi possono trovare numerose applicazioni sia per il basso costo di investimento (circa 50000 Euro) sia per il rendimento in termini di risparmio nei costi di gestione.
Tecniche elettrochimiche: resine a scambio ionico La tecnica viene adottata al fine di separare l'acqua derivante dai trattamenti dalla parte inquinata.	Con questa tecnica si possono operare rigenerazioni di bagni esausti e recupero di sostanze in soluzioni acquose. Quindi oltre al ricircolo e risparmio delle acque, lo scambio ionico permette di ridurre le quantità di acque reflue da trattare.	Tale tecnica necessita di manutenzioni frequenti e quantitativi di acqua superiori alla precedente.
Tecniche di evaporazione La seguente tecnica, sfruttando il principio dell'evaporazione e successiva condensazione ad opera di un liquido refrigerante, permette la separazione delle sostanze inquinanti e l'ottenimento di acqua deionizzata.	Questa tecnica permette i seguenti benefici ambientali: minimizzazione della quantità di rifiuti da smaltire all'esterno; possibilità di recupero del distillato, eliminando gli inquinanti presenti che rimangono nel concentrato (il distillato è riciclato mentre il concentrato viene smaltito); possibilità di recupero del concentrato attraverso trattamenti che permettano il recupero di qualche componenete tipo metalli preziosi.	La possibilità di recuperare in parte o tutto il fluido (acqua deionizzata e concentrato) garantisce un contenimento nei costi di gestione di questo tipo di trattamento.

Tabella 10.1: tabella costi/benefici ambientali *(dal volume "Emas nelle rubinetterie")*

Costi specifici dello smaltimento rifiuti

Tutte le considerazioni sulle tecnologie impiegabili per ridurre la quantità e la pericolosità dei rifiuti prodotti sono importanti al fine di ridurre gli impatti ambientali, ma esistono anche vantaggi economici. Infatti, se consideriamo che solo lo smaltimento dei fanghi di depurazione comporta una spesa di circa 180 euro/T, diventa fondamentale ridurre i quantitativi di rifiuti prodotti (ad esempio ricircolando fino al 20% delle acque trattate) ed ottimizzarne la disidratazione (fino ad un residuo a 105 ° C pari al 35%). Per i rifiuti liquidi a base acida i costi sono pari a circa 262 euro/t, mentre per i materiali assorbenti la spesa si aggira intorno ai 450 euro/t.

11. CASI STUDIO

11.1 Considerazioni finali sugli impianti di depurazione

Dalle informazioni sopra riportate appare evidente che la presenza di un impianto chimico-fisico delle acque reflue è un fattore determinante per la riduzione delle portate delle acque reflue e della produzione di rifiuti, con conseguente riduzione dei consumi idrici.

Nelle 6 aziende campione dello studio “Emas nelle rubinetterie”, pubblicato da Rubineco e realizzata da Arpa Piemonte, Provincia e Associazione industriale di Novara, tre aziende su 6 dispongono di un impianto di trattamento chimico-fisico per la depurazione delle acque. Nelle unità operative che compongono i tre impianti ci sono sensibili differenze legate alle diverse caratteristiche delle acque da trattare, che dipendano dalle peculiarità dei singoli processi produttivi. Nel caso delle ditte che non dispongono di un depuratore, i lavaggi posti a valle delle vasche di trattamento sono in genere preceduti da vasche di recupero e/o da vasche statiche di lavaggio, i cui contenuti sono in parte recuperati ed in parte smaltiti come rifiuti liquidi. In questo caso si sono registrati i più elevati indicatori ambientali relativi alla produzione di rifiuti, scarico di acque reflue e consumi idrici.

Una delle aziende presenti nello studio ha inoltre recentemente installato un nuovo impianto di depurazione che permette il trattamento batch dei concentrati come descritto nella figura sottostante e permette di raggiungere, a fronte di un investimento economico importante (circa 750000 euro) elevate prestazioni nella disidratazione dei fanghi (densità pari a 1Kg/l) e di ricircolare circa il 20 % delle acque trattate.

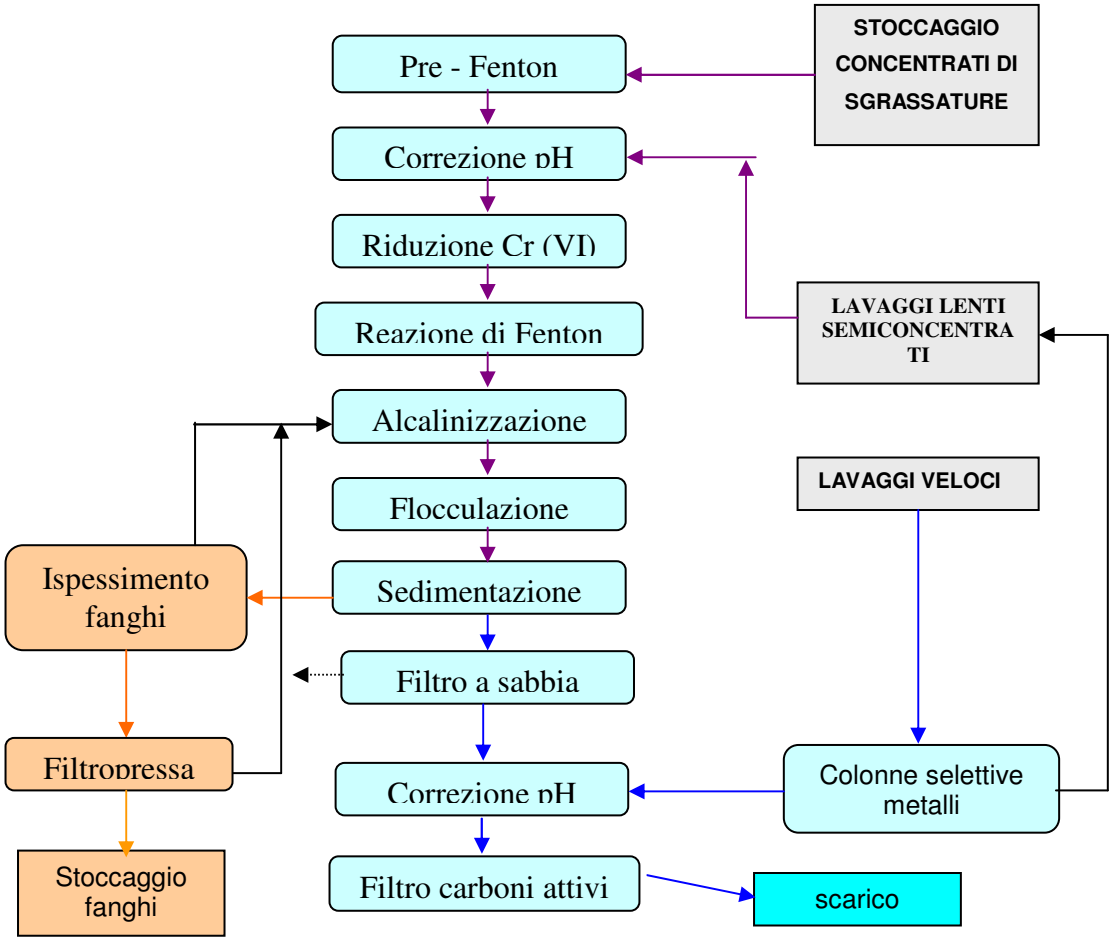


Figura 11.1: schema a blocchi di un impianto di depurazione

11.2 Bilancio dei rifiuti per un campione di aziende italiane

I dati riportati si riferiscono ad un campione di aziende presentato nella pubblicazione "Emas nelle rubinetterie", pubblicato da Rubineco e realizzata da Arpa Piemonte, Provincia e Associazione industriale di Novara. L'Azienda rappresentativa del settore avendo all'interno dello stabilimento un impianto di depurazione opera il trattamento chimico fisico dei concentrati (sgrassanti, acque di neutralizzazione e attivazione), delle acque di lavaggio statico e dinamico del ciclo produttivo e degli eluati provenienti dalla rigenerazione delle resine iono selettive. I bagni esausti contenenti la soluzione cromica sono conferiti a ditta esterna specializzata come pure i fanghi di fine trattamento originatisi per sedimentazione e ispessimento dei concentrati trattati. A questi si devono aggiungere gli scarti di imballaggio provenienti dai reparti di assemblaggio e confezionamento (pallets, carta, cartone, polistirolo, plastica) ed i rifiuti urbani e assimilabili agli urbani prodotti principalmente dalle attività amministrativa.

1. I rifiuti pericolosi sono rappresentati dalle soluzione cromica esausta che rientra nella categoria: rifiuti contenenti cromo da non cianuri, codice C.E.R 11.01.03.

2. Nel gruppo degli imballaggi classificati con il codice generico C.E.R. 15.10.00 rientrano:
   - la carta ed il cartone codice C.E.R. 15.01.01,
   - imballaggi di plastica codice C.E.R. 15.01.02,
   - imballaggi di legno-pallets codice C.E.R. 15.01.03,
   - imballaggi in più materiali codice C.E.R. 15.01.06
3. I fanghi di processo classificati con il codice C.E.R. 19.08.04 (fanghi da trattamenti delle acque reflue industriali) sono il risultato del trattamento di altre sostanze di rifiuto quali:
   – soluzioni e fanghi di rigenerazione delle resine a scambio ionico codice C.E.R 19.08.07;
   – rifiuti liquidi e fanghi dal trattamento e ricopertura metalli (processi galvanici, zincatura, decappaggio, sgrassaggio con alcali), codice C.E.R.11.01.00.

Nella tabella 6.10 successiva sono riportate le tonnellate che l'azienda ha prodotto negli anni 1998-2000 e che sono state ricavate dalle dichiarazioni modello unico – MUD.

	Codice C.E.R.	**Media t/a**	**%**	**Media Area t/a**	**%**
Rifiuti pericolosi	11.01.03	600	73	1902	64
Imballaggi	15.10.00	108	13	297	11
Fanghi	19.08.04	115	14	150	6
TOTALE		823	100	2560	100

Tabella 11.1: Ammontare rifiuti, MUD anni 1998 – 2000

Come si può osservare la percentuale di rifiuti da imballaggio rappresenta l'13% del totale e corrisponde a 108 tonnellate medie/anno, mentre i fanghi derivanti dalla depurazione delle acque di trattamento il 14% (115 tonnellate medie/anno), la percentuale maggiore è costituita da rifiuti rientranti nella categoria dei pericolosi con 600 tonnellate medie/anno pari al 73% dei rifiuti complessivi. Tali valori non si discostano da quelli dell'area circostante dove la percentuale di rifiuti da imballaggio rappresenta l'11% del totale (297 tonnellate/anno), mentre i fanghi derivanti dalla depurazione delle acque di trattamento il 6% (154 tonnellate/anno), la percentuale maggiore è costituita da rifiuti rientranti nella categoria dei pericolosi (residui da lavorazione di metalli, olii esausti) con 1.902 tonnellate/anno pari al 64% dei rifiuti complessivi. La categoria altri rifiuti, nella quale rientrano tutti i residui di lavorazione rimanenti (15% del totale con 211 tonnellate/ anno), è stata omessa dalla tabella. Gli indicatori ambientali relativi alla generazione di rifiuti possono essere rappresentati dai volumi annui smaltiti (solidi, liquidi, pericolosi e non) rapportati al consumo di nichel ed espressi come t/100 kg di nichel. Poiché l'azienda possiede un impianto di trattamento chimico fisico i rifiuti presenti al suo interno sono solo di tre tipologie: fanghi, rifiuti liquidi pericolosi, imballaggi. Poiché le prime due tipologie sono le più rilevanti dal punto di vista ambientale, solo di questi sono stati considerati gli indicatori ambientali sulla base delle tonnellate medie prodotte nell'arco degli ultimi tre anni.

	Codice C.E.R.	Media t/100 kg	Range distretto
Rifiuti pericolosi/ 100 Kg Ni acquistati	11.01.03	4	0 - 5
Fanghi/ 100 Kg Ni acquistati	19.08.04	0,8	0,2 -2

Tabella 11.2: Rifiuti - indicatori ambientali.

Come si può osservare i valori rientrano nei limiti superiori e inferiori individuati per altre aziende che operano nello stesso distretto. Da rilevare che per il valore minimo dell'indicatore ambientale dei rifiuti solidi corrisponde un valore massimo per i rifiuti pericolosi, questo si spiegherebbe con la elevata potenzialità dell'impianto di depurazione che in questo caso opererebbe al di sotto delle sue capacità. L'azienda attualmente ha preso in considerazione di trattare parte di tali rifiuti pericolosi che sono fondamentalmente bagni esausti di cromo, con le acque reflue di processo in modo da sfruttare a pieno l'impianto chimico fisico e ridurre almeno in parte i costi di smaltimento del la soluzione cromica esausta (£ 500/litro di soluzione).

Nota bene: alcuni codici CER possono risultare diversi rispetto a quelli previsti dalla normativa attualmente vigente

12. BIBLIOGRAFIA

http://www.europa.eu.int/comm/environment/ippc/. JRC Seville, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, May 2000.

A.A. V.V. , La sicurezza nelle attività galvanotecniche, Regione Piemonte, 2002.

A.A. V.V. , Profili di rischio ambientale per il comparto galvaniche, ARPA, 1999.

AA.VV. , Linee guida per l'applicazione del sistema di ecogestione ed audit (Reg. CEE 61/2001) EMAS NELLE RUBINETTERIE - ciclo galvanico, 2001.

AA.VV. , Quaderni di sicurezza, Trattamento superficiale dei metalli, EBAP-Regione Piemonte, settembre 2002.

EIPP, Surface treatment of metal, http://eippcb.jrc.es/pages/Bactivities.htm, 2001.

EPA, Nonferrous metal industry, http://es.epa.gov/oeca/sector, 1995.

ISPESL, Profili di rischio nelle galvaniche http://www.ispesl.it/profili_di_rischio/index.htm

Bref "Surface treatment of metals and plastics", settembre 2005

BREF "Waste Treatments", agosto 2006

Atti del Convegno " Il futuro dell'industria galvanica: un nuovo approccio integrato per la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento", 1 aprile 2005

"Studiul privino Planul General pentru Gestiunea Deseurilor Periculoase in Romania", redatto dall' Agentia de Cooperare Internationala a Japoniei-JICA e dal Ministerul Apelor si Protectiei Mediului-MWEP (August 2003)

13. ALLEGATI

Allegato 1: Check-list produttiva del ciclo galvanico

La Check-list produttiva del ciclo galvanico rappresenta un prezioso strumento per gli enti preposti al rilascio delle autorizzazioni ed ai controlli. Infatti la scheda e' stata predisposta per aiutare gli operatori a raccogliere tutte le informazioni utili per redigere pareri ambientali durante i controlli integrati.