REGIONE LIGURIA

PROVINCIA di LA SPEZIA
COMUNE di LA SPEZIA

Piattaforma polifunzionale
per la gestione dei rifiuti pericolosi e non
sita nel Porto Mercantile, Molo Garibaldi - 19124 La Spezia (SP)
Autorizzazione Integrata Ambientale ai sensi del D.Lgs 03/04/2006 N°152 e s.m.i.

SEPOR S.p.A.

società attestata da SOA RINA

Member of CISQ Federation RINA ISO 9001 · ISO 14001 Certified Systems

Sede legale: Via Rigazzara, 90 - 19137 La Spezia (SP)
Nuova sede Operativa: Porto Mercantile, Molo Garibaldi - 19124 La Spezia (SP)
Tel: 0187/511535 - Fax: 0187/511545 - web: www.sepor.it
Partita i.v.a.: 00713770113

IL RICHIEDENTE (timbro e firma)

Sepor S.p.A.
Via Rigazzara,90 - 19137 - La Spezia (SP)
tel: 0187 511535 - fax: 0187 511545
web: www.sepor.it
P.Iva: 00713770113

IL PROGETTISTA (timbro e firma)

Dott. Ing. Carmine Luca Di Crescenzo
tel: 0871 071950 / 348 8407125
email: c.dicrescenzo@studiodicrescenzo.it
pec: carmineluca.dicrescenzo@ingpec.eu

NUOVO S.r.l.

Strada Gaglierano, 48 65013 Città Sant'Angelo (PE)
P.Iva 01285910680
mobile (+39) 329.7609789 - (+39) 339.3255861
e-mail: info@nuovosrl.it url: www.nuovosrl.it

FORMA S.r.l.

Vico Santa Caterina, 6 65013 Città Sant'Angelo (PE)
P.Iva 02022390682 tel./fax (+39) 085.9153461
e-mail: info@studioforma.it url: www.studioforma.it

Riferimento commessa:

Nome cliente: SEPOR S.p.A.

Località: La Spezia (SP)

Progetto generale: Piattaforma polifunzionale

Informazione elaborato:

Allegato 22 - Relazione eventi di rischio

Disegni di riferimento N°:

Scala disegno: 1:1

Redatto:	Approvato:	Disegno num.:	Rev.	Pagina
21/06/2018 Forma S.r.l.	**26/06/2018** Nuovo S.r.l.	18.108.03A.0035		1 di 1

Ultima rev.:

E' vietata la riproduzione, anche parziale, con qualsiasi mezzo effettuata, compresa la fotocopia, anche ad uso interno o didattico

A4

Sommario

1. Premessa 2

2. Tipologie impianti analizzati 2

2.1. Sezione di trattamento chimico-fisico 4

2.2. Sezione di stoccaggio e dosaggio reagenti 13

2.3. Sezione di sterilizzazione e triturazione rifiuti solidi 15

3. Sistemi di prevenzione e protezione 16

1. Premessa

L'obbiettivo di tale relazione è di quello di individuare le fonti di rischio direttamente connessi alle attività svolte e valutarne le possibili incidenze, indicando gli interventi di mitigazione atti ad abbassare i fattori di rischio per i lavoratori e l'ambiente esterno. Affinché il messaggio fosse più efficace, è stato scelto di non considerare altre tipologie di rischio, ad esempio il rischio elettrico e/o il rischio connesso alla presenza di un generatore di vapore e di una caldaia, ben note e già radicate nella cultura "di base" della sicurezza sul lavoro.

La realizzazione dell'opera proposta prevede la costruzione e l'esercizio di una Piattaforma Polifunzionale di Trattamento di rifiuti speciali, costituita da due linee così definite:

- **LINEA 1 – Stoccaggio e raggruppamento di rifiuti**
- **LINEA 2 – Impianto di trattamento chimico-fisico biologico rifiuti liquidi e solidi**

Lo sviluppo del progetto segue le linee dei principi dell'ingegneria chimica e delle operazioni unitarie dell'ingegneria sanitaria - ambientale nonché delle migliori tecnologie disponibili (BAT) adottabili dal punto di vista tecnico ed economico.

Trattandosi di una piattaforma di gestione e trattamento rifiuti, le materie prime che saranno utilizzate nell'impianto sono costituite esclusivamente da:

- rifiuti in ingresso destinati alle attività di stoccaggio
- reagenti chimici utilizzati per il trattamento.

2. Tipologie impianti analizzati

L'impianto in esame è costituito dalle seguenti sezioni impiantistiche:

- **Sezione di trattamento chimico-fisico-biologico in regime discontinuo (trattamento chimico-fisico BATCH) dei rifiuti liquidi;**
- **Sezione di stoccaggio e dosaggio dei reagenti chimici;**
- **Sezione di sterilizzazione e triturazione rifiuti solidi.**

N.B.: si precisa che nell'impianto di trattamento chimico-fisico-biologico non saranno trattati rifiuti contenenti solventi volatili.

Di seguito il layout impiantistico e una vista assonometrica (fig. 1 e 2):

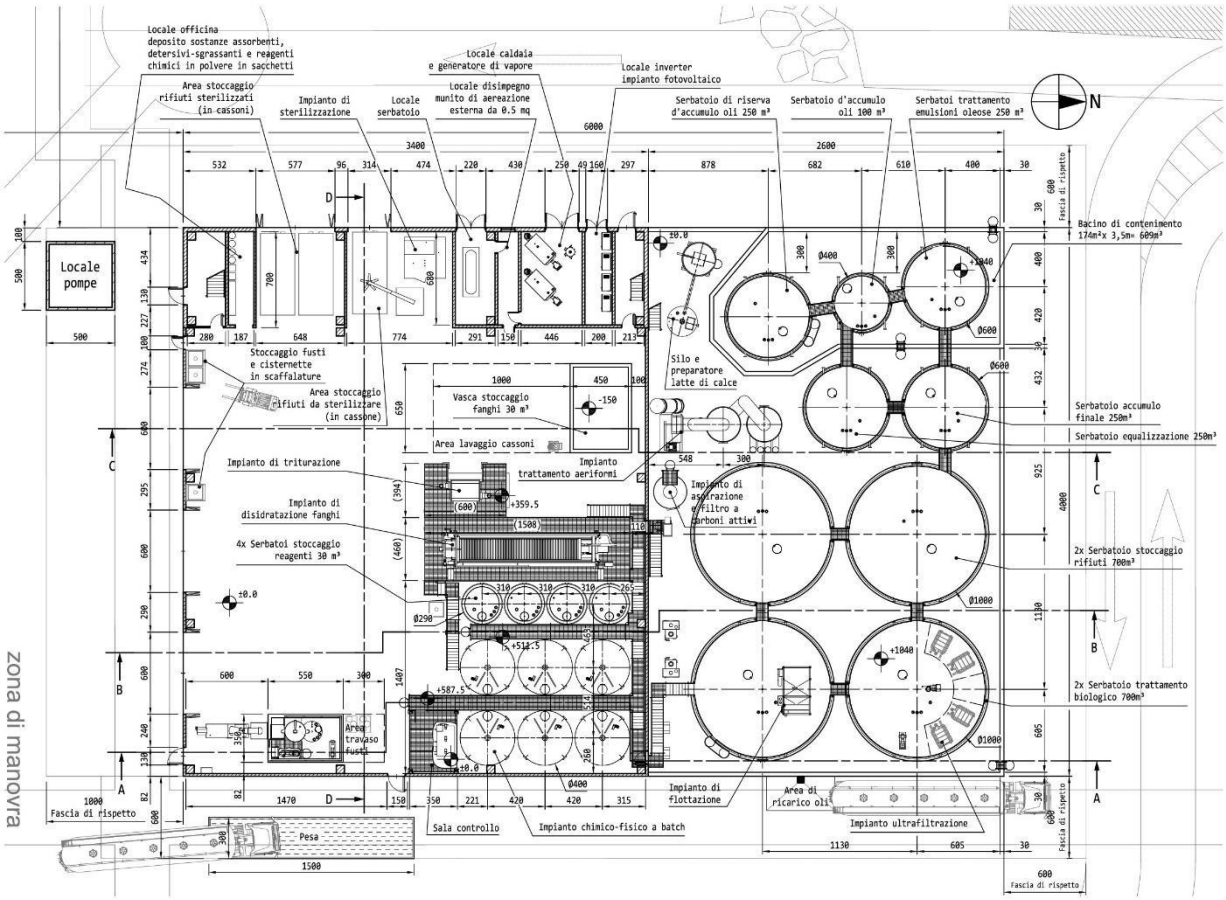


Figura 1 - Layout impiantistico

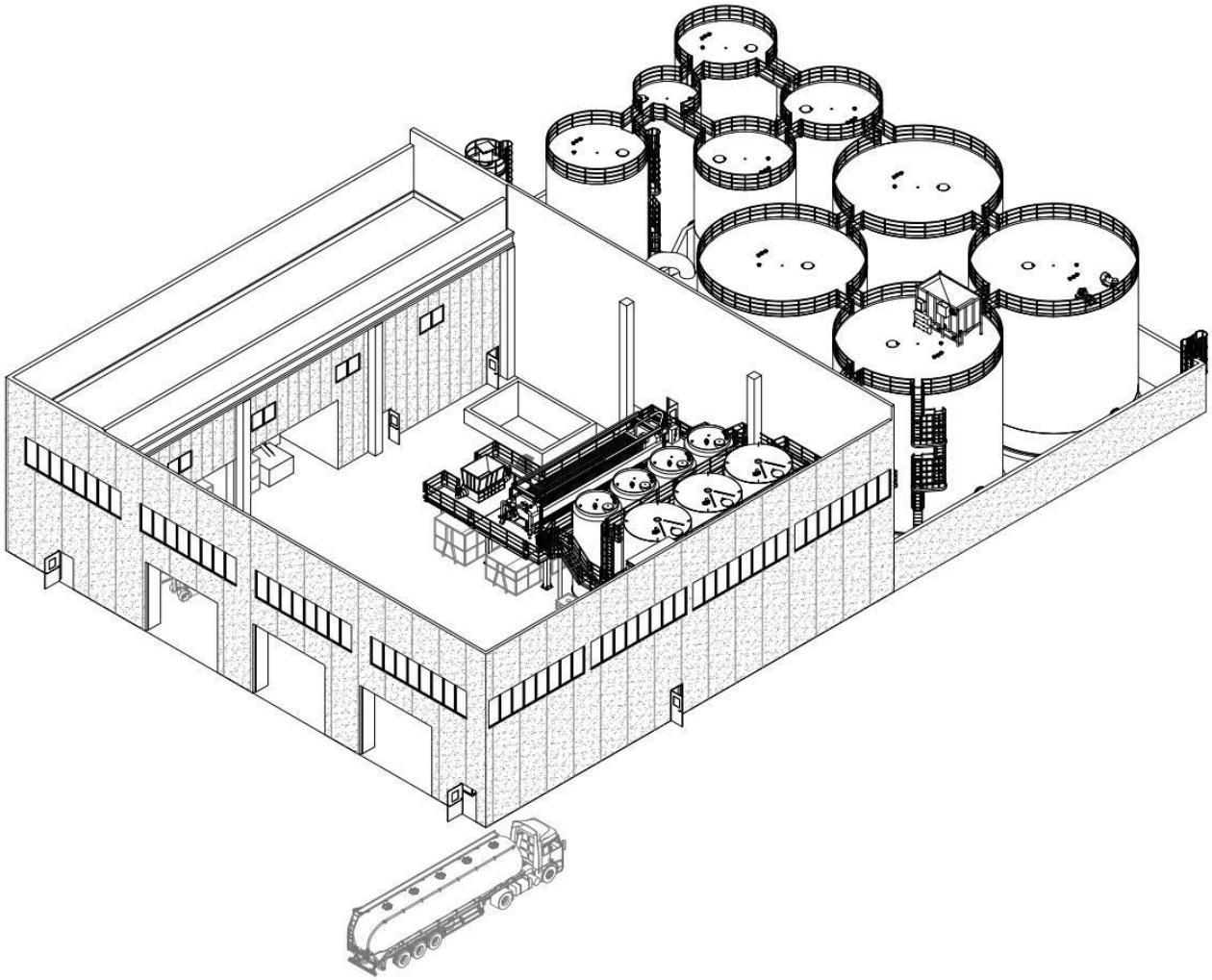


Figura 2 - Assonometria impianto

2.1. Sezione di trattamento chimico-fisico

Di seguito vengono descritti i principali processi che vengono applicati nell'impianto di trattamento chimico-fisico della Sepor S.p.A. (reazioni che avvengono nei reattori):

- Precipitazione chimica;
- Precipitazione dei metalli;
- Precipitazione dei fosfati;
- Ossidazione chimica.

Precipitazione chimica

La precipitazione chimica consiste nell' aggiunta di agenti chimici allo scopo di modificare lo stato fisico dei solidi disciolti e sospesi facilitandone la rimozione per sedimentazione. Nella pratica corrente un trattamento di precipitazione chimica viene adottato e come sistema per incrementare l'efficienza di rimozione dei solidi nei comparti di sedimentazione, e come stadio fondamentale nei processi di trattamento chimico-fisico delle acque reflue per la rimozione del fosforo e per la rimozione dei metalli pesanti, che verranno successivamente trattati in maniera più approfondita.

L'efficienza di chiarificazione ottenuta dipende dalla quantità di reattivi chimici impiegati nonché dall'attenzione posta al controllo del processo. Mediante un trattamento di precipitazione chimica è possibile produrre un effluente chiarificato, sostanzialmente privo di materiale in sospensione o in forma colloidale. Gli agenti chimici impiegati per il trattamento del refluo interagiscono con le sostanze normalmente presenti all'interno del refluo stesso o aggiunte appositamente durante il processo.

Di seguito vengono riportati i principali trattamenti di precipitazione chimica.

Calce. Quando si aggiunge solo calce, quale agente di precipitazione, il processo di chiarificazione può essere semplificato facendo riferimento alle reazioni con l'acido carbonico e l'alcalinità da bicarbonati di seguito indicate:

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Ca(HCO3)2 + Ca(OH)_2 \leftrightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Dalle relazioni riportate è evidente la necessità di aggiungere una quantità di calcio sufficiente alla reazione con l'acido carbonico libero e con l'acido carbonico dei bicarbonati per produrre carbonato di calcio. Quando la calce viene impiegata come unico agente di precipitazione il dosaggio richiesto risulta notevolmente superiore rispetto al caso in cui essa venga impiegata unitamente al cloruro ferrico.

Cloruro ferrico. Il sale di ferro più comunemente impiegato nelle applicazioni dei trattamenti di precipitazione chimica è rappresentato dal cloruro ferrico. L'aggiunta di tale composto a un refluo comporta la seguente reazione:

$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 + 6CO_2$$

Cloruro ferrico e calce. Nel caso in cui, oltre al cloruro ferrico, venga aggiunta calce allo scopo di incrementare l'alcalinità del refluo rispetto a quella naturale, si può assumere che avvenga la reazione:

$2FeCl_3 + 3Ca(0H)_2 \leftrightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2$

Un trattamento di precipitazione chimica consente di conseguire una rimozione dell'80-90% dei solidi sospesi totali (SST) nonché di una parte delle particelle colloidali, del 50-80% del BOD e dell'80-90% della carica batterica. La valutazione del dosaggio di agenti chimici deve essere effettuata mediante studi in scala di laboratorio e pilota.

Precipitazione dei metalli

Le tecnologie disponibili per la rimozione dei metalli pesanti dalle acque reflue sono rappresentate dalla precipitazione chimica, dall'adsorbimento su carboni attivati, dallo scambio ionico e dall' osmosi inversa. Tra queste, la precipitazione chimica rappresenta la tipologia di trattamento più comunemente adottata per la rimozione della maggior parte dei metalli. Gli anioni generalmente utilizzati per la formazione dei precipitati sono rappresentati da ossidrili (OH^-), solfuri (S^{2-}) e in alcuni casi carbonati (CO_3^{2-}), Il trattamento
di rimozione dei metalli pesanti può essere realizzato in maniera separata o congiunta rispetto a quello di abbattimento del fosforo (di seguito descritto).

I metalli di interesse sono rappresentati da arsenico (As), bario (Ba), cadmio (Cd), rame (Cu), mercurio (Hg), nichel (Ni), selenio (Se) e zinco (Zn). Molti di questi possono essere precipitati nella forma di idrossidi o solfuri. Il trattamento di precipitazione viene in genere realizzato a mezzo dell'aggiunta di specie basiche quali calce o soda in grado di incrementare il pH fino a valori corrispondenti al minimo di solubilità degli idrossidi metallici. Si deve tuttavia considerare che il minimo della solubilità, la cui esistenza è dovuta al comportamento anfotero della maggior parte dei metalli (ovvero alla capacità sia di acquistare che di cedere un protone), varia a seconda del metallo in esame. È importante inoltre ricordare che la posizione del minimo di solubilità dipende dalla natura e dalla concentrazione degli altri costituenti del refluo.

Nella pratica, i valori minimi raggiungibili della concentrazione residua dei metalli risultano inoltre dipendenti dalla natura, dalla concentrazione della sostanza organica e dalla temperatura. A causa dei numerosi fattori di incertezza associati ai trattamenti di precipitazione chimica dei metalli pesanti, è comunque opportuno valutare le condizioni operative ottimali attraverso prove dirette in scala di laboratorio o pilota.

Di seguito verranno descritti alcuni trattamenti di precipitazione chimica che possono essere applicati.

Trattamento liquami contenenti cromo: per il trattamento di liquami contenenti cromo, il metallo in forma esavalente deve dapprima essere ridotto alla forma trivalente, che viene poi fatta precipitare mediante il dosaggio di calce: questo processo viene detto di riduzione-precipitazione. Gli agenti riducenti comunemente utilizzati per liquami contenenti cromo sono: solfato ferroso o sodio metabisolfito. Dal momento che il processo di riduzione è più efficiente per valori di pH nel range acido, è preferibile utilizzare un agente riducente con proprietà acide. Utilizzando solfato ferroso, Fe^{2+} viene ossidato a Fe^{3+}. Gli ioni di ferro ferroso

reagiscono con il cromo esavalente in una reazione di ossidoriduzione, riducendo il cromo allo stato trivalente e ossidando il ferro ferroso allo stato ferrico. Questa reazione avviene rapidamente a valori di pH<3.0; dato che le proprietà acide del solfato ferroso sono trascurabili a diluizioni elevate, di solito è necessario aggiungere un acido per portare il pH al valore desiderato. Per ottenere una reazione completa, bisogna utilizzare un dosaggio di solfato ferroso di 2.5 superiore alla quantità teorica determinata stechiometricamente.

Trattamento liquami contenenti arsenico: l'arsenico ed i composti arseniosi sono presenti nei reflui dell'industria metallurgica, di produzione della ceramica e del vetro, dei processi di conceria e tintoria, nella produzione di pesticidi, di alcuni composti organici e inorganici, della raffinazione del petrolio e dell'industria di processo delle terre rare. L'arsenico viene rimosso dai reflui mediante precipitazione chimica: precipitando l'arsenico come solfato, mediante dosaggio di solfato di sodio è possibile ottenere concentrazioni del refluo intorno a 0.05 mg/l. L'arsenico può essere rimosso per co-precipitazione con idrossidi di ferro, che formano un fiocco in grado di intrappolarlo e rimuoverlo dalla soluzione; mediante questo processo si possono ottenere concentrazioni nell'effluente inferiori a 0.005 mg/l.

Trattamento liquami contenenti bario: il bario è presente nei liquami dell'industria delle vernici, metallurgica, del vetro, della ceramica, dei coloranti, e nei reflui dei processi di vulcanizzazione della gomma. Il bario è stato identificato in reflui dei processi di fabbricazione degli esplosivi. Questo metallo viene rimosso dalla soluzione facendolo precipitare come solfato. Il solfato di bario è estremamente insolubile, con una concentrazione massima teorica a 25°C di circa 1.4 mg/l (come Ba); la sua solubilità può essere ulteriormente ridotta nel caso di presenza in soluzione di un eccesso di solfati. La coagulazione dei sali di bario come solfati può portare una riduzione della concentrazione di bario nell'effluente sino a valori minimi dell'ordine di circa 0.5 mg/l.

Trattamento liquami contenenti cadmio: il cadmio è presente negli scarichi dell'industria delle leghe metalliche, della ceramica e dell'elettroplaccatura, nonché nei reflui di stabilimenti fotografici, di produzione di pigmenti, dei tessuti stampati, dell'industria chimica, e delle acque di drenaggio di miniere di piombo. Il cadmio viene rimosso dai liquami mediante la precipitazione. Il cadmio forma un idrossido molto stabile e insolubile a valori di pH alcalini. Ad esempio, la solubilità del cadmio è di 1 mg/l a pH=8.0, e scende a 0.05 mg/l a pH=10-11. La co-precipitazione del cadmio con un idrossido di ferro a pH=6.5 può portare a concentrazioni di cadmio in soluzione sino ad un limite inferiore di circa 0.008 mg/l, mentre a pH=8.5 il cadmio in soluzione si stabilizza, con lo stesso processo, a concentrazioni di circa 0.05 mg/l. Il cadmio non precipita in presenza di ioni complessati, quali ad esempio i cianuri. In questi casi, è necessario ricorrere al pre-trattamento della soluzione per rimuovere o distruggere l'agente complessante prima della

precipitazione del metallo. Nel caso dei cianuri, viene impiegato un processo di ossidazione-precipitazione che utilizza H_2O_2 per ottenere l'ossidazione del cianuro e la contemporanea formazione di ossido di cadmio.

Trattamento liquami contenenti rame: le principali fonti di rame nei reflui industriali sono i bagni di decapaggio e placcatura nei processi di trattamento dei metalli; esso può anche essere presente in liquami provenienti da processi di produzione che utilizzano sali di rame o catalizzatori a base di rame. Il rame viene rimosso dai liquami mediante processi di precipitazione. Il rame viene precipitato come idrossido, relativamente insolubile in condizioni di pH alcalino.

Trattamento liquami contenenti fluoruri: sono presenti nei reflui dell'industria del vetro, dell'acciaio e dell'alluminio, della fabbricazione dei pesticidi e fertilizzanti, e di stabilimenti di elettroplaccatura. I fluoruri vengono rimossi mediante precipitazione con calce come fluoruro di calcio. Con questo processo vengono facilmente ottenute concentrazioni nell'effluente dell'ordine di 10-20 mg/l; in presenza di magnesio si può osservare un aumento dell'efficienza della rimozione, attribuibile al fatto che lo ione fluoruro verrebbe adsorbito nel fiocco dell'idrossido di magnesio, dando origine a concentrazioni di fluoruro nell'effluente inferiori a 1.0 mg/l.

Trattamento liquami contenenti ferro: il ferro è presente in reflui provenienti da una gran varietà di processi industriali, incluse le operazioni di estrazione e di trattamento del minerale, diversi cicli produttivi dell'industria chimica, la fabbricazione dei coloranti, i processi di trattamento dei metalli, dell'industria tessile, la raffinazione del petrolio, ed altri ancora. Il ferro può essere presente in forma ferrica o ferrosa, a seconda del pH della soluzione e della concentrazione di ossigeno disciolto. In condizioni di pH neutro, ed in presenza di ossigeno, il ferro ferroso solubile viene ossidato alla forma ferrica, che idrolizza velocemente, formando un precipitato di idrossido di ferro insolubile. Ad altri valori di pH, l'idrossido ferrico passa però in soluzione, attraverso la formazione del complesso $Fe(OH)^{4-}$. Ferro ferrico o ferroso possono anche essere solubilizzati in presenza di cianuri, a causa della formazione di ferrocianuri complessi. Il processo principale di rimozione del ferro è costituito dalla conversione del metallo dallo stato ferroso a quello ferrico, con precipitazione di idrossido a pH uguale a 7, corrispondente alla minima solubilità del composto. La conversione del ferro ferroso a ferrico avviene rapidamente mediante aerazione della soluzione a pH=7,5; da notare, tuttavia, che in presenza di materiale organico disciolto la velocità di ossidazione del ferro risulta ridotta.

Trattamento liquami contenenti piombo: il piombo è presente principalmente nei liquami provenienti dai processi di fabbricazione di batterie. Viene solitamente rimosso dal liquame mediante precipitazione come carbonato, $PbCO_3$, o come idrossido, $Pb(OH)_2$. La precipitazione di carbonato viene ottenuta mediante

aggiunta di carbonato di sodio, con l'ottenimento di concentrazioni di piombo nell'effluente nell'ordine di 0,01-0,03 mg/l, a pH variabile tra 9,0 e 9,5. La precipitazione con calce a pH=11,5 può dare concentrazioni nell'effluente di 0,019-0,2 mg/l. La precipitazione di solfato di piombo può essere ottenuta mediante dosaggio di solfato di sodio a pH=7,5-8,5.

Trattamento liquami contenenti manganese: il manganese ed i suoi sali sono presenti nei reflui dell'industria delle leghe di acciaio, della fabbricazione delle batterie elettriche a secco, del vetro e della ceramica, nonché di quella di pitture, inchiostri e coloranti. Tra le possibili forme assunte dai composti del manganese, solo i sali e lo ione permanganato sono solubili in maniera accettabile. Il permanganato è un forte ossidante, che viene ridotto a biossido di manganese insolubile in condizioni normali.

Trattamento liquami contenenti mercurio: una industria con ingente consumo di mercurio è quella dei cloroalcali; il mercurio viene utilizzato nell'industria elettrica ed elettronica, nella fabbricazione di esplosivi, nell'industria fotografica, e nell'industria dei pesticidi e dei conservanti. Il mercurio viene inoltre impiegato come catalizzatore nell'industria chimica e petrolchimica, ed è presente nei reflui di molti laboratori chimici. Le centrali termoelettriche possono costituire una fonte significativa per il rilascio del mercurio nell'ambiente, derivante dall'utilizzo di combustibili fossili; se in questi impianti vengono utilizzati abbattitori di particelle (scrubber) per la rimozione dell'anidride solforosa che utilizzano forti percentuali di acqua di ricircolo, è possibile che in essa venga accumulato mercurio in concentrazioni misurabili. Il mercurio può essere rimosso dai liquami mediante precipitazione con solfuro di sodio.

Trattamento liquami contenenti nichel: liquami contenenti nichel sono originati dall'industria di trattamento dei metalli, da fonderie, dall'industria automobilistica ed aeronautica, dagli stabilimenti di stampa e, in alcuni casi, dall'industria chimica. In presenza di agenti complessati, quali cianuri, il nichel può presentarsi in forma complessata solubile; la presenza di complessi cianurati interferisce con la rimozione del nichel e dei cianuri. Il nichel forma un idrossido insolubile a seguito di aggiunta di calce, con una solubilità minima di 0,11 mg/l a pH=10-11. Il metallo può anche essere fatto precipitare come carbonato o solfato, che viene recuperato. In pratica, mediante di calce a pH=11,5, si possono ottenere concentrazioni residue di nichel, dopo sedimentazione, dell'ordine di 0,15 mg/l.

Trattamento liquami contenenti selenio: il selenio può essere presente in diversi tipi di carta, nelle ceneri residue della combustione di carbone fossile, ed in minerali metallici contenenti zolfo. Lo ione selenio è di solito la forma più comune presente nei reflui industriali, ad eccezione dei liquami dell'industria delle vernici, che contengono selenite (cadmio selenite giallo). Il selenio viene rimosso dai liquami mediante precipitazione del solfito a pH=6,6, con possibilità pratica di raggiungere concentrazioni di 0,05 mg/l.

Trattamento liquami contenenti zinco: lo zinco è presente in liquami provenienti da stabilimenti di produzione dell'acciaio, di fibre o filati di rayon, di produzione della polpa di legno, nonché nelle acque di ricircolo in sistemi di raffreddamento che utilizzano un trattamento catodico. Inoltre è presente in liquami dell'industria dell'elettro placcatura e del trattamento dei metalli. Lo zinco può essere rimosso dalla soluzione mediante precipitazione come idrossido a seguito di dosaggi di calce. Lo svantaggio del processo con aggiunta di calce è la co-precipitazione di solfato di calcio, qualora siano presenti alte concentrazioni di solfati nel liquame. Anche con questo processo sono raggiungibili concentrazioni di zinco inferiori a 0.1 mg/l a pH=11,0.

Precipitazione dei fosfati

Il fosforo può essere presente nelle acque di scarico come ione orto-fosfato, come polifosfato o come fosforo organico. La rimozione del fosforo dalle acque reflue implica il suo incorporamento all'interno dei
SST e la successiva rimozione dei solidi. Il fosforo può essere incorporato all'interno sia di solidi di natura biologica (ovvero i microrganismi) sia di precipitati.

Come agenti precipitanti possono essere utilizzati composti dell'alluminio, del ferro o del calcio. Nel primo caso si usa in generale il solfato di alluminio idrato, $Al_2(SO_4)_3$ $16H_2O$ ed il fosforo viene rimosso come $AlPO_4$, la cui solubilità dipende dal pH. Il pH ottimale di esercizio è compreso tra 5,5 e 6,5 e il rapporto stechiometrico in peso Al : P è pari a 0,87:1. La reazione fondamentale coinvolta nei trattamenti di precipitazione dei fosfati con Sali di alluminio è:

$Al^{3+} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow AlPO_4 + nH^+$

Nella pratica tuttavia si adottano dosaggi più elevati.

Nel caso della precipitazione con ferro, possono essere usati sia ioni ferrosi che ferrici. Il rapporto stechiometrico in peso tra ferro e fosforo, che in pratica risulta essere lo stesso per entrambi gli ioni del ferro in quanto danno luogo a precipitati diversi, è pari a 1,8:1; ma nella pratica si adottano rapporti più elevati, da determinare in impianto. La reazione fondamentale per la rimozione del fosforo con il ferro è questa:

$Fe^3 + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow FePO_4 + nH^+$

Per quanto riguarda l'influenza del pH sulla rimozione, nel caso si usi Fe^{3+} i risultati migliori si ottengono a pH compresi fra 4,5 e 5. Per lo ione Fe^{2+} il pH ottimale è 8 ma soddisfacenti rimozioni si ottengono operando a pH compresi tra 7 e 8.

Il calcio, in ambiente alcalino, reagisce con i fosfati per dare idrossiapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. La reazione è dipendente dal pH ma già a valori di 9 si ottengono rimozioni elevate. La quantità di calce necessaria non può

essere calcolata sulla base del solo fosforo da precipitare, considerata la concomitanza di altre reazioni, quale quella con i carbonati, che concorrono in maniera rilevante al consumo totale di calce. La reazione interessata è questa:

$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

Ossidazione chimica

Il cambiamento dello stato di valenza di alcuni composti presenti nelle acque può essere ottenuto per via chimica, addizionando alle acque opportuni agenti ossidanti o riducenti.

Le reazioni di ossido-riduzione (dette anche reazioni redox) hanno luogo tra un agente ossidante e un agente riducente. Nelle reazioni di ossido-riduzione si ha uno scambio di elettroni tra le specie reagenti coinvolte e di conseguenza una variazione del loro stato di ossidazione. Pertanto, nel corso del processo l'agente ossidante, dando luogo all'ossidazione, si riduce, mentre l'agente riducente, dando luogo alla riduzione, si ossida. Si consideri per esempio la seguente riduzione:

$Cu^{2+} + Zn \leftrightarrow Cu + Zn^{2+}$

Nella reazione precedente lo stato di ossidazione del rame (Cu) passa da +2 a zero mentre quello dello zinco (Zn) passa da zero a +2. In quanto implicano un' acquisizione o una perdita di elettroni, le reazioni di ossido-riduzione possono essere separate in due semireazioni; alla semireazione di ossidazione corrisponde una perdita di elettroni, mentre a quella di riduzione un' acquisizione di elettroni. Le due semireazioni che complessivamente costituiscono la reazione precedentemente illustrata risultano le seguenti:

$Zn - 2e^- \leftrightarrow Zn^{2+}$ (ossidazione)

$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$ (riduzione)

Di seguito verranno descritti alcuni tipi di ossidazione e riduzioni che possono essere applicati:

- Ossidazione dei cianuri;
- Ossidazione dei fenoli;
- Rimozione delle sostanze organiche con reattivo di *fenton*.

<u>*Ossidazione dei cianuri:*</u> il processo più diffuso per il trattamento di acque contenenti cianuri è costituito da una ossidazione con cloro. L'ossidazione può essere incompleta, nel qual caso il prodotto finale di reazione è rappresentato da cianati (CNO^-) composti considerevolmente meno tossici dei cianuri, o completa, fino alla formazione di azoto molecolare e carbonati. Il pH deve essere mantenuto intorno a valori di 10 ÷ 11; poiché

la reazione procede con consumo di soda occorre prevedere un controllo della sua concentrazione ed un reintegro continuo. Il consumo di cloro è di circa 3 g/g di CN per l'ossidazione incompleta e 7 g/g di CN per l'ossidazione completa. La completa ossidazione dei cianuri con cloro a carbonato e azoto molecolare a pH intorno a 10,5 richiede alcune ore; una notevole riduzione del tempo di reazione si ottiene operando l'ossidazione del prodotto intermedio (cianati) a pH più basso, intorno a 8,5. Nel secondo trattamento a pH inferiore occorre assicurare la presenza di un eccesso di cloro rispetto allo stechiometrico per evitare la formazione di cloruro di cianogeno, gas altamente tossico. Uno dei maggiori problemi nella clorazione alcalina dei cianuri può essere rappresentato dalla presenza di ferro o nichel in soluzione nelle acque da trattare. Il ferro ed il nichel in presenza di cianuri formano complessi estremamente stabili, del tutto indifferenti al potere ossidante del cloro fino a temperature (70°C) e pH (12) molto elevati.

Ossidazione dei fenoli: Per l'ossidazione chimica dei fenoli possono essere utilizzati diversi agenti ossidanti, quali sali di ferro, permanganato, cloro e suoi composti. Rimozioni quantitative possono essere ottenute per clorazione, a dosaggi estremamente elevati. Il processo di clorazione deve essere condotto in presenza di un eccesso di cloro, al fine di assicurare la completa distruzione, ed a pH inferiori a 7, al fine di evitare la formazione di composti a carattere tossico quali i clorofenoli.

Rimozione delle sostanze organiche con reattivo di fenton: la reazione chimico-fisico con reattivo di Fenton è un processo di trattamento dei reflui industriali in grado di rimuovere inquinanti organici di vario tipo. Il trattamento che utilizza il reattivo di Fenton è riconducibile in quattro fasi principali:

- la fase di ossidazione, nella quale si ottiene l'ossidazione chimica delle sostanze organiche;
- la fase di precipitazione dei metalli sotto forma di idrossidi;
- la fase di flocculazione con polielettrolita;
- la fase di sedimentazione, in cui si consegue la separazione delle acque dai fanghi flocculati in precedenza.

Il ciclo operativo del trattamento prevede che le acque reflue, prelevate dei serbatoi di stoccaggio, giunte nel reattore vengano addizionate di acqua ossigenata e cloruro ferroso (che costituiscono il reattivo di Fenton); tali reagenti hanno una elevatissima capacità ossidante in quanto l'effetto ossidante dell'acqua ossigenata viene potenziato dal cloruro ferroso che agisce come catalizzatore. Il dosaggio di entrambi i reagenti viene mantenuto costante a valori prestabiliti in base alla concentrazione di inquinante predeterminata analiticamente. La reazione di ossidazione con reattivo di Fenton avviene a pH 2,5÷3 e il mantenimento del valore di pH nel campo prefissato è ottenuto mediante dosaggio di una soluzione di acido solforico.

Successivamente, conclusa l'ossidazione, si aggiunge calce per riportare il pH a valori di precipitazione degli idrossidi dei metalli presenti nel liquame.

Come si evince dall'elenco precedente non ci sono reazioni particolarmente pericolose o comunque esotermiche che possono generare eventuali rischi di incendio. Inoltre la tipologia di rifiuti trattati sono tutti con alta percentuale di acqua, quindi comunque con basse probabilità di rischio. Inoltre i reattori sono costantemente presidiati durante le attività lavorative, in modo da poter seguire passo passo l'evolversi delle reazioni in atto.
Tutti gli sfiati dei reattori sono aspirati e mantenuti in depressione 24 h e inviati all'impianto di trattamento aeriformi, in modo da evitare diffusioni di vapori potenzialmente pericolosi.

2.2. Sezione di stoccaggio e dosaggio reagenti

Le tubazioni che possono costituire un eventuale rischio in caso di rottura sono quelle nelle quali sono presenti i reagenti, queste vengono protette da canaline paraschizzi in materiale plastico e trasparente, in modo da evitare schizzi in caso di rottura e in modo da localizzare tempestivamente la perdita.

La rottura dei serbatoi di stoccaggio reagenti non costituisce un problema, poiché tali serbatoi sono a doppia parete con controllo tenuta ermeticità in continuo. Quest'ultimo se rileva un difetto di tenuta sul liner o sulla parete esterna lancia un allarme ottico e acustico con rimando a controllo remoto. vedi immagine sottostante (fig. 3):

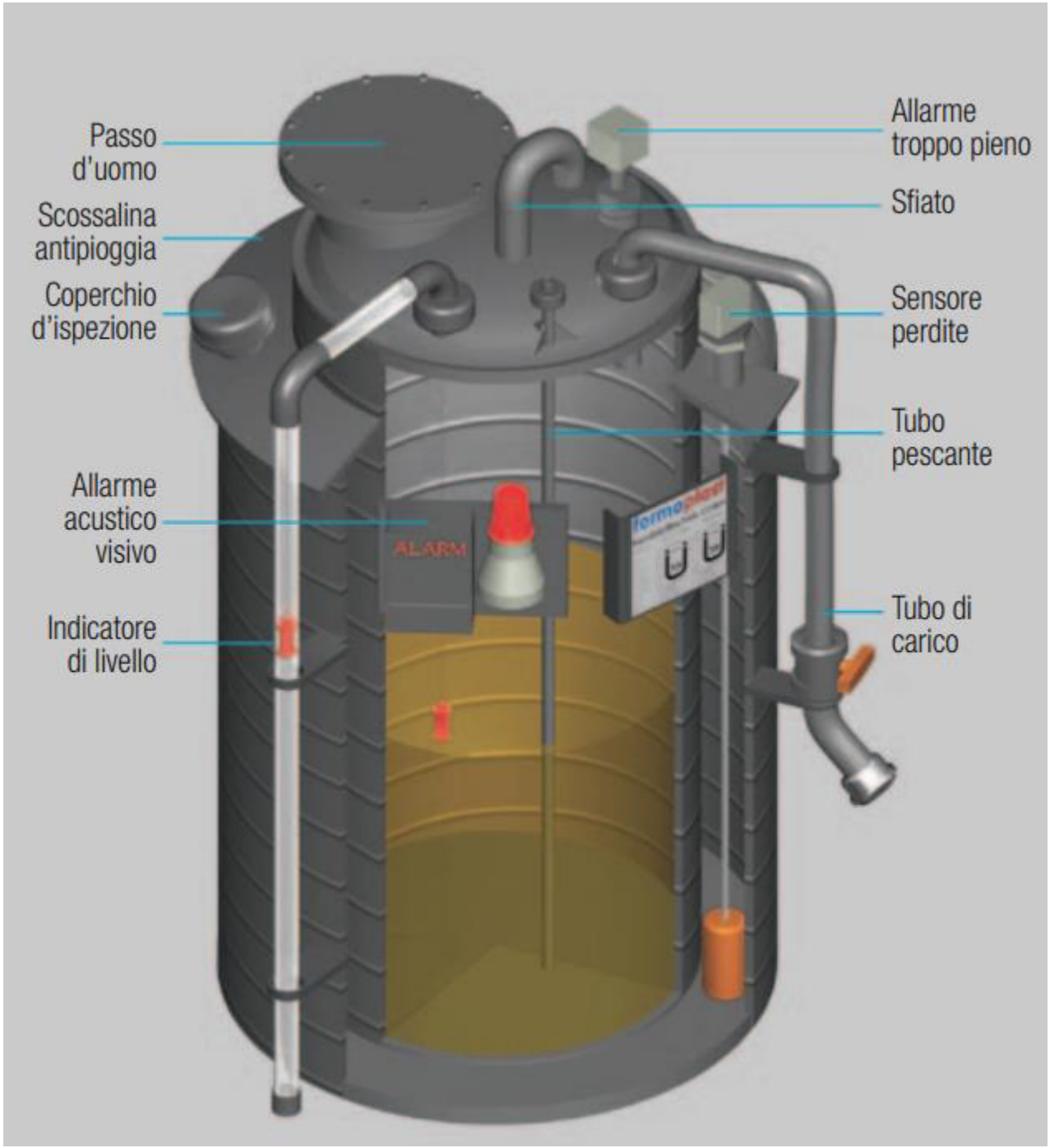


Figura 3 - Serbatoio a doppia parete

Inoltre il perossido di idrogeno (acqua ossigenata) è dotato di un particolare passo d'uomo come da figura sottostante (Fig. 4)

materiale PE-HD o PP

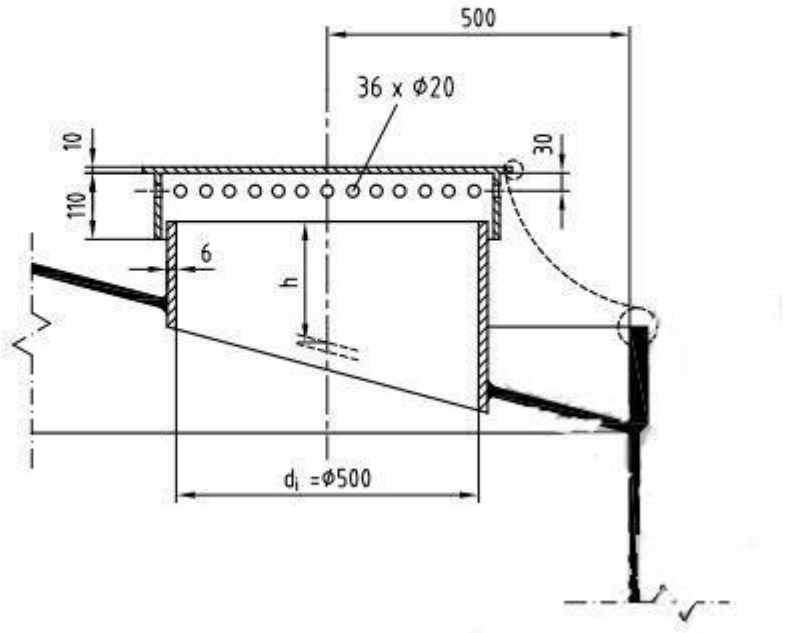


Figura 4 - Particolare passo d'uomo serbatoio stoccaggio perossido di idrogeno

Tutti i reagenti utilizzati dalla Sepor S.p.A. sono in soluzione e non puri, vedi schede di sicurezza in allegato (elaborato n. 18.108.03A.0029 – Allegato 16 - Schede di sicurezza prodotti chimici), diminuendo sostanzialmente le cause di rischio.

Tutti gli sfiati dei serbatoi sono aspirati e mantenuti in depressione 24 h e inviati all'impianto di trattamento aeriformi, in modo da evitare diffusioni di vapori potenzialmente pericolosi.

2.3. Sezione di sterilizzazione e triturazione rifiuti solidi

Nella sezione di sterilizzazione e triturazione dei rifiuti solidi si possono presentare delle situazioni potenzialmente dannose, causate dalla presenza dei rischi:

- biologico
- chimico
- rischio infortunistico

Queste situazioni non sono state ancora ben studiate dalle Aziende e non appartengono del tutto alla cultura di "base" della sicurezza sul lavoro in questo settore produttivo.

Il rischio biologico viene annullato poiché gli unici rifiuti che possono generarlo sono i rifiuti urbani non differenziati che vengono sottoposti a trattamento di sterilizzazione proprio per evitare lo sviluppo dei microrganismi.
Il rischio chimico è dato dagli elevati livelli di polverosità generati dall'impianto di triturazione, per ovviare a tali problematiche l'impianto viene tenuto in costante aspirazione e quindi depressione, quindi le arie esauste vengono trattate dall'impianto di abbattimento aeriformi presente nella piattaforma impiantistica.
Sono in ogni caso da tenere in considerazione i rischi infortunistici legati a possibili urti, abrasioni e contatti accidentali con materiale e apparecchiature, tali rischi vengono attenuati dai dispositivi di sicurezza forniti ai lavoratori.

3. Sistemi di prevenzione e protezione

Il miglior modo di tutelare la salute dei lavoratori, a tutti i livelli, è possedere la conoscenza dei luoghi di lavoro, dei pericoli insiti nelle macchine, negli impianti e nelle attrezzature, delle operazioni svolte nonché la consapevolezza del proprio ruolo e delle proprie responsabilità all'interno dell'azienda.

La "cultura della sicurezza" non è un concetto astratto, ma un percorso collettivo, costante e quotidiano per salvaguardare l'individuo e l'ambiente circostante.

L'adozione di Dispositivi di Protezione Individuale (DPI), ben mantenuti e controllati, può contribuire alla protezione del singolo lavoratore.

Inoltre per diminuire le fonti di rischio è stato predisposto il Piano di Monitoraggio e Controllo, in allegato alla presente (elaborato n. 18.108.03A.0019 – Allegato 6 - Proposta di Piano di Monitoraggio e Controllo), che verrà rispettato nei minimi dettagli.