

**Paolo Degan¹, Loris Tomiato¹, Vincenzo Restaino¹, Alessandro Bizzotto¹, Francesco Basso¹,
Fabio Dattilo², Graziano Fiocca³, Franco Antonello³**

¹ARPAV, pdegan@arpa.veneto.it

²CNVVF, fabio.dattilo@vigilfuoco.it

³ARTES, graziano.fiocca@artes-srl.org

EPISODI INCIDENTALI NEL SETTORE GALVANICO

Premessa

La galvanica è un settore industriale molto sviluppato in Italia ed in particolare nel Veneto, basti pensare che nella Regione risultano (fonte Camera di Commercio) 1024 aziende che fanno trattamenti superficiali in conto proprio e in conto terzi, di cui 258 nella sola Provincia di Vicenza.

Al settore galvanico vengono richieste particolari attenzioni per la tutela dei lavoratori, dei cittadini e dell'ambiente.

Le aziende galvaniche rientrano nel campo di applicazione della normativa Seveso (D.lgs 334/99 e ss.mm.ii) che disciplina la gestione della Sicurezza e dell'Ambiente per le aziende a Rischio di Incidente Rilevante; inoltre rientrano nell'applicazione della legislazione IPPC (D.lgs 152/2006 e ss.mm.ii) per la gestione e controllo dell'ambiente.

Le principali attività, come cromatura, nichelatura, ramatura, zincatura, ecc., infatti utilizzano sostanze pericolose come sali di cianuro, cromo esavalente, sali di nichel ed altri acidi o basi, che rappresentano fonti di rischio per l'uomo e l'ambiente in caso di incidenti industriali.

Lo scopo del presente articolo è evidenziare alcune tipologie di eventi incidentali accaduti nella provincia di Vicenza, di carattere ambientale, con lo scopo di dare un maggior risalto alle problematiche del settore e quindi evidenziare alcuni elementi di protezione e prevenzione ambientale.

Un caso di inquinamento ambientale presso l'Industria Galvanica P.M. (Sita in Tezze sul Brenta- Provincia di Vicenza)

Lo stabilimento industriale nacque nel 1974 circa e svolse le sue attività di nichelatura e cromatura fino al 2003, anno del suo fallimento.

All'interno del capannone vi erano due linee di cromatura: una più vecchia, sita sul lato nord del capannone, adiacente all'impianto esterno di depurazione delle acque reflue, e una più nuova sita sul lato opposto del capannone (Figura 1).

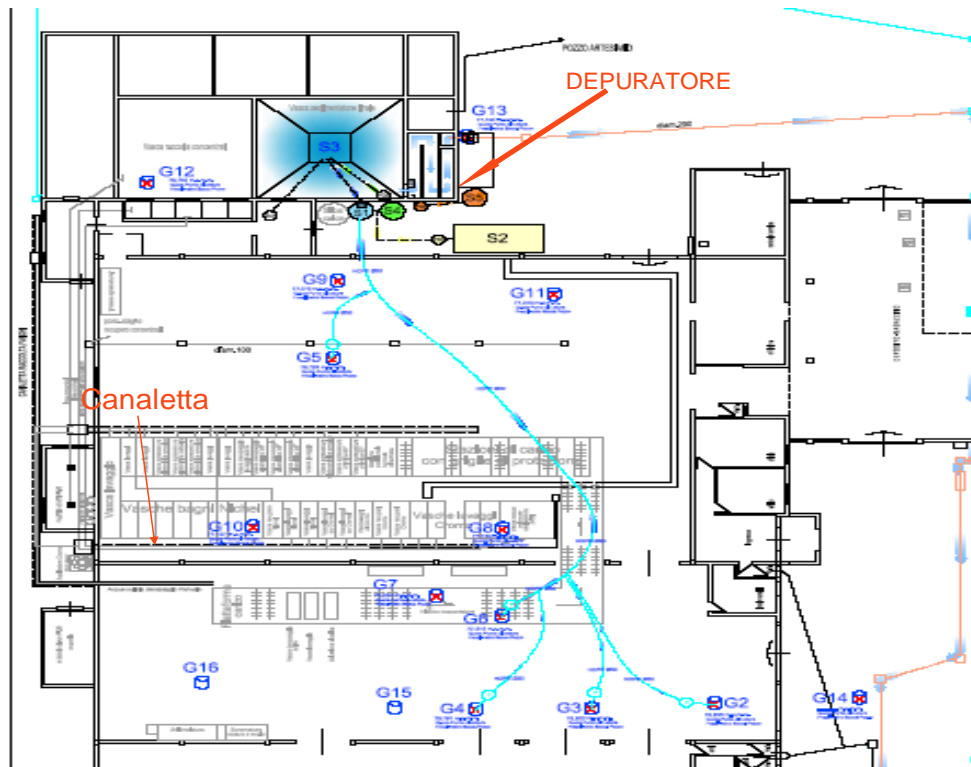


Figura 1: Planimetria dello stabilimento

Tra le materie prime utilizzate dalla ditta venivano impiegati diversi metalli:

- Ferro;
- Piombo;
- Rame;
- Zinco;
- Nichel;
- Cromo trivalente e cromo esavalente.

In particolare l'impiego maggiore era nichel e cromo esavalente, quest'ultimo utilizzato nella forma di anidride cromica.

Contaminazione.

L'episodio di contaminazione venne individuato nell'estate 2001, a seguito ad un controllo di potabilità eseguito su campioni d'acqua di due pozzi, ubicati in via Postumia nella fascia settentrionale del comune di Cittadella: in tale pozzo (ad una distanza di circa 6 Km dall'Azienda) fu riscontrato il superamento del limite di potabilità relativo al cromo totale.

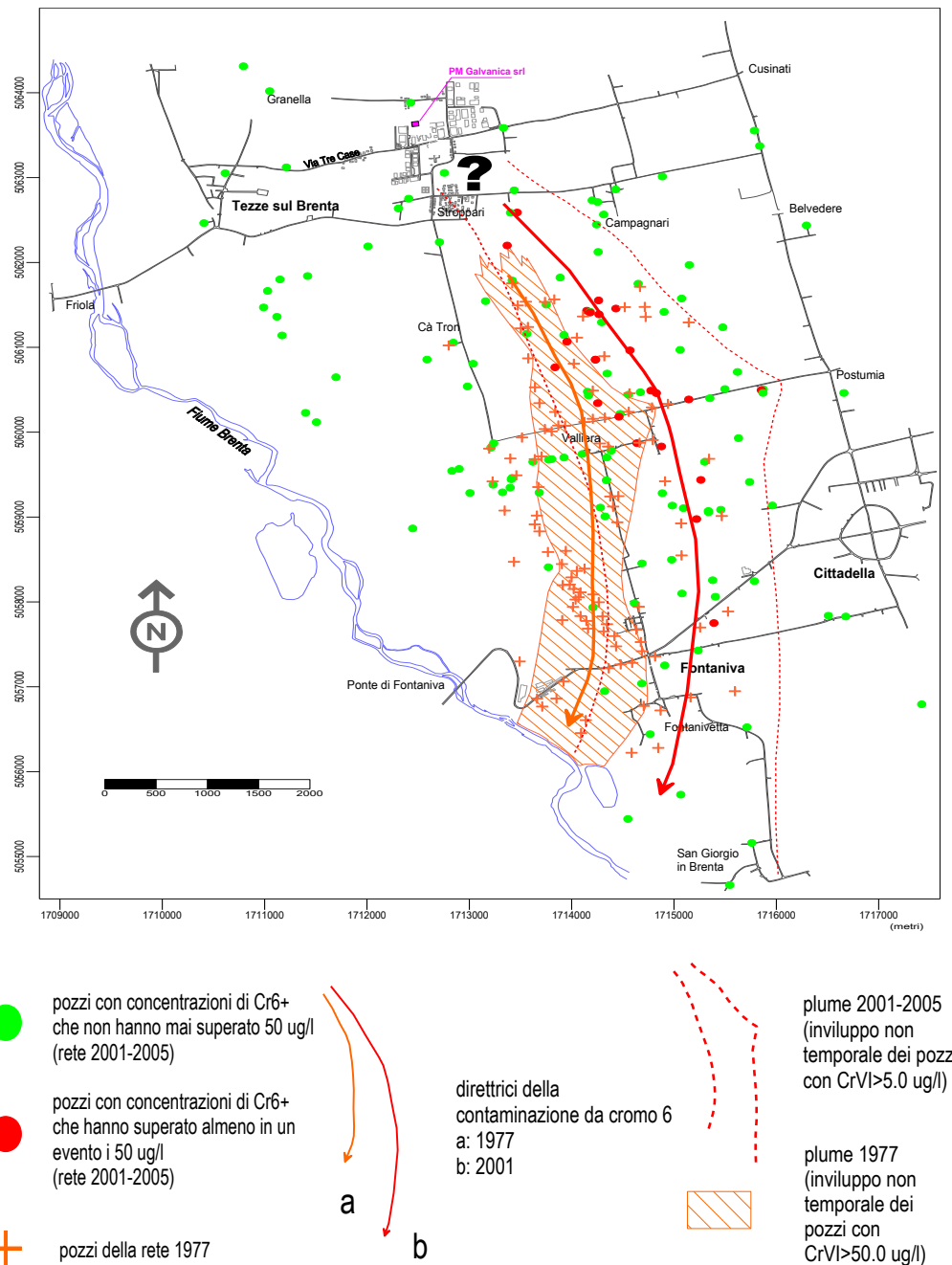


Figura 2: Ricostruzione del plume della contaminazione.

In realtà il primo episodio di inquinamento rilevato dall'ULSS 19 di Cittadella, ora riconducibile alla ditta in questione, risale al gennaio 1976, ma all'epoca non fu individuata la sorgente inquinante. Successivi episodi di contaminazione da cromo esavalente vennero individuati nel 1980-81 nei comuni di Galliera e Tombolo, e nel 1983-84 presso il Brenta e ad est dell'abitato di Bassano del Grappa.

Dopo varie operazioni di campionamento della zona di partenza (6 Km più a sud) si riuscì con difficoltà a stabilire che la sorgente dell'inquinamento era la stessa ditta galvanica oggetto dell'inquinamento nel 1976 (infatti il plume era sovrapponibile a quello nel '76, con la chiusura del cono proprio nella galvanica PM, vedi Figura 2).

L'attività dello stabilimento industriale nel frattempo si era ridotta, dal 1996 al 2003, alla sola fase dei trattamenti galvanici ed in particolare dalla nichelatura e dalla cromatura previa sgrassatura. Il rischio maggiore era rappresentato dal cromo esavalente a causa della sua elevata solubilità, mobilità e pericolosità, sia per la salute dell'uomo che per l'ambiente.

La contaminazione fu causata dai continui percolamenti di liquidi avvenuti nel suolo dalle vasche di lavorazione, dalle infiltrazioni attraverso le crepe della pavimentazione e dal dilavamento dei fanghi e dei contenitori stoccati all'aperto (Figura 3).

Dopo il fallimento della ditta nell'anno 2003 e la conseguente cessazione dell'attività, l'inquinamento della falda è continuato con fasi variabili a causa del dilavamento dei terreni inquinati per azione dell'oscillazione del livello della stessa falda acquifera.

L'azienda era ubicata in un territorio caratterizzato da terreno ghiaioso e di ricarica della falda, che comporta un innalzamento e abbassamento della stessa di circa 4/5 metri. Le caratteristiche di suolo e falda hanno quindi favorito la migrazione delle sostanze inquinanti.



Figura 3: Vasche di recupero del Cr(VI) non elettrodepositatosi.

I dati di concentrazione del cromo esavalente sono emersi a seguito di una vasta campagna di prelievi di campioni di terreno quali:

- i carotaggi (almeno 20);
- le trincee (più di 30);
- i sondaggi geognostici, con lo scopo di prelevare campioni in profondità;
- i piezometri (quelli posti dalla regione sono almeno 18);
- i pozzi privati, distribuiti lungo 8 Km.

Vennero inoltre eseguite analisi di campioni d'intonaco del muro dello stabilimento, vicino alle vasche dei bagni galvanici, dove per capillarità si erano formate delle incrostazioni di cromo fino all'altezza di 1,20 metri.

La fuoriuscita dallo stabilimento di cromo esavalente e di nichel ha causato, come prima cosa, il consistente inquinamento dei terreni e della falda acquifera sottostante (Figura 4). Questo inquinamento si è poi esteso verso i comuni a valle, ad una distanza di alcuni chilometri. Durante le indagini si è potuto riscontrare come le concentrazioni degli inquinanti nei terreni e nella falda abbiano superato notevolmente i limiti di soglia previsti dalle tabelle del DM 471/99 e pertanto si è dovuto procedere urgentemente alla bonifica.

Un dato certo, che può dare un'idea dell'entità del fenomeno, è che nel solo periodo che va dal 22 aprile al 18 novembre del 2005 (circa 7 mesi) sono stati estratti dalla falda sottostante lo stabilimento, mediante il pompaggio dei pozzi della barriera idraulica, circa 60 kg di cromo esavalente. Questo però rappresenta solo una porzione dei quantitativi presenti in falda.



Figura 4: *L'interno di un sasso di calcare, scavato a -3 metri dal P.-C-*

Va inoltre detto che i danni prodotti dall'attività industriale in questione hanno avuto nel tempo ripercussioni non solo sull'ambiente, ma anche sulla salute degli operai che lavoravano al suo interno. Tra essi infatti si è registrata una incidenza di tumore ai polmoni più alta rispetto alla media del settore.

Il Ministero per l'ambiente ha quantificato in diversi milioni di euro i danni ambientali, e in qualche km quadrato l'area di falda inquinata in modo irreversibile.

Azioni intraprese

Una volta verificata la consistenza dell'inquinamento della falda, fu individuato in collaborazione con i tecnici dell'A.R.P.A.V. un intervento di messa in sicurezza mediante la realizzazione di una barriera idraulica, che sta ancora funzionando.

È stato realizzato un piezometro di diametro maggiore (220 mm) rispetto agli altri piezometri realizzati nel medesimo sito, in modo tale da poter installare una pompa in grado di avere una portata considerevole di acqua emunta (almeno 50 m³/ora). Con tale portata si ottiene nell'intorno del pozzo un abbassamento della falda che permette di richiamare l'acqua contaminata verso il pozzo stesso, da cui l'acqua viene estratta e portata alla depurazione.

L'efficacia della barriera dipende dall'ampiezza dell'area interessata al richiamo del pozzo, che deve essere estesa fino a contenere tutta la zona inquinata.

L'acqua prima di raggiungere la barriera arriva con una concentrazione di Cr(VI) pari a circa di 24.000 µgr /litro contro un limite ambientale di 5 µgr /litro. I terreni a 2 metri dalla falda presentano una concentrazione di Cr(VI) pari a 540.000 µgr /kg.

Si illustra di seguito lo schema di trattamento (Figura 5).

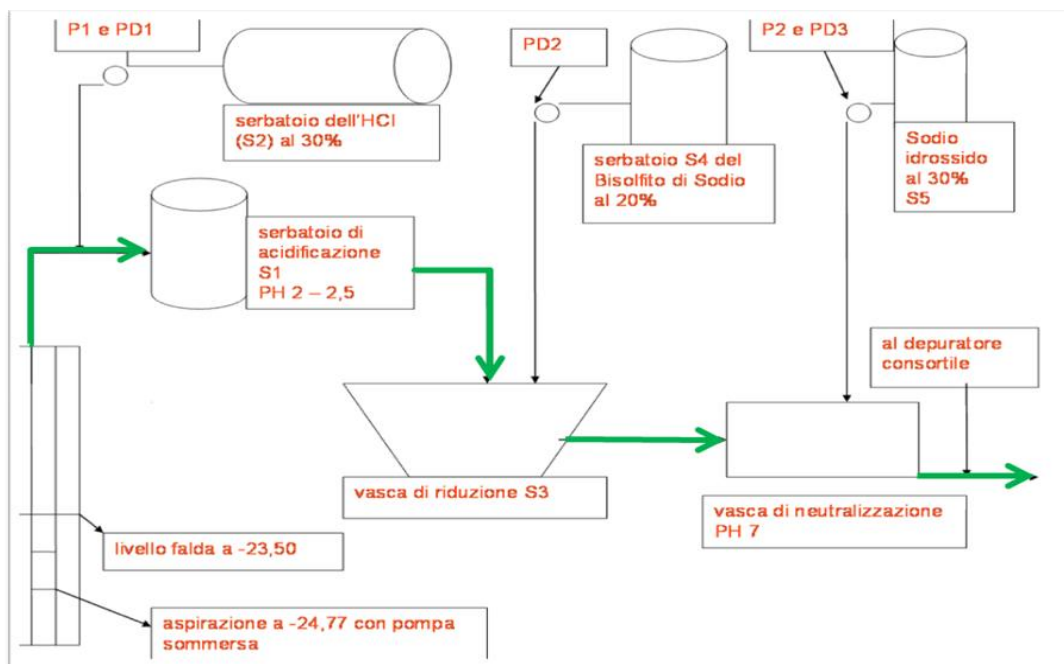


Figura 5: schema semplificato di processo di depurazione.

L'acqua emunta dal pozzo piezometrico viene rilanciata in un serbatoio di acidificazione, nel quale viene dosata un'opportuna quantità di acido cloridrico, necessario a raggiungere un pH di 2-2,5. La soluzione acidificata successivamente viene portata ad una vasca di riduzione nella quale, attraverso il dosaggio di bisolfito di sodio, avviene la riduzione da Cr(VI) a Cr(III). Si ha poi il rilancio ad una

vasca per la neutralizzazione (attraverso il dosaggio di idrossido di sodio) ed infine l'acqua così trattata viene inviata al depuratore consortile.

Si fa presente che sempre nella provincia di Vicenza si sono verificati recentemente anche altri due episodi importanti di rilascio di cromo esavalente, tuttavia non vi sono state conseguenze tanto più per la presenza di un sottosuolo a matrice argillosa che ha costituito la barriera alla potenziale fonte di contaminazione.

Un evento incidentale relativo ad incendio presso azienda di Cromatura su plastica

Di seguito viene riportato il caso di un evento incidentale di incendio presso una galvanica di cromatura su materiale plastico nella Provincia di Vicenza. Tale evento non risultava contemplato nelle tipologie di eventi solitamente considerati nell'analisi di rischio.

Nella notte del 27 Novembre 2007 presso la ditta Cromaplast di Valdagno (VI) fu effettuato il travaso da una vasca all'altra dei bagni di nichel chimico, entrambe da 3000 l, in base a quanto previsto dalle normali procedure operative. Circa 30-40 minuti dal termine di tale attività, verso le ore 3:40 del mattino l'addetto al reparto galvanica notò del fumo proveniente dalla parte sud della linea denominata A1-A2 e localizzò un principio d'incendio all'interno di una delle vasche del nichel chimico della linea 2004.

L'addetto allertò l'operatore della squadra antincendio e il coordinatore delle emergenze facendo sì che venissero attuate le procedure previste dal piano di emergenza (evacuazione del personale, fermata e messa in sicurezza di tutti gli impianti, comunicazione con richiesta di intervento ai VVF).

L'incendio fu inizialmente arginato con gli estintori e controllato dalla squadra dei VVF che procedette allo spegnimento con acqua.

La combustione si era originata in una delle sopramenzionate vasche e si era propagata alle strutture e al rivestimento in PVC e polipropilene delle vasche adiacenti coinvolgendo anche le tubazioni dell'impianto di aspirazione, con successivo parziale cedimento (Figura 6).



Figura 6: *Incendio delle vasche della lavorazione nichel chimico*

Alle ore 6:30 circa venne data la comunicazione di cessato pericolo.

Gli effetti rimasero limitati all'interno dello stabilimento: l'acqua utilizzata per lo spegnimento ed il contenuto delle vasche furono tutte raccolte negli appositi bacini di contenimento.

Le vasche di trattamento "nichel chimico" sono in polipropilene e le vasche rimanenti sono in ferro, entrambe rivestite internamente ed esternamente in PVC. Tutte le vasche sono dotate di indicatore ed allarme di livello e sono inserite in un bacino di contenimento, costituito da una base in cemento armato rivestito di PVC.

Le vasche interessate dall'evento sono dotate di termoresistenza di riscaldamento, posta all'interno di una guaina protettiva in Moplen (polipropilene), per mantenere la temperatura dei bagni a circa 27°C. Il controllo della temperatura viene fatto mediante un termometro che invia il segnale rilevato al PLC il quale provvede all'inserimento o disinserimento della termoresistenza.

Ogni vasca è inoltre dotata di un sensore di livello a galleggiante che funge da blocco di minimo livello, assicurando l'esclusione della termoresistenza (9kW) nel caso in cui il livello della vasca scenda sotto la soglia minima; ciò allo scopo di evitare il surriscaldamento della termoresistenza quando non sia immersa nel liquido del bagno.

Valutando le sequenze di eventi ed analizzando l'assetto del sistema di riscaldamento, si ritiene comunque, con ragionevole certezza, di poter individuare la causa dell'evento nel guasto del sistema di blocco per minimo livello sulla vasca svuotata nella precedente operazione di travaso. Al mancato funzionamento del sensore di minimo livello corrispose, infatti, il mancato disinserimento della termoresistenza, con conseguente surriscaldamento della stessa e raggiungimento di temperature in grado di fondere il polipropilene e il PVC ed innescarne la combustione.

Va rilevato che le temperature di innesco del materiale che costituiva la guaina (polipropilene moplen) sono superiori a 440°C (punto di infiammabilità delle polveri), mentre per il rivestimento in PVC la temperatura di innesco è ancora superiore.

Da valutazioni effettuate, se si ipotizza il guasto del sistema di riscaldamento in una vasca con circa 1000 l di soluzione acquosa del bagno, con la potenza di 9 kW fornita, il tempo necessario per portare il bagno alla temperatura di ebollizione (trascurando il calore di vaporizzazione e supponendo il sistema adiabatico) è dell'ordine di 10 ore.

È ragionevole pertanto ritenere che al termine dell'operazione di travaso della vasca prima (ca 3000 l) nella seconda, il sensore di minimo livello non abbia funzionato e quindi non si sia interrotto il riscaldamento nella prima, con conseguente surriscaldamento della guaina che, dopo un certo tempo ha iniziato la combustione. Il fatto che la vasca fosse chiusa dal coperchio ha favorito l'instaurarsi della combustione del moplen e la propagazione al rivestimento in PVC.

Si può stimare cautelativamente che l'acido cloridrico HCl generato sia ammontato a circa la metà del PVC in combustione cioè circa 95 kg.

Data la geometria dei locali (l'edificio è articolato per buona parte su due piani, collegati tra loro da varie aperture irregolari e suddivisi da pareti ed impianti), i fumi si siano propagati all'interno dell'edificio raffreddandosi e depositandosi in buona parte sulla muratura, strutture ed apparecchiature, fuoriuscendo solo in parte e da svariati punti. La complessità data dalla geometria dei locali e la irregolarità delle aperture di comunicazione tra i locali e di sfogo dei fumi verso l'esterno rendono oltremodo difficoltosa ed anche aleatoria una valutazione delle emissioni di fumi contenenti HCl, benché i riscontri delle misurazioni effettuate indichino che si è trattato di un fenomeno di entità trascurabile.

L'intervento di sicurezza adottato dall'azienda a seguito dell'incidente è stata la sostituzione delle termoresistenze elettriche di riscaldamento con sistemi più sicuri ad acqua che quindi non raggiungono mai la temperatura di fusione del moplen.

Evento incidentale con emissioni in atmosfera

Il presente evento si verifica presso una cromatura a spessore su cilindri industriali sita nella provincia di Vicenza.

Nella mattina di lunedì 21 aprile 2008 uno dei dipendenti recandosi in stabilimento verso le ore 7:00 notò l'emissione dal camino degli impianti galvanici di una nebbiolina gialla e la presenza di soluzione cromica su una parte del piazzale esterno. L'operatore arrestò immediatamente il ventilatore di aspirazione aria del reparto galvanica al fine di bloccare il rilascio all'esterno dell'aerosol.

Si procedette quindi nell'ispezione per indagare la causa dell'evento e stimare l'entità dell'emissione. Si riscontrò la presenza anomala di soluzione cromica nelle seguenti posizioni:

- in una pozza nell'area esterna antistante il motore di aspirazione ed il camino di emissione,
- sul tetto dello stabilimento, in prossimità del camino,

- all'interno del separatore di gocce (demister – Figura 7) a servizio delle vasche di cromatura (in quantità superiore al normale),
- all'interno del motore del ventilatore utilizzato per l'aspirazione di aria.

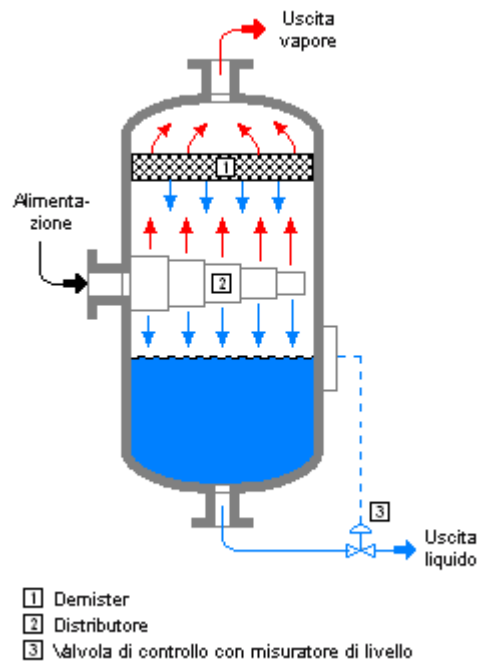


Figura 7: demister

Procedendo nell'ispezione dei reparti si accertò che una delle vasche di cromatura presentava un livello di soluzione galvanica eccezionalmente basso, ed il prelievo del massimo quantitativo disponibile di soluzione di lavaggio dalla vasca utilizzata per il reintegro delle vasche manuali.

La verifica degli impianti permise di individuare la causa dell'incidente, determinato dalla concomitanza di alcuni fattori:

- Un errato intervento di manutenzione sulla colonna evaporativa (a servizio di una delle vasche) a seguito del quale lo spruzzatore, erroneamente orientato verso l'alto anziché verso il basso, ha causato un aumento della quantità di soluzione aspirata come nebbia dagli impianti galvanici;
- L'occlusione della manichetta flessibile per lo scarico del liquido separato dal demister a servizio (fra le altre) di una vasca;
- Non vi era la presenza di operatori addetti alla sorveglianza e contestualmente mancavano allarmi di alto livello nel separatore di gocce.

La concomitanza di tali fattori ha portato ad un accumulo di soluzione all'interno del separatore fino al suo sovrariempimento, ed un conseguente flusso di liquido verso il ventilatore che ha poi spinto tale liquido verso il punto di emissione. Il ciclone separatore non è risultato sufficiente a trattenere tutte le goccioline di liquido in ingresso.

A seguito dell'evento incidentale è fuoriuscita dal camino una soluzione acquosa, utilizzata nel processo di cromatura, contenente:

- Anidride Cromica (CrO_3 - n° CAS: 1333-82-0) in concentrazione di 250 g/l,
- Acido Solforico (H_2SO_4 - n° CAS: 7664-93-9) in concentrazione di 2,5 g/l, che presenta una densità di ca. 1200 kg/m³.

La concentrazione in massa dell'Anidride Cromica risultava del 20,8% che corrisponde al 10,8% in peso di Cromo esavalente nella miscela.

In base alle considerazioni effettuate dall'estensore dell'analisi di rischio, si valuta che, nella peggiore delle ipotesi, il quantitativo di aerosol emesso nell'incidente è di circa 104 l, che corrispondono a 125 kg di soluzione, di cui 13,5 kg di cromo esavalente Cr(VI)

Contatto accidentale tra sostanze incompatibili

Si riporta infine l'evento accorso a Vicenza nel 2004 presso una azienda specializzata nel recupero dei metalli preziosi dagli scarti di lavorazione di aziende orafe, argenterie, galvaniche ed elettroniche. L'autista di una ditta terza effettuò il collegamento scambiando per errore gli attacchi alle tubazioni ed iniziò a travasare l'acido cloridrico dall'autocisterna nel serbatoio di acido nitrico al 67% (vedi Figura 8, serbatoi di lavorazione).

Con il proseguimento del travaso iniziò pertanto l'aggressione chimica del materiale del serbatoio, ma lo sviluppo di NOx e l'aumento di temperatura conseguente non vennero rilevati dall'autista, anche perché i vapori sviluppati erano aspirati dallo sfiato del serbatoio convogliato ad abbattimento.

Dopo circa 40 minuti si verificò la foratura del serbatoio con la fuoriuscita della miscela di acidi nel bacino di contenimento. La presenza, sul pavimento del bacino, di altri materiali metallici, enfatizzò la formazione di ossidi di azoto con sviluppo di una nube di vapori di NOx di colore arancione che si diffuse nelle adiacenze.

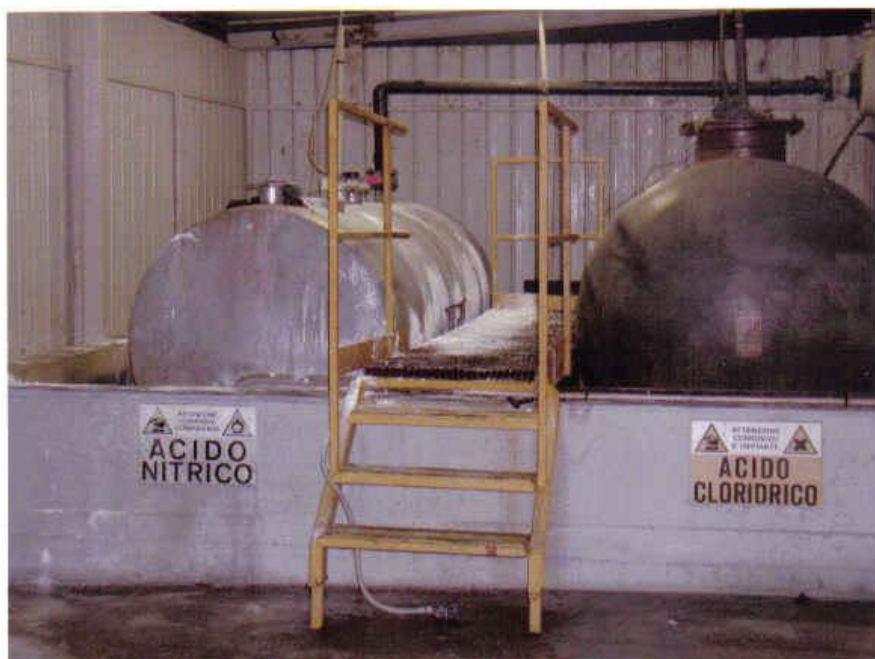


Figura 8: serbatoi di lavorazione

Noti i quantitativi degli acidi in gioco, si è stimata la quantità di ossidi sviluppata, ovvero circa 375 kg di ossidi di azoto.

Dall'evento incidentale, i controlli dello SPISAL competente e di ARPAV evidenziavano una non corretta procedura gestionale di sorveglianza e controllo nelle operazioni di travaso. Inoltre una più approfondita analisi dei rischi avrebbe spinto l'azienda verso la dislocazione in aree differenti dei serbatoi di acido nitrico e cloridrico, con l'introduzione di sistemi di protezione attivi volti a contenere miscele accidentali.

Conclusioni

Pur essendo le aziende galvaniche assoggettabili al dettato della legge Seveso, per la presenza di sostanze tossiche e molto tossiche, contenute nei bagni (solitamente con concentrazioni superiori al 1 % di Sali di Cianuro e Cromo), si rileva come gli incidenti riportati in questo articolo siano difficilmente riconducibile ai tipici «top events» dell'industria chimica.

Si è riscontrato infatti che l'inquinamento ambientale nel suolo e nella falda acquifera da parte di alcune galvaniche sia stato di tipo dinamico e di portata rilevante, anche per il bersaglio uomo nell'uso indiretto delle risorse idriche.

L'evento nel bassanese è stato messo a confronto con altri episodi di incendio, rilascio in atmosfera, e di miscelazione accidentale di sostanze pericolose presso le altre aziende del settore. Ciò che si evince è la componente vulnerabile data dall'errore umano inteso come scorretta prassi operativa. Emerge pertanto che più della valutazione probabilistica (alberi di guasto, HazOp) e modellistica sia importante una più decisa valutazione deterministica intesa come prevenzione e protezione relativa all'azienda galvanica, contestualizzando la stessa nel sito specifico dove si trova collocata. In tal senso l'amministrazione pubblica gioca un ruolo chiave nel definire criteri di sicurezza tra cui ad esempio pavimentazioni, bacini di contenimento, pozzi di monitoraggio, aspirazioni e sistemi di termostatazione. Tali elementi sono a maggior ragione indispensabili per aziende già insediate a partire dagli anni 60-70. Infine gioca un ruolo molto importante, comunque ai sensi del DM.LL.PP. 9 maggio 2001 sulle valutazioni urbanistiche e territoriali, la profonda conoscenza del sito dal punto di vista idrogeologico.

Bibliografia

Dipartimento provinciale ARPAV di Vicenza, casi studio incidenti del settore galvanico, Vicenza

ARTES S.r.l. (2008), Analisi di rischio evento incidentale Cromaplast, Mirano

SYRECO s.r.l. (2008), Analisi di rischio evento incidentale Cromatura Dal Grande, Varese

ARTES S.r.l. (2004), Valutazioni post incidentali Vimet, Mirano

Francesco Basso (2007), Tesi di Laurea "Indagini e dinamiche su un inquinamento da cromo esavalente nell'alta pianura padana per individuarne la fonte e contrastarne gli effetti", Padova.