

## **DECONTAMINAZIONE ELETTROKINETICA DI SEDIMENTI MARINI IN VASCA DI COLMATA: RISULTATI PRELIMINARI DI UN'APPLICAZIONE PILOTA**

**R. IANNELLI<sup>1</sup>, M. MASI<sup>1</sup> e A. CECCARINI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria dell'Energia, dei Sistemi, del Territorio e delle Costruzioni, via Gabba 22, 56122 Pisa <sup>2</sup> Università di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via G. Moruzzi 3 56124 Pisa

e-mail:

r.iannelli@ing.unipi.it

### **SOMMARIO**

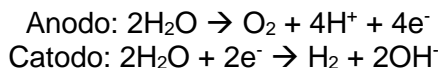
La bonifica elettrocinetica viene proposta come tecnica di rimozione di vari contaminanti, in particolare metalli pesanti, da matrici come terreni o sedimenti caratterizzate da bassa permeabilità idraulica. La sua implementazione più comune applica un campo elettrico alla matrice da trattare mediante coppie di elettrodi collocati in pozzetti a pareti porose in cui viene fatta circolare acqua opportunamente condizionata. Il campo elettrico provoca l'elettrolisi di tali soluzioni, generando un fronte acido, che avanza dagli anodi ai catodi favorendo il desorbimento e la mobilitazione dei contaminanti, e un fronte basico che avanzando in senso opposto ostacola tale processo e viene dunque contrastato dosando acidi al catolita. Le reazioni di elettrolisi, gli agenti condizionanti e i fenomeni di trasporto dovuti al campo elettrico arricchiscono gli elettroliti dei contaminanti rimossi e di altri macroelementi, rendendo necessaria una loro gestione per: 1. evitare rischi di precipitazione sugli elettrodi, sulle pareti dei pozzetti elettrodi o nella matrice da trattare; 2. impedire la possibile inversione dei processi di trasporto e il conseguente rischio di ricontaminazione della matrice trattata; 3. contenere l'incremento di conduttività elettrica degli elettroliti e della soluzione interstiziale che riduce il rendimento di rimozione e causa inutile dispendio di energia elettrica. La letteratura scientifica, essenzialmente focalizzata sul trattamento del mezzo poroso, raramente considera l'implementazione a scala reale e le problematiche di gestione degli elettroliti. Pertanto, il presente contributo è mirato ad analizzare le opzioni di gestione e di trattamento degli elettroliti evidenziandone tecniche, criticità ed aspetti economici.

**Parole chiave:** bonifica elettrocinetica, elettroliti, precipitazione, osmosi inversa, contaminazione

### **1. INTRODUZIONE**

La bonifica elettrocinetica si basa sull'applicazione di un campo elettrico a bassa intensità per rimuovere contaminanti inorganici ed organici da matrici solide quali terreni e

sedimenti (Reddy and Cameselle, 2009; Yeung, 2011). Il processo è stato sperimentato inserendo in vario modo coppie di elettrodi nella matrice da trattare, ed adottando diversi possibili metodi di condizionamento chimico e di raccolta ed allontanamento dei contaminanti. La tecnica più comune, cui si riferisce questo lavoro, applica il campo elettrico mediante una matrice di elettrodi equidistanti collocati all'interno di pozzetti verticali inseriti nel materiale da trattare (Lageman, 1993). Nei pozzetti anodici e catodici vengono fatte circolare due soluzioni elettrolitiche condizionate chimicamente per controllare i processi ed i parametri operativi. L'applicazione di una differenza di potenziale fra anodi e catodi causa l'elettrolisi delle soluzioni, dando luogo alle seguenti reazioni (Acar e Alshawabkeh, 1993):



All'anodo si producono dunque ioni  $\text{H}^+$  e al catodo ioni  $\text{OH}^-$ . Sotto l'azione del campo elettrico questi ioni migrano verso gli elettrodi opposti, generando un gradiente di pH nella matrice. L'acidificazione che si propaga dall'anodo facilita il desorbimento di metalli e complessi polari che si portano in soluzione nel liquido interstiziale. Il fronte basico generato al catodo, al contrario, provoca la loro riprecipitazione, limitandone la mobilità. Viene pertanto contrastato dosando un acido nel catolita. In alternativa è anche possibile dosare sostanze chelanti negli elettroliti, controllandone nel contempo il pH al valore operativo. Una volta in soluzione, i contaminanti vengono trasportati verso gli elettrodi, raggiungendo gli elettroliti circolanti nei pozzetti elettrodici, dai quali possono poi essere separati mediante opportuni trattamenti della fase liquida. I meccanismi di trasporto dei contaminanti sono essenzialmente tre (Probstein and Hicks, 1993):

- l'elettromigrazione, ovvero il trasporto, causato dal campo elettrico, di ioni e altri complessi (con carica non nulla) disciolti nella soluzione interstiziale;
- l'elettroosmosi, ovvero il trasporto di ioni, complessi e sostanze disciolte (anche senza carica) dovuto al moto della soluzione interstiziale generato dalla presenza del doppio strato elettrico sulle superfici cariche dei grani che costituiscono la matrice solida;
- l'elettroforesi, ovvero il movimento, all'interno del fluido interstiziale, di particelle colloidali dotate di carica superficiale, causato dal potenziale elettrico applicato, ritenuto minore rispetto agli altri due processi nelle condizioni operative usuali (Yu and Neretnieks, 1997).

La decontaminazione elettrocinetica, rispetto ad altre tecnologie di bonifica, offre i seguenti vantaggi (Reddy e Cameselle, 2009):

- applicabilità a matrici porose a bassa permeabilità quali limi e argille;
- applicabilità a suoli e sedimenti saturi o insaturi (in presenza di un fluido interstiziale);
- capacità di rimozione di metalli pesanti, radionuclidi, composti organici;
- flessibilità nell'utilizzo ex situ o in situ;
- possibilità di integrazione con altre tecniche di bonifica.

Le principali limitazioni sono invece le seguenti:

- i tempi possono essere lunghi ed i costi di esercizio elevati soprattutto a causa dell'energia elettrica richiesta;
- gli inquinanti devono essere solubilizzati per essere trasportati, ed in presenza di legami forti con la matrice da trattare il processo può risultare poco efficiente anche ricorrendo a condizionamento chimico;
- è necessario un fluido di processo, che deve essere approvvigionato e richiede opportuni trattamenti supplementari;
- alcune caratteristiche della matrice da trattare, come la capacità tampone, possono condizionare la fattibilità;
- ogni singola applicazione richiede un'indagine preliminare basata su test di laboratorio non ancora standardizzati per definire il processo.

L'applicazione in piena scala o a scala pilota della bonifica elettrocinetica di terreni ha raggiunto un certo sviluppo, mostrando ottime potenzialità soprattutto nel trattamento di

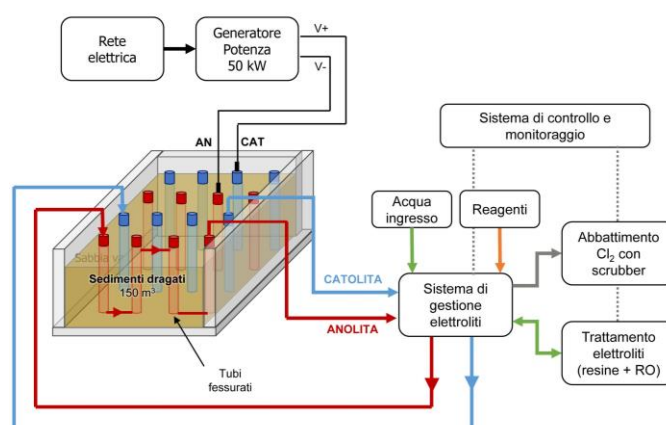
materiali a bassa permeabilità (Gent et al., 2004; B.-K. Kim et al., 2011; Lageman and Godschalk, 2007). Le applicazioni in piena scala a sedimenti marini sono assai più rare, anche se diversi studi di laboratorio ne dimostrano l'efficacia (Chung and Kang, 1999; Colacicco et al., 2010; Iannelli et al., 2015; K.-J. Kim et al., 2011; Nystrøm et al., 2005). I sedimenti marini, a fronte di alcuni aspetti favorevoli, come la tessitura spesso fine, presentano numerosi fattori negativi, come la salinità, la capacità tampone e il potere adsorbente elevati che ostacolano l'acidificazione del materiale e il trasporto dei contaminanti (Peng et al., 2009).

L'applicazione in piena scala a sedimenti marini è l'obiettivo del progetto LIFE+ SEKRET ("Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal"), che intende dimostrarne la fattibilità mediante trattamento in impianto pilota di sedimenti contaminati da metalli pesanti dragati dai fondali del porto di Livorno. In tale porto vengono mediamente dragati circa 100.000 m<sup>3</sup>/anno di sedimenti, in parte contaminati da idrocarburi e da Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn poco oltre le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) di Tab.1 Col.B All.5 Tit.V del D.Lgs. 152/06. L'ipotesi progettuale oggetto di dimostrazione è il trattamento elettrocinetico in vasche di colmata opportunamente attrezzate. L'impianto pilota è costituito da una vasca destinata a trattare 150 m<sup>3</sup> di sedimenti appositamente dragati per una durata di circa 18 mesi. Il progetto comprende anche una fase preliminare di laboratorio finalizzata a definire i parametri operativi dell'impianto dimostrativo, ed alcune attività finali mirate alla valutazione ex-post del trattamento mediante Life cycle assessment, alla definizione di linee guida di applicazione basate sull'esperienza acquisita e alla disseminazione dei risultati ottenuti.

Il presente lavoro descrive le caratteristiche e le esperienze operative derivanti dai primi mesi di esercizio dell'impianto dimostrativo, con particolare riferimento alla sezione di trattamento degli elettroliti, che costituisce un'importante fase del processo raramente trattata dalla letteratura tecnico-scientifica, nonostante il rilevante impatto sull'applicazione del processo in piena scala.

## 2. CARATTERISTICHE DELL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO

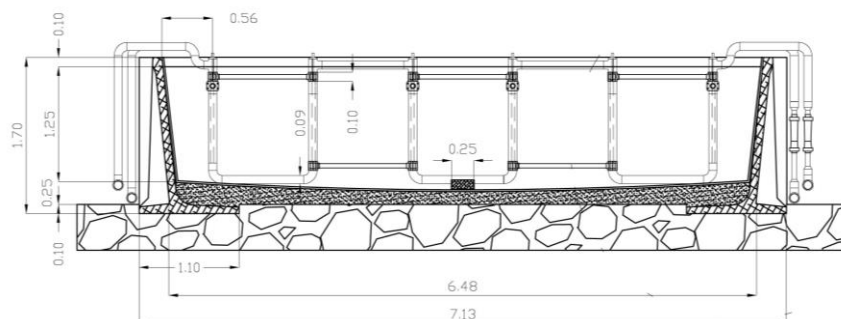
In base ai risultati di prove condotte in laboratorio per la determinazione dei parametri progettuali e operativi (Iannelli et al., 2015; Masi and Iannelli, 2015), l'impianto dimostrativo è stato dotato delle seguenti unità (Figura 1):



**Figura 1:** Schema dell'impianto dimostrativo SEKRET

1. vasca di trattamento coperta, attrezzata con pozzetti (tubi fessurati) collegati ai circuiti idraulici di ricircolo degli elettroliti;
2. energizzazione degli elettrodi catodici e anodici;

3. condizionamento del pH degli elettroliti;
4. trattamento degli elettroliti per il controllo della salinità e la rimozione dei metalli trasferiti.
5. abbattimento delle emissioni di cloro gas del circuito dell'anolita.



**Figura 2:** Sezione trasversale del bacino di trattamento



**Figura 3:** Vasca di trattamento durante il riempimento e ad impianto ultimato

## 2.1 Vasca di trattamento

La vasca di trattamento è stata realizzata in elevazione con pannelli prefabbricati in cemento armato auto-stabili portanti di altezza 1,70 m. L'impronta in pianta esterna, misurata al piede d'appoggio della vasca, è di 15,18 x 7,13 x 1,70 m; Lo spessore del sedimento è di circa 1,25 m (Figure 2 e 3). La vasca è impermeabilizzata internamente con tessuto Panama gommato protetto da geotessuto. La vasca è dotata di 42 anodi e 42 catodi inseriti in altrettanti tubi microforati disposti verticalmente nel sedimento su 14 linee alternate (7 anodiche e 7 catodiche) da 6 elettrodi ciascuna, disposti su una maglia quadrata di 1 m di lato. In tali tubi sono fatti circolare il catolita e l'anolita mediante due circuiti indipendenti di condizionamento del pH. Le armature degli elementi prefabbricati sono collegate elettricamente al catodo per garantirne la protezione catodica.

## 2.2 Energizzazione ed elettrodi

Le principali caratteristiche della sezione di energizzazione sono riportate in Tabella 1, che riporta anche i parametri di esercizio in funzione della resistività del sedimento. L'impianto è realizzato mediante allacciamento alla rete elettrica 380V trifase con potenza massima 50 kW. Il controllo di tensione e corrente è effettuato su ogni singola coppia di elettrodi mediante regolatori di potenza a stato solido che consentono di variare la tensione applicata per mantenere costante la corrente al variare del carico resistivo. I dispositivi sono gestiti tramite un PC, attraverso interfaccia Modbus su bus RS-485. Il software installato sul PC comunica con i dispositivi regolatori di potenza ed imposta la tensione in uscita in modo da mantenere il valore di densità di corrente di 5 A/m<sup>2</sup>, col limite massimo di 30V imposto per ragioni di sicurezza.

**Tabella 1:** Caratteristiche dell'impianto di energizzazione

Scenario	Resistività min	Resistività max
Resistività sedimento ( $\Omega$ m)	0,5	5,0
Numero di anodi	42	42
Densità di corrente ( $A/m^2$ )	5	5
Corrente per elettrodo (A)	12,5	12,5
Corrente totale (A)	526,5	526,5
Potenza specifica ( $W/m^3$ )	12,5	125
Potenza totale* (kW)	1,9	18,75
Tensione massima* (V)	2,7	26,5

\* I valori riportati di potenza totale e tensione massima non tengono in considerazione le cadute di potenziale aggiuntive che si verificano all'interfaccia elettrodo-elettrolita e quelle dovute alle pareti dei pozzetti.

Gli anodi sono costruiti con una lastra rettangolare in rete di titanio nobilitato di dimensione 1200 x 60 mm piegata longitudinalmente a 90° in un profilo ad "L". Ad una delle due estremità è saldata una barra in titanio ( $D = 6,5$  mm) per le connessioni elettriche. I catodi, che non presentano il problema della corrosione galvanica, sono costituiti da semitubi di acciaio inox di diametro 22 mm e spessore 2 mm, ottenuti da taglio laser longitudinale di tubi commerciali. Anche in questo caso è stata saldata ad una estremità una barra in acciaio inox per la connessione elettrica.

### 2.3 Condizionamento degli elettroliti

I pozzetti catodici e anodici sono connessi a due circuiti di ricircolo indipendenti, ciascuno dei quali dotato di un serbatoio a pelo libero di disconnessione e di una coppia di pompe di ricircolo. Ogni circuito è dotato di due gruppi di sonde di misura continua di pH, potenziale redox, temperatura e conducibilità poste in ingresso ed uscita dalla vasca. Il pH del catolita viene automaticamente regolato dosando acido nitrico per neutralizzare gli ioni  $OH^-$  prodotti e mantenerne il valore nell'intervallo 2,5 - 3,5 mediante controllo PID a set-points regolabili. Per evitare eccessiva acidità, il pH dell'anolita viene analogamente regolato dosando idrossido di sodio al set-point regolabile di circa 1,5. Come strategia alternativa, il pH dell'anolita può essere controllato scambiando un'aliquota regolabile degli elettroliti fra i due circuiti previa rimozione del contenuto salino.

Il consumo di reagenti è stato stimato in funzione della corrente applicata di  $5 A/m^2$ , cui corrisponde una produzione di 472 mol  $H^+$ /g e 472 mol  $OH^-$ /g. Ne risultano i valori di 31,1 L/g di  $HNO_3$  al 68% e 36,4 L/g di NaOH al 37%. Il consumo di acido nitrico è stimato in circa  $17 m^3$  per l'intera durata del trattamento di 18 mesi. Una riduzione significativa può essere ottenuta adottando la strategia dello scambio di elettroliti.

La portata complessiva richiesta per la circolazione degli elettroliti sulle 14 linee da 6 pozzetti è stata calcolata con i seguenti criteri:

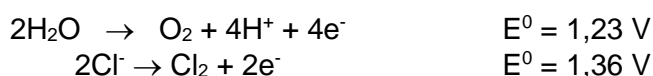
1. Il pH in uscita da ogni singola linea non deve essere superiore a 3, in modo da consentire l'acidificazione dei sedimenti;
2. La differenza di pH nei pozzetti deve essere minimizzata.

Il criterio 2 è dovuto al funzionamento in serie dei sei pozzetti di ciascuna linea, che per l'arricchimento progressivo di ioni  $H^+$  nell'anolita ed  $OH^-$  nel catolita, genera un significativo gradiente di pH. Ne è risultato un valore di dimensionamento di 10 L/s.

### 2.4 Trattamento dell'effluente gassoso

In presenza di cloruri negli elettroliti, cosa che si verifica nei sedimenti marini per la presenza di acqua salina come liquido interstiziale o anche quando si usi acido cloridrico

come agente condizionante, all'anodo avvengono le seguenti due reazioni concorrenti (Paz-García et al., 2013):



dove  $E^0$  (V) è il potenziale standard di riduzione. Si verifica dunque una produzione di cloro quando il potenziale della reazione di ossidazione dei cloruri supera o eguaglia quello della reazione di elettrolisi dell'acqua. La generazione di  $\text{Cl}_2$  aumenta significativamente al ridursi del pH e all'aumentare dei cloruri. Nelle stesse condizioni, a parità di corrente applicata, si riduce la produzione di ioni  $\text{H}^+$ , e quindi l'efficacia di acidificazione della matrice necessaria per desorbire i contaminanti.

Per controllare le emissioni di  $\text{Cl}_2$  è stato implementato un sistema di aspirazione d'aria dai serbatoi elettrolitici, dotato di una torre di abbattimento con corpi di riempimento in materiale plastico e ciclo di trattamento ad umido con NaOH. Per evitare il rischio di rilasci accidentali di cloro dai pozzetti elettrolitici, l'intera vasca di trattamento è stata dotata di copertura a tenuta, collegata al sistema di aspirazione dimensionato per garantire 10 ricambi/ora. Tuttavia, durante i primi mesi di esercizio, sono state rilevate significative emissioni di cloro dal serbatoio dell'anolita, ma non dalla vasca di trattamento.

La sezione di trattamento è stata dimensionata nell'ipotesi prudenziale che la corrente applicata promuova esclusivamente la reazione di elettrolisi del cloro (cui corrisponde una produzione stimata di 17 kg/d di  $\text{Cl}_2$ ).

### 3 TRATTAMENTO DEGLI ELETTROLITI

Oltre a controllarne il pH, gli elettroliti devono essere trattati per:

- rimuovere eventuale materiale particolato che potrebbe causare ostruzioni al circuito;
- rimuovere i metalli pesanti trasferiti dalla matrice;
- controllare l'incremento di salinità dovuto al trasferimento di macroelementi dalla matrice trattata ed al dosaggio degli agenti di condizionamento del pH.

L'incremento di salinità degli elettroliti diminuisce l'efficacia del processo in quanto riduce, a parità di corrente alimentata, il gradiente di potenziale elettrico applicabile alla matrice. La corrente massima applicabile, a sua volta, è limitata dall'aumento di temperatura per effetto Joule, che può portare al surriscaldamento degli elettroliti. In altri termini, elettroliti molto conduttivi sono ricchi di portatori di carica antagonisti degli ioni  $\text{H}^+$  che acidificano la matrice e del trasporto di ioni metallici per elettromigrazione, ostacolando la bonifica.

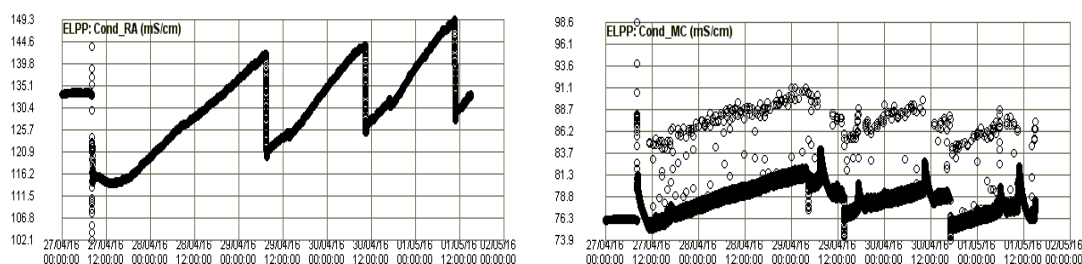
La salinità è fortemente influenzata dal tipo di reagente utilizzato per condizionare il pH degli elettroliti. L'acido nitrico genera nitrati molto solubili che incrementano progressivamente la salinità fino a valori molto elevati. L'acido solforico produce ioni solfato che, anche in ambiente acido, precipitano rapidamente nella matrice, sul catodo e sulle pareti porose dei pozzetti catodici. Se da un lato tale precipitazione riduce gli ioni in soluzione aumentando la resistività dell'elettrolita e della matrice trattata, dall'altro crea rischi di ostruzione sulle pareti porose e nel circuito. L'acido cloridrico introduce ioni  $\text{Cl}^-$ , aggravando il problema della generazione di cloro gassoso.

I primi mesi di funzionamento dell'impianto pilota con dosaggio di  $\text{HNO}_3$  all'anolita e NaOH all'anolita hanno dimostrato la capacità di mantenere tutti i composti estratti in forma solubile, proteggendo l'impianto dalle ostruzioni ma incrementando progressivamente la conducibilità degli elettroliti. Si è verificata occasionalmente la generazione di un precipitato colloidale ricco di ferro trivalente che ha causato torbidità di colore rosso-bruno all'anolita. Il dosaggio di soda per contenere l'acidità dell'anolita ha significativamente aumentato il consumo di reagenti ed ha ostacolato la rimozione dei cloruri bloccandone la conversione a  $\text{Cl}_2$  gassoso. Se questo effetto ha ridotto le

emissioni gassose pericolose, ha anche ridotto l'efficienza energetica ostacolando l'acidificazione della matrice ed il trasporto per elettromigrazione, come precedentemente descritto. Il ricircolo di un'aliquota di catolita nel circuito dell'anolita, bilanciato dal ricircolo di pari portata di anolita nel circuito opposto, è parsa l'opzione più promettente per controllare l'eccessiva acidificazione all'anodo senza incrementare la conducibilità degli elettroliti. E' comunque necessario trattare gli elettroliti per limitarne la conducibilità e rimuovere i metalli pesanti trasferiti dalla matrice.

Le caratteristiche dell'elettrolita sono estremamente eterogenee e la composizione chimica varia nel tempo. Nella Figura 4 viene riportato un esempio di andamento della conduttività dei due elettroliti nell'impianto. Come mostrato in figura, sia l'anolita che il catolita si arricchiscono progressivamente di ioni, determinando un continuo aumento della conduttività. Nei due grafici si osservano 4 discontinuità che corrispondono agli istanti in cui è avvenuta un reintegro di acqua nei circuiti. L'elettrolita è stato reintegrato con aggiunta di acqua trattata in modo da compensare le perdite che si verificano all'interno della vasca per evaporazione dello stesso elettrolita.

Come si può notare, inoltre, l'incremento di conduttività non si verifica in egual misura in entrambi gli elettroliti ma ciascuno ha il proprio andamento peculiare. La conduttività dell'anolita cresce principalmente a causa della produzione di ioni  $H^+$  all'anodo e all'arricchimento dovuto al trasporto di ioni  $NO_3^-$  e  $Cl^-$  attratti verso l'anodo. Il trend di crescita della conduttività infatti è pressoché lineare perché sia la produzione di idrogenioni che il trasporto sono approssimativamente costanti dal momento che la corrente elettrica applicata è a sua volta costante. Invece, al catolita la principale causa dell'incremento di conduttività è il dosaggio di acido nitrico.



**Figura 4:** Esempio di andamento della conduttività dell'anolita (sx) e del catolita (dx)

Il trattamento in linea degli elettroliti appare difficilmente fattibile, soprattutto per la necessità di condizionarne il pH. Nell'impianto pilota è stato implementato un trattamento fuori linea consistente nel trasferire periodicamente gli elettroliti in un serbatoio di processo, sostituendoli con analogo volume di liquido già trattato allo scopo di non interrompere il processo elettrocinetico. A causa della frequente presenza di particelle colloidali in sospensione nell'elettrolita, costituite come già detto principalmente da ferro, nel serbatoio viene dosato NaOH per correggere il pH da un valore di 1-3 a circa 4-5 in modo da favorire la precipitazione. Una volta precipitato, il ferro è rimosso sia per sedimentazione, spurgando il fondo del serbatoio di trattamento, sia per filtrazione con un filtro a sabbia. Successivamente viene dosato un agente riducente (metabisolfito di sodio) per eliminare ogni presenza di cloro attivo. La Tabella 2 mostra la composizione chimica dell'elettrolita che è stato raccolto nelle prime fasi di esercizio dell'impianto.

Essendo il serbatoio di trattamento unico per i due elettroliti, il liquido estratto ed analizzato rappresenta una miscela tra anolita e catolita. Le analisi sono state effettuate con ICP-OES (metodo US EPA 7000b:2007). Si notino i valori elevati di sodio, cloruri e nitrati che sono responsabili dell'elevata conducibilità elettrica. Il valore di Fe si riferisce a quello in soluzione al pH del campione; in realtà il contenuto di ferro è superiore di almeno un ordine di grandezza se si analizza anche il ferro contenuto nella dispersione colloidale presente anche a pH molto acido, che è stata filtrata prima delle analisi ICP.

**Tabella 2:** Caratteristiche dell'elettrolita. Le analisi sono state effettuate su 4 campioni replicati

<b>Parametro</b>	<b>Media</b>	<b>Dev. st</b>	<b>Unità</b>
<b>Conducibilità</b>	47,8	0,8	mS/cm
<b>pH</b>	1,58	0,51	-
<b>Alluminio</b>	12,1	4,1	mg/L
<b>Calcio</b>	1495	93	mg/L
<b>Cadmio</b>	0,017	0,003	mg/L
<b>Cromo totale</b>	0,40	0,25	mg/L
<b>Ferro</b>	18,3	1,7	mg/L
<b>Magnesio</b>	562,5	47,9	mg/L
<b>Manganese</b>	3,38	0,05	mg/L
<b>Nichel</b>	0,24	0,01	mg/L
<b>Piombo</b>	0,30	0,05	mg/L
<b>Potassio</b>	328	33	mg/L
<b>Rame</b>	0,18	0,04	mg/L
<b>Silicio</b>	12,6	1,7	mg/L
<b>Sodio</b>	7512	386	mg/L
<b>Zinco</b>	1,38	0,19	mg/L
<b>Zolfo</b>	497,8	36,1	mg/L
<b>Ammonio</b>	211,3	21,3	mg/L
<b>Solfati</b>	952	149	mg/L
<b>Nitrati</b>	4621	809	mg/L
<b>Nitriti</b>	< 0,5	-	mg/L
<b>Cloruri</b>	4835	202	mg/L
<b>Bicarbonati</b>	< 10	-	mg/L

### 3.1 Trattamento con osmosi inversa

Data la peculiarità del liquido da trattare, la progettazione dell'impianto di osmosi inversa ha riguardato in particolare l'analisi degli aspetti più critici dell'elettrolita, vale a dire il pH estremamente acido, l'elevata salinità e la presenza di particolato in sospensione.

Per quanto riguarda il particolato, costituito come già detto da particelle colloidali composte principalmente da ferro, si è previsto di eliminarlo completamente attraverso una serie di pretrattamenti, in modo da prevenire il fouling della membrana.

I pretrattamenti sono costituiti da:

1. correzione del pH con idrossido di sodio (NaOH) per portare il pH ad un valore  $\leq 5$ . Si è stimato che si devono impiegare circa 2,5 L di idrossido concentrato (10 M) per metro cubo di soluzione da trattare. Una volta condizionato il pH, si verifica la formazione di fiocchi in grado di sedimentare sul fondo del serbatoio di trattamento;
2. aggiunta di metabisolfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) utilizzando 3 g di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  per ogni grammo di  $\text{Cl}_2$  presente nel liquido da trattare. In questo modo il cloro libero residuo, dannoso per la membrana, può essere ridotto a cloruro;
3. rimozione dei precipitati attraverso spurgo del serbatoio di trattamento e successiva filtrazione del liquido con un filtro a sabbia e due filtri a cartuccia da 20  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ ;
4. eventuale correzione del pH con  $\text{HNO}_3$ , per riportare il pH a circa 2-3 e scagionare ogni eventuale riprecipitazione di sali prima del trattamento con osmosi.

Il dimensionamento dell'impianto di osmosi inversa è stato effettuato in due passi. In primo luogo la fattibilità del trattamento è stata testata in laboratorio con un impianto pilota. Successivamente, la progettazione e verifica dell'impianto installato in campo sono state effettuate con l'ausilio del software ROSA 9.1 (Dow Water & Process Solutions). I dati sperimentali ottenuti in laboratorio sono stati utilizzati per validare le simulazioni effettuate con il software.

La composizione chimica dell'elettrolita utilizzato nei test di laboratorio e come dato di input per le simulazioni software, è quella riportata nella Tabella 2.

La membrana utilizzata nei test di laboratorio è il modello AG1812C prodotta da GE Osmonics – Desal (USA), caratterizzata da un flusso operativo di permeato nel range 6-

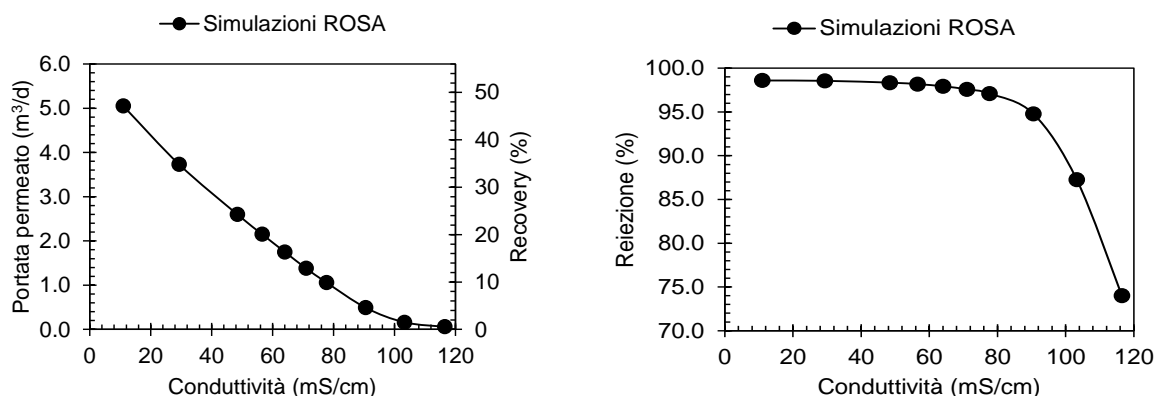


14 l/h e una portata del concentrato di 80-140 l/h. La membrana ha un'area filtrante di 0,32 m<sup>2</sup> e lavora ad una pressione massima di 40 bar.

I test in laboratorio sono stati condotti mantenendo pressione e portata del concentrato costanti a 20 bar e 87 l/h rispettivamente, variando solo la salinità dell'elettrolita. Per simulare i dati sperimentali si sono impostate le stesse condizioni sperimentali all'interno del software ROSA. Le simulazioni sono state effettuate variando la composizione chimica dell'elettrolita mantenendo però invariate le proporzioni tra gli elementi.

Nelle condizioni operative adottate, il pH molto basso (circa 2) garantisce che non siano necessari antiscalant. Si è selezionata una membrana DOW modello SW30-2540, con pressione massima di esercizio di 69 bar, range di pH tra 2 e 11, portata massima di alimentazione di 33,6 m<sup>3</sup>/g.

Si è scelto di installare sull'impianto un impianto compatto prodotto da Osmosea s.n.c (mod. Osmosea EVO), dotato della membrana SW30-2540 e in grado di lavorare fino ad una pressione di 60 bar e portata del concentrato pari a 10,8 m<sup>3</sup>/d. La verifica del funzionamento dell'impianto è stata effettuata tramite simulazioni con ROSA. I risultati delle simulazioni sono riportati in Figura 5. Sono state effettuate simulazioni variando le concentrazioni mantenendo le stesse proporzioni tra le specie chimiche. Le simulazioni sono state effettuate adottando la configurazione riportata nelle specifiche fornite la produttore, vale a dire portata pari a 10,8 m<sup>3</sup>/d e pressione di 58 bar.



**Figura 5:** Verifica dell'impianto di osmosi inversa sul campo. Portata e recovery in funzione della conducibilità dell'elettrolita (a sinistra) e reiezione dei sali in funzione della conducibilità (a destra).

La membrana sembra possedere caratteristiche ideali per quanto riguarda la reiezione dei sali, consentendo il trattamento dell'elettrolita all'interno del range di conducibilità di interesse (50-90 mS/cm). La portata del permeato, in questo range di conducibilità, risulta essere tra 0,3 e 2,5 m<sup>3</sup>/d. Considerando le variazioni di conducibilità dell'elettrolita registrate nelle condizioni operative adottate (densità di corrente e dosaggio di acido nitrico), si è stimato che per contenere l'incremento di conducibilità si debbano sostituire circa 1 m<sup>3</sup>/settimana di anolita e 0,5 m<sup>3</sup>/settimana di catolita. Questa stima è stata fatta sulla base delle osservazioni sperimentali perché risulta molto complesso stimare l'effettiva quantità di ioni trasportata dal campo elettrico.

Si può concludere pertanto che l'impianto di osmosi inversa risulta efficacemente dimensionato per soddisfare la richiesta in termini di acqua trattata.

### 3.2 Smaltimento del concentrato

Il concentrato prodotto dal trattamento di osmosi inversa è un liquido ad elevata concentrazione salina (conducibilità elettrica > 80 mS/cm) che deve essere smaltito.

Per lo smaltimento è stato predisposto un semplice sistema evaporativo costituito da vassoi di plastica che consentono la rapida evaporazione del liquido. I vassoi sono stati

collocati all'interno della vasca di trattamento, disposti direttamente sopra i sedimenti e possono contenere fino a circa 23 L di liquido ciascuno, fino ad un totale di 1,5 m<sup>3</sup> (65 vassoi). L'evaporazione è facilitata dalle temperature piuttosto elevate che si sviluppano all'interno della copertura della vasca, soprattutto nei mesi estivi. Inoltre, le vaschette sono di plastica nera che si riscalda a seguito dell'irraggiamento solare e accelera ulteriormente l'evaporazione. E' stata fatta una stima dei massimi volumi che il sistema è in grado di smaltire calcolando la quantità di energia necessaria all'evaporazione del liquido nelle condizioni di irraggiamento solare presenti nel sito. La Tabella 3 riporta le caratteristiche del sistema di smaltimento ad evaporazione solare e i parametri utilizzati per il calcolo dei volumi di evaporazione. I risultati del calcolo sono riportati nella Tabella 4. Al termine dell'evaporazione i volumi di liquido risultano completamente smaltiti e l'unico rifiuto residuo è costituito dai sali solidi.

**Tabella 3:** Caratteristiche dei vassoi per lo smaltimento dell'elettrolita con evaporazione solare

<b>Num. File</b>	13
<b>N. elem. per fila</b>	5
<b>Largh. Elemento</b>	0.6 m
<b>Lungh. Elemento</b>	1 m
<b>N. totale elementi</b>	65
<b>Sup. evap. Totale</b>	39 m <sup>2</sup>
<b>Rendimento</b>	60 %
<b>Calore lat. Evap.</b>	2272 kJ/kg

**Tabella 4:** Volumi mensili di capacità di smaltimento dell'elettrolita con sistema ad evaporazione solare

	Radiazione solare mensile rilevata (kJ/m <sup>2</sup> g)			Media kJ/m <sup>2</sup> g	Massa evap. kg/m <sup>2</sup> g	Capacità evap. m <sup>3</sup> /mese
	2013	2014	2015			
<b>Gen</b>		4049		4049	1.07	1.3
<b>Feb</b>	5529			5529	1.46	1.6
<b>Mar</b>	6748		5399	6074	1.60	1.9
<b>Apr</b>	4184	15341	18131	12552	3.31	3.9
<b>Mag</b>	20245	20920	20245	20470	5.41	6.5
<b>Giu</b>	25104	23709	25104	24639	6.51	7.6
<b>Lug</b>	25644	21595	25644	24294	6.42	7.8
<b>Ago</b>	22945	20245	20920	21370	5.64	6.8
<b>Sett</b>	15341	15341	16039	15574	4.11	4.8
<b>Ott</b>	8098	10123	8098	8773	2.32	2.8
<b>Nov</b>	5579		5579	5579	1.47	1.7
<b>Dic</b>	4724		3374	4049	1.07	1.3
<b>Totale medio annuo (m3)</b>						<b>48.1</b>

### 3.3 Rimozione dei metalli con resine a scambio ionico

A fianco al trattamento di osmosi inversa, il cui obiettivo è principalmente di abbattere la salinità, è stata analizzata l'implementazione di un trattamento con resine a scambio ionico per la rimozione dei metalli presenti nell'elettrolita provenienti dai sedimenti.

A questo scopo, è stata allestita una colonna di resina a scambio ionico a scala di laboratorio per testare l'efficienza del processo direttamente sugli elettroliti dell'impianto pilota. Si è utilizzata la resina chelante AMBERLITE IRC748 prodotta da Rohm&Haas (Dow Chemical Company): si tratta di una resina macroreticolare cationica che utilizza come gruppo funzionale di scambio l'acido iminodiacetico che le fornisce capacità chelanti con selettività maggiore per i metalli pesanti rispetto a quelli alcalini. In condizioni operative, la selettività effettiva varia anche in funzione della contemporanea presenza di diverse specie ioniche metalliche, delle diverse concentrazioni in cui queste sono presenti e in minor misura da altre condizioni. Il fornitore indica il seguente ordine di selettività:

$\text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Na}^+$

Per testare la resina sulla specifica soluzione elettrolitica è stato allestito un setup si

laboratorio costituito da una colonna in vetro di 28mm di diametro all'interno della quale è stata caricata la resina. Superiormente e inferiormente, la resina è contenuta in posizione all'interno della colonna da due filtri permeabili dotati di o-ring per la tenuta idraulica e di collegamenti idraulici in ingresso e uscita per connettere la colonna al circuito idraulico. Durante le fasi di esercizio, la colonna viene alimentata con flusso down-up per mezzo di una pompa peristaltica che dosa le soluzioni elettrolitiche da trattare. In uscita dalla colonna il flusso attraversa un pHmetro disposto in linea e infine raggiunge il terminale idraulico del circuito, in corrispondenza del quale i flussi in uscita vengono scaricati oppure raccolti per essere poi analizzati. La colonna è stata caricata con circa 185 grammi di resina. All'inizio dell'esperimento la resina viene idratata completamente con acqua deionizzata. Al termine della prova si è poi provveduto ad eseguire un ciclo completo di rigenerazione con acido HCl concentrato al 9% successivamente un lavaggio con acqua deionizzata. L'analisi delle concentrazioni dei metalli presenti nei campioni raccolti è stata effettuata tramite un ICP-OES. Nelle prove, tramite la pompa peristaltica sono stati inviati in colonna 380 o 400ml di soluzione elettrolitica ad una portata di 10,5 ml/min che equivalgono a 3,15 BV/h. Il lavaggio è stato effettuato con 350 ml di HCl.

Sono stati effettuati due test preliminari per verificare il comportamento della resina con soluzioni standard e infine è stato eseguito un test direttamente sulla soluzione elettrolitica campionata presso l'impianto pilota. Per i test preliminari sono state utilizzate due soluzioni standard contenenti rispettivamente 0,1 mg/L e 2 mg/L di rame.

Gli elettroliti, prima di essere testati in colonna sono stati preliminarmente trattati come previsto dai pretrattamenti progettati per il trattamento con osmosi inversa, vale a dire il pH dell'elettrolita è stato portato a pH=4 con idrossido di sodio e il ferro precipitato è stato rimosso per filtrazione.

Tutti i test sono stati eseguiti in due repliche ciascuno. Al termine di ogni test è stato calcolato un bilancio di massa per il controllo della validità delle procedure analitiche. I risultati dei test sono riportati in Tabella 4.

**Tabella 4:** Test di abbattimento del Cu con resina a scambio ionico Amberlite IRC748

TEST	Concentrazione Cu ingresso ( $\mu\text{g/L}$ )	Volume soluzione (mL)	Concentrazione Cu uscita ( $\mu\text{g/L}$ )	Abbattimento Cu (%)
<b>Soluzione standard A</b>	100	380	$2,6 \pm 0,4$	$97,4 \pm 0,4$
<b>Soluzione standard B</b>	2000	380	$3,2 \pm 0,5$	$99,8 \pm 0,03$
<b>Elettrolita</b>	178	400	$3,9 \pm 0,9$	$97,8 \pm 0,5$

L'efficienza nei confronti dell'abbattimento del rame può ritenersi soddisfacente (97,8%). Il risultato del test dimostra la fattibilità dell'applicazione del trattamento con resine a scambio ionico per l'eventuale recupero dei metalli pesanti presenti nell'elettrolita. Tuttavia nel presente caso il trattamento non è stato implementato, viste le concentrazioni estremamente basse dei metalli negli elettroliti a causa della bassa contaminazione del sedimento. Il trattamento con resine rimane comunque un'opzione molto promettente in tutti i casi in cui il contenuto di metalli pesanti nella matrice solida da trattare risulti significativamente elevato.

#### 4. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro, si sono analizzate le caratteristiche e le esperienze operative derivanti dai primi mesi di esercizio dell'impianto dimostrativo implementato nell'ambito del progetto life "SEKRET" per il trattamento elettrocinetico che è stato realizzato per decontaminare 150 m<sup>3</sup> di sedimenti dragati dal porto di Livorno.

Il processo di decontaminazione è ancora in corso, e simula la possibile implementazione in vasca di colmata per ottenere la decontaminazione in un tempo di circa un anno. Le problematiche legate alla gestione degli elettroliti e all'abbattimento dei gas esausti prodotti sono state qui presentate con i risultati dell'effettiva applicazione in piena scala.

## 5. RINGRAZIAMENTI

Le attività presentate sono state effettuate grazie al cofinanziamento europeo del progetto LIFE12 ENV/IT/442 SEKRET *Sediment electrokinetic remediation technology for heavy metal pollution removal*. Si ringraziano DOW Chemical Company per aver fornito le resine utilizzate per i test sperimentali, Mirco Martelli e Simone Palmisano per la loro collaborazione nello svolgimento del presente lavoro.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2638–2647.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M., 1998. Crop evapotranspiration-Guidelines for computing crop water requirements-FAO *Irrigation and drainage paper 56*. FAO, Rome.
- Chung, H.I., Kang, B.H., 1999. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Eng. Geol.* 53, 139–150.
- Colacicco, A., De Gioannis, G., Muntoni, A., Pettinao, E., Poletini, A., Pomi, R., 2010. Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere* 81, 46–56.
- Gent, D.B., Bricka, R.M., Alshawabkeh, A.N., Larson, S.L., Fabian, G., Granade, S., 2004. Bench- and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics, *Journal of Hazardous Materials*. pp. 53–62.
- Iannelli, R., Masi, M., Ceccarini, A., Ostuni, M.B., Lageman, R., Muntoni, A., Spiga, D., Poletini, A., Marini, A., Pomi, R., 2015. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochim. Acta* 181, 146–159.
- Kim, B.-K., Baek, K., Ko, S.-H., Yang, J.-W., 2011. Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea. *Sep. Purif. Technol.* 79, 116–123.
- Kim, K.-J., Kim, D.-H., Yoo, J.-C., Baek, K., 2011. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Sep. Purif. Technol.* 79, 164–169.
- Lageman, R., 1993. Electroreclamation. Applications in the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2648–2650.
- Lageman, R., Godschalk, M.S., 2007. Electro-bioreclamation: A combination of in situ remediation techniques proves successful at a site in Zeist, the Netherlands. *Electrochim. Acta* 52, 3449–3453.
- Masi, M., Iannelli, R., 2015. Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto life+ “SEKRET.” *Ing. dell’Ambiente*; Vol 2, N° 2.
- Nyström, G.M., Ottosen, L.M., Villumsen, A., 2005. Test of experimental set-ups for electro-dialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments. *Eng. Geol.* 77, 349–357.
- Paz-García, J.M., Johannesson, B., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B., Rodríguez-Maroto, J.M., 2013. Simulation-based analysis of the differences in the removal rate of chlorides, nitrates and sulfates by electrokinetic desalination treatments. *Electrochim. Acta* 89, 436–444.
- Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y., Qiu, G.-L., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* 161, 633–40.
- Probstein, R.F., Hicks, R.E., 1993. Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. *Sci.* 260, 498–503.
- Reddy, K.R., Cameselle, C., 2009. *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. Wiley.
- Yeung, A.T., 2011. Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. *Sep. Purif. Technol.* 79, 124–132.
- Yu, J.-W., Neretnieks, I., 1997. Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils. *J. Contam. Hydrol.* 26, 291–299.