

MODELLO NUMERICO PER L'OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI OPERATIVI NEL TRATTAMENTO ELETTROKINETICO DI SEDIMENTI MARINI

Matteo Masi^{a,*}, Alessio Ceccarini^b, Renato Iannelli^a

^a Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria dell'Energia, dei Sistemi, del Territorio e delle Costruzioni, Via C.F. Gabba 22, 56122, Pisa.

^b Università di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Via Giuseppe Moruzzi 13, 56124, Pisa.

* E-mail: m.masi@ing.unipi.it

Sommario. Questo lavoro presenta un modello numerico per la simulazione dei fenomeni di trasporto e delle reazioni chimiche che si verificano nel trattamento elettrocinetico di matrici solide. Il modello è stato applicato per riprodurre i dati raccolti nel corso di campagne sperimentali di trattamento di sedimenti marini contaminati da metalli pesanti, sia a scala di laboratorio che a scala pilota. Il modello numerico è costituito da un modello di trasporto che simula i fenomeni di elettromigrazione ed elettrosmosi e da un modello che simula le reazioni chimiche, tra cui la precipitazione/dissoluzione di specie chimiche, l'adsorbimento/desorbimento dei contaminanti sulla matrice solida, speciazione e complessazione. Gli esperimenti in laboratorio hanno permesso di calibrare e validare il modello, che è stato successivamente scalato per consentire la simulazione dei processi a scala pilota. L'impianto pilota consiste in una vasca di capienza 150 m³ costruita presso il porto di Livorno, equipaggiata con un sistema di pozzetti elettrodici disposti secondo una griglia rettangolare. Il modello ha permesso di effettuare uno studio parametrico per valutare l'influenza delle proprietà del sedimento e della distanza tra gli elettrodi sull'efficienza del trattamento. Questo ha consentito di individuare il set di parametri ottimale tale da minimizzare i costi di trattamento.

INTRODUZIONE

I sedimenti derivanti da attività di dragaggio sono spesso contaminati da diversi inquinanti pericolosi, principalmente metalli pesanti e idrocarburi. Nella maggior parte dei casi l'inquinamento è causato da un accumulo di contaminanti che si

protrae da decenni a causa delle attività umane all'interno dei porti, la navigazione a motore, l'industria, l'agricoltura, gli scarichi civili, etc. I sedimenti contaminati non possono essere riversati in mare o riutilizzati tal quali, per cui le attuali opzioni di smaltimento si limitano al conferimento in vasche di colmata protette o addirittura al trasferimento in discariche a terra. Le grandi quantità prodotte, oltre a generare un significativo impatto ambientale, danno luogo ad elevati costi.

La bonifica di materiale affetto da contaminazione a lungo termine è particolarmente critica, dal momento che gli effetti di invecchiamento causano forti legami tra matrice solida e contaminanti, rendendo particolarmente difficile la loro mobilitazione. Inoltre, i sedimenti sono spesso caratterizzati da una bassa permeabilità idraulica ed elevata capacità tampone, a causa della presenza di argille e carbonati (Peng et al., 2009).

La bonifica elettrocinetica è stata impiegata con successo per il trattamento di sedimenti che hanno queste caratteristiche (Colacicco et al., 2010; R. Iannelli et al., 2015; Kim et al., 2011). Il trattamento elettrocinetico utilizza correnti elettriche a bassa intensità per rimuovere contaminanti inorganici ed organici da matrici solide quali terreni e sedimenti (Lageman, 1993; Reddy & Cameselle, 2009). 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 prevede di applicare il campo elettrico mediante una matrice equidistanziata di elettrodi collocati all'interno di pozzetti verticali inseriti nel materiale da trattare. Nei pozzetti anodici e catodici vengono fatte circolare due soluzioni elettrolitiche costituite da soluzioni condizionate chimicamente per controllare i parametri operativi. L'applicazione di una differenza di potenziale fra anodi e catodi causa l'elettrolisi delle soluzioni, producendo ioni H^+ all'anodo e ioni OH^- al catodo. 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 & Hicks, 1993): l'elettromigrazione, ovvero il trasporto, causato dal campo elettrico, di ioni e altri complessi polari disciolti nella soluzione interstiziale;

l’elettroosmosi, ovvero il trasporto di ioni e complessi disciolti (anche apolari) dovuto al movimento della stessa soluzione interstiziale; l’elettroforesi, ovvero il movimento, all’interno del fluido interstiziale, di particelle colloidali dotate di carica superficiale. Quest’ultimo processo è ritenuto trascurabile rispetto agli altri due nelle condizioni operative usuali (Yu & Neretnieks, 1997). L’applicazione di un campo elettrico alla massa contaminata induce anche una serie di effetti complessi, come reazioni chimiche, reazioni agli elettrodi e reazioni geochimiche, caratterizzati da un comportamento transitorio ed una elevata non linearità (Alshawabkeh, 2009).

Nonostante molti di questi processi siano in larga parte descritti in letteratura, la loro previsione è spesso un compito arduo, in particolar modo se effettuato unicamente su base sperimentale. Soprattutto nel caso di sedimenti con elevata capacità tampone, i tempi di bonifica possono allungarsi notevolmente (di molti mesi, se non anni). In questi casi, la mera sperimentazione di laboratorio richiederebbe tempi eccessivi e la modellazione si configura come uno strumento indispensabile per l’identificazione dei principali parametri che influenzano l’efficienza di trattamento e per la previsione delle efficienze di rimozione dei contaminanti. Oltre che a consentire l’identificazione dei principali fattori che determinano il corretto esito della bonifica, un modello matematico è anche un utile strumento per testare diverse configurazioni di lavoro, parametri progettuali e operativi, per una corretta implementazione della tecnologia in piena scala.

In letteratura sono stati proposti molti modelli per la simulazione dell’estrazione elettrocinetica di contaminanti (Al-Hamdan & Reddy, 2008; Amrate & Akretche, 2005; Paz-García et al., 2016; Yu & Neretnieks, 1996). Questi modelli sono stati principalmente applicati alla riproduzione di dati sperimentali ottenuti in laboratorio. Rare sono le applicazioni a casi full-scale (Paz-García et al., 2012) e praticamente assente è l’utilizzo a scopo progettuale.

Questo lavoro presenta un modello numerico per l’ottimizzazione dei processi elettrocinetici in situ, compresa la possibilità di stimare i parametri di progetto ottimali. Il modello simula processi di trasporto e reazioni chimiche. Il modello è stato applicato al caso studio di un impianto pilota realizzato nell’ambito del progetto europeo LIFE12 ENV/IT/442 “SEKRET” (“Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal”), per il trattamento di sedimenti di dragaggio contaminati da metalli pesanti. L’impianto è costituito da una vasca destinata a trattare 150 m³ di sedimenti, contaminati da concentrazioni modeste di Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e caratterizzati da elevata capacità tampone. La metodologia adottata ha previsto lo svolgimento di uno studio parametrico per valutare l’influenza delle proprietà del sedimento e della distanza tra gli elettrodi sull’efficienza del trattamento, in modo tale da individuare il set di parametri ottimale che consente di minimizzare i costi di trattamento.

MATERIALI E METODI

Metodi per la caratterizzazione del sedimento

Il sedimento impiegato nella sperimentazione a scala pilota nell’impianto “SEKRET” è stato dragato da una zona nel porto classificata come fortemente inquinata da metalli pesanti a seguito di analisi e controlli eseguiti da ICRAM tra il 2003 e il 2005 (ICRAM, 2006). Il prelievo dei sedimenti è stato effettuato mediante battello-draga, per un volume totale di 150 m³. Dopo la collocazione in vasca di trattamento, sono stati prelevati campioni di sedimento in più punti della vasca e a diverse profondità. I campioni sono stati caratterizzati mediante misure di granulometria, permeabilità idraulica, conducibilità elettrica, umidità, pH, capacità tampone, capacità di scambio cationico (CEC) e concentrazione dei metalli pesanti. La distribuzione granulometrica è stata determinata mediante metodo ICRAM – metodologie di riferimento 2001, sedimenti scheda 3, caratteristiche granulometriche; la permeabilità idraulica con test edometrico; la resistività elettrica col metodo a 4 elettrodi. Il pH è stato misurato secondo il metodo standard ISO 10390:2005. La CEC è stata determinata in base alla metodica ISO 11260:1994; la capacità tampone per titolazione con HCl. Le concentrazioni dei metalli nel sedimento sono state determinate con spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS), dopo digestione acida del campione.

Modello numerico

La presente formulazione divide i processi di bonifica elettrocinetica in fenomeni di trasporto e reazioni chimiche. Il trasporto di specie verso gli elettrodi avviene principalmente per diffusione, elettromigrazione e elettroosmosi. Il trasporto di massa di ciascuna specie chimica i , è descritto dall’equazione di Nernst-Planck (Paz-García et al., 2011):

$$n \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[-D_i^* \nabla c_i - (U_i^* + k_{eo}) c_i \nabla \phi \right] + nR_i \quad (1)$$

dove n è la porosità, c_i la concentrazione della specie i -esima, D_i^* il coefficiente di diffusione effettivo, U_i^* la mobilità ionica effettiva, ϕ il potenziale elettrico, k_{eo} il coefficiente di permeabilità elettroosmotica e R_i il termine reattivo. Il coefficiente k_{eo} è dipendente sia dalle caratteristiche del mezzo poroso che dalla composizione della soluzione elettrolitica. Per descriverlo abbiamo utilizzato la relazione costitutiva proposta da Eykholt & Daniel (1994).

Per quanto riguarda le reazioni che si verificano quando viene applicato il campo elettrico, abbiamo considerato: (1) reazioni di elettrolisi dell’acqua agli elettrodi, (2) complessazione degli ioni H⁺ sulla matrice solida sedimento in funzione del

pH, (3) adsorbimento e desorbimento dei contaminanti, (4) speciazione in soluzione (formazione di complessi), (5) precipitazione e dissoluzione di specie chimiche.

L'implementazione numerica usa uno schema split-operator non iterativo, a due step sequenziali. Al primo step vengono calcolati diffusione, elettromigrazione e elettroosmosi utilizzando un software di calcolo agli elementi finiti, che risolve il sistema non-lineare di equazioni differenziali parziali (Nernst-Planck). Al secondo step sono calcolate le reazioni chimiche, implementate con il software PHREEQC.

Maggiori dettagli riguardanti il modello fisico-chimico, l'implementazione numerica, calibrazione e validazione del modello, sono descritti in Masi et al. (2017).

CASO STUDIO: L'IMPIANTO DI TRATTAMENTO “SEKRET”

Il caso di studio riguarda l'applicazione in piena scala a sedimenti marini nell'ambito del progetto LIFE+ SEKRET (“Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal”), che intende dimostrare la fattibilità del trattamento elettrocinetico mediante l'implementazione di un impianto pilota di capienza 150 m³ per la bonifica di sedimenti contaminati da metalli pesanti dragati dai fondali del porto di Livorno. La progettazione dell'impianto è iniziata nel 2013 e l'impianto è operativo da Luglio 2015 e attualmente in funzione. L'impianto, ubicato in un'area dedicata all'interno del porto di Livorno, è costituito dalle seguenti mostrate in Figura 1 (Iannelli et al., 2016):

- vasca di trattamento coperta, attrezzata con pozzetti (tubi fessurati) collegati a circuiti idraulici di ricircolo degli elettroliti;
- impianto elettrico per l'applicazione del campo elettrico al sedimento e alimentazione degli impianti;
- sistema di condizionamento degli elettroliti per il controllo del pH di anolita e catolita;
- impianto di trattamento degli elettroliti per il controllo della salinità e la rimozione dei metalli trasferiti.
- scrubber per l'abbattimento delle emissioni di cloro gas del circuito dell'anolita.
- sistema per lo smaltimento dell'elettrolita tramite evaporazione solare.

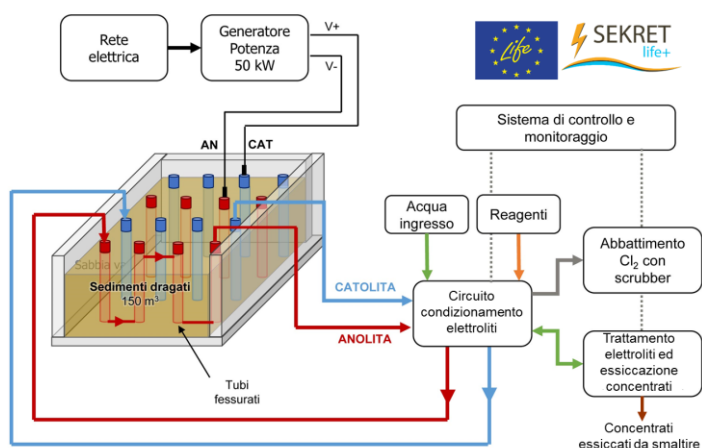


Figura 1. Schema dell’impianto dimostrativo SEKRET.

Il trattamento avviene applicando una densità di corrente pari a circa 4-5 A/m². A questa densità di corrente corrisponde una corrente elettrica su ciascun elettrodo pari a circa 10 A. Il pH di funzionamento è pari a 3 per il catolita e circa 2 per l’anolita. Per mantenere il pH di set-point al catolita viene aggiunto acido nitrico (si veda Masi & Iannelli, 2015 per ulteriori dettagli). In Figura 2 è mostrata la vasca di trattamento.



Figura 2. Vasca di trattamento durante il riempimento e in esercizio.

RISULTATI

Caratterizzazione del sedimento

Le proprietà chimico-fisiche del sedimento sono riportate in Tabella 1. I valori si riferiscono a campioni prelevati in vari punti del bacino trattamento che sono stati successivamente omogeneizzati ad un singolo campione. Il materiale prelevato, raccolto nei primi mesi del 2013, è caratterizzato da concentrazioni molto inferiori a quelle rilevate nel campionamento effettuato da ICRAM tra il 2003 e 2005, evidenziando valori molto modesti di contaminazione.

Tabella 1. Proprietà fisico-chimiche del sedimento.

Proprietà fisico-chimiche	
pH	8.5 ± 0.17
Resistività elettrica	0.63 ± 0.12 Ωm
Porosità	0.48 ± 0.07
Granulometria	
d > 2 mm	0 %
0.063 < d < 2 mm	49.4 ± 2.9 %
d < 0.063 mm	50.6 ± 2.9 %
Metalli pesanti	
	(mg/kg)
Cd	2.0 ± 0.9
Cr(tot)	51.0 ± 5.1
Ni	38.8 ± 3.9
Pb	27.6 ± 4.6
Cu	55.1 ± 5.1
Zn	112.2 ± 6.5

Setup del modello

Per riprodurre la disposizione geometrica dei pozzetti e degli elettrodi dell'impianto pilota, si è costruita una schematizzazione 2D semplificata, che riproduce l'effettiva distribuzione spaziale del campo elettrico (3D), assumendo che la variazione del campo elettrico lungo la direzione verticale possa essere trascurata. La validità di tale ipotesi è stata dimostrata facendo un confronto tra campo elettrico simulato e campo elettrico misurato in situ. Il dominio del modello consiste in un dominio chiuso 2D avente un lato di 1 m (larghezza) e l'altro di 1.09 m (altezza). Le condizioni al contorno relative agli elettrodi sono state definite in corrispondenza del bordo esterno dei pozzetti. In questo studio, è stato preso in considerazione il solo trasporto del piombo, considerato rappresentativo anche del trasporto degli altri metalli (Masi et al., 2017). Nel modello sono inclusi i principali complessi che si formano nelle condizioni di

lavoro adottate: Pb^{2+} , PbCl^+ , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} , PbCl_2 , PbNO_3^+ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Infine, nel modello sono state incluse anche altre sei specie principali: H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- , NO_3^- . Il modello calcola anche la formazione e dissoluzione di fasi solide (es. $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$).

Stima dei parametri ottimali

Sono state effettuate numerose simulazioni applicate al caso di studio in esame, facendo variare due parametri principali: la distanza tra gli elettrodi e la capacità tampone del sedimento, intesa come quantità equivalente di ioni H^+ necessari ad abbassare il pH del sedimento fino a $\text{pH} = 3$. Il primo si può considerare come principale parametro progettuale, mentre il secondo è legato alle caratteristiche chimico-fisiche intrinseche del sedimento; questo parametro quindi, pur non essendo modificabile arbitrariamente, consente però di valutare la sensitività dei costi al variare del suo valore. I parametri utilizzati nelle simulazioni sono i seguenti: percentuale di rimozione target del contaminante del 70%, resistività di $1 \Omega\text{m}$, potenza elettrica costante pari a 100 W/m^3 , costi di mercato per i materiali di consumo e ammortamento del 20% per i costi relativi agli elettrodi, supponendo che questi ultimi possano essere riutilizzati in altre applicazioni. I risultati dello studio parametrico sono mostrati in Figura 3. Nel grafico a sinistra sono riportate le stime dei costi di dettaglio in funzione della distanza anodo-catodo. A destra, il grafico riporta il costo totale, calcolato come sommatoria dei costi singoli, nei diversi casi in funzione della capacità tampone del sedimento, evidenziando come quest’ultima sia una caratteristica che influenza notevolmente il costo totale del trattamento. Nello stesso grafico, i punti di minimo mostrano come la scelta della distanza ottimale tra gli elettrodi sia univoca, date le caratteristiche del sedimento.

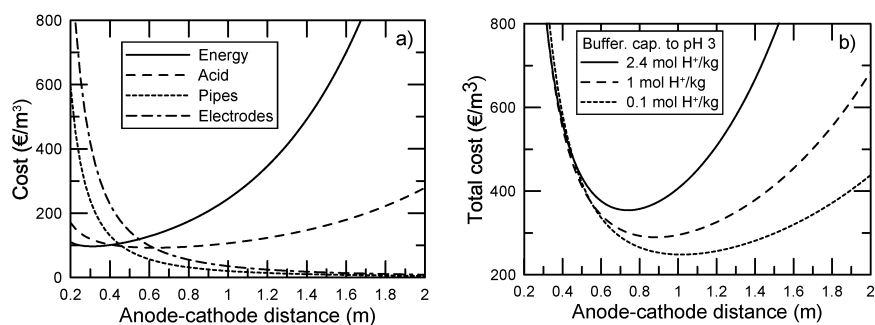


Figura 3. a) stima dei costi per energia elettrica, acido nitrico, tubi, pozzetti ed elettrodi. b) costi totali in funzione della capacità tampone del sedimento.

CONCLUSIONI

Nel presente studio è stato sviluppato un modello numerico che consente la simulazione dei fenomeni di trasporto e delle reazioni chimiche che avvengono durante la bonifica elettrocinetica di mezzi porosi contaminati da metalli pesanti. Il modello è stato applicato al caso studio dell'impianto SEKRET per il trattamento di 150 m³ di sedimenti marini del porto di Livorno. È stato effettuato uno studio parametrico che ha consentito di ottenere delle curve di progetto in funzione dei parametri operativi principali e delle caratteristiche del sedimento. Le curve dei costi calcolate sulla base dei risultati delle simulazioni numeriche mostrano come sia possibile individuare il set di parametri ottimale che minimizza il costo totale del trattamento. La metodologia e i risultati ottenuti possono essere utilizzati come valido strumento per la progettazione e verifica di sistemi di trattamento elettrocinetico in situ.

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*”.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Hamdan, A., & Reddy, K. (2008). Electrokinetic Remediation Modeling Incorporating Geochemical Effects. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 134, 91–105.
- Alshwabkeh, A. N. (2009). Electrokinetic Soil Remediation: Challenges and Opportunities. *Separation Science and Technology*, 44, 2171–2187.
- Amrate, S., & Akretche, D. E. (2005). Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. *Chemosphere*, 60, 1376–83.
- 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.
- Eykholt, G. R., & Daniel, D. E. (1994). Impact of System Chemistry on Electroosmosis in Contaminated Soil. *Journal of Geotechnical Engineering*.
- Iannelli, R., Masi, M., & Ceccarini, A. (2016). Gestione e trattamento degli elettroliti nella bonifica elettrocinetica di matrici contaminate da metalli pesanti. *Ingegneria dell'Ambiente*, 3, 140–152.
- Iannelli, R., Masi, M., Ceccarini, A., Ostuni, M. B., Lageman, R., Muntoni, A., ... Pomi, R. (2015). Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochimica*

- Acta*, 181, 146–159.
- ICRAM. (2006). *Progetto preliminare di bonifica dell'area marina inclusa nella perimetrazione del sito di bonifica di interesse nazionale di Livorno*.
- Kim, K.-J., Kim, D.-H., Yoo, J.-C., & Baek, K. (2011). Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology*, 79, 164–169.
- Lageman, R. (1993). Electroreclamation. Applications in the Netherlands. *Environmental Science & Technology*, 27, 2648–2650.
- Masi, M., Ceccarini, A., & Iannelli, R. (2017). Multispecies reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 187–196.
- Masi, M., & Iannelli, R. (2015). Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto life+ “SEKRET.” *Ingegneria dell'Ambiente*, 2, 45–58.
- Paz-García, J. M., Baek, K., Alshawabkeh, I. D., & Alshawabkeh, A. N. (2012). A generalized model for transport of contaminants in soil by electric fields. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 308–318.
- Paz-García, J. M., Johannesson, B., Ottosen, L. M., Ribeiro, A. B., & Rodríguez-Maroto, J. M. (2011). Modeling of electrokinetic processes by finite element integration of the Nernst–Planck–Poisson system of equations. *Separation and Purification Technology*, 79, 183–192.
- Paz-García, J. M., Villén-Guzmán, M., García-Rubio, A., Hall, S., Ristinmaa, M., & Gómez-Lahoz, C. (2016). A Coupled Reactive-Transport Model for Electrokinetic Remediation. In A. B. Ribeiro, E. P. Mateus, & N. Couto (Eds.), *Electrokinetics Across Disciplines and Continents SE - 13* (pp. 251–278). Springer International Publishing.
- Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y., & Qiu, G.-L. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 633–40.
- Probstein, R. F., & Hicks, R. E. (1993). Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. *Science*, 260, 498–503.
- Reddy, K. R., & Cameselle, C. (2009). *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. Wiley.
- Yu, J.-W., & Neretnieks, I. (1996). Modelling of transport and reaction processes in a porous medium in an electrical field. *Chemical Engineering Science*, 51, 4355–4368.
- Yu, J.-W., & Neretnieks, I. (1997). Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 26, 291–299.