

COMPORTAMENTO DI BARRIERE MULTISTRATO PER LA BONIFICA DI FALDE CONTAMINATE

Ing. Silvia Simonetti
Università degli Studi di Messina
ssimonetti@unime.it

Ing. Stefania Bilardi
Università “Mediterranea” di Reggio Calabria
stefania.bilardi@unirc.it

Sommario

L'obiettivo del presente lavoro è valutare, mediante prove in colonna, l'efficacia di una configurazione multistrato di una barriera permeabile reattiva di ferro zero valente (Fe^0), nel preservare la conducibilità idraulica a lungo termine della stessa. Tale configurazione consiste in un primo strato costituito dal Fe^0 miscelato al lapillo con un rapporto volumetrico (r.v) 10:90, ed un secondo strato costituito dalla stessa miscela granulare Fe^0 /lapillo a r.v. 20:80. Tale configurazione è stata confrontata con quella tradizionale costituita da un unico strato, in tal caso la miscela granulare Fe^0 /lapillo a r.v. 20:80. I risultati delle due prove in colonna sono stati interpretati in termini di variazione nel tempo e lungo lo spessore del mezzo reattivo sia della conducibilità idraulica sia della reattività nei confronti di una soluzione pluricontaminata da rame, nichel e zinco.

1. Introduzione

La tecnologia delle barriere permeabili reattive rappresenta una valida soluzione per la bonifica di acque di falda contaminate (Faisal et al., 2018). Essa consiste nell'installazione di un diaframma nel sottosuolo, formato da materiale reattivo, posizionato in modo da intercettare un pennacchio contaminato in grado di attraversare la barriera per mezzo del gradiente idraulico della falda (Elder e Benson, 2018); mediante meccanismi di natura fisica, chimica o biologica, i contaminanti vengono trasformati in composti ambientalmente accettabili al fine di ridurre opportunamente la loro concentrazione a valle della barriera.

Il mezzo reattivo più utilizzato per la realizzazione delle BPR è il ferro zero valente (Fe^0), che consente la rimozione di un'ampia gamma di inquinanti; il principale svantaggio connesso al suo impiego è però la riduzione della permeabilità della BPR a lungo termine, a causa del generarsi di prodotti di corrosione, della precipitazione di alcuni minerali e della formazione di idrogeno gassoso dal processo di corrosione anaerobica del ferro zero valente. Le specie solide dei prodotti di corrosione del ferro hanno la caratteristica di occupare un volume, da 2 a 4 volte circa, maggiore rispetto al volume di ferro corroso (Moraci et al., 2016; Hu et al., 2020). Un metodo adoperato per ovviare al problema di riduzione della permeabilità a lungo termine, consiste nel mescolare il Fe^0 con un materiale che non sia soggetto a espansione volumetrica, come sabbia, pomice, ghiaia o lapillo (Madaffari et al., 2017). Un'ulteriore strada praticabile per rallentare il processo di riduzione della permeabilità è l'aggiunta di uno strato cosiddetto di “pretrattamento” a monte della BPR (Li e Benson, 2010). Nel suddetto strato viene ridotto il contenuto in Fe^0 presente nella miscela granulare, in quanto il processo di riduzione della permeabilità, come mostrato in letteratura, coinvolge perlopiù i primi centimetri di spessore della barriera. Tale strato rappresenterebbe una zona sacrificale dove, riducendo i fenomeni responsabili dei processi di intasamento del mezzo reattivo, si cerca di preservare la

permeabilità della barriera a lungo termine, mantenendo nel contempo alti rendimenti di efficacia di rimozione nei confronti dei contaminanti lungo il restante corpo della barriera caratterizzato da un maggior contenuto in ferro.

La sperimentazione, illustrata in questo articolo, è stata condotta al fine di testare, tramite prove in colonna, l'efficacia di una miscela granulare Fe^0 /lapillo con r.v. 20:80 in presenza ed in assenza della zona di pretrattamento costituita dalla miscela granulare Fe^0 /lapillo con r.v. 10:90.

2. Materiali e metodi

2.1 Miscela granulare Fe^0 /lapillo

Il Fe^0 utilizzato nella ricerca è del tipo FERBLAST RI 850/3.5, distribuito dalla Pometon S.P.A di Mestre (Italia).

Il lapillo, proveniente da cava, è una roccia di origine vulcanica. Esso è costituito principalmente da silice (SiO_2 : 47 %), e da ossidi quali Al_2O_3 : 15 %, K_2O : 8 %, Na_2O : 1 %, Fe_2O_3 - FeO 7-8%, MnO – 0.15%, MgO – 5.5%, CaO 11% (Bilardi et al., 2018). Il lapillo utilizzato nella sperimentazione è stato sottoposto ad una setacciatura a secco per rimuovere i grani aventi un diametro maggiore di 0.42 mm (trattenuto al setaccio 40) e i grani aventi un diametro minore di 0.074 mm (passante al setaccio 200). Successivamente è stata eseguita una setacciatura a umido col vaglio a 200 al fine di rimuovere con maggiore accuratezza i grani aventi diametro minore di 0.074 mm.

I due materiali hanno una granulometria simile e uniforme, il diametro medio dei grani d_{50} è risultato pari a 0,5 mm per il Fe^0 e 0,4 mm per il lapillo. Le curve granulometriche dei due materiali sono illustrate in Figura 1.

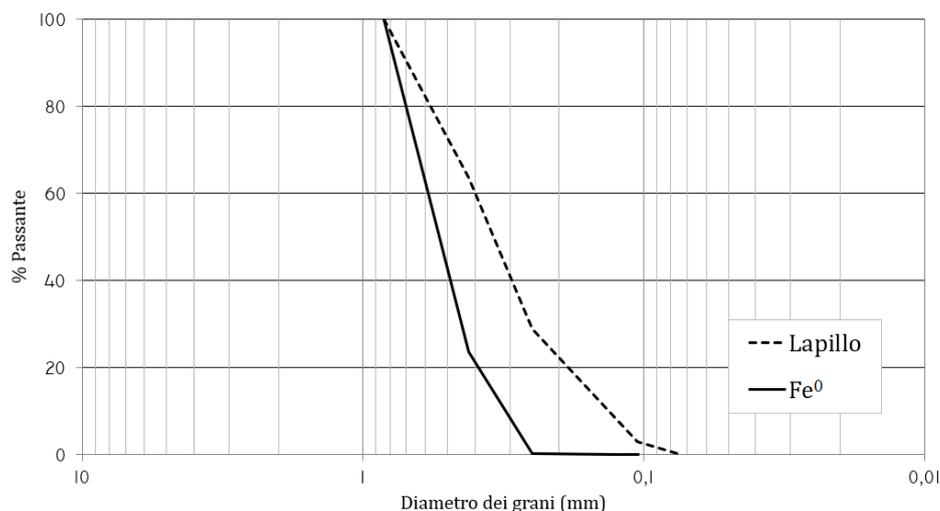


Fig. 1. Curve granulometriche del lapillo e del ferro zero valente.

2.2 Soluzione contaminante

La soluzione contaminante è stata preparata con acqua distillata e nitrato di nichel (nichel (II), nitrato esaidrato, purezza 99,999%), nitrato di zinco (zinco (II) nitrato esaidrato, purezza 99,999%) e nitrato di rame (rame (II), nitrato esaidrato, purezza 99,999%), con una concentrazione di 18 ± 1 mg/l per ciascun contaminante.

2.3 Apparecchiatura per prove in colonna

L'apparecchiatura utilizzata è costituita da due colonne in plexiglass di altezza pari a 50 cm, diametro interno pari a 5 cm per un volume pari a $981,25 \text{ cm}^3$, con 10 porte di campionamento situate, rispetto

alla base, rispettivamente a 1,5 cm, 3 cm, 5 cm, 8 cm, 13 cm, 18 cm, 23 cm, 28 cm, 33 cm e 38 cm (Figura 2).

Lungo ogni colonna sono inseriti 4 trasduttori di pressione, il primo posizionato alla base della colonna e gli altri 3 posizionati a 3, 25 e 48,5 cm dalla sezione di ingresso della colonna (Figura 2). I dati rilevati dai trasduttori sono raccolti attraverso un sistema automatizzato per il salvataggio dei segnali.

Ai fini della sperimentazione sono state allestite due colonne alimentate in parallelo da una pompa peristaltica multicanale Watson Marlow 205. È stata scelta una portata di flusso pari a 0,5 ml/min. La colonna denominata A è stata riempita per 4 cm con la miscela Fe⁰/lapillo r.v. 10:90 (strato di pretrattamento) e per i successivi 24 cm con la miscela Fe⁰/lapillo r.v. 20:80. La colonna denominata B è stata riempita con la miscela Fe⁰/lapillo r.v. 20:80 per uno spessore di 26 cm. Il rimanente spazio vuoto in entrambe le colonne è stato riempito con materiale granulare inerte.

I campioni di soluzione acquosa prelevati alle varie porte di campionamento sono stati analizzati attraverso spettrofotometro a emissione atomica al plasma ICP-OES modello Optima 8000, PerkinElmer al fine di determinare la concentrazione degli ioni metallici presenti in soluzione.

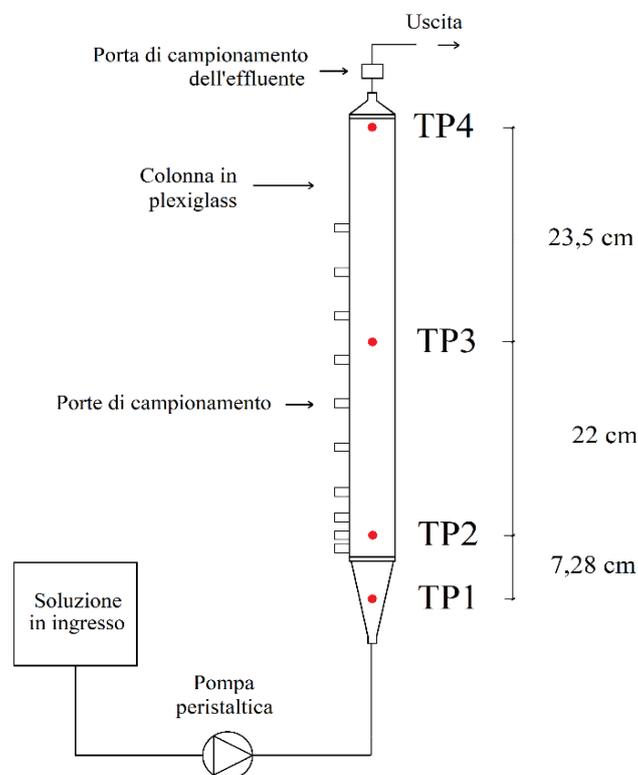


Fig. 2. Schema di una prova in colonna.

3. Risultati

Per quantificare l'efficacia di rimozione dei contaminanti, sono stati analizzati i campioni di soluzione prelevati dalle varie porte di campionamento e relativi alle prime 17 settimane dell'esperimento. Si riportano, per entrambe le colonne, gli andamenti della concentrazione normalizzata di rame, nickel e zinco rilevati alle porte 2 e 5, poste rispettivamente a 3 e a 13 cm di distanza dalla base (Figura 3 per la colonna A e Figura 4 per la colonna B).

Lo strato di pretrattamento posto alla base della colonna A, avendo un rapporto volumetrico Fe⁰/lapillo 10:90 presenta un quantitativo di Fe⁰ minore rispetto ai primi centimetri della colonna B con r.v. 20:80; ne consegue che l'efficacia nella riduzione della concentrazione dei tre contaminanti alla porta 2 è minore per la colonna A. La differenza, però, si assottiglia nel tempo, raggiungendo valori di

concentrazione normalizzata molto simili verso le 2500 ore.

Le stesse considerazioni sono valide per gli andamenti di concentrazione normalizzata di rame e zinco relativi alla porta 5 di entrambe le colonne; i valori relativi al nickel presentano invece un divario più marcato. È altresì necessario evidenziare che l'efficienza di rimozione da parte di entrambe le configurazioni studiate è tale da mantenere, per tutto l'arco temporale considerato, le concentrazioni di Cu e Zn all'outlet al di sotto dei limiti normativi imposti dal D. Lgs. 152/06, pari a 1 mg/l per il rame e a 3 mg/l per lo zinco. Al contrario, la concentrazione del nickel all'outlet supera il limite normativo di 0,02 mg/l fin dalla quinta settimana.

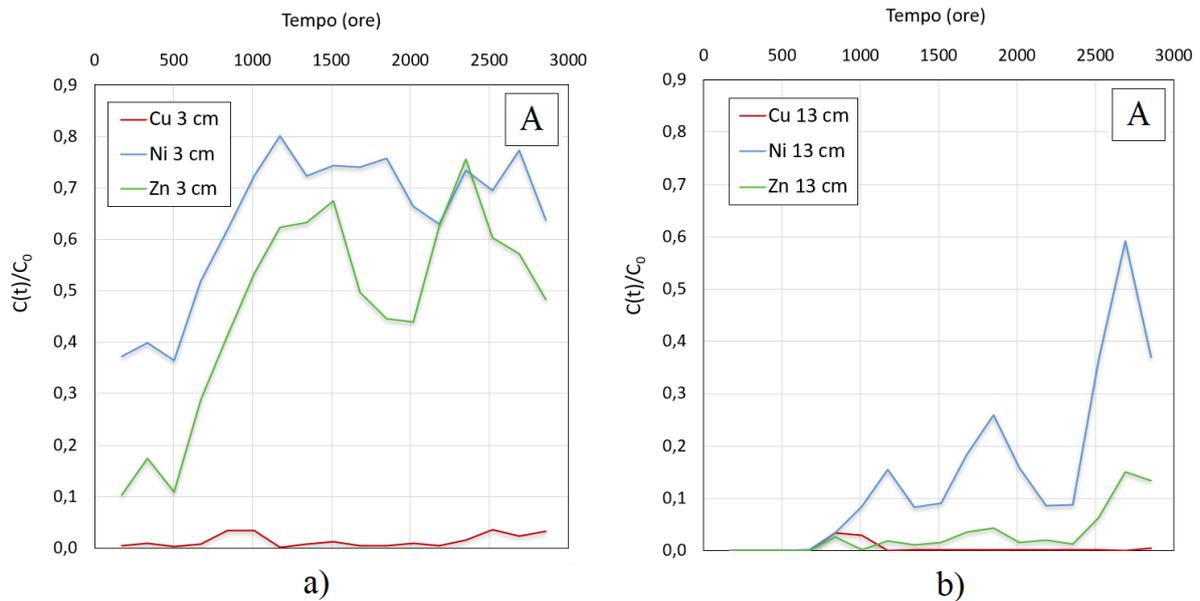


Fig. 3. Concentrazioni normalizzate, colonna A: a) porta 2 (3 cm); b) porta 5 (13 cm).

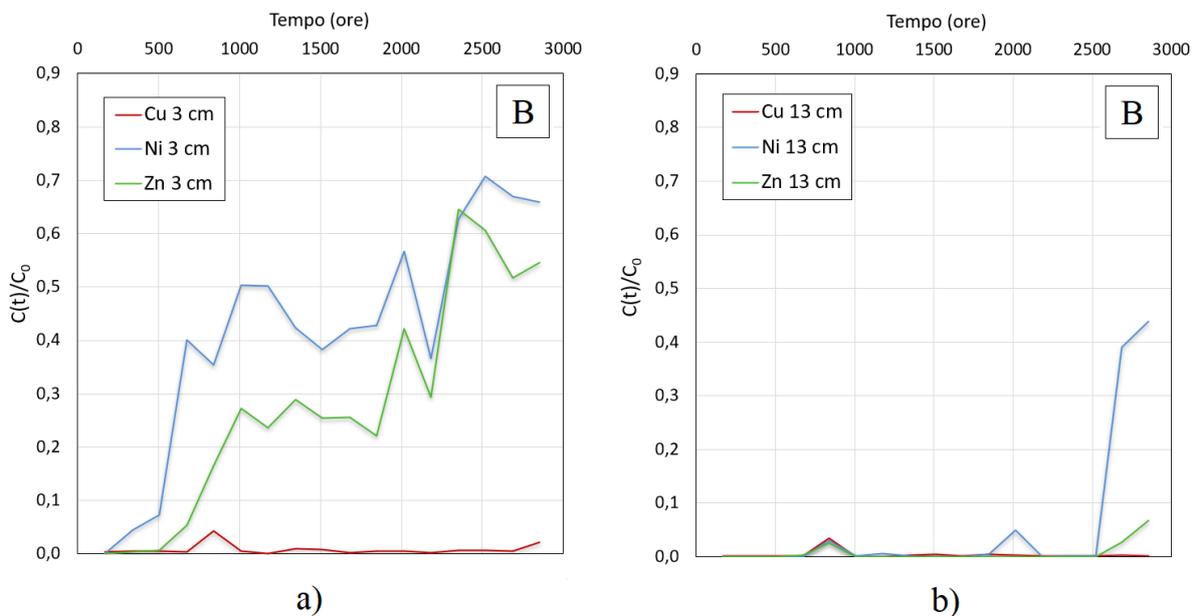


Fig. 4. Concentrazioni normalizzate, colonna B: a) porta 2 (3 cm); b) porta 5 (13 cm).

Confrontando i dati di permeabilità normalizzata delle due colonne relativi ai primi 3 cm di spessore del mezzo reattivo (Fig. 5a), si riscontra per la colonna A un andamento pressoché costante per le prime 1000 ore, con valori corrispondenti di permeabilità pari circa 10^{-3} cm/s; nella finestra temporale che va dalle 1000 alle 2600 ore circa avviene una considerevole diminuzione della permeabilità, fino a 3 ordini di grandezza; raggiunto un valore stazionario di 10^{-6} cm/s, non si verificano più riduzioni marcate. All'interno della colonna B, invece, la permeabilità si riduce notevolmente fin dal principio; i valori di permeabilità corrispondenti descrivono una curva di andamento analogo a quello della colonna A, in cui il processo di decrescita della permeabilità subisce un rallentamento a circa 1000 ore dal suo inizio, per poi accelerare nuovamente. L'esperimento concernente la colonna B è stato arrestato dopo circa 2000 ore in quanto la riduzione della conducibilità idraulica del mezzo reattivo era incompatibile con la pressione del fluido in ingresso alla colonna.

Una differenza di gran lunga più evidente in termini di durata di tempo in cui la permeabilità si mantiene costante, si può osservare considerando i dati di permeabilità ricavati considerando lo spessore del mezzo reattivo da 3 a 25 cm (Fig. 5b). I valori di permeabilità per la colonna A restano pressoché costanti per tutta la durata dell'esperimento (pari a circa 10^{-3} cm/s); una leggera diminuzione si intravede verso le 6000 ore, poco prima del termine dell'esperimento. La colonna B è soggetta invece a una caduta repentina dei valori di permeabilità dalle 1600 ore circa. Si evince, dunque, che l'inserimento di uno strato di pretrattamento è utile per preservare la permeabilità dello strato successivo ma occorre rivedere il quantitativo di ferro presente in tale strato al fine di evitare la riduzione della permeabilità nello stesso.

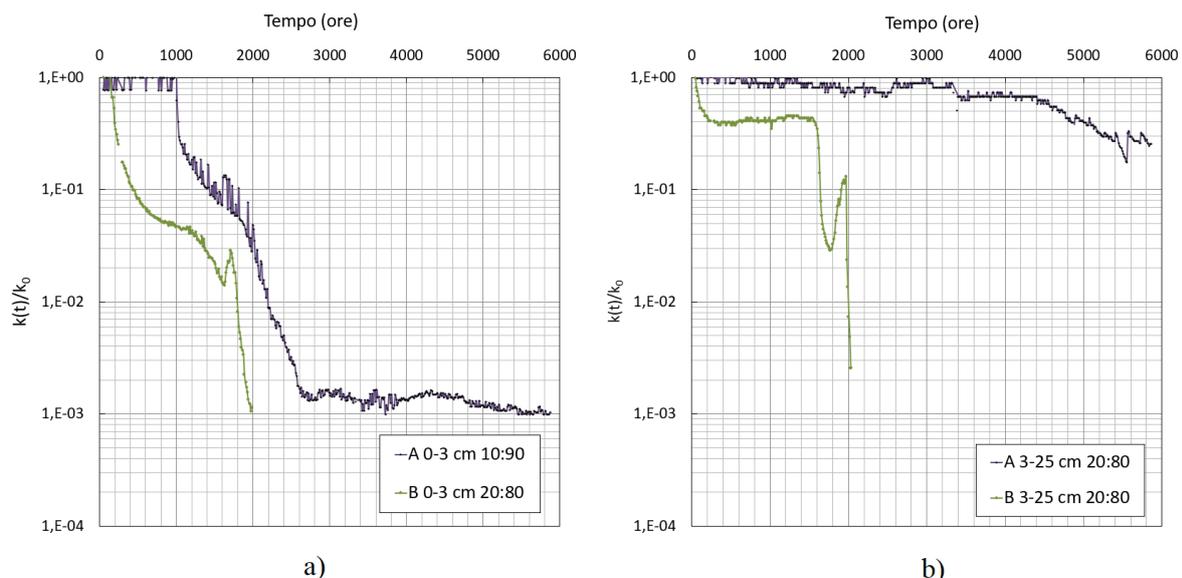


Fig. 5. Permeabilità normalizzata per le colonne A e B: (a) tra 0 e 3 cm; (b) tra 3 e 25 cm.

4. Conclusioni

La sperimentazione condotta e riassunta in questo studio ha avuto l'obiettivo di valutare l'efficienza in termini di comportamento reattivo e idraulico di una miscela granulare Fe^0 /lapillo a r.v. 20:80 in presenza o meno di una zona di pretrattamento, ovvero di uno strato di materiale granulare Fe^0 /lapillo a r.v. 10:90. I risultati ottenuti attraverso prove d'interazione in colonna hanno condotto alle seguenti conclusioni:

- La miscela granulare Fe^0 /lapillo è risultata efficace nella rimozione dei metalli pesanti quali rame, nichel e zinco. La concentrazione del rame e dello zinco si mantiene al di sotto dei limiti imposti dalla normativa, pari a 1 mg/l per il rame e 3 mg/l per lo zinco (D. Lgs. 152/2006) per almeno 17

settimane; Al contrario, la concentrazione residua del nickel in uscita dalla colonna rimane al disotto del limite normativo, pari a 0,02 mg/l, solamente fino alla quinta settimana.

- Considerando una miscela granulare Fe⁰/lapillo a r.v. 20:80, è stato osservato che la riduzione della permeabilità avviene inizialmente nella sezione di ingresso del mezzo reattivo (primi 3 cm di spessore) per poi propagarsi lungo uno spessore più ampio. Invece è possibile preservare, per un tempo tre volte superiore, la permeabilità della stessa miscela granulare a r.v. 20:80 inserendo uno strato, di 4 cm di spessore, di una miscela a r.v. 10:90 chiamato strato di pretrattamento.
- L'inserimento di uno strato di pretrattamento in cui si riduce il contenuto in ferro per unità di volume, potrebbe perciò rappresentare una buona strategia per migliorare il comportamento idraulico di una barriera composta da miscele granulari Fe⁰ e lapillo (o altro materiale granulare in grado di mantenere la permeabilità a lungo termine). Tuttavia, occorre ottimizzare il quantitativo di Fe⁰ presente nella zona di pretrattamento; infatti, secondo quanto osservato in questo studio, un rapporto volumetrico pari a 10:90 non è ancora sufficiente a preservare nel lungo periodo la conducibilità idraulica. Sono pertanto in corso ulteriori prove di interazione in colonna al fine di trovare la miscela granulare ottimale in grado di migliorare le prestazioni idrauliche a lungo termine di una BPR a base di Fe⁰.

Bibliografia

- Bilardi S., Calabrò P. S., Moraci N., Madaffari M. G., Ranjbar E. (2018). "A Comparison between Fe⁰/Pumice and Fe⁰/Lapillus Mixtures in Permeable Reactive Barriers". *Environmental Geotechnics*, 1–52.
- Bilardi S., Calabrò P. S., e Moraci, N. (2019). "The removal efficiency and long-term hydraulic behaviour of zero valent iron/lapillus mixtures for the simultaneous removal of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺". *Science of The Total Environment*, 675, 490–500.
- Elder C. R., Benson C. H. (2018). "Performance and economic comparison of PRB types in heterogeneous aquifers". *Environmental Geotechnics*, 6, 214–224.
- Faisal A. A. H., Sulaymon A. H., & Khaliefa Q. M. (2018). "A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation". *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 1123–1138.
- Hu, R., Yang, H., Tao, R., Cui, X., Xiao, M., Amoah, B. K., et al. (2020). "Metallic iron for environmental remediation: Starting an overdue progress in knowledge". *Water* (Switzerland). <https://doi.org/10.3390/w12030641>.
- Li L., Benson C.G. (2010). "Evaluation of five strategies to limit the impact of fouling in permeable reactive barriers". *Journal of Hazardous Materials*, 181, 170–180.
- Madaffari M.G., Bilardi S., Calabrò P.S., Moraci N. (2017). "Nickel removal by zero valent iron/lapillus mixtures in column systems". *Soils and Foundations*, 57, 745–759.
- Moraci N., Ielo D., Bilardi S., Calabro P.S. (2016). "Modelling long-term hydraulic conductivity behaviour of zero valent iron column tests for permeable reactive barrier design", *Canadian Geotechnical Journal*, 53, 946–961.