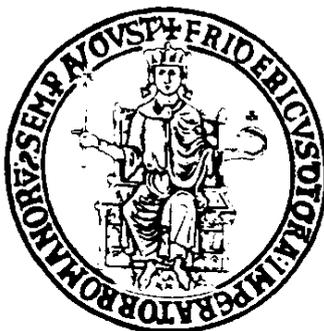


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**



Scuola Politecnica delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL
TERRITORIO**

TESI DI LAUREA

**IMPIEGO DELLA TECNICA DEL SOIL FLUSHING PER LA
BONIFICA DI SUOLI CONTAMINATI DA METALLI
PESANTI**

Relatore

Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Candidato

Giulia Coppola M67/145

Correlatore

Ing. Marco Race

Anno Accademico 2013 – 2014

L'obiettivo del presente elaborato di tesi è stato quello di effettuare un'analisi sullo stato dell'arte dell'applicazione per il trattamento chimico-fisico di soil flushing per la bonifica di suoli contaminati da metalli pesanti.

L'applicabilità della suddetta tecnica è fortemente dipendente dalle caratteristiche geologiche ed idrauliche del terreno, in quanto queste possono influenzare sia il contatto tra contaminante e agente estraente, che le modalità per il recupero della soluzione utilizzata. Per tali ragioni l'impiego in scala di campo della tecnica di soil-flushing non è, ad oggi, di comune utilizzo, tuttavia in letteratura sono presenti studi volti alla valutazione dei parametri che influenzano il processo in scala di laboratorio. Nell'impiego di tale tecnica si può far uso, nelle soluzioni di lavaggio, di numerosi agenti estraenti, tuttavia in questo studio è stata rivolta l'attenzione all'acido etile diamminadisuccinico (EDDS), agente chelante che ha l'indubbio vantaggio di essere sia biodegradabile che di non arrecare modifiche nel suo utilizzo alle componenti mineralogiche del suolo

Al fine di esaminare la reale possibilità di impiego, in tale lavoro sono stati esaminati tre casi studio che valutano differenti parametri di processo per l'estrazione dei metalli in colonna.

Le concentrazioni di metalli pesanti contenute nei suoli oggetto di studio sono riportate in tabella 1.

metalli	Caso studio 1			Caso studio 2			Caso studio 3
	Dornach1 (mg/kg)	Dornach2 (mg/kg)	Rafz (mg/kg)	GZ-H (mg/kg)	GZ-L (mg/kg)	CWB (mg/kg)	Guangzhou (mg/kg)
Cu	527	449	73	686,29	118,19	2135,14	895,99
Zn	667	659	987	64,72	26,80	1523,35	71,92
Pb	60	76	732	155,40	124,32	2755,76	310,80
Ni				986,16	196,64	N/A	1009,64
Cr				655,13	261,01	N/A	785,12

Tabella 1 contenuto di metalli pesanti nei suoli dei casi studio analizzati

Per tutti i suoli del caso 1 sono state condotte prove con un rapporto molare (Metalli:EDDS) 1:1, e per il suolo Rafz con un rapporto molare 1:10. La soluzione estraente è stata immessa nella prima settimana in due step (al giorno 0 e 4), successivamente fino a termine della prova (7 settimane) è stata immessa acqua del rubinetto. Alla fine dell'esperimento il suolo

presente nelle colonne è stato esaminato al fine di determinare il contenuto di metalli nella colonna.

Per il caso studio 2, le soluzioni con l'EDDS sono state immesse in continuo e i campioni sono stati prelevati periodicamente dai tre fori, al fine di valutare la mobilità dei contaminanti all'interno della colonna. Infine, per studiare e comprendere come le modalità di immissione della soluzione possano influenzare il processo, nel caso studio 3, le soluzioni sono state immesse sotto 4 modalità di iniezione diverse: continua, step gradiente, singolo impulso e multi impulso.

I risultati ottenuti dalle prove in colonna dei suoli Rafz e Dornach2 (Caso 1) sono stati rappresentati come percentuale dei metalli rimossi in funzione del tempo. Dal grafico 1 è possibile osservare che a partire dalla prima settimana i metalli iniziano ad essere estratti, ma successivamente, dalla quarta settimana in poi, le rese diminuiscono fino al valore di fondo. Nello stesso studio sono state effettuate anche alcune prove batch e dal confronto di queste due configurazioni impiantistiche si può ritenere che quella in colonna con rapporto molare pari a 10, ha rese migliori.

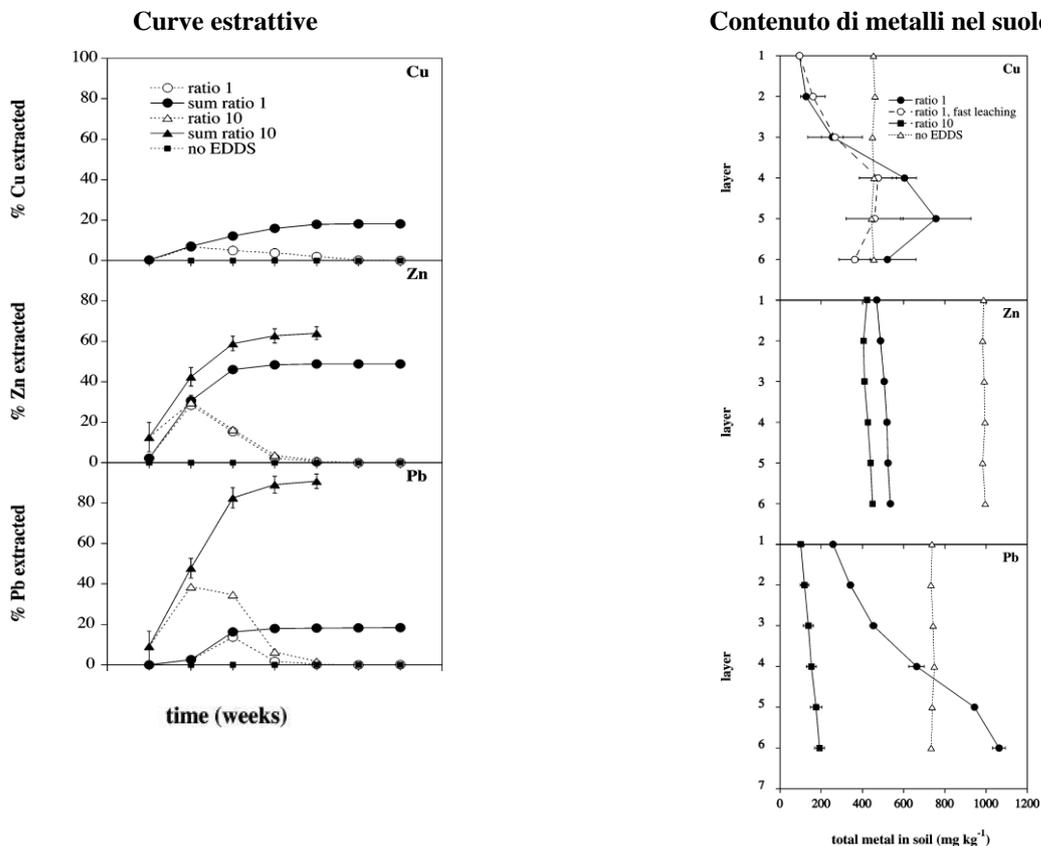


Grafico 1 Risultati ottenuti dal caso 1

L'analisi dei metalli totali effettuata sul suolo, in seguito al trattamento, ha mostrato che lo Zn residuo era uniformemente distribuito nelle colonne. Invece il Pb e Cu, comunque, sono stati estratti nelle parti superiori e riassorbiti negli strati più profondi. I due processi possibili che potrebbero spiegare questo comportamento sono la biodegradazione dell'EDDS e le reazioni di scambio dei metalli con il Fe(III). Entrambi i processi possono spiegare la distribuzione di Cu e Pb, ma non di Zn. Lo Zn dovrebbe comportarsi in modo simile agli altri due metalli. Quindi ci si aspetterebbe che anche lo Zn venga depositato nelle parti inferiori della colonna. Le costanti di stabilità dei complessi EDDS seguono l'ordine $Pb-EDDS < Zn-EDDS < Cu-EDDS$.

Per quanto riguarda il secondo caso di studio sono state considerate le curve di breakthrough relative ai metalli Ni, Cu, Zn e Pb a pH 5,5 e a pH 8 in corrispondenza dei tre fori di campionamento.

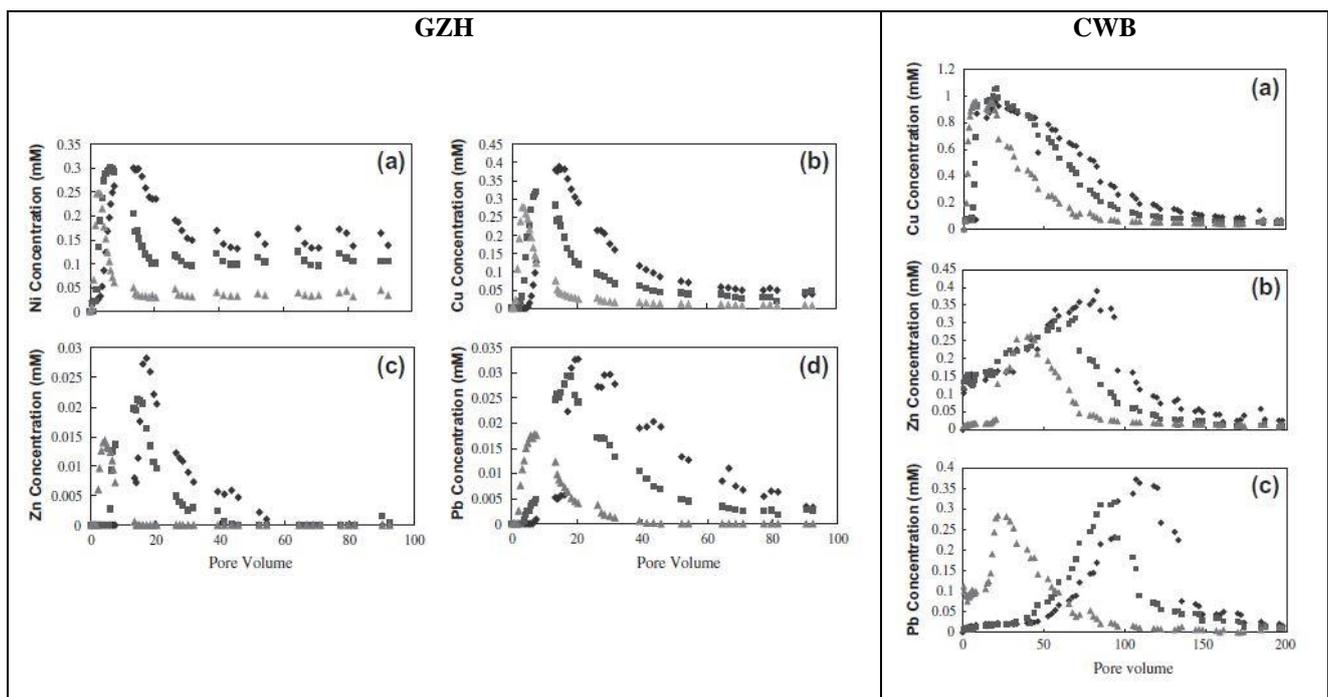


Grafico 2 Risultati ottenuto dal caso 2 GZH e CWB (◆ superiore, ■ inferiore, ▲ di fondo a pH 5,5)

Per quanto riguarda il suolo CWB, dal grafico 2 si può notare che i picchi di Zn e Pb sono risultati significativamente ritardati rispetto al suolo GZH, anche in corrispondenza dei fori di campionamento al fondo della colonna, mentre il Cu manifesta poco ritardo nella colonna

di terreno, ciò indica una maggiore importanza dello scambio di metallo, per quanto concerne i suoli contaminati artificialmente.

Come risultato, il suolo CWB ha mostrato la massima efficienza di estrazione rispetto a tutti i restanti metalli, seguito dal suolo GZ-H e dal suolo GZ-L.

Prove in colonna per il suolo CWB sono state condotte anche a pH 8 per studiare l'influenza della soluzione sulla reazione di scambio del metallo. Come mostrato nel grafico 3, la curva dell'EDDS è risultata essere meno ritardata, ed anche la curva di estrazione del metallo è apparsa piuttosto simile nei diversi fori di campionamento.

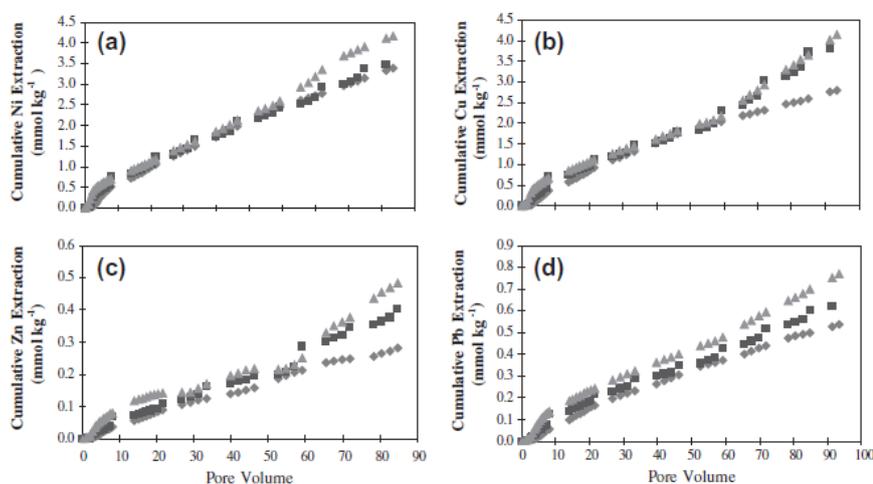


Grafico 3 Risultati ottenuti dal caso 2 GZH
Estrazione cumulata del metallo dal suolo GZ-H a pH 8: (a)Ni, (b) Cu, (c)Zn, e (d)Pb

(porte di campionamento: ◆ superiore, ■ inferiore, ▲ di fondo)

Nel grafico 3 seguente dimostra ulteriormente che a pH 8 i diversi metalli sono stati estratti quasi allo stesso tempo e l'estrazione cumulata dei metalli è comparabile nelle diverse porte di campionamento, constatando che gli effetti dello scambio del metallo sono minimi. Con un pH più elevato non si hanno gli stessi risultati che si avevano a pH 5,5 ovvero non vi è scambio del metallo.

L'analisi delle modalità di immissione dell'agente estraente sono state valutate nel caso studio 3, la sintesi dei risultati è riportata nel grafico 4, nel quale sono riportate le efficienze di rimozione, per le singole prove, a parità di EDDS immesso.

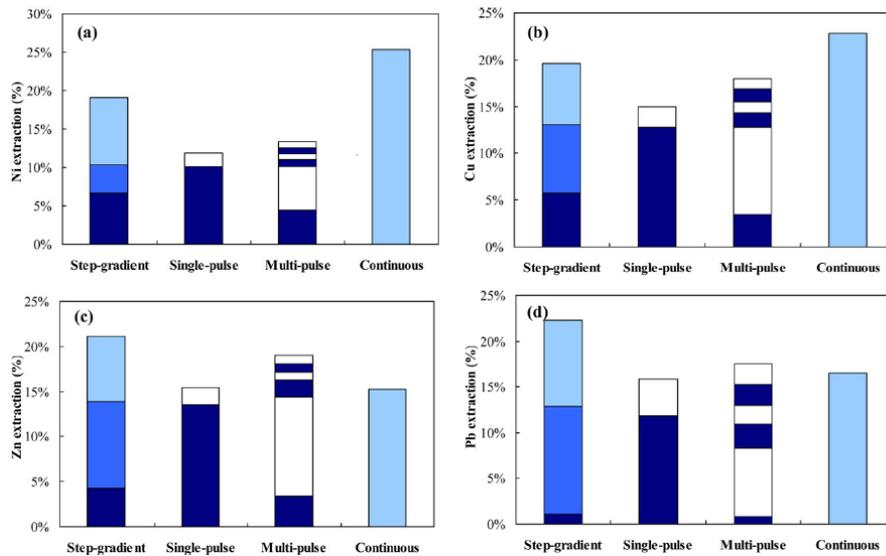


Grafico4 Risultati ottenuti dal caso 3

Confrontando l'estrazione complessiva è stato osservato che l'iniezione del singolo impulso è stata la meno efficace per l'estrazione globale di tutti i metalli; l'iniezione in multi impulso è stata più efficace del singolo impulso, ma le differenze si riducono molto nel caso dell'estrazione di Ni e Pb. L'iniezione continua molto più efficace rispetto alle altre modalità di estrazione per Ni e Cu e, per la sua modalità di applicazione, può essere preferita nell'impiego in scala di campo. L'immissione step gradiente è risultata essere l'alternativa migliore in quanto mitiga l'influenza con gli scambi dei metalli.

In conclusione, dall'analisi dei diversi casi studio esaminati si evince che:

- le applicazioni di soil flushing mediante l'utilizzo dell'EDDS come agente estraente hanno rese tali da poter ritenere utilizzabile tale tecnologia;
- i metalli possono essere mobilizzati dagli strati superiori di suolo a quelli più profondi fino a raggiungere la falda;
- la mobilitazione può essere ridotta con alte concentrazioni di agente chelante;
- l'efficienza del processo è fortemente influenzata dalle modalità di immissione della soluzione estraente, quella che prevede l'immissione continua è quella che permette di ottenere risultati migliori,
- lo scambio del metallo dei complessi EDDS-metalli diventa meno importante in condizioni alcaline