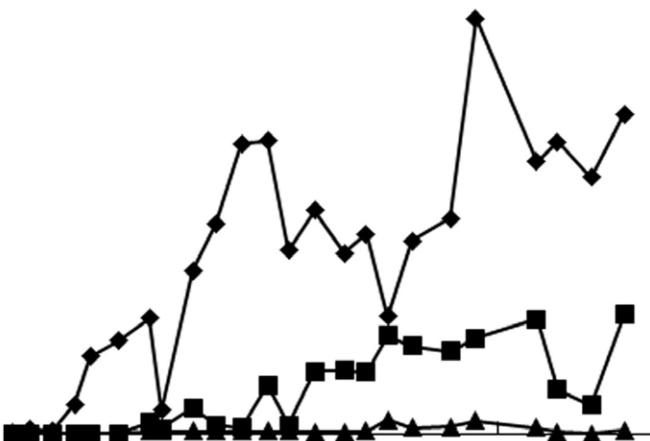




Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barrier Technology

Stefania Bilardi, Paolo Salvatore Calabrò, Nicola Moraci
stefania.bilardi@unirc.it, paolo.calabro@unirc.it, nicola.moraci@unirc.it

A Permeable Reactive Barrier (PRB) represents a valid and sustainable in situ groundwater remediation technology. It consists of a diaphragm wall, filled with a reactive medium and placed across the flow path of the contaminated groundwater in order to intercept the contaminants. A PRB does not require energy for, it requires the removal of modest volumes of soil, it does not present problems of visual impact and allows the use of the contaminated site during remediation. Monitoring performed on full-scale PRB, composed of zero valent iron (ZVI) as reactive medium, showed that, despite the considerable reactivity, ZVI is not able to maintain its hydraulic conductivity over a long period of time. The objective of the present work was to improve the hydraulic behaviour of the ZVI, by mixing this material with lapillus, a reactive medium of volcanic origin, sustainable for the environment and readily available. Experimental studies, conducted through batch and column tests, have shown that lapillus is reactive towards the tested contaminants, i.e. nickel and zinc, whose presence seriously threatens the quality of aquifers.



THE MEDITERRANEA TOWARDS 2030
STUDIES AND RESEARCH ON HISTORICAL HERITAGE AND
ANTHROPIC LANDSCAPES, CONSERVATION AND REGENERATION

www.archistor.unirc.it

ArchistoR EXTRA 6 (2019)

ISSN 2384-8898

Supplemento di ArchistoR 12/2019

ISBN 978-88-85479-08-1

DOI: 10.14633/AHR183



La bonifica delle acque di falda tramite la tecnologia delle barriere permeabili reattive

Stefania Bilardi, Paolo Salvatore Calabrò, Nicola Moraci

Attività commerciali o industriali dismesse, lo smaltimento incontrollato di rifiuti solidi, lo sversamento accidentale o incontrollato di rifiuti liquidi sul terreno sono alcune tra le possibili attività che comportano un degrado della risorsa idrica sotterranea minacciando la sicurezza e la salute dell'uomo. La risorsa idrica rappresenta un bene estremamente prezioso, non inesauribile, lasciataci in eredità dalle passate generazioni che va protetto e tutelato al fine di poter essere utilizzato con diversi scopi: da quelli potabili a quelli irrigui, domestici, agricoli o industriali. Laddove la qualità delle acque sotterranee è compromessa, allora è importante ripristinarne il naturale equilibrio, garantendo la qualità necessaria a rendere la risorsa idrica nuovamente fruibile all'uomo. Nell'ambito della sostenibilità ambientale si inquadra il tema oggetto del presente studio, ovvero la bonifica delle acque sotterranee tramite la tecnologia delle barriere permeabili reattive (BPR)¹. Il tema è infatti oggetto di grande attenzione da parte della comunità scientifica ai fini della salvaguardia della risorsa idrica, quale patrimonio naturale dell'umanità, e al fine di rendere gli insediamenti umani più sicuri e sostenibili. Una BPR è costituita da un diaframma, costituito da un materiale permeabile e reattivo, installato perpendicolarmente al flusso di falda in maniera tale da intercettare e immobilizzare/degradare gli inquinati contenuti in esso. Una BPR è una tecnologia a basso impatto ambientale

1. HASHIM *ET ALII* 2011, pp. 2367-2375; OBIRI-NYARKO *ET ALII* 2014.

infatti non necessita energia per il suo funzionamento, in quanto si lascia attraversare dalla falda per mezzo del suo gradiente idraulico; richiede la rimozione di modesti volumi di terreno; non presenta problemi di impatto visivo (impianto completamente interrato) e, poiché consente di utilizzare il sito contaminato durante la bonifica presenta anche un basso impatto sociale². Una BPR rappresenta inoltre una valida alternativa alla tradizionale e diffusa tecnica del *Pump and Treat* che prevede il pompaggio dell'acqua sotterranea contaminata, con un importante consumo energetico, ed il conseguente trattamento presso un impianto di depurazione.

Una BPR può essere realizzata con diverse configurazioni. La configurazione più semplice è a "trincea continua" in cui il diaframma è installato perpendicolarmente al flusso di falda. La configurazione ad imbuto con uscita reattiva (*funnel and gate*) consiste nel dirigere il flusso verso la zona di trattamento (*gate*) attraverso setti dotati di bassa permeabilità (*funnel*) rispetto a quella dell'acquifero, tali setti possono essere costituiti da palancole e diaframmi plastici. Una variante di quest'ultima configurazione è quella a cassone dove elementi dotati di bassa permeabilità dirigono il flusso verso un setto drenante costituito da cassoni, di forma cilindrica o parallelepipedica, contenenti il mezzo reattivo e tra loro collegati in serie, eventualmente rimovibili per facilitare le eventuali operazioni di sostituzione dello stesso.

La scelta del materiale di riempimento per la realizzazione di una BPR dipende dal contaminante da trattare. Applicazioni in situ di BPR hanno visto l'utilizzo di calcare, per il trattamento di drenaggi acidi di miniera o falde contaminate da metalli pesanti; l'utilizzo della zeolite, per trattare acque contaminate da radionuclidi (stronzio-90); il carbone attivo granulare, per la rimozione di idrocarburi policiclici aromatici, fenoli e composti organici volatili; il ditionito di sodio, per la rimozione del cromo esavalente e l'idrossiapatite, per la rimozione di metalli pesanti, solfati e nitrati. Le BPR più diffuse utilizzano il ferro zerovalente (Fe^0) come materiale reattivo³, in quanto in grado di rimuovere una vasta gamma di inquinanti fra i quali: solventi organici clorurati, metalli pesanti e radionuclidi⁴. Anche in Italia, dove si contano quattro esempi di installazione di BPR, esse prevedono tutte l'utilizzo del Fe^0 .

Per un corretto funzionamento della barriera è fondamentale che il materiale di riempimento mantenga le sue caratteristiche di reattività e di permeabilità nel lungo periodo. Per tale motivo è necessario un monitoraggio continuo della barriera durante il processo di bonifica che accerti la riduzione della concentrazione degli inquinanti, entro i limiti normativi, e il mantenimento della

2. MORACI, BILARDI, CALABRÒ 2015.

3. FU, DIONYSIOU, LIU 2014.

4. FAISAL ET ALII 2017.

permeabilità che, al pari della reattività, è una caratteristica importante al fine di garantire il naturale deflusso della falda attraverso la barriera. Il monitoraggio eseguito su diverse BPR a base di Fe^0 ha consentito di accertare, ad esempio dopo 15 anni di funzionamento per una barriera installata nel North Carolina (USA)⁵, il rispetto dei livelli normativi a valle della barriera, e la presenza di precipitati minerali, quali ossidi e solfuri di ferro, che non hanno significativamente alterato la permeabilità della stessa. In molti altri casi invece, è stata osservata, anche solo dopo due anni di funzionamento, una riduzione della permeabilità della barriera fino ad osservare fenomeni di aggiramento della stessa da parte della falda (è il caso di una BPR installata a Copenhagen)⁶. Studi sperimentali⁷ condotti sul Fe^0 hanno infatti evidenziato come lo stesso potrebbe ridurre drasticamente la propria permeabilità per diverse cause. Un esempio, è la formazione e precipitazione dei prodotti di corrosione del ferro, che determina il riempimento dei vuoti della barriera provocando, nel tempo, l'occlusione degli stessi, e una drastica riduzione della permeabilità. Ulteriori cause di riduzione della permeabilità sono: la formazione e l'accumulo di gas, ad esempio idrogeno formatosi durante la corrosione del ferro in condizioni anaerobiche; la formazione di precipitati minerali, quali ad esempio carbonati, idrossidi e solfuri di ferro; la formazione di biofilm (nell'eventuale presenza di processi biologici all'interno della barriera), o il trascinarsi delle particelle fini del terreno costituente l'acquifero. Mentre l'ultimo fenomeno può essere evitato attraverso una corretta progettazione geotecnica della barriera, che deve essere progettata per assolvere alla funzione di filtro nei confronti del terreno costituente l'acquifero, la formazione di precipitati, di gas o dei prodotti di corrosione del ferro è inevitabile. Una possibile soluzione, per ritardare il processo di intasamento particellare, che limita l'applicazione del Fe^0 nel lungo periodo, è quella di miscelare il ferro ad un materiale granulare (come ad esempio la sabbia⁸ o la pomice⁹) che consenta di disperdere le particelle di ferro in un volume maggiore.

In questo lavoro si propone come agente di supporto al Fe^0 , l'utilizzo del lapillo, un materiale di origine vulcanica, spesso sottoprodotto dell'estrazione della pomice che in mancanza di idonei utilizzi deve essere smaltito come rifiuto¹⁰. Le prove sperimentali condotte hanno avuto come obiettivo

5. WILKIN *ET ALII* 2014.

6. HENDERSON, DEMOND 2007, pp. 405-406.

7. MORACI, CALABRÒ, SURACI 2011; BILARDI, CALABRÒ, MORACI 2015.

8. KOMNITSAS *ET ALII* 2007.

9. MORACI, BILARDI, CALABRÒ 2016.

10. MADAFFARI *ET ALII* 2017, p. 746.

quello di valutare la possibile reattività del materiale, attraverso test su reattore discontinuo (batch), e di valutare il comportamento idraulico e reattivo nel tempo, attraverso prove in colonna. I contaminanti oggetto di studio sono il nichel e lo zinco la cui presenza minaccia profondamente la qualità delle falde acquifere¹¹.

Materiali utilizzati nella ricerca

I materiali utilizzati nella ricerca sono il Fe⁰ e il lapillo. Il Fe⁰ è del tipo FERBLAST RI 850/3.5 distribuito dalla Pometon S.P.A. di Mestre (Italia) e contiene principalmente ferro in percentuale superiore al 99,74%, e impurità costituite principalmente da Mn (0,26%) con tracce di O, S e C. Il lapillo è quello commercializzato dalla SEM “Società Estrattiva Monterosi” s.r.l., (Viterbo, Lazio) ed è costituito principalmente da silice (SiO₂, 47%) e ossidi di vari elementi (Al₂O₃: 15%; K₂O: 8%; Na₂O: 1%; Fe₂O₃-FeO: 7–8%; MnO: 0,15%; MgO: 5,5% e CaO: 11%). In figura 1 si riporta la curva granulometrica dei due materiali che presentano una granulometria uniforme con un diametro medio dei grani (d⁵⁰) pari a 0,5 e 0,4 mm per il Fe⁰ e il lapillo rispettivamente.

Soluzioni contaminate e metodi analitici

Le soluzioni contaminate sono state preparate con acqua distillata e nitrato di nichel (Nichel (II), nitrato esaidrato, purezza 99,999%) o nitrato di zinco (Zinco(II) nitrato esaidrato, purezza 99,999%). Il pH iniziale delle soluzioni è risultato variabile da 6 a 6,5. I campioni di soluzione acquosa sono stati sottoposti ad analisi quantitativa utilizzando l’ICP-OES (Perkin Elmer OPTIMA 8000).

Prove batch

Le prove batch sono state effettuate ponendo in contatto il lapillo con la soluzione contaminata all’interno di contenitori cilindrici, utilizzandone uno per ogni istante di campionamento. Nel presente studio le prove batch sono state effettuate miscelando 54 mL di soluzione contaminata di nichel o zinco con 5,4 g di mezzo reattivo (rapporto solido/liquido pari a 1/10). Sono stati testati tre valori di concentrazione per ciascun inquinante e pari a 5, 10 e 50 mg/L. I campioni sono stati posti

11. PANAGOS ET ALII 2013.

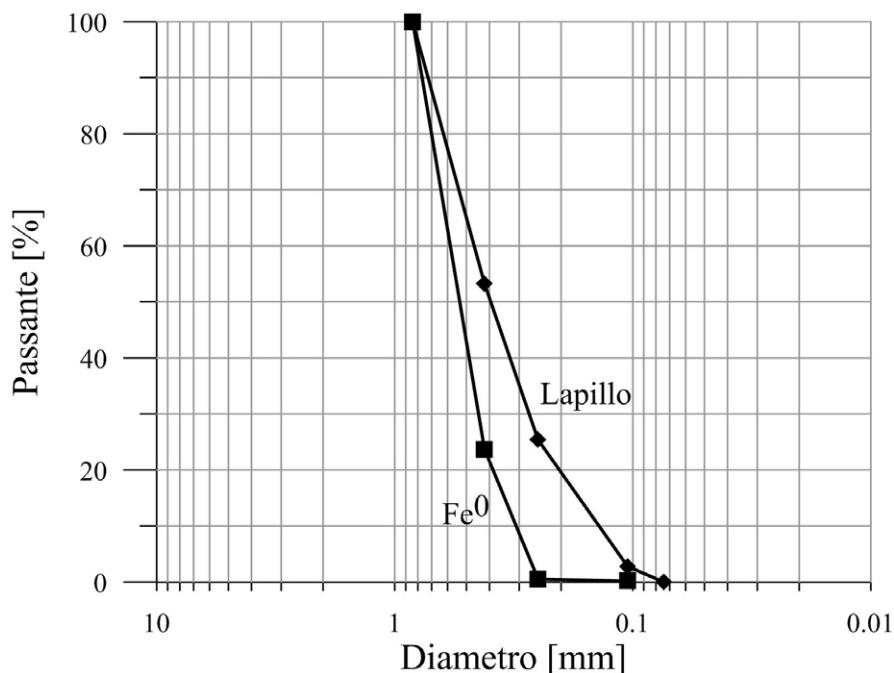


Figura 1. Curva granulometrica del Fe0 e del lapillo.

in agitazione tramite un agitatore rotativo (Stuart Scientific rotator drive STR/4) e, a determinati intervalli di tempo (4, 8, 24, 48, 72 e 96 ore), è stato effettuato il prelievo. Il campione è stato centrifugato ed il surnatante sottoposto ad analisi chimica per valutare la concentrazione residua dell'inquinante.

Prove in colonna

Al fine di valutare il comportamento reattivo e idraulico a lungo termine del mezzo reattivo, sono state effettuate le prove in colonna. Sono state utilizzate colonne in plexiglas™ dal diametro interno

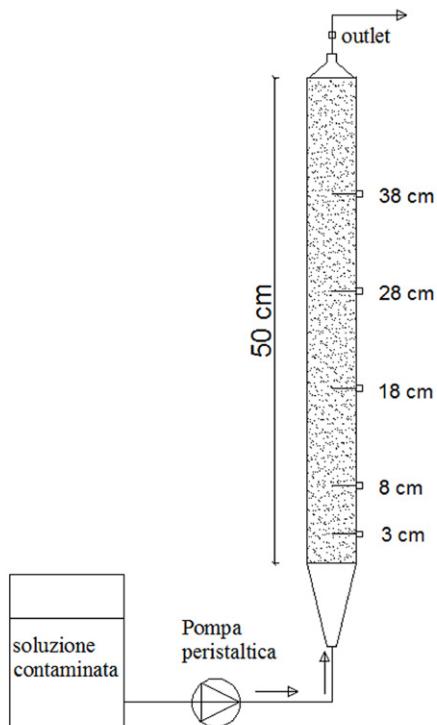


Figura 2. Schema dell'apparecchiatura per prove di interazione in colonna.

di 5 cm e altezza di 50 cm (fig. 2). Le colonne sono state riempite compattando per strati una miscela granulare di Fe^0 /lapillo a rapporto ponderale 30:70. All'interno della colonna è stata fatta fluire, attraverso una pompa peristaltica (Watson Marlow 205S) e con flusso dal basso verso l'alto pari a 0,5 mL/min, una soluzione contaminata di nichel o zinco a concentrazione iniziale di 10 e 50 mg/L rispettivamente. Lungo l'altezza della colonna sono presenti delle porte di campionamento poste a distanza pari a 3, 8, 18, 28, 38 e 50 cm dalla base della colonna. Attraverso degli aghi cannula, posti all'interno delle porte di campionamento, è stato effettuato il prelievo della soluzione contaminata sottoposto successivamente ad analisi quantitativa. Al fine di valutare il comportamento idraulico del mezzo reattivo sono state condotte prove di permeabilità a carico costante o a carico variabile.

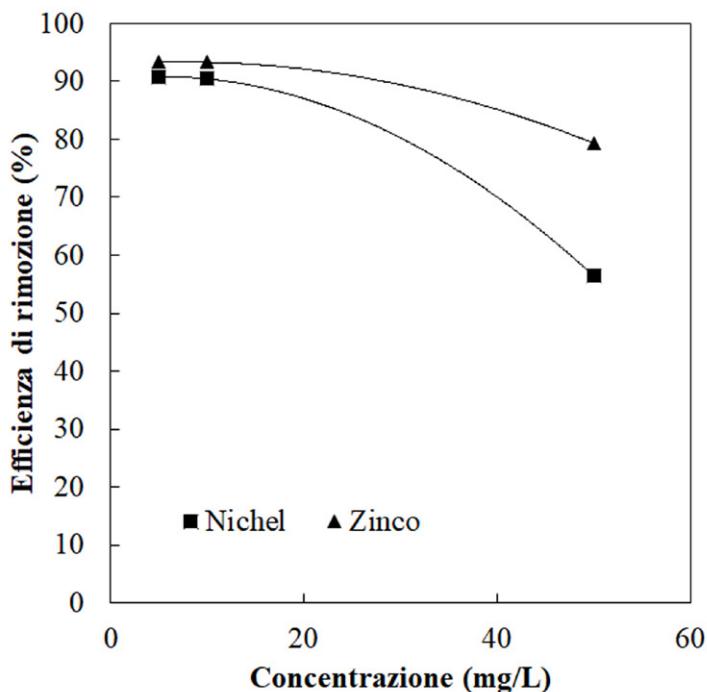


Figura 3. Andamento dell'efficienza di rimozione del lapillo (%) in funzione della concentrazione iniziale di nichel o zinco (mg/L).

Risultati delle prove batch

I risultati delle prove batch sono illustrati in Figura 3 in cui si riporta l'efficienza di rimozione del mezzo reattivo in funzione della concentrazione iniziale dell'inquinante per le soluzioni contaminate da nichel o zinco a tre differenti valori di concentrazione (5, 10 e 50 mg/L). Il grafico evidenzia come il lapillo presenti un'efficienza di rimozione a fine prova superiore al 90 % per entrambi i contaminanti partendo da una concentrazione iniziale di 5 o 10 mg/L. Il lapillo evidenzia inoltre un'efficienza di rimozione leggermente maggiore per lo zinco rispetto al nichel, tale differenza cresce all'aumentare della concentrazione iniziale dell'inquinante ed è pari al 79 % per lo zinco e al 56 % per il nichel utilizzando una concentrazione di 50 mg/L.

Risultati delle prove in colonna

Le prove batch consentono di valutare la reattività dei possibili mezzi reattivi ma in condizioni al contorno molto differenti da quelle in sito. Per tale motivo occorre, ai fini del dimensionamento di una BPR¹², effettuare delle prove in colonna di lunga durata in condizioni al contorno, in termini di velocità di filtrazione e concentrazione dei contaminanti, rappresentative di quelle in sito. Nel presente lavoro si illustrano i risultati di due prove in colonna condotte utilizzando due soluzioni mono-contaminate di nichel e zinco a due differenti valori di concentrazione iniziale dell'inquinante e pari a 10 e 50 mg/L rispettivamente. I risultati delle prove sono illustrati in figura 4 per il nichel e in figura 5 per lo zinco. Nei grafici si riporta la concentrazione relativa dell'inquinante (C/C_0) in funzione del tempo (giorni) per diversi spessori del mezzo reattivo. Dalla figura 4 si evince come la concentrazione di nichel in uscita aumenti nel tempo in corrispondenza di spessori pari a 3 e 8 cm, mentre per uno spessore di 18 cm non si osserva alcun esaurimento del mezzo reattivo che mantiene la sua reattività per tutta la durata della prova (502 giorni). Per lo zinco (fig. 5) osserviamo un comportamento simile con la differenza che è necessario un maggior tempo di contatto con il mezzo reattivo (tempo di residenza cui corrispondono spessori maggiori) per rimuovere l'inquinante. Questo comportamento è legato probabilmente alla maggiore concentrazione iniziale.

Per ciascuna prova in colonna è stata calcolata a fine prova la massa specifica rimossa (mg/cm) in un determinato settore della colonna. Quest'ultima grandezza è data dal rapporto tra la massa rimossa cumulata di contaminante in una specifica "sezione" (porzione di mezzo reattivo compreso tra due successive porte di campionamento) e lo spessore "d" della stessa. Le sezioni considerate sono da 0 a 3 cm (d=3 cm), da 3 a 8 cm (d=5 cm), da 8 a 18 cm (d=10 cm), da 18 a 28 cm (d=10 cm), da 28 a 38 cm (d=10 cm) e da 38 a 50 cm (d=12 cm). Nel caso del nichel (fig. 6) e dello zinco (fig. 7) la massa di contaminante rimossa si concentra principalmente nei primi 3 cm di spessore del mezzo reattivo dove si concentrano principalmente le reazioni di rimozione da parte del mezzo reattivo e quindi le reazioni di corrosione del ferro. Infatti, la rimozione dei due metalli pesanti è per lo più attribuita ai fenomeni di adsorbimento dei metalli all'interno dei prodotti di corrosione del ferro o ai fenomeni di coprecipitazione (precipitazione dei metalli insieme ai prodotti di corrosione del ferro). A fine prova è stata osservata una riduzione della conducibilità idraulica di circa due e tre ordini di grandezza usando la soluzione di zinco e nichel rispettivamente, pertanto, ai fini della progettazione di una BPR, è importante che tale valore sia compatibile con la permeabilità del terreno costituente l'acquifero affinché sia garantito il deflusso della falda attraverso la barriera.

12. MORACI, BILARDI, CALABRÒ 2017.

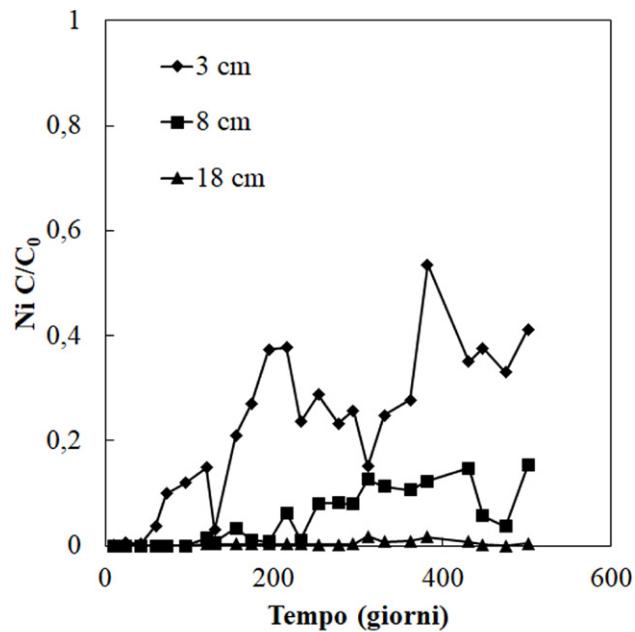


Figura 4. Andamento della concentrazione relativa (C/C_0) di nichel nel tempo (giorni).

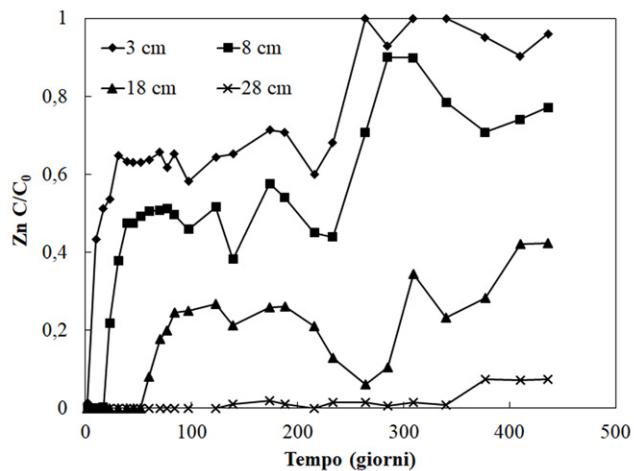


Figura 5. Andamento della concentrazione relativa (C/C_0) di zinco nel tempo (giorni).

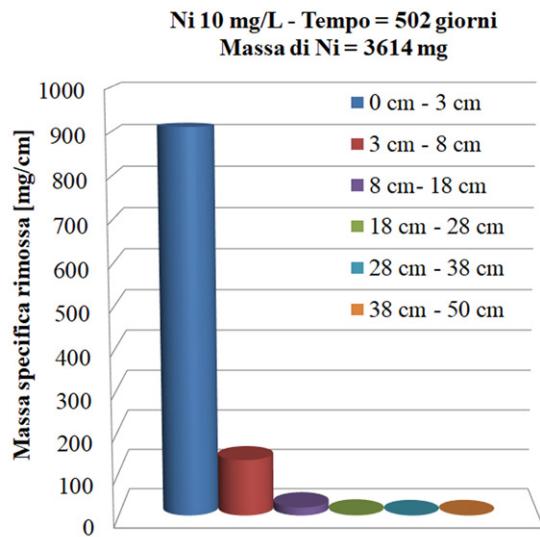


Figura 6. Massa specifica rimossa in diverse sezioni del mezzo reattivo per la colonna permeata da nichel.

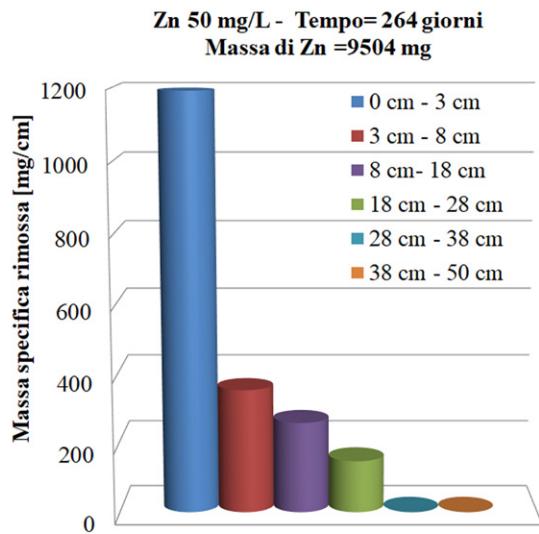


Figura 7. Massa specifica rimossa in diverse sezioni del mezzo reattivo per la colonna permeata da zinco.

Bibliografia

- BILARDI, CALABRÒ, MORACI 2015 - S. BILARDI, P.S. CALABRÒ, N. MORACI, *Simultaneous removal of CuII, NiII and ZnII by a granular mixture of zero-valent iron and pumice in column systems*, in «Desalination and Water Treatment», 2015, 55/3, pp. 767-776.
- FAISAL, SULAYMON, KHALIEFA 2017 - A.A.H. FAISAL, A.H. SULAYMON, Q.M. KHALIEFA, *A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation*, in «International Journal of Environmental Science and Technology», 2017, 15/5, pp. 1123-1138.
- FU, DIONYSIOU, LIU 2014 - F.L. FU, D.D. DIONYSIOU, H. LIU, *The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review*, in «Journal of Hazardous Materials», 2014, 267, pp. 194-205.
- HASHIM ET ALII 2011 - M.A. HASHIM ET ALII, *Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater*, in «Journal of Environmental Management», 2011, 92/10, pp. 2355-2388.
- HENDERSON, DEMOND 2007 - A.D. HENDERSON, A.H. DEMOND, *Long-term performance of zerovalent iron permeable reactive barriers: a critical review*, in «Environmental Engineering Science», 2007, 24/4, pp. 401-423.
- KOMNITSAS ET ALII 2007 - K. KOMNITSAS ET ALII, *Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers used for clean up of copper containing solutions*, in «Minerals Engineering» 2007, 20/13, pp. 1200-1209.
- MADAFFARI ET ALII 2017 - M.G. MADAFFARI, S. BILARDI, P.S. CALABRÒ, N. MORACI, *Nickel removal by zero valent iron/lapillus mixtures in column systems*, in «Soils and Foundations», 2017, 57/5, pp. 745-759.
- MORACI, CALABRÒ, SURACI 2011 - N. MORACI, P.S. CALABRÒ, P. SURACI, *Long-Term Efficiency of Zero-Valent Iron - Pumice granular mixtures for the removal of copper or nickel from groundwater*, in «Soils and Rocks», 2011, 34/2, pp. 129-137.
- MORACI, BILARDI, CALABRÒ 2015 - N. MORACI, S. BILARDI, P.S. CALABRÒ, *Design of permeable reactive barriers for remediation of groundwater contaminated by heavy metals*, in «Rivista Italiana di Geotecnica», 2015, 49/2, pp. 59-86.
- MORACI, BILARDI, CALABRÒ 2016 - N. MORACI, S. BILARDI, P.S. CALABRÒ, *Critical aspects related to Fe0 and Fe0/pumice PRB design*, in «Environmental Geotechnics», 2016, 3, pp. 114-124.
- MORACI, BILARDI, CALABRÒ 2017 - N. MORACI, S. BILARDI, P.S. CALABRÒ, *Fe0/pumice mixtures: from laboratory tests to permeable reactive barrier design*, in «Environmental Geotechnics», 2017, 4, pp. 245-256.
- OBIRI-NYARKO, GRAJALES-MESA, MALINA 2014 - F. OBIRI-NYARKO, S.J. GRAJALES-MESA, G. MALINA, *An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation*, in «Chemosphere», 2014, 11, pp. 243-259.
- PANAGOS ET ALII 2013 - P. PANAGOS ET ALII, *Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European Network*, in «Journal of Environmental and Public Health», 2013, pp. 1-11.
- WILKIN ET ALII 2014 - R.T. WILKIN ET ALII, *Fifteen-year assessment of a Permeable Reactive Barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater*, in «Science of the Total Environment», 2014, 468-469, pp. 186-194.