

EFFICIENZA DI MISCELE GRANULARI Fe^0 /POMICE E Fe^0 /LAPILLO IN BARRIERE PERMEABILI REATTIVE

Stefania Bilardi^{1*}, Paolo Salvatore Calabrò¹, Maria Grazia Madaffari¹, Nicola Moraci¹

¹ Università Mediterranea di Reggio Calabria, Dip. di Ing. Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali, Reggio Calabria.

Sommario – Nel presente studio si riportano i risultati di prove d'interazione in colonna condotte al fine di valutare l'efficienza di barriere permeabili reattive (BPR) costituite da Fe^0 e da miscele granulari Fe^0 /pomice e Fe^0 /lapillo per la bonifica di acque di falda contaminate da metalli pesanti, in particolare nichel e zinco, ad una concentrazione iniziale di 50 mg/l. La necessità di miscelare il Fe^0 con la pomice o il lapillo, nasce dall'intento di migliorare il comportamento idraulico di una barriera costituita da solo Fe^0 . Infatti, la conducibilità idraulica di una BPR di solo Fe^0 può diminuire nel tempo, a causa di differenti fattori, con conseguente inefficacia del processo di bonifica. Le prove in colonna hanno evidenziato le migliori prestazioni delle miscele, rispetto al solo Fe^0 , in termini di rimozione dei contaminanti (con particolare riferimento a soluzioni contaminate da nichel), e di mantenimento nel tempo della conducibilità idraulica (con particolare riferimento a soluzioni contaminate da zinco). Le miscele contenenti lapillo hanno inoltre evidenziato efficienze di rimozione, nei confronti sia del nichel che dello zinco, superiori alle miscele contenenti pomice.

Parole chiave: prove d'interazione in colonna, ferro zero valente, nichel, zinco, conducibilità idraulica.

EFFICIENCY OF Fe^0 /PUMICE AND Fe^0 /LAPILLUS GRANULAR MIXTURES IN PERMEABLE REACTIVE BARRIERS

Abstract – This paper presents the results of column tests, carried out in order to evaluate the efficiency of permeable reactive barriers (PRB) composed by zero-valent iron (Fe^0) and granular mixtures of Fe^0 /pumice and Fe^0 /lapillus. The efficiency of these reactive media was evaluated toward groundwater contaminated by heavy metals, in particular nickel and zinc present in solution at initial concentration of 50 mg/l. Zero-valent iron was mixed with pumice or lapillus in order to preserve the hydraulic conductivity in the long term. Column tests have showed an improved behaviour of the investigated granular mixtures respect to Fe^0 used alone in terms of contaminant removal (especially for solutions contaminated by nickel) and in terms of hydraulic conductivity preservation (especially for solutions contaminated by zinc). The Fe^0 /lapillus granular mixtures have also showed a higher removal efficiency than Fe^0 /pumice mixtures towards both nickel and zinc.

Keywords: column tests, zero-valent iron, nickel, zinc, hydraulic conductivity.

Ricevuto il 3-5-2016. Correzioni richieste il 6-6-2016. Accettazione il 20-6-2016.

* Per contatti: Via Graziella Loc. Feo di Vito, 89122, Reggio Calabria. Tel. 0965.1692430, Fax 0965.1692201, stefania.bilardi@unirc.it.

1. INTRODUZIONE

1.1. Barriere permeabili reattive

Il risanamento delle acque di falda contaminate richiede lo studio e l'implementazione di tecnologie che siano il più possibile efficaci, di facile installazione, a basso impatto ambientale e il cui costo sia sostenibile. Tra queste tecnologie è possibile includere le barriere permeabili reattive (BPR). Si tratta di una tecnologia consolidata soprattutto all'estero (in particolare negli Stati Uniti), ma che negli ultimi anni ha trovato diffusione anche in Italia dove si contano diverse applicazioni. La prima BPR in Italia è stata installata nel 2005 ad Avigliana (TO), in un sito contaminato da solventi clorurati (Di Molfetta & Sethi, 2005), e solo dopo diversi anni sono state realizzate altre due BPR, la prima a Pianoro (BO) per un sito contaminato da tetracloroetilene e tricloroetilene (Papini et al., 2013) e la seconda a Cento (FE) in un progetto di messa in sicurezza operativa per un sito contaminato da solventi clorurati. Una BPR è costituita da un diaframma, costituito da un mezzo reattivo e permeabile, che disposto ortogonalmente al flusso di falda, si lascia attraversare per mezzo del gradiente idraulico della falda stessa, intercettando o degradando gli inquinanti in essa presenti. Il grande successo della tecnologia risiede nella possibilità di far fronte a diversi tipi di contaminazione (scegliendo il mezzo reattivo più idoneo); di non richiedere energia per il funzionamento (la tecnica funziona sfruttando il gradiente naturale della falda); di non causare la perdita della risorsa idrica; di richiedere la rimozione di piccoli volumi di terreno (poco materiale da inviare a trattamento); di non presentare problemi di impatto visivo; di consentire l'utilizzo del sito contaminato durante la bonifica; di presentare bassi costi di manutenzione e gestione (Carey et al., 2002).

La buona riuscita del processo è strettamente legata alla capacità del mezzo reattivo di mantenere nel lungo periodo la propria reattività e conducibilità idraulica, garantendo, in uscita dalla barriera, il rispetto dei valori normativi. È richiesta pertanto un'attenta attività di monitoraggio a lungo termine dell'intervento. Per tale motivo lo studio e la scelta dei materiali più idonei da utilizzare nel tratta-

mento è frutto di un accurato studio da parte della comunità scientifica. Tale scelta richiede una complessa caratterizzazione del sito (con particolare riferimento al regime idraulico), ciò può costituire uno svantaggio dell'implementazione della tecnologia per via dei costi iniziali da sostenere. Un ulteriore svantaggio è legato alla necessità di sostituire il mezzo reattivo nell'eventualità in cui, il materiale costituente la barriera, non sia più in grado di ridurre la concentrazione degli inquinanti entro il limite normativo o qualora la sua conducibilità idraulica si riduca a valori inferiori alla conducibilità idraulica dell'acquifero con possibile rischio di aggiramento della barriera da parte del flusso.

1.2. Il Ferro zero valente (Fe^0)

Il Fe^0 è largamente impiegato nel trattamento non solo di acque di falda, ma anche per il trattamento di acque potabili per uso domestico (Noubactep et al., 2010) o di acque di prima pioggia (Rangsivek e Jekel, 2005). Il Fe^0 utilizzato come materiale di riempimento in BPR è quello millimetrico o alla macroscale (0,25÷2 mm). Il Fe^0 nanoscopico (15 ÷ 2 nm) trova invece utilizzo per il trattamento delle acque di falda in prossimità della sorgente. In quest'ultimo caso esso viene iniettato direttamente in falda sotto forma di dispersione colloidale (Tosco et al., 2014). Il largo utilizzo del Fe^0 nel trattamento delle acque è legato alla notevole reattività dello stesso nei confronti di una ampia gamma di inquinanti sia di natura organica che inorganica (Naidu e Birke 2015; Fu et al., 2014).

Il principale limite nell'utilizzo del solo Fe^0 , come materiale di riempimento in una BPR, è legato alla difficoltà di mantenere la conducibilità idraulica, soprattutto nel lungo periodo, a causa di possibili intasamenti particellari legati a diverse cause come: la precipitazione dei prodotti di corrosione del Fe^0 e alla loro natura espansiva (Carè et al., 2008; Zhao et al., 2011), alla formazione di gas, ad esempio H_2 derivato dalla corrosione anaerobica del Fe^0 (Zhang e Gillham 2005; Henderson e Demond, 2011) e alla precipitazione di vari composti minerali (Phillips et al., 2003; Jeen et al., 2011; Indraratna et al., 2014). Per assicurare il corretto funzionamento idraulico della barriera, almeno nel breve periodo, è necessaria un'adeguata scelta della granulometria del mezzo reattivo. La barriera deve essere infatti progettata per assolvere alla funzione di filtro nei confronti del terreno di base costituente l'acquifero e pertanto va progettata rispettando le regole delle transizioni filtranti (Moraci et al., 2015).

Una pratica molto diffusa per migliorare il comportamento idraulico di una barriera di solo Fe^0 è quella di miscelarlo con altri materiali (ad esempio ghiaia, MnO_2 , pomice, sabbia) in modo da disperdere il Fe^0 in un volume maggiore e limitare i possibili fenomeni di intasamento (Mackenzie et al. 1999; Komnitsas et al., 2007; Moraci e Calabrò 2010; Moraci et al., 2011; Mak et al., 2011; Bilaridi et al., 2013; Moraci et al., 2015).

Nel presente studio si propone l'utilizzo del Fe^0 miscelato con due materiali porosi di origine vulcanica: la pomice e il lapillo.

1.3. Pomice e lapillo

La pomice e il lapillo, entrambe rocce di origine vulcanica, presentano caratteristiche chimico-fisiche leggermente diverse fra loro. In particolare, la pomice possiede una maggiore porosità interna, il lapillo invece presenta alveoli vuoti di diametro medio maggiore rispetto a quelli della pomice ma di numero decisamente inferiore.

Da un punto di vista chimico il lapillo si presenta rispetto alla pomice, con un minor contenuto in silice e in ossidi di alluminio e potassio, ma possiede una maggiore quantità di ossidi di ferro, calcio e magnesio. Il lapillo è spesso un sottoprodotto dell'estrazione della pomice che in mancanza di idonei utilizzi deve essere smaltito come rifiuto (in genere il costo della pomice può superare fino a 5 volte il costo del lapillo).

1.4. Materiali e metodi

Il Fe^0 utilizzato nella ricerca è del tipo FERBLAST RI 850/3.5 distribuito dalla Pometon S.P.A. di Mestre (Italia). Il Fe^0 contiene principalmente ferro in percentuale superiore al 99,74%, e impurità costituite principalmente da Mn (0,26%) con tracce di O, S e C.

La pomice deriva dalle cave di Lipari (Isole Eolie, Sicilia), mentre il lapillo è quello commercializzato dalla SEM "Società Estrattiva Monterosi" s.r.l., (Viterbo, Lazio). La composizione chimica in peso dei due materiali è riassunta in Tabella 1.

I tre materiali hanno una granulometria simile (Figura 1), i coefficienti di uniformità ($U = d_{60}/d_{10}$) sono, rispettivamente, 2 per il Fe^0 , 1.4 per la pomice e 3.2 per il lapillo, mentre il diametro medio dei grani d_{50} è pari a 0.5 mm, 0.3 mm e 0.4 mm rispettivamente per i tre materiali. La densità del ferro è pari a 7.87 g/cm³, mentre la densità apparente della pomice e del lapillo è pari a 1.14 e 2.2 rispettivamente.

Tabella 1 – Composizione chimica della pomice e del lapillo (% espresse in peso)

Elemento	Pomice	Lapillo
SiO ₂	71.75%	47%
Al ₂ O ₃	12.33%	15%
Fe ₂ O ₃ , FeO	2%	7-8%
MnO	0.07%	0.15%
MgO	0.12%	5.5%
CaO	-	11%
TiO ₂	0.11%	-
Na ₂ O	3.59%	1%
K ₂ O	4.47%	8%

te. La porosità iniziale è risultata pari a circa il 44% per il Fe⁰, a circa il 45% per la miscela Fe⁰/pomice e a circa il 37% per la miscela Fe⁰/lapillo (per le miscele la porosità indicata non tiene conto della porosità interna della pomice o del lapillo).

L'efficienza del Fe⁰ e di miscele Fe⁰/pomice e Fe⁰/lapillo è stata studiata attraverso prove d'interazione in colonna. Tali prove prevedono l'utilizzo di una colonna, riempita con il mezzo reattivo oggetto di studio, e alimentata da una soluzione contaminata con flusso costante dal basso verso l'alto. La colonna è munita di porte di campionamento dalle quali avviene il prelievo della soluzione, successivamente sottoposta ad analisi chimiche per determinare le variazioni nel tempo e nello spazio (ovvero per diversi spessori del mezzo reattivo) la concentrazione del contaminante.

Uno schema di funzionamento della prova è indicato in Figura 2a. Nella sperimentazione sono state utilizzate colonne, in polimetacrilato di metile (PMMA – Plexiglas), di altezza 50 cm e diametro interno di 5 ± 0.1 cm, dotate di porte di campionamento munite di aghi per consentire il prelievo del-

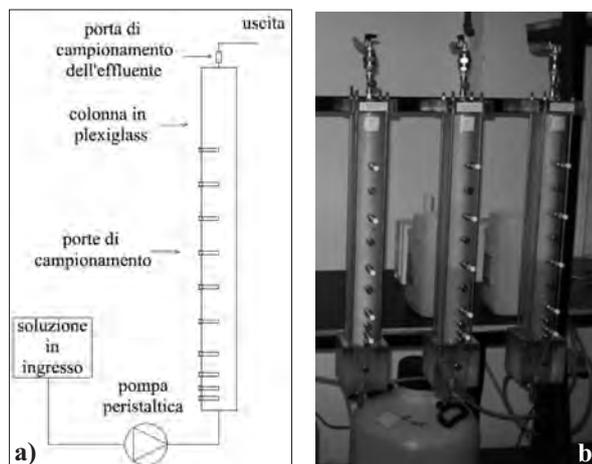


Figura 2 – a) Schema di funzionamento di una prova in colonna e b) foto dell'apparecchiatura (Moraci et al., 2015)

la soluzione contaminata durante le prove (Figura 2b). La soluzione contaminata è stata fatta fluire all'interno delle colonne per mezzo di una pompa peristaltica (Ismatec ISM 930). I campioni di soluzione contaminata, prelevati nel corso delle prove, sono stati sottoposti ad analisi quantitativa, tramite spettrofotometro ad assorbimento atomico (Shimadzu AA – 6701F).

Ai fini della determinazione della conducibilità idraulica k , durante le prove d'interazione in colonna, sono state condotte prove a carico idraulico costante (per $k > 10^{-6}$ m/s) e a carico variabile (per $k < 10^{-6}$ m/s).

Le prove sono state condotte a temperatura ambiente (21 ± 4 °C) utilizzando una portata costante pari a 0.5 ml/min, corrispondente ad una velocità darciana di 0.38 m/g. Il Fe⁰ è stato miscelato alla pomice o al lapillo con un rapporto ponderale pari a 30:70. La prova con solo Fe⁰ è stata effettuata utilizzando solo 240 g di materiale per uno spessore di 3 cm.

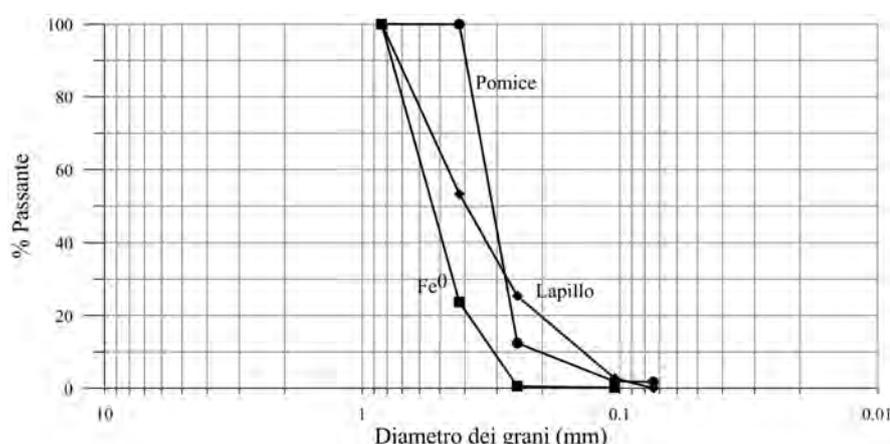


Tabella 2 – Prove in colonna

Mezzo reattivo	Massa di Fe ⁰ [g]	Massa di pomice o lapillo [g]	Soluzione contaminata
Fe ⁰ /pomice 30:70	244	570	Ni 50 mg/l
Fe ⁰ /lapillo 30:70	480	1120	Ni 50 mg/l
Fe ⁰	240	-	Ni 50 mg/l
Fe ⁰ /pomice 30:70	240	560	Zn 50 mg/l
Fe ⁰ /lapillo 30:70	486	1134	Zn 50 mg/l
Fe ⁰	240	-	Zn 50 mg/l

Le soluzioni contaminanti 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. Le prove discusse nella presente memoria sono riassunte in Tabella 2.

2. RISULTATI DELLE PROVE E DISCUSSIONE

2.1. Rimozione del nichel

In Figura 3 si riportano le concentrazioni relative (C/C_0 rapporto tra la concentrazione al tempo t e quella iniziale) nel tempo del Fe⁰ e delle miscele Fe⁰/pomice e Fe⁰/lapillo, a rapporto ponderale 30:70, permeate con una soluzione contaminata da nichel ($C_0=50$ mg/l). Nelle figure sono riportati i risultati ottenuti per il Fe⁰ e per le due miscele in corrispondenza di diversi spessori del mezzo reattivo per considerare all'incirca la stessa massa di Fe⁰. In particolare, in Figura 3a è stata considerata una massa di circa 240 g mentre in Figura 3b di circa 180 g. L'equivalenza in massa porta, nel caso dell'utilizzo di un quantitativo di Fe⁰ pari a 240 g (Figura 3a), a prendere in considerazione i dati relativi a 3 cm della colonna costituita da solo Fe⁰, 50 cm della colonna contenente la miscela Fe⁰/pomice e 28 cm di quella contenente la miscela Fe⁰/lapillo. I dati relativi a 38 cm di colonna contenente la miscela Fe⁰/pomice e a 18 cm di quella con la miscela Fe⁰/lapillo possono essere confrontati con quelli ottenuti utilizzando 180 g di Fe⁰ (Figura 3b). In entrambi i casi la miscela di Fe⁰/lapillo è molto più efficiente rispetto alla miscela Fe⁰/pomice contenente lo stesso quantitativo di Fe⁰. Inoltre, utilizzando la miscela Fe⁰/lapillo, è possibile ridurre a 0.005 il valore della concentrazione normalizzata di

nichel e mantenerla tale fino a 1000 e 2000 ore circa di funzionamento, a seconda che il contenuto in Fe⁰ sia pari a 180 g oppure 240 g rispettivamente. La concentrazione obiettivo prevista dalla normativa italiana (D.Lgs. 152/2006) (pari a 0.02 mg/l) non è stata pienamente raggiunta a causa dell'elevata concentrazione iniziale del contaminante ovvero 2500 volte superiore al limite di legge previsto.

I risultati delle prove hanno evidenziato per la miscela Fe⁰/pomice una minore capacità di rimozione del nichel rispetto alla miscela Fe⁰/lapillo, ma entrambe le miscele hanno mostrato migliori efficienze di rimozione rispetto al solo Fe⁰ (Figura 3a). Infatti, a parità di contenuto in Fe⁰, la presenza della pomice o del lapillo consente comunque di aumentare il tempo di residenza migliorando la rimozione del contaminante.

Per la rimozione dei metalli pesanti il Fe⁰ può agire come agente riducente per quei contaminanti aventi un potenziale di ossidoriduzione superiore al potenziale di ossidoriduzione della coppia Fe⁰/Fe²⁺ e pari a -0.44 V. Tali contaminanti possono quindi essere ridotti e immobilizzati all'interno della barriera (ad esempio cementazione del rame). I contaminanti possono inoltre essere rimossi tramite meccanismi di precipitazione con i composti comunemente presenti in falda quali carbonati, solfuri e idrossidi o insieme ai prodotti di corrosione del ferro (reazioni di coprecipitazione). La presenza di siti di adsorbimento disponibili (ad esempio su alcuni prodotti di corrosione del ferro) determina il possibile adsorbimento dei contaminanti (Moraci et al., 2015). La possibilità di una reazione di ossido-riduzione tra il Fe⁰ e il nichel è bassa in quanto il nichel ha un potenziale di ossidoriduzione leggermente superiore a quello del ferro ($E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.264$ V), pertanto la rimozione del contaminante è per lo più legata a fenomeni di adsorbimento e/o precipitazione (Moraci et al., 2015).

Alla luce dei meccanismi di rimozione sopracitati la migliore rimozione del nichel, utilizzando la miscela Fe⁰/lapillo, potrebbe essere legata al più alto contenuto in ossidi di ferro (possibili siti adsorbenti), al più basso contenuto in silice, che inibisce la corrosione del ferro (Kohn e Roberts, 2006), e alla più elevata superficie specifica esterna della particella di lapillo. Infatti la superficie specifica è una caratteristica importante nei processi di rimozione per adsorbimento, soprattutto del nichel sul ferro, sugli ossidi di ferro e sui mezzi reattivi di natura vulcanica impiegati. Inoltre, la presenza di pori più larghi, che rendono più facilmente accessibile la superficie interna della parti-

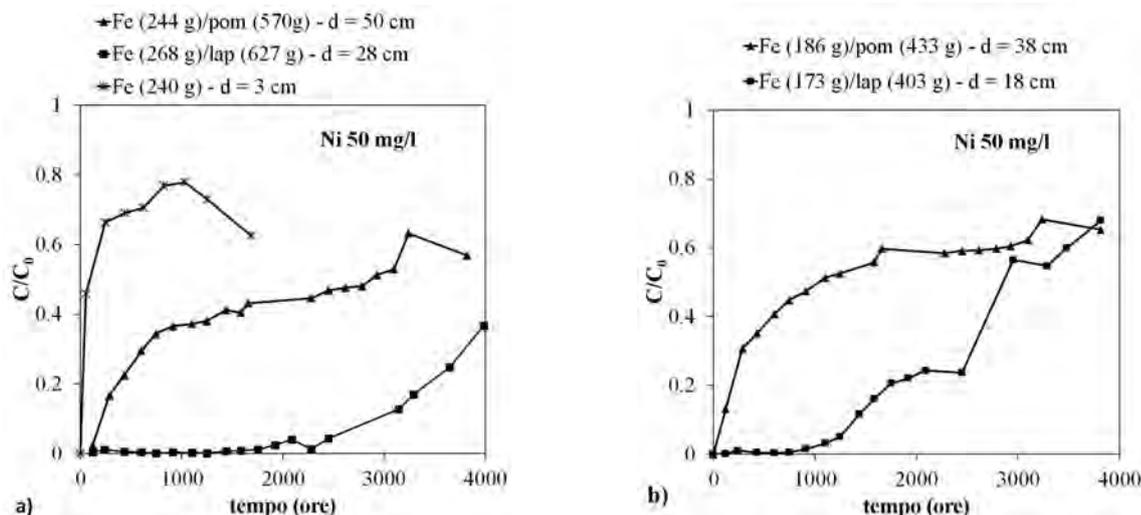


Figura 3 – Concentrazione relativa (C/C_0) nel tempo per il Fe^0 e miscele Fe^0 /pomice e Fe^0 /lapillo permeate da una soluzione contaminata da nichel considerando una massa di Fe^0 di a) 240 g e b) 180 g

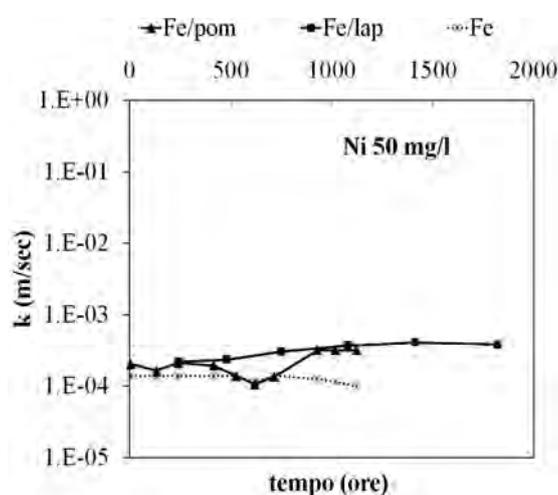


Figura 4 – Andamento della conducibilità idraulica k (m/sec) nel tempo per le miscele Fe^0 /pomice e Fe^0 /lapillo e per il solo Fe^0 permeati da una soluzione contaminata da nichel

cella da parte dell'acqua contaminata, influisce sulla capacità di adsorbimento del mezzo reattivo. In Figura 4 è riportato l'andamento della conducibilità idraulica nel tempo per le miscele Fe^0 /pomice e Fe^0 /lapillo, a rapporto ponderale 30:70, e per il solo Fe^0 . Tale monitoraggio è stato condotto con l'intento di studiare il comportamento idraulico a lungo termine dei mezzi reattivi impiegati, al fine di poter scegliere il miglior compromesso tra efficienza di rimozione e conducibilità idraulica (compatibile con il terreno di base) nel lungo periodo. I risultati ottenuti evidenziano come, i valori di conducibilità idraulica, determinati nel corso delle prove, si attestano intorno a 10^{-4} m/sec per tutte le prove considerate e per tutto il periodo monitorato.

2.2. Rimozione dello zinco

In Figura 5, si riportano i risultati ottenuti dalle prove di interazione in colonna, utilizzando soluzioni contaminate da zinco, in termini di concentrazioni relative nel tempo per i tre mezzi reattivi utilizzati: il Fe^0 e le miscele Fe^0 /pomice e Fe^0 /lapillo a rapporto ponderale 30:70. Anche in questo caso i tre mezzi reattivi sono stati confrontati considerando la stessa massa di Fe^0 (circa 240 g). L'equivalenza in massa ha portato a considerare uno spessore di 3 cm per il solo Fe^0 , uno spessore di 50 cm, per la miscela Fe^0 /pomice, e uno spessore di 28 cm, per la miscela Fe^0 /lapillo.

Dalle curve riportate in Figura 5a si evince come la miscela Fe^0 /lapillo presenti una migliore efficienza di rimozione rispetto al Fe^0 e alla miscela Fe^0 /pomice. Per la miscela Fe^0 /pomice e per il solo Fe^0 si osserva un aumento della concentrazione relativa di zinco superate rispettivamente le 1248 ore e le 600 ore (Bilardi et al., 2015).

Viceversa, facendo riferimento alla miscela Fe^0 /lapillo la concentrazione di zinco si mantiene al di sotto del limite normativo (pari a 3 mg/l in accordo al D.Lgs. 152/06) per tutta la durata della prova (6336 ore). L'efficienza di rimozione della miscela Fe^0 /lapillo è maggiore rispetto a quella della miscela Fe^0 /pomice nonostante si consideri un minor spessore del mezzo reattivo e quindi un minor tempo di residenza. Tale comportamento potrebbe essere legato alla maggiore reattività del lapillo rispetto alla pomice nei confronti dello zinco, probabilmente legata, come descritto in precedenza per il nichel, al maggior contenuto nel lapillo di ossidi di ferro.

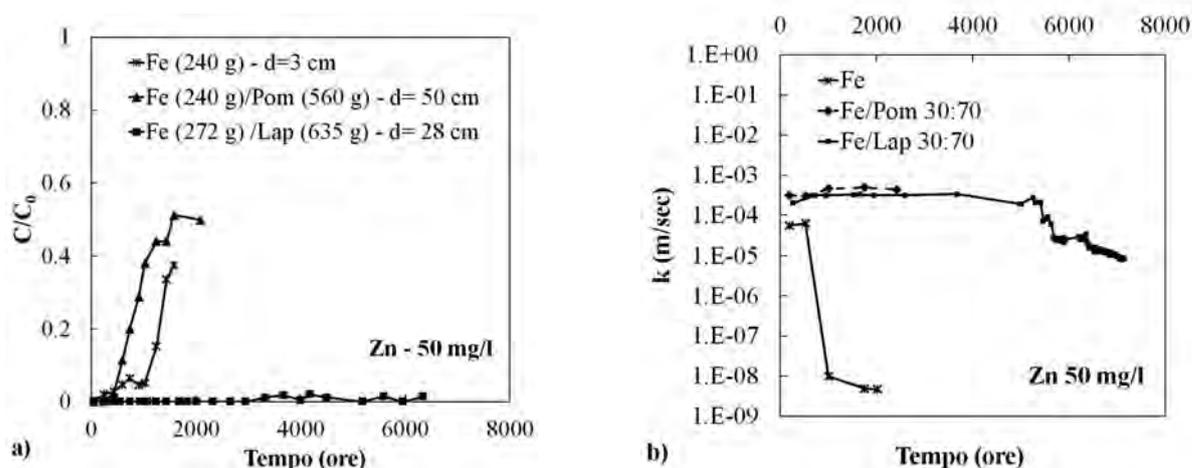


Figura 5 – Andamento nel tempo a) della concentrazione relativa (C/C_0) e b) della conducibilità idraulica k (m/sec) per il Fe^0 e miscele $Fe^0/pomice$ e $Fe^0/lapillo$ permeati da soluzioni contaminate da zinco

Lo zinco, per quanto sia rimosso con più facilità rispetto al nichel (Figura 3a), da un punto di vista termodinamico non può essere ridotto dal ferro, in quanto, il suo potenziale di ossidoriduzione ($E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$ V) risulta inferiore a quello del ferro ($E_{Fe^0/Fe^{2+}} = -0.44$ V), pertanto la sua rimozione è da attribuirsi ai fenomeni di precipitazione, coprecipitazione (con i prodotti di corrosione del ferro) e di adsorbimento (su ossidi di ferro). In particolare potrebbe precipitare come idrossido ad elevati valori di pH pari a 9.0-9.8 (Kishimoto et al., 2011) oppure essere adsorbito su ossidi di ferro quali goethite ($FeOOH$) (Rangsviek e Jekel 2005; Liang et al., 2014). La reversibilità del processo di adsorbimento dello zinco su ossidi di ferro è fortemente legata al pH della soluzione in ingresso, studi di letteratura (Kishimoto et al., 2011) hanno evidenziato processi di desorbimento in presenza di soluzioni di acido citrico.

La Figura 5b riporta l'andamento della conducibilità idraulica determinata nei tre mezzi reattivi oggetto di studio permeati da una soluzione contaminata di zinco. Dal grafico si evince come solo la miscelazione del Fe^0 con la pomice o con il lapillo consenta di mantenere per un lungo periodo di tempo valori costanti della conducibilità idraulica. Infatti per il solo Fe^0 si osserva una notevole riduzione della conducibilità idraulica già prima dell'esaurimento del mezzo reattivo con valori incompatibili con l'esercizio di una barriera permeabile reattiva. Studi sulla modellazione del comportamento idraulico di prove in colonna sul solo Fe^0 condotte tramite un modello geometrico numerico-statistico proposto dagli autori Moraci et al., (2016) rivelano che la riduzione della conducibilità idraulica del Fe^0 potrebbe essere legata alla natura espansiva dei prodotti di corrosione del ferro e alla pre-

senza di bolle di gas, in questo caso idrogeno derivante dalla corrosione in ambiente anaerobico del Fe^0 . La precipitazione degli ossidi di ferro determina una riduzione del volume dei vuoti del mezzo reattivo che potrebbe ostacolare la fuoriuscita del gas prodotto all'interno del sistema. Risultati ottenuti sempre da tale modellazione hanno evidenziato che la precipitazione del contaminante determina una trascurabile riduzione della porosità e quindi della conducibilità idraulica del mezzo reattivo.

3. CONCLUSIONI

In tale studio, sono stati confrontati i risultati di prove in colonna condotte utilizzando il solo Fe^0 e miscele di $Fe^0/pomice$ e $Fe^0/lapillo$, a rapporto ponderale 30:70, in termini di efficienza di rimozione e comportamento idraulico a lungo termine.

I risultati sono stati analizzati basandosi su spessori di mezzi reattivi corrispondenti allo stesso quantitativo di Fe^0 e nei confronti di soluzioni mono-contaminate da nichel e da zinco a concentrazione iniziale di 50 mg/l. In particolare, sono stati considerati spessori di 50 cm per la miscela $Fe^0/pomice$, di 28 cm per la miscela $Fe^0/lapillo$ e di 3 cm per il solo Fe^0 , contenenti la stessa massa di Fe^0 (pari a circa 240 g). Sia nelle prove condotte utilizzando una soluzione di nichel, che in quelle condotte utilizzando una soluzione di zinco, è stata osservata una migliore efficienza di rimozione della miscela $Fe^0/lapillo$ rispetto al Fe^0 e alla miscela $Fe^0/pomice$. Nonostante si consideri un minor spessore, e quindi un minor tempo di residenza, rispetto alla miscela $Fe^0/pomice$, la miscela $Fe^0/lapillo$ ha evidenziato elevate efficienze di rimozione dei contaminanti anche a lungo termine.

Tale comportamento potrebbe essere legato alla maggiore reattività del lapillo rispetto alla pomice nei confronti della rimozione dei metalli pesanti utilizzati, probabilmente legata a una maggiore presenza di ossidi di ferro e ad una maggiore superficie specifica delle particelle di lapillo aventi pori più larghi rispetto alla pomice.

L'andamento della conducibilità idraulica determinata nei tre mezzi reattivi evidenzia come la miscelazione del Fe^0 con la pomice o il lapillo consente di mantenere per un lungo periodo di tempo valori costanti della conducibilità idraulica con particolare riferimento a soluzioni contaminate da zinco.

4. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Bilardi S., Calabrò P.S., Moraci N. (2015) Simultaneous removal of CuII, NiII and ZnII by a granular mixture of zero-valent iron and pumice in column systems. *Desalination and Water Treatment* 55 (3): 767-776.
- Bilardi S., Calabrò P.S., Caré S., Moraci N. and Noubactep C. (2013) Effect of pumice and sand on the sustainability of granular iron beds for the aqueous removal of CuII, NiII, and ZnII. *CLEAN – Soil, Air, Water* 41(9): 835-843.
- Caré S., Nguyen Q.T., L'Hostis V., Berthaud Y. (2008) Mechanical properties of the rust layer induced by impressed current method in reinforced mortar. *Cement Concrete Research* 38(8-9): 1079-1091.
- Carey M.A., Fretwell B.A., Mosley N.G., Smith J.W.N. (2002) Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater. National Groundwater & Contaminated Land Centre report NC/01/51, Bristol, UK.
- D.Lgs. 152/2006, (2006) "Norme in materia ambientale" pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 – Supplemento Ordinario n. 96.
- Di Molfetta A., Sethi R. (2005) The first permeable reactive barrier in Italy. *Proc. of the 9th International FZK/TNO Conference on Soil Water Systems, Bordeaux*.
- Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. (2014) The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 267: 194-205.
- Henderson A.D., Demond A.H. (2011) Impact of Solids Formation and Gas Production on the Permeability of ZVI PRBs. *Journal of Environmental Engineering* 137(8): 689-696.
- Indraratna B., Pathirage P.U., Rowe R.K., Banasiak L. (2014) Coupled hydro-geochemical modelling of a permeable reactive barrier for treating acidic groundwater. *Computers and Geotechnics* 55: 429-439.
- Jeen S.W., Gillham R.W., Przepiora A. (2011) Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers: field-scale evaluation. *Journal of Contaminant Hydrology* 123(1-2): 50-64.
- Kishimoto N., Iwano S., Narazaki Y. (2011). Mechanistic Consideration of Zinc Ion Removal by Zero-Valent Iron. *Water Air Soil Pollution* 221(1):183-189.
- Kohn T., Roberts A.L. (2006). The effect of silica on the degradation of organohalides in granular iron columns. *Journal of Contaminant Hydrology* 83(1-2):70-88.
- Komnitsas K., Bartzas G., Fytas K., Paspaliaris I. (2007) Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. *Minerals Engineering* 20(13): 1200-1209.
- Liang W., Dai C., Zhou X., Zhang Y. (2014) Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Zinc Ions under Various Experimental Conditions. *Bansal V, ed. PLoS ONE; 9(1):e85686. doi:10.1371/journal.pone.0085686*.
- Mackenzie P.D., Horney D.P., Sivavec T.M. (1999) Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *Journal of Hazardous Materials* 68(1-2): 1-17.
- Moraci N., Calabrò P.S. (2010) Heavy Metals Removal and Hydraulic Performance in Zero-Valent Iron/Pumice Permeable Reactive Barriers. *Journal of Environmental Management* 91(11): 2336-2341.
- Moraci N., Calabrò P.S., Suraci P. (2011). Long-term efficiency of Zero-Valent iron – Pumice Granular mixtures for the removal of Copper or Nickel from groundwater. *Soils and Rocks* 34 (2): 129-138.
- Moraci N, Bilardi S., Calabrò P.S. (2015) Progettazione di barriere permeabili reattive per la bonifica di acquiferi contaminati da metalli pesanti. *Rivista Italiana di Geotecnica* 49 (2): 59-86.
- Moraci N, Ielo D., Bilardi S., Calabrò, P.S. (2016) Modelling Long Term Hydraulic Conductivity Behaviour of Zero Valent Iron Column Tests for PRB Design. *Canadian Geotechnical Journal* 53(6): 946-961.
- Naidu R., Birke V. (2015). *Permeable Reactive Barrier: Sustainable Groundwater Remediation*. London: CRC Press: Taylor & Francis Group, p.333.
- Noubactep C., Care', S., Togue-Kamga F., Schöner A., Woufo P. (2010) Extending service life of household water filters by mixing metallic iron with sand. *CLEAN – Soil, Air, Water* 38(10): 951-959.
- Papini P.M., Pierro L., Baric M., et al. (2013) Intervento di messa in sicurezza operativa con PRB & gate e mitigazione della sorgente mediante ENA. Dalla sperimentazione di laboratorio alla piena scala. In: *Atti dei Convegni Nazionali RemTech 2013*, Cazzuffi, D., Pietrini, I. (Eds.), DEA Edizioni, 146-153.
- Phillips D.H., Watson D.B., Roh Y., Gu B. (2003) Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *Journal of Environmental Quality* 32(6): 2033-2045.
- Rangsviek R., Jekel M.R. (2005) Removal of dissolved metals by zerovalent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment. *Water Research* 39(17): 4153-4163.
- Tosco T., Petrangeli Papini M., Cruz Viggi C., Sethi R. (2014) Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of cleaner production*, 77: 10-21.
- Zhang Y., Gillham R.W. (2005) Effects of gas generation and precipitates on performance of Fe^0 PRBs. *Ground Water* 43(1): 113-121.
- Zhao Y., Ren H., Dai H., Jin W. (2011) Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis. *Corrosion Science* 53(5): 1646-1658.

RINGRAZIAMENTI

La ricerca è stata cofinanziata dal Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca attraverso il Progetto PON01_01869 TEMADITUTELA.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

