

Soilution



TECNOLOGIA DI BONIFICA PER IL TRATTAMENTO DI SITI CONTAMINATI DA CROMO ESAVALENTE



DEFAR
Consulenze Ecologiche



Soil Water
Consulenze per l'Ambiente

SOMMARIO

1	LA TECNOLOGIA 	2
2	DESCRIZIONE DEGLI INTERVENTI DI BONIFICA	4
3	PRINCIPI DEL METODO DI BONIFICA UTILIZZATO	14
3.1	SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DEL METODO	14
3.2	FATTIBILITÀ E VELOCITÀ DI REAZIONE DELL'OSSIDORIDUZIONE	16
4	DESCRIZIONE DI DETTAGLIO DELLA TECNOLOGIA DI BONIFICA	20
4.1	IMPIANTO DI PRODUZIONE GAS	20
4.1.1	Descrizione dell'impianto nelle sue componenti essenziali	20
4.1.2	Logiche di funzionamento	25
4.2	IMPIANTO DI INSUFFLAGGIO GAS	26
4.2.1	Schema esecutivo dei punti di insufflaggio	26
4.2.2	Schema di installazione di ogni punto di insufflaggio	27
4.3	MODALITÀ DI VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA DEGLI INTERVENTI	29
4.4	COMPATIBILITÀ AMBIENTALE DEGLI INTERVENTI	30

1 LA TECNOLOGIA

PREMESSA GENERALE

Il cromo rappresenta una delle sostanze più diffuse nell'ambiente da parte di attività antropiche. Tale presenza è generalmente correlata ai cicli produttivi industriali, in particolare alle lavorazioni dell'acciaio. Attraverso la produzione industriale, che utilizza principalmente i sali di cromo esavalente, il cromo è stato rilasciato per anni nell'ambiente inducendo una contaminazione in tutte le matrici ambientali (terreno, acque ed atmosfera). Inoltre, data la marcata mobilità e diffusività, il cromo esavalente tende a migrare per lunghe distanze veicolato dal flusso delle falde acquifere o dei corsi d'acqua superficiali.

La ricerca di nuove metodologie e tecnologie di bonifica ha ricevuto un consistente impulso negli ultimi decenni, anche grazie alla crescente sensibilità nei confronti delle tematiche ambientali, allo scopo di risanare in modo efficace e duraturo i siti contaminati.

La valutazione per la scelta di una specifica tecnologia di bonifica dipende in prima analisi dalle tipologie di contaminanti riscontrati, dalle caratteristiche litostratigrafiche ed idrogeologiche del sito e dalle matrici ambientali interessate dalla contaminazione.

La scelta finale risulta in realtà dipendere anche da questioni di carattere economico (costi della bonifica) e logistico-operativo (realizzazione di infrastrutture ad hoc, produzione di rifiuti). A testimonianza di ciò, le linee guida per la bonifica ed il ripristino dei siti contaminati tendono a privilegiare la scelta di tecnologie "in situ", al fine di minimizzare i costi ed in particolare la mobilitazione delle matrici contaminate: tutto ciò anche in conformità ai disposti normativi di cui al D.Lgs. 152/06.

Per quanto riguarda la contaminazione da cromo esistono diverse tecnologie sperimentate e consolidate. I metodi tradizionali come il *Pump and Treat* o i trattamenti "ex situ" sono da sempre risultati poco efficaci e molto onerosi in termini di infrastrutture o di rifiuti prodotti.

Le principali tecnologie "in situ" attualmente messe in campo sono le seguenti: *attenuazione naturale, stabilizzazione geochimica, barriere reattive, zone reattive, adsorbimento, air sparging*.

Tali tecnologie di bonifica non risultano d'altronde particolarmente soddisfacenti per il trattamento di terreni ed acque di falda contaminate da Cromo esavalente. I limiti di applicabilità sono sostanzialmente riconducibili alla invasività delle infrastrutture di bonifica, agli elevati costi economici, alla scarsa efficacia dei trattamenti in profondità, alla cospicua produzione di rifiuti solidi e/o liquidi ed alla eventuale permanenza di residui di fine trattamento nelle matrici ambientali interessate.

A fronte della necessità di individuare una metodologia di bonifica ad hoc per i terreni ed acque contaminate da cromo esavalente, è stata studiata, messa a punto e brevettata la tecnologia  **Soilution**, una tecnologia innovativa che utilizza come agente riducente l'idrogeno gassoso in corrente di azoto con una concentrazione sotto il punto di infiammabilità.

La tecnologia **Soilution** è classificabile come una *Stabilizzazione geochimica* del cromo, realizzata con un impianto tipo *Air Sparging* e funzionante anche come barriera reattiva.

Il gas si diffonde con facilità sia negli orizzonti saturi che insaturi (anche attraverso livelli scarsamente permeabili), come testimoniato dagli esiti dei numerosi test condotti in anni di sperimentazione.

L'impiego di sostanze presenti già naturalmente nelle matrici ambientali non ha di fatto nessun sottoprodotto di reazione potenzialmente pericoloso e/o nocivo.

Tale tecnologia è assai poco invasiva (i punti di insufflaggio dei gas vengono installati in fori di sondaggio di piccolo diametro) e non prevede la produzione di rifiuti da gestire.

Infine la specificità della reazione di riduzione, garantita dai potenziali redox, permette di agire di fatto solo sulla coppia redox cromo esavalente-cromo trivalente, lasciando inalterate le sostanze inorganiche presenti nel substrato.

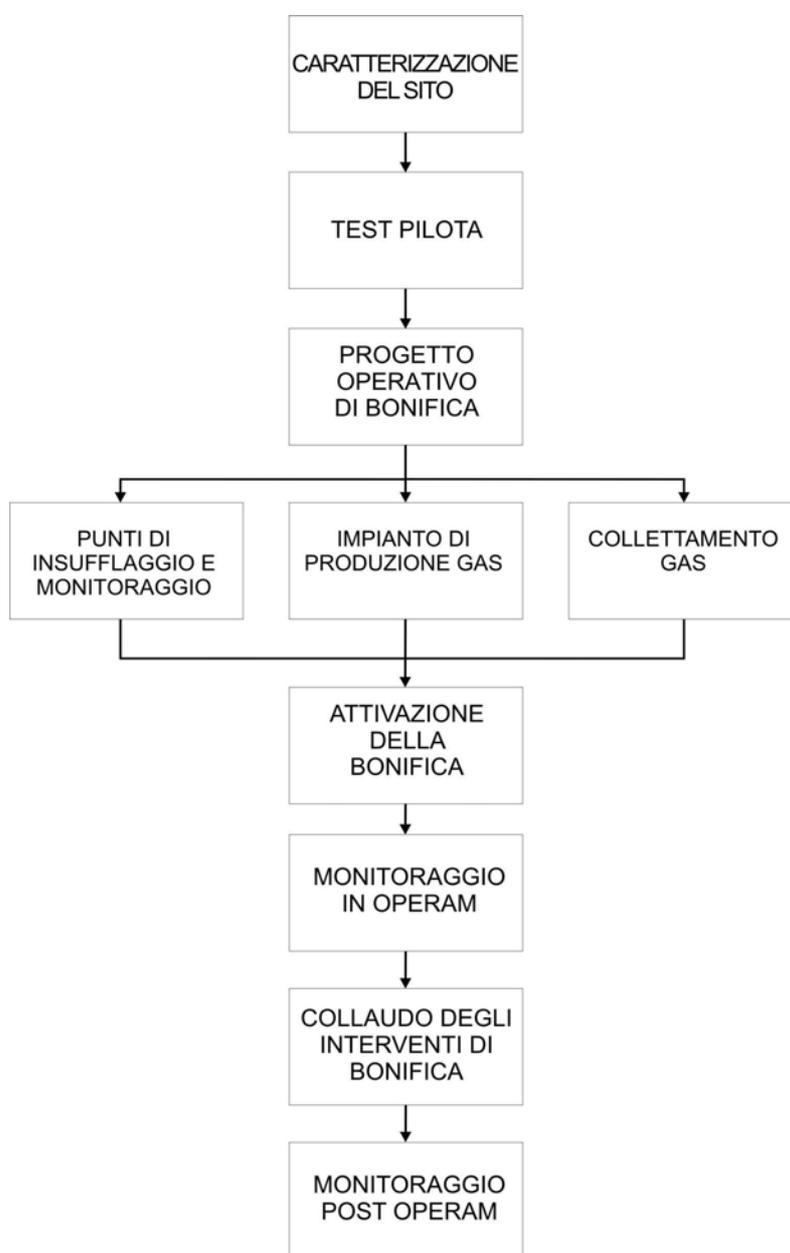


2 DESCRIZIONE DEGLI INTERVENTI DI BONIFICA

La tecnologia di bonifica **Soilution** consiste nell'insufflaggio di una miscela di gas tecnici attraverso un sistema tipo air sparging all'interno dell'acquifero contaminato. La miscela gassosa, dotata di alta diffusività, agisce sia sul terreno saturo che sul terreno insaturo, innescando la riduzione del Cromo^{VI} (molto mobile, solubile ed altamente cancerogeno) a Cromo^{III} (poco mobile e assai meno nocivo).

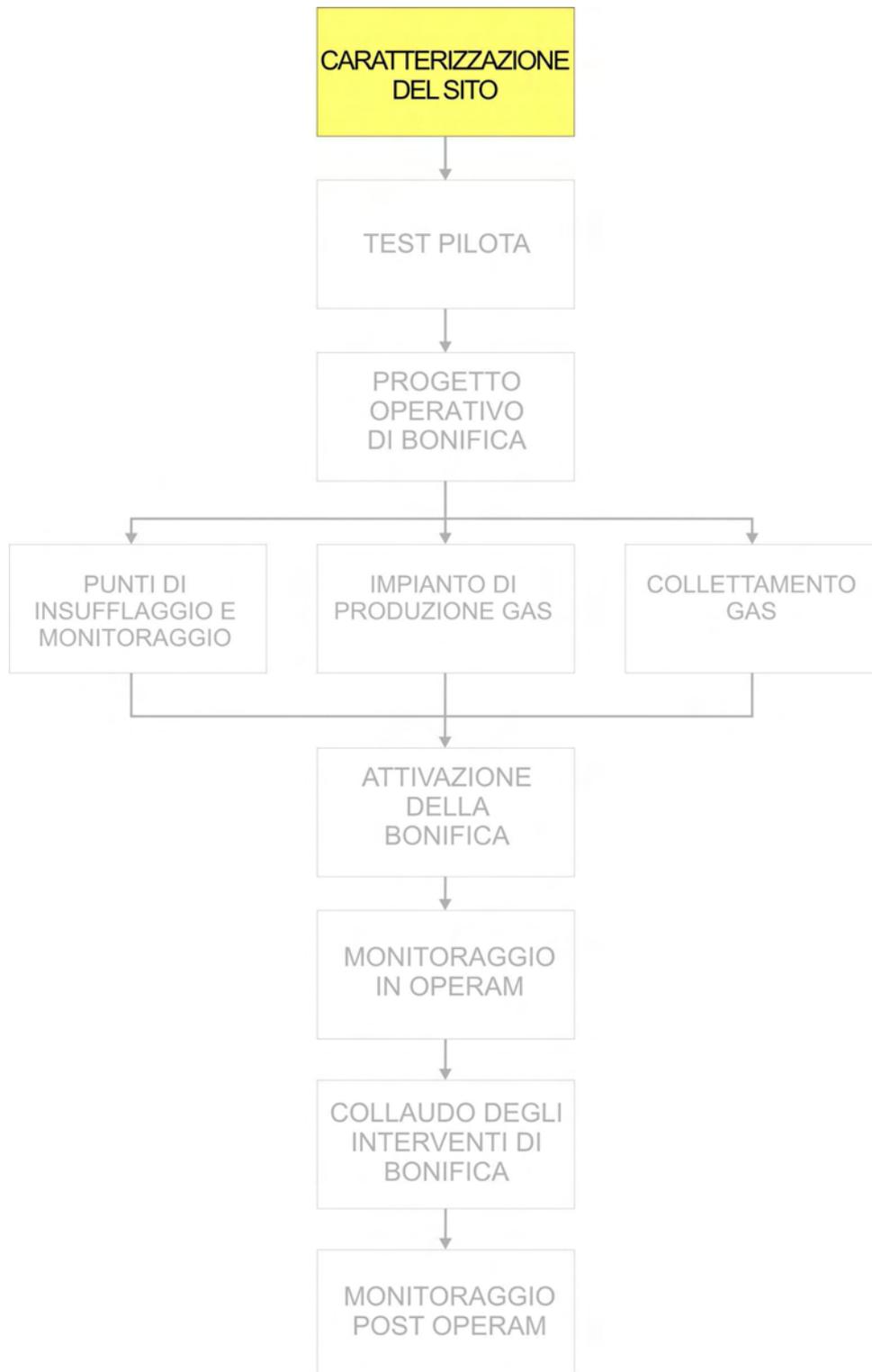
Gli interventi di bonifica risultano articolati in una sequenza di passaggi che ha inizio con una caratterizzazione completa del sito propedeutica all'esecuzione del test pilota e si articola per fasi in funzione delle operazioni in programma e si conclude, a seguito del raggiungimento degli obiettivi di bonifica, con una fase di monitoraggio post-operam.

La sequenza dei passaggi in cui si articolano gli interventi di bonifica è rappresentata nel diagramma di flusso sotto riportato.



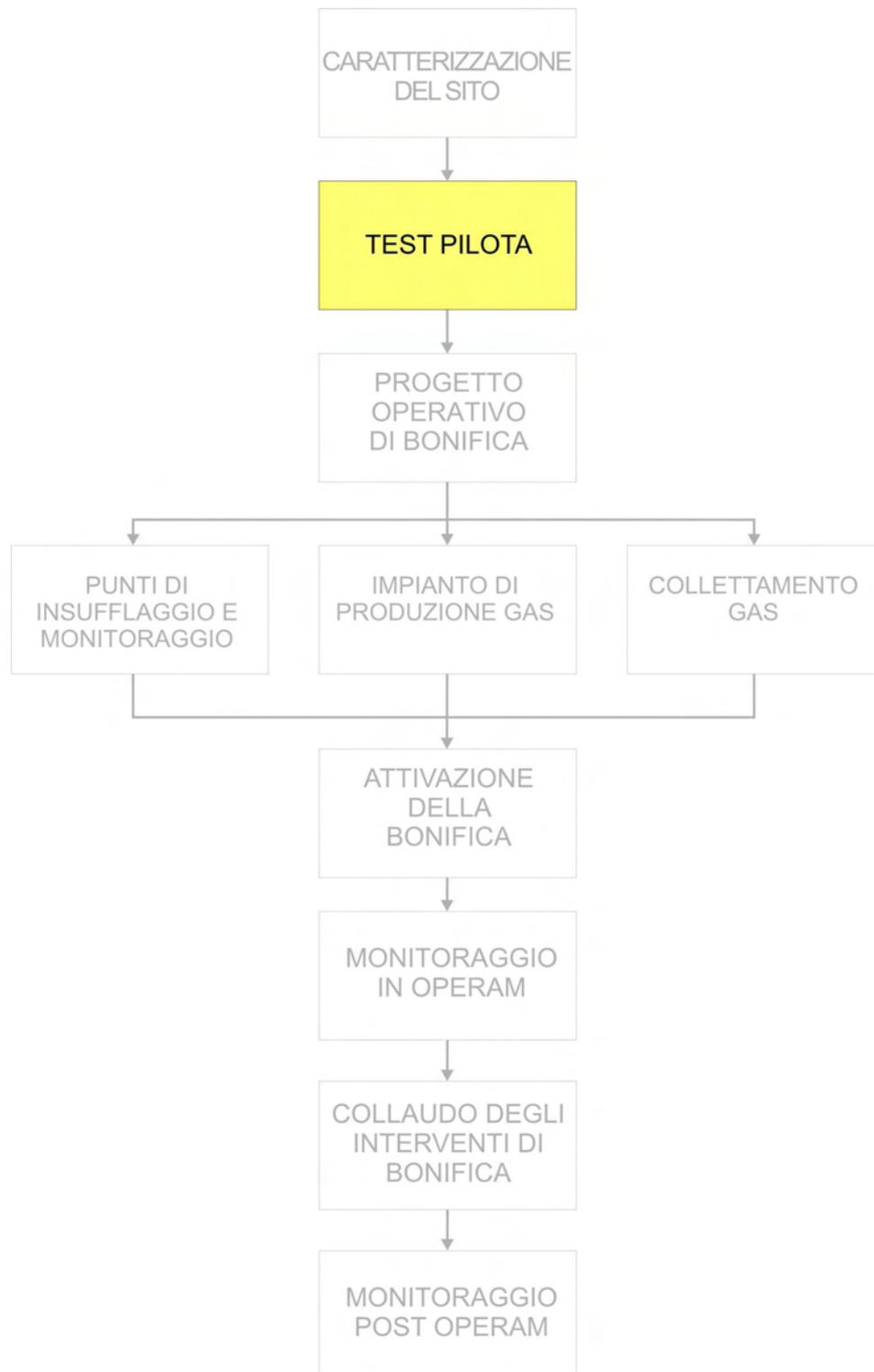
La caratterizzazione preliminare del sito costituisce un passaggio ineludibile per la corretta progettazione in prima istanza del test pilota e conseguentemente degli interventi di bonifica.

A tale proposito, attraverso un'approfondita analisi delle caratteristiche litostratigrafiche, idrogeologiche, geomorfologiche del sito condotta sia con la valutazione della bibliografia disponibile che attraverso indagini di campo mirate, corredata da una ricostruzione della storia produttiva dell'area, risulta possibile modellizzare i percorsi di migrazione del contaminante nel sottosuolo e la distribuzione spaziale della contaminazione.



La realizzazione di un test pilota rappresenta uno step fondamentale per il dimensionamento e la valutazione dell'efficacia degli interventi di bonifica.

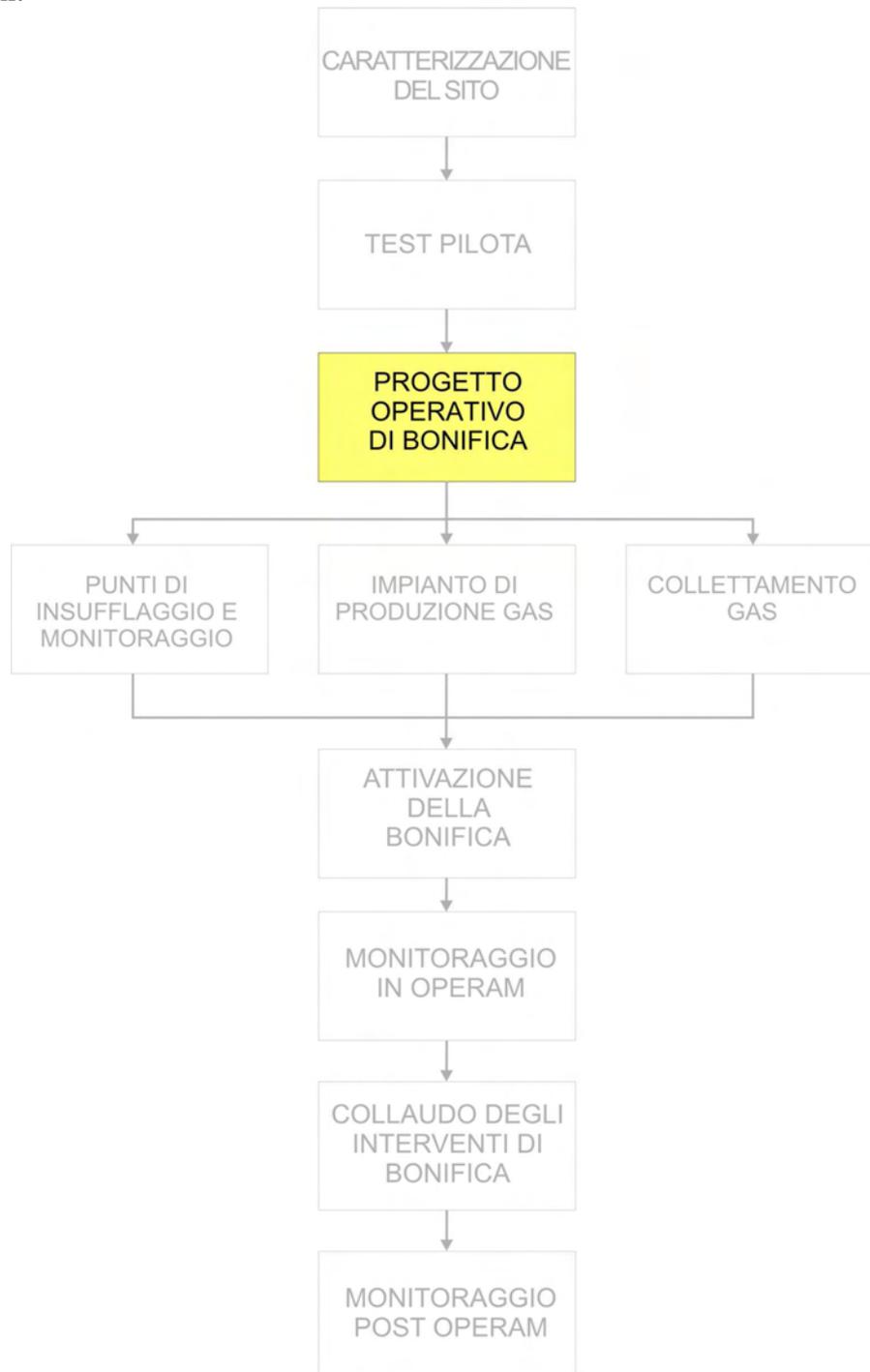
Il test pilota consente di verificare la correttezza del modello elaborato a seguito della caratterizzazione del sito. In particolare, gli esiti del test risultano utili per individuare nel dettaglio i percorsi di migrazione del contaminante e stimare il raggio di influenza della miscela di gas insufflati in funzione delle caratteristiche litostratigrafiche ed idrogeologiche del sottosuolo del sito in esame.



Gli esiti del test pilota consentono di formulare il modello definitivo relativo allo stato di contaminazione di terreno e acque del sito.

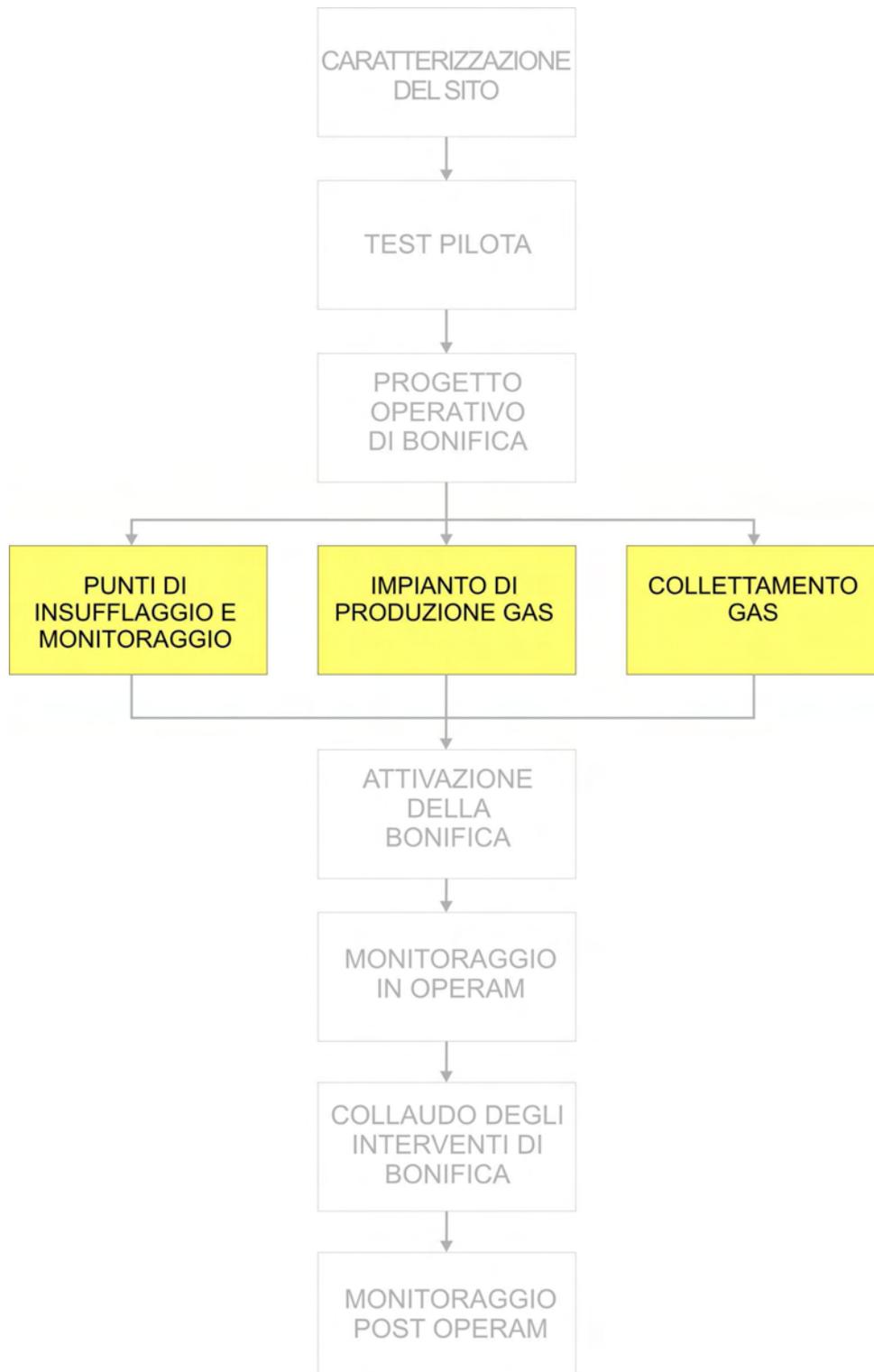
Il passaggio successivo è rappresentato dalla predisposizione di un Progetto Operativo di Bonifica, redatto in conformità ai disposti del D.Lgs. 152/06, che raccoglie i riscontri della caratterizzazione preliminare del sito e del test pilota, implementando un documento di sintesi delle fasi precedenti che opera ad una scala diversa, passando dall'ambito ristretto del test pilota alla bonifica dell'intero sito contaminato.

Il Progetto Operativo di Bonifica costituisce uno step tecnico-normativo che passa per la condivisione delle ipotesi progettuali da parte degli Enti competenti, che attraverso lo strumento della Conferenza dei Servizi formulano un parere in merito, riservandosi di prescrivere modifiche e/o integrazioni.



A seguito dell'approvazione del Progetto Operativo di Bonifica e, previa comunicazione agli Enti preposti della data di previsto inizio delle attività in programma, verranno effettuati gli interventi necessari alla realizzazione dell'impianto.

In particolare si procederà con le attività evidenziate nei box gialli nel seguente diagramma di flusso.



Gli interventi finalizzati all'esecuzione della bonifica possono essere sostanzialmente ricondotti a n. 2 categorie principali:

- **IMPIANTO SOTTOSUOLO** (punti insufflaggio e monitoraggio)
- **IMPIANTO SOPRASUOLO** (impianto di produzione gas, collettamento gas)

IMPIANTO SOTTOSUOLO

La porzione di impianto nel sottosuolo del sistema di bonifica mediante la riduzione del Cr^{VI} a Cr^{III} con l'impiego di gas tecnici prevede l'installazione di punte tipo air sparging all'interno dell'orizzonte saturo contaminato.

Lo schema di installazione (frequenza orizzontale dei punti di insufflaggio, profondità) si basa sui riscontri dei test pilota di trattabilità.

La procedura di realizzazione dei punti di insufflaggio prevede la seguente successione di attività:

- ⇒ infissione verticale di una batteria di aste cave in acciaio fino alla profondità desiderata
- ⇒ posa del sistema di insufflaggio costituito da impianto tipo air sparging sino a fondo foro attraverso la batteria di aste di perforazione e collegamento alla superficie mediante tubazione tipo RILSAN
- ⇒ costituzione del dreno mediante riempimento del tratto terminale della perforazione, in cui è alloggiato l'impianto, con materiale diffusivo
- ⇒ sigillatura dello spazio anulare sino a piano campagna con materiale isolante.

Nel corso della realizzazione dell'impianto sottosuolo si prevede di eseguire una verifica preliminare alla attivazione dell'insufflaggio al fine di acquisire un valore di taratura (valore zero) per le matrici ambientali terreno ed acqua di falda individuate nella fase di caratterizzazione del sito.

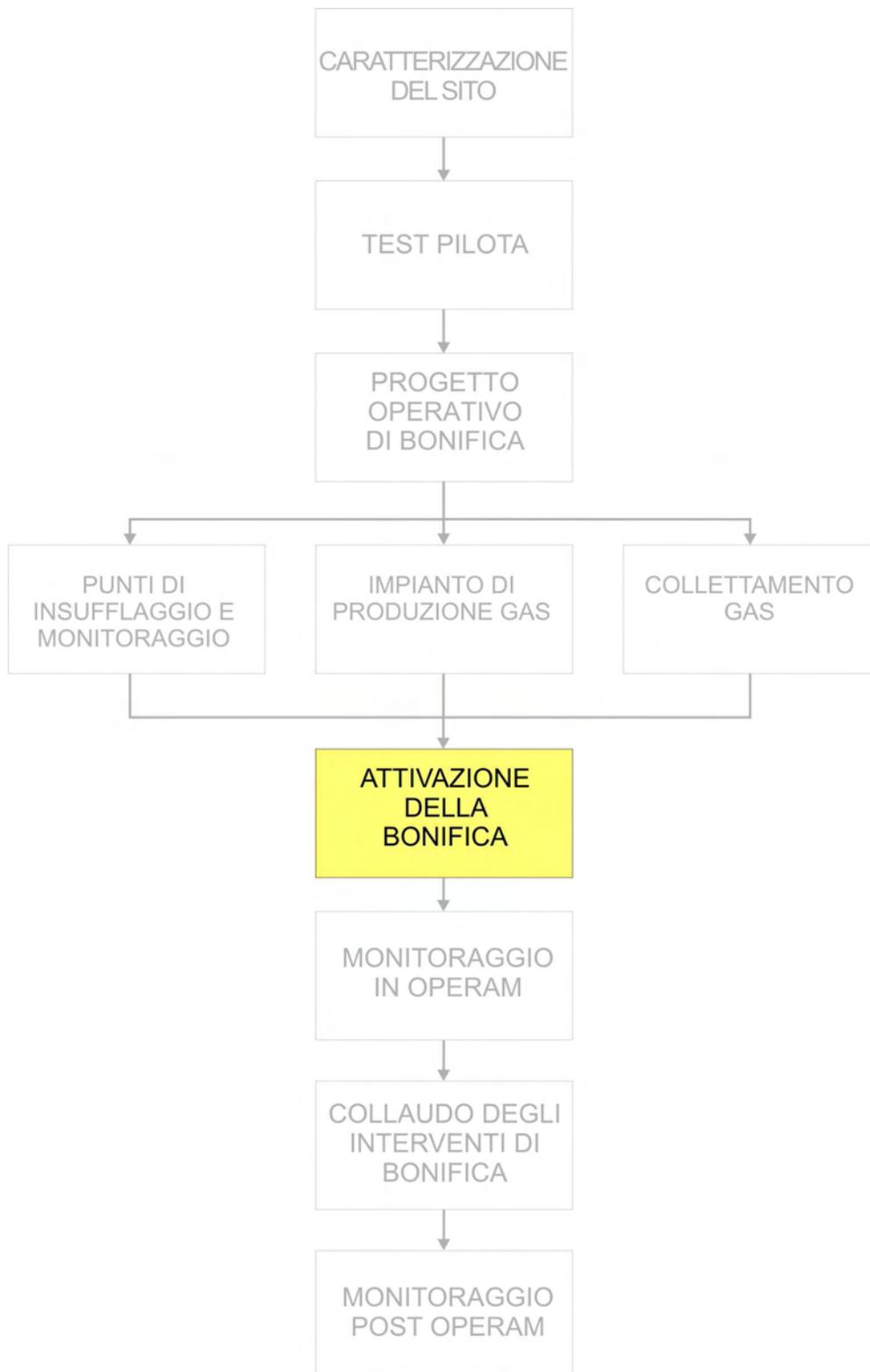
Tale verifica pre-operam viene solitamente effettuata in corso di esecuzione delle perforazioni finalizzate all'installazione dei piezometri (punti di monitoraggio) con il prelievo di campioni di terreno da sottoporre alle opportune determinazioni di laboratorio.

IMPIANTO SOPRASUOLO

La porzione di impianto soprasuolo del sistema di bonifica prevede la fornitura ed installazione di un sistema di produzione gas così articolato:

- un sistema di miscelazione che garantisca in automatico tramite interblocchi le specifiche di qualità e stabilità della miscela e che consenta la manipolazione dei singoli componenti e la gestione dell'insieme in sicurezza;
- un impianto di distribuzione della miscela gassosa, completo di quadro di comando per la regolazione ed il controllo dell'immissione della miscela su ogni singola calata;
- autoproduttore "on site" di idrogeno in grado di erogare con continuità una portata idonea con le finalità di progetto;
- predisposizione di idonei sistemi di stoccaggio dei gas necessari alla produzione della miscela riducente.

La miscela gassosa viene collettata tramite tubazione dedicata all'impianto tipo air sparging. In seguito alla fase di realizzazione delle infrastrutture impiantistiche si procede alla fase di collaudo ed avviamento dell'impianto. Operativamente si prevede un periodo in cui verranno verificate e testate tutte le attrezzature installate (impianto sottosuolo e soprasuolo). In seguito alla fase iniziale di collaudo e avviamento si procede all'**ATTIVAZIONE DELLA BONIFICA** a regime dell'impianto.

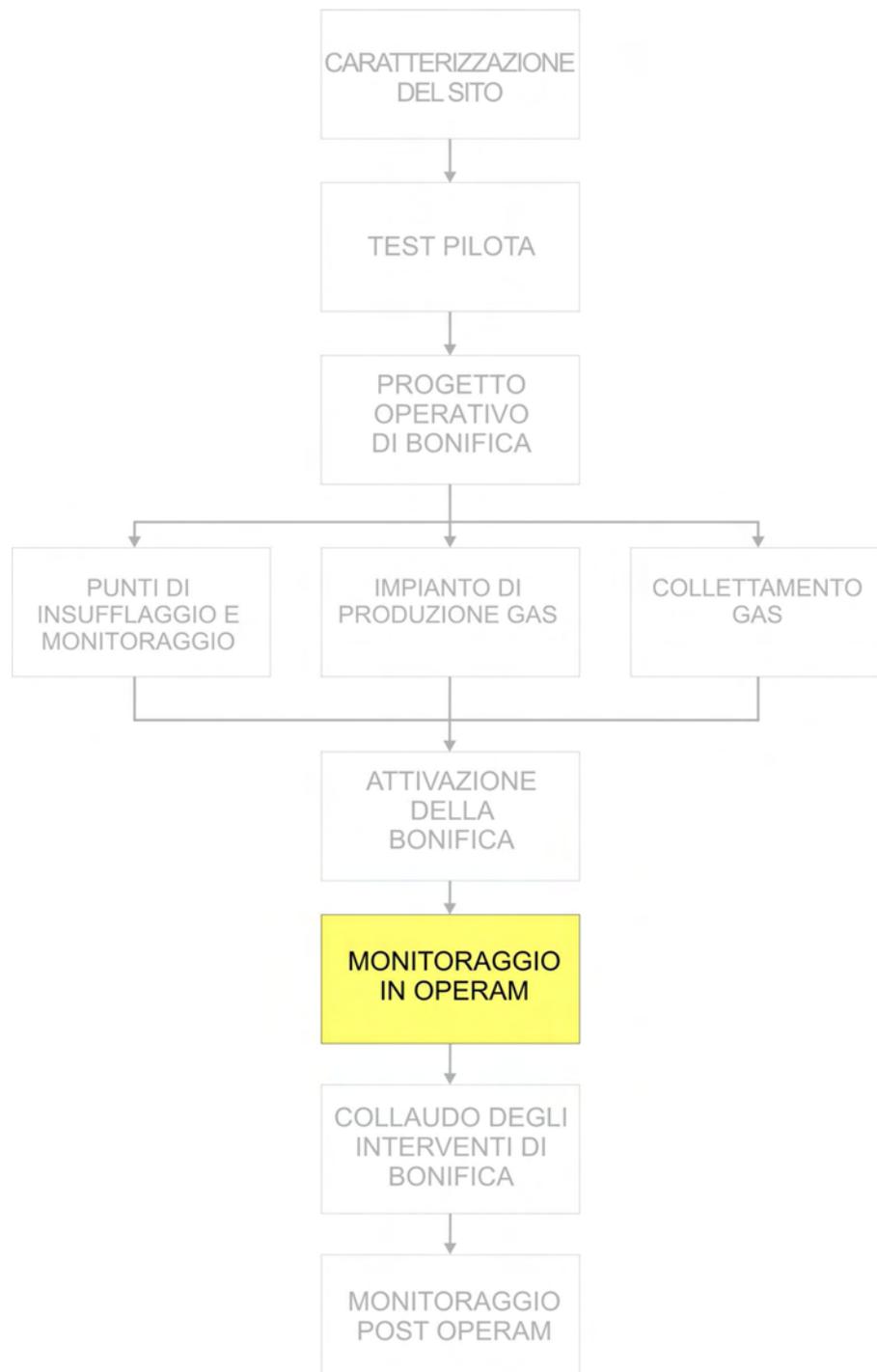


L'azione riducente della miscela gassosa agisce sia sulla matrice terreno (saturo e non saturo) che sulla matrice acqua di falda. In pratica, l'effetto si registra non solo lungo la direzione della falda entro l'acquifero contaminato, bensì anche negli orizzonti stratigraficamente superiori.

Il **MONITORAGGIO IN OPERAM** costituisce una fase fondamentale del processo di bonifica, in quanto consente una verifica dell'efficacia degli interventi in atto durante l'esecuzione degli stessi.

Il monitoraggio consisterà nel periodico campionamento di acqua di falda, con la determinazione delle concentrazioni di CromoVI e Cromo totale in corrispondenza dei punti di monitoraggio (piezometri).

Tale verifica consentirà di valutare la distribuzione spaziale della contaminazione, evidenziando tendenze evolutive nel corso del tempo per i parametri analizzati.



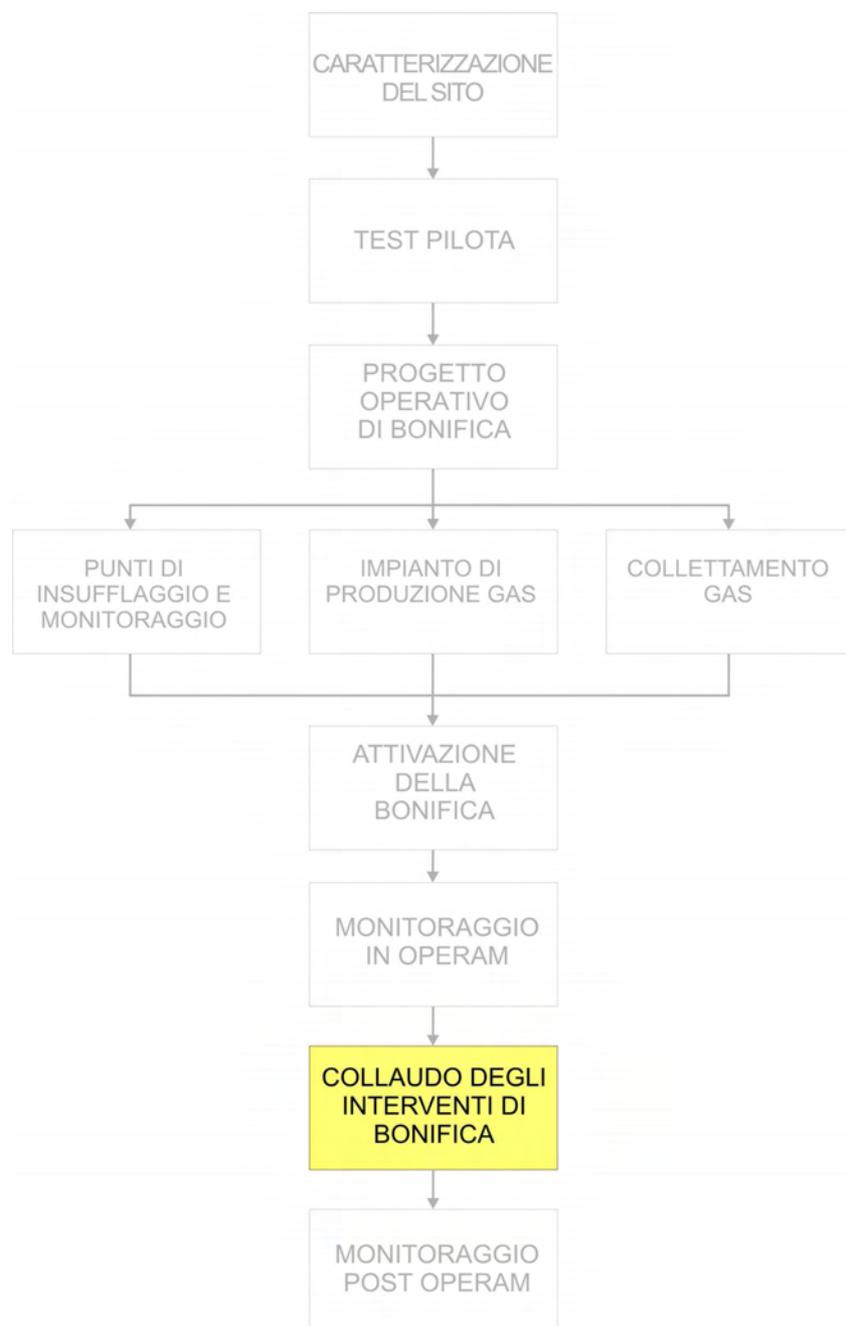
La fase di **COLLAUDO**, che si pone atto al termine degli interventi di bonifica, costituisce la verifica del raggiungimento degli obiettivi di bonifica per le matrici ambientali interessate.

Gli obiettivi della bonifica sono sostanzialmente riconducibili a due categorie principali:

- ✿ CONFORMITÀ IN FALDA
- ✿ CONFORMITÀ NELLA MATRICE TERRENO

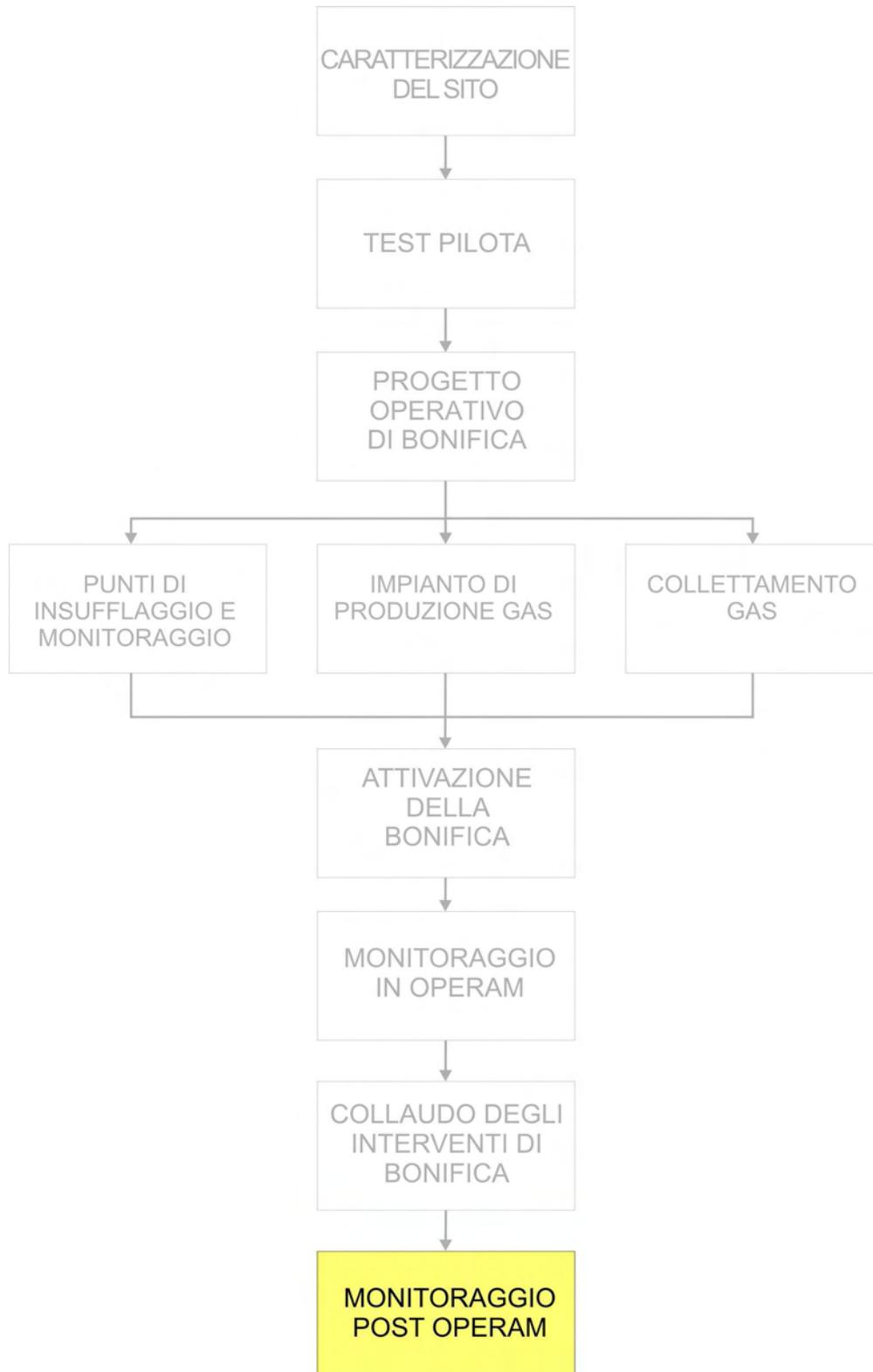
Il raggiungimento degli obiettivi di bonifica sarà innanzitutto verificato in corrispondenza dei punti di monitoraggio presenti (piezometri).

La conformità di tali parametri viene riferita ai limiti normativi di cui all'All. 5 – Tab. 2 del D.Lgs. 152/06. Per quanto concerne la conformità nella matrice terreno, si procederà con il campionamento del materiale relativo ai singoli orizzonti distinti nel sottosuolo del sito di indagine. A prescindere dal raggiungimento della conformità nella matrice terreno, sarà comunque verificata la reale efficacia degli interventi di bonifica adottati, operando un confronto tra i dati analitici della fase di taratura ante-operam e quelli della fase di collaudo.



A conclusione degli interventi di bonifica, si procederà con una fase di **MONITORAGGIO POST-OPERAM**, che consisterà sostanzialmente nel monitoraggio idrochimico dei parametri Cromo^{VI} e Cromo totale nelle acque sotterranee.

I valori riscontrati verranno messi in relazione con quelli riscontrati durante la fase di collaudo, ovvero i dati relativi al raggiungimento degli obiettivi di bonifica nelle acque sotterranee, e permetteranno di valutare se gli interventi di bonifica, in seguito alla loro interruzione, avranno costituito una soluzione duratura alla situazione di contaminazione diffusa delle falde acquifere.



3 PRINCIPI DEL METODO DI BONIFICA UTILIZZATO

3.1 Schema di funzionamento del metodo

La tecnologia di bonifica di acquiferi e terreni inquinati da Cromo^{VI} adottata e sperimentata si basa fondamentalmente su un processo in situ di stabilizzazione geochimica mediante riduzione del cromo esavalente.

Il processo mira quindi alla riduzione chimica del Cr^{VI}, adsorbito nel terreno nell'orizzonte saturo e insaturo e in soluzione nelle acque di falda, a Cr^{III}, tramite una reazione innovativa per l'applicazione ambientale, utilizzando reagenti a bassissimo impatto e già presenti naturalmente nelle matrici.

I prodotti di reazione, tranne il cromo trivalente, sono innocui e la reazione risulta molto selettiva, lasciando inalterati gli altri componenti naturalmente presenti nel sottosuolo.

Il processo porta alla riduzione pressoché completa del CromoVI a CromoIII e quindi alla sostanziale riduzione della tossicità di tutte le matrici contaminate.

I vantaggi principali del metodo sono:

- Trasformazione di un inquinante molto mobile e cancerogeno in un metallo pesante sostanzialmente stabile e difficilmente in grado di migrare nell'acquifero senza creazione di rifiuti da mobilizzare e smaltire
- Possibilità di intervenire in prossimità delle zone ad alta concentrazione di Cromo VI per attenuare ed abbassare velocemente la concentrazione nel plume
- Utilizzo di sostanze chimiche già presenti in natura, che dopo la riduzione del cromo si libererebbero senza nessun apporto di sostanze esogene alle matrici ambientali del sito già fortemente condizionate
- Relativa semplicità di installazione (non si altera l'uso del sito)
- Efficacia sia sulle acque di falda sia sui terreni in modo indipendente da profondità e grado di permeabilità.

La reazione porta alla pressoché totale conversione del Cr^{VI} a Cr^{III} poiché sfrutta le diverse caratteristiche di solubilità, adsorbimento sulla matrice solida, mobilità e comportamento chimico delle due specie ioniche in fase liquida e in fase solida.

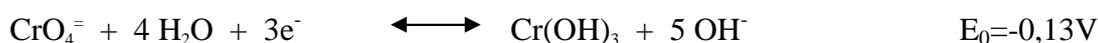
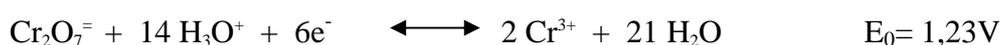
La differenza essenziale è che il Cr^{VI} si trova come anione molto solubile in acqua e quindi mobile lungo il fronte della falda, mentre Cr^{III} a pH>5 è essenzialmente insolubile e inoltre complessa facilmente con alcuni composti fissandosi allo scheletro solido.

La reazione applicata è una riduzione del Cr^{VI} ad opera dell'idrogeno gassoso, associata ad una complessazione del Cr^{III} prodotto con la materia organica presente naturalmente nel terreno (i composti organici sono donatori di elettroni e dei forti chelanti che producono complessi con strutture chimiche ramificate più facilmente adsorbibili).

Ricordiamo che il principale reagente in uso è l'idrogeno, normalmente presente in natura, che ha queste importanti peculiarità:

- Gas infiammabile se %>4% in miscela
- Gas asfissiante in alta concentrazione, ma non tossico
- È l'elemento chimico più leggero e dotato di piccolo raggio atomico
- L'idrogeno atomico, detto anche idrogeno attivo, manifesta un potere riducente estremamente marcato nei confronti di molti composti chimici quali ossidi, alogenuri, metalli alcalini, metalli
- La sua densità relativa è 0,07 Kg/m³ (per l'aria è 1): è quindi un gas ad altissima diffusività e attraversa le porosità anche dei metalli (a titolo di esempio, la diffusività in alluminio=0,88x10⁻⁸m²/s)
- I parametri che regolano il trasporto dell'idrogeno nel terreno saturo ed insaturo sono la diffusività, la porosità e la solubilità
- La solubilità dell'idrogeno in acqua dipende dalla temperatura e pressione: a 20°C e a pressione atmosferica è 1,6 mg/l. La solubilità aumenta con la pressione, per cui in falda, a secondo del punto di iniezione, ci sarà una pressione crescente in funzione del battente di acqua e conseguentemente una maggiore solubilità dell'idrogeno. La temperatura può essere invece considerata costante.

La riduzione del cromo esavalente a cromo trivalente è determinata dalla coppia redox che si viene a creare dall'ossidazione come dalle seguenti semireazioni:



3.2 Fattibilità e velocità di reazione dell'ossidoriduzione

Normalmente le reazioni di ossidoriduzione decorrono in misura analiticamente completa quando la differenza di potenziale tra le due coppie è almeno di 0,2-0,4 V in base al numero di elettroni scambiati. Questa condizione è soddisfatta dalla reazione utilizzata, visti i potenziali normali delle due semireazioni. Come sappiamo, infatti, termodinamicamente queste reazioni sono favorite.

Tuttavia non sempre gli ossidanti o riducenti reagiscono con velocità sufficiente per gli scopi analitici. Infatti, alcuni ossidanti, nonostante il loro elevato potenziale di ossidazione, agiscono tanto lentamente da risultare praticamente inerti.

Queste condizioni si verificano soprattutto quando nelle reazioni intervengono sostanze gassose anche se la differenza di potenziale delle coppie è significativa.

Ciò significa che l'equilibrio non si stabilisce istantaneamente.

Del resto, la serie delle tensioni delle coppie redox permette di stabilire se una determinata reazione è possibile, ma non fornisce informazioni sulla velocità con cui la reazione avviene, ovvero la velocità con cui è raggiunto l'equilibrio.

Queste iniziali perplessità sono state fugate grazie agli esiti delle sperimentazioni effettuate in laboratorio e in campo, che hanno portato ad evidenziare che la reazione avviene in modo pressoché completo, anche se con tempi apparentemente lunghi.

Tuttavia, per l'applicazione di bonifica di terreni, la velocità di reazione è più che sufficiente, in quanto i tempi di ripristino dei siti contaminati si misurano con un ordine di grandezza di giorni, e le concentrazioni di inquinante sono normalmente di microgrammi litro, rispetto ad una reazione analiticamente sfruttabile dove i tempi di reazione devono essere di qualche minuto in un intervallo ampio di concentrazioni.

Nella trattazione sinora riportata sono stati considerati terreni saturi o soluzioni contenenti l'inquinante cromato, ma le medesime valutazioni possono essere applicate anche per le zone insature. Infatti la costante di equilibrio dei sistemi eterogenei con composti puri (cioè in forma solida) dipende solo dalle concentrazioni dei composti in fase liquida o gas, poiché la concentrazione di solidi è costante.

Sono state condotte numerose sperimentazioni negli impianti pilota, che sono state progressivamente sospese nel momento in cui veniva raggiunto l'obiettivo atteso. Ciononostante, le sperimentazioni sono state interrotte comunque a seguito di numerose settimane di attività.

VARIAZIONE DEL POTENZIALE RED/OX DELLE SEMIREAZIONI UTILIZZATE AL VARIARE DELLA CONCENTRAZIONE

Il potenziale di ossidoriduzione varia con la concentrazione degli ioni secondo la reazione nota come reazione di Nernst.

$$E = E^0 + 0,06/n \log [Ox]/[Red]$$

dove n è il numero degli elettroni scambiati ed E^0 il potenziale normale di ossidoriduzione, cioè il potenziale che ha una coppia di ossidoriduzione quando la concentrazione dell'ossidante e del riducente sono uguali.

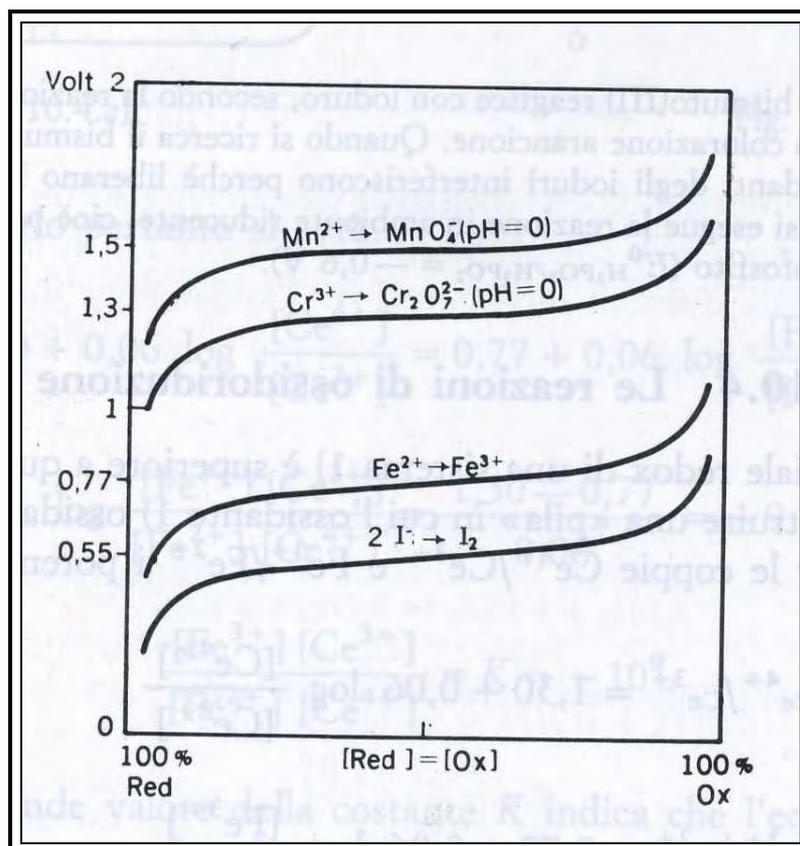
La differenza di potenziale ΔE tra le reazioni di ossidazione dell'idrogeno e di riduzione del cromo coinvolte fornisce una stima della forza elettromotrice di una reazione chimica.

Dalla formula di Nernst e dalle successive considerazioni numeriche, si può evincere che variando anche notevolmente il rapporto delle concentrazioni $[Ox]/[Red]$ il potenziale E non varia di molto. Applicando queste considerazioni alla coppia di ossidoriduzione $Cr_2O_7/2Cr^{3+}$ e $2H^+/H_2$ significa che i potenziali sono praticamente quasi indipendenti dalla concentrazione dei reagenti e la reazione procede comunque fino quasi ad esaurimento.

In pratica, nel momento in cui si ha continua disponibilità dell'ossidante e del riducente, la forza elettromotrice permane e la reazione continua a procedere.

La Figura successiva illustra la curva della variazione del potenziale in funzione del rapporto di concentrazione di varie coppie redox, tra le quali si evidenzia quella $Cr_2O_7/2Cr^{3+}$. Solo alle estremità della curva, ossia nelle condizioni limite, si verifica una significativa deformazione della stessa con conseguente variazione di potenziale.

Ricordiamo che il potenziale standard dell'idrogeno è posto convenzionalmente pari a 0.



INFLUENZA DEL PH SUL POTENZIALE DI OSSIDORIDUZIONE

Il potenziale di ossidazione di un ossidante o riducente può variare notevolmente al variare del pH e ciò accade se la sostanza reagisce secondo una reazione in cui intervengono ioni H_3O^+ .

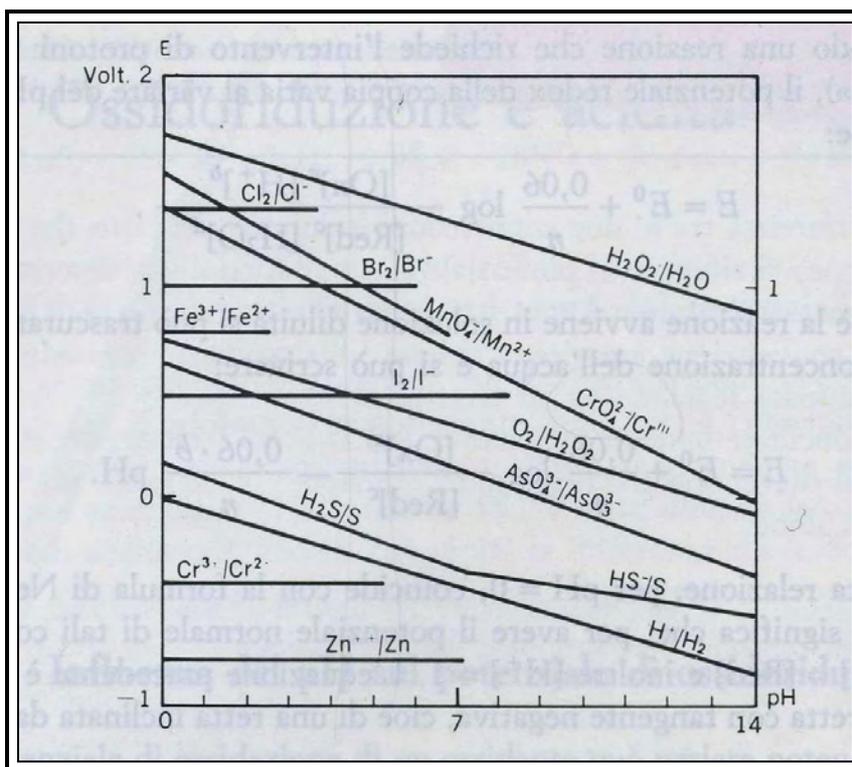
Nella reazione utilizzata, il pH ha molta importanza perché gli ioni H_3O^+ compaiono nell'equazione con un coefficiente molto elevato: in pratica durante la reazione si consumano molti H_3O^+ .

Infatti con un pH prossimo alla neutralità, cioè con una bassa disponibilità di ioni H_3O^+ (condizioni standard nel sottosuolo), il potenziale del sistema Cr^{VI}/Cr^{III} risulta molto inferiore a quello che si avrebbe a $pH=0$, tuttavia come si evince dal grafico sotto riportato, sufficiente affinché avvenga la reazione di riduzione del cromato da parte del sistema $2H^+/H_2$

Poiché la reazione avviene in soluzione diluita si può trascurare la variazione di concentrazione dell'acqua e il potenziale della coppia redox di reazione in funzione del pH può essere così formulata:

$$E = E^0 + 0,06/n \log [Ox]^a / [Red]^c - 0,06*b/n *pH$$

Si precisa che le condizioni operative non permettono una modifica sostanziale di pH nel campo di bonifica senza alterare in modo significativo il substrato di reazione, per cui le condizioni operative della riduzione dovranno avvenire a pH pressoché neutro.



INTERAZIONE DELLA REAZIONE DI OSSIDORIDUZIONE CON LA FORMAZIONE VOLONTARIA DI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Nelle prime fasi sperimentali, quelle effettuate in laboratorio (soprattutto nei test in acqua e cromo) e nel primo test in campo, si sono condotte anche prove utilizzando dell'acido ossalico come chelante.

Questo composto forma complessi stabili in un ampio intervallo di pH con diversi metalli, tra cui il cromo trivalente.

L'obiettivo dell'operazione, che ha portato risultati positivi in termini di velocità e completezza della reazione, è stato quello di stabilizzare lo stato di ossidazione trivalente del cromo mediante la formazione di un complesso con l'acido ossalico e quindi spostare e consolidare l'equilibrio dell'ossidazione verso la riduzione a cromo trivalente.

Tuttavia, nonostante i buoni risultati ottenuti, si è ritenuto per il momento di non additivare la miscela gassosa con acido ossalico per i seguenti motivi:

- La riduzione dei cromati direttamente nel terreno avviene comunque a velocità accettabili senza l'acido ossalico, presumibilmente perché il terreno ha il suo TOC fisiologico (misurato anche nel corso delle prove eseguite);
- Difficoltà di iniettare l'acido ossalico in profondità in modo omogeneo;
- L'acido ossalico è un composto innocuo (si trasforma infatti in acqua e anidride carbonica), ma è una sostanza esogena rispetto al quadro chimico naturale del sottosuolo.

4 DESCRIZIONE DI DETTAGLIO DELLA TECNOLOGIA DI BONIFICA

4.1 Impianto di produzione gas

L'impianto oggetto della presente descrizione è stato progettato al fine di approvvigionare la miscela di idrogeno-azoto riducente al sistema di immissione nel terreno secondo le condizioni di portata e pressione imposte dal processo di riduzione geochimica del cromo esavalente.

Quanto sopra comporta la definizione ed il dimensionamento di:

- ∞ *opportuni sistemi di stoccaggio dei gas necessari;*
- ∞ *un sistema di miscelazione che garantisca in automatico tramite interblocchi le specifiche di qualità e stabilità della miscela e che consenta la manipolazione dei singoli componenti e la gestione dell'insieme in sicurezza;*
- ∞ *un impianto di distribuzione della miscela gassosa, completo di quadro di comando per la regolazione ed il controllo dell'immissione della miscela su ogni singola calata;*
- ∞ *autoproduttore "on site" di idrogeno in grado di erogare con continuità una portata sufficiente, (avendo cura di verificare che tutte le utilities necessarie al suo funzionamento siano effettivamente presenti ed erogabili nelle condizioni di lavoro);*
- ∞ *un area atta all'installazione di tutto quanto necessario alla buona riuscita della fornitura.*
- ∞ *tutti i dispositivi di protezione e sicurezza necessari secondo le normative vigenti.*

Riportiamo di seguito le normative di riferimento per le apparecchiature utilizzate:

- | | |
|---|-------------------|
| ○ Direttiva in materia di attrezzature a pressione | 97/23/CE (PED). |
| ○ Direttiva Macchine | 98/37/CE |
| ○ Direttiva Bassa tensione | 2006/95/CE (BT) |
| ○ Direttiva Compatibilità Elettromagnetica | 2004/108/CE (EMC) |
| ○ Direttiva Apparecchiature in zone a rischio di esplosione | 94/9/CE (ATEX) |
| ○ Cod. B31.3 | Process piping |

4.1.1 Descrizione dell'impianto nelle sue componenti essenziali

- a) Stoccaggio dei gas singoli:

AZOTO

L'azoto viene stoccato allo stato liquido in un evaporatore criogenico di opportuna capacità.

Questi serbatoi criogenici sono progettati per contenere ossigeno od azoto allo stato liquido e per la loro erogazione a pressione costante compresa tra 4 e 13 bar. Questo insieme è costituito da un recipiente cilindrico in acciaio inossidabile contenuto in un involucro in acciai al carbonio.

Il recipiente interno è mantenuto, da un particolare sistema, centrato rispetto all'involucro.

Lo spazio compreso tra il recipiente interno e l'involucro esterno è riempito di materiale isolante polverulento (perlite).

In più per aumentare l'isolamento termico del recipiente interno, l'isolante è mantenuto sotto vuoto spinto. Sul coperchio superiore dell'involucro esterno è montato un dispositivo di sicurezza per evitare, in caso di eventuali perdite del recipiente interno e delle tubazioni, sovrappressioni all'interno dell'involucro.

Sullo stesso involucro sono anche montate le valvole di intercettazione (W1) per la messa in vuoto della intercapedine e per il controllo del suo stato di vuoto.

Il serbatoio criogenico è un apparecchio il cui funzionamento è completamente automatico grazie al sistema di regolazione costituito dall'economizzatore (E) e dal regolatore (P).

Queste due apparecchiature fanno sì che durante l'erogazione la pressione del contenitore rimane costantemente quella di taratura degli strumenti.

Infatti se la pressione tende a diminuire, una frazione di prodotto liquido passando attraverso la valvola (V3), il riscaldatore di messa in pressione (SP), il regolatore (P) e la valvola (V11), evapora e ritornando allo stato gassoso all'interno del contenitore ne ripristina la pressione voluta.

Se al contrario la pressione è più alta di quella di taratura, in fase di inizio erogazione, il gas passando attraverso la valvola (V11), l'economizzatore (E) e la valvola di non ritorno (VR1), viene immesso in rete.



Vaporizzatore: scambiatore atmosferico a tubi alettati in grado di garantire la corretta e sufficiente vaporizzazione dell'azoto liquido.

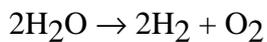
Dispositivo di blocco: è un dispositivo di sicurezza certificato in classe IV secondo la normativa PED atto a prevenire il rischio di rottura fragile, conformemente alle specifiche richieste dalla circolare I.S.P.L.E.S n.9/2004. Verrà dimensionato ed installato secondo quanto prevederà l'analisi di rischio da effettuarsi sotto la responsabilità del fornitore del gas.

Questa apparecchiatura è progettata e costruita per chiudere il passaggio del gas, qualora la temperatura del gas stesso dovesse scendere a valori inferiori di quelli di progetto dell'impianto e dei componenti dello stesso.

IDROGENO

L'idrogeno verrà garantito dall'installazione di una macchina in grado di produrre piccole portate di gas alle condizioni di design attraverso l'elettrolisi di acqua demineralizzata.

Principio di funzionamento: l'acqua demineralizzata, opportunamente miscelata con un elettrolita basico, viene introdotta in una cella dove sotto l'azione di una corrente regolata e stabilizzata si ha la dissociazione dell'acqua in idrogeno ed ossigeno



Una unità di controllo e gestione del sistema gestisce il raddrizzatore della corrente alternata fornita dal trasformatore portando ai capi della cella la tensione necessaria.



Principali dati tecnici

- | | | |
|---|-------------------|-----------|
| - | Portata massima | 10 (m3/h) |
| - | Pressione massima | 6 (bar) |
| - | Purezza Gas | 99.5 (%) |

-
- | | | |
|---|------------------------|-------------------------|
| - | Punto di rugiada | -20 (°C) |
| - | Emissione sonora | < 70 (dB) |
| - | Dimensioni (l x p x h) | 2200 x 1000 x 1500 (mm) |

Utilities

- | | | |
|---|-----------------------------------|---------------|
| - | Alimentazione elettrica (trifase) | 400/50 (V/Hz) |
| - | Potenza assorbita | 55 (kw) |
| - | Consumo acqua distillata | 8,4 (l/h) |
| - | Portata acqua di raffreddamento | 1,7 (m3/h) |

La macchina verrà fornita completa di certificato TUV e conforme alle seguenti direttive: 93/68/CE; 97/23/CE (PED); 98/37/CE; 73/23/CE; CEI EN 60204-1/97; 89/336/CE – EMC; EN 60079 – 10/96

L'utilizzo di un dissociatore permette di non avere accumuli di gas potenzialmente pericoloso ma di poterlo produrre a basse pressioni e nelle quantità richieste dal processo. Il funzionamento della macchina è completamente automatico ed un PLC provvede alla completa gestione dei valori e delle variabili di processo agendo in maniera da preservare la sicurezza dell'operatore (esiste un sistema di blocco in caso di perdite di gas) visualizzando inoltre su di un display tutti i parametri e tutte le condizioni che vengono a crearsi internamente alla macchina.

b) Modulo di miscelazione

La miscela riducente da immettere nel terreno si ottiene per effetto di una corretta miscelazione dei due gas Azoto e Idrogeno.

Al fine di mantenere inalterata nel tempo la concentrazione del componente infiammabile al variare della richiesta di portata di miscela il modulo lavora utilizzando un polmone a bassa pressione, dotato di valvola di sicurezza.

La miscela prodotta, come già evidenziato nella descrizione del progetto, verrà mantenuta in un intervallo di non infiammabilità della stessa in aria.

Il sistema di miscelazione elettronico è al momento il più performante presente sul mercato in grado di abbinare una elevatissima precisione nelle tolleranze di preparazione della miscela ed un alto grado di sicurezza. Infatti è dotato di un sistema di interblocco per mancanza gas pilota (azoto) o calo di pressione dello stesso. L'idrogeno viene quindi introdotto solo se è presente azoto nella pressione accettabile a monte del miscelatore e a valle del polmone. La composizione della miscela richiesta viene settata tramite una valvola proporzionale.



In particolare l'apparecchiatura avrà le seguenti caratteristiche tecniche:

gas:	azoto	gas pilota
	idrogeno	0-10% vol
pressione ingresso	min	9 bar
	max	20 bar
pressione polmone		4,5-5 bar
portata max miscela		118 Nm ³ /h

c) Linea di Distribuzione

Tutte le linee di distribuzione verranno realizzate con materiali compatibili con i gas di processo: la linea di collegamento dal modulo di miscelazione fino ai quadri di controllo gas (miscela inerte) verrà realizzata in rame ricotto con raccordi realizzati in saldobrasatura forte in lega d'argento; a valle dei quadri gas si opererà con tubi tipo rilsan con un diametro sufficiente a garantire le condizioni di design ed una massima pressione di lavoro superiore a quella ammissibile sull'evaporatore criogenico (stadio in cui si genera la massima pressione dell'impianto).

Le linee di collegamento fino al sistema di miscelazione, allocate in area di competenza Sapiro sono realizzate in acciaio INOX AISI 304L SS.

Le linee saranno identificate con apposite etichette.

Le linee che possono contenere gas infiammabile all'avviamento vanno flussate con il gas inerte, questa operazione dovrà essere ripetuta da personale qualificato negli interventi di manutenzione.

d) Quadri Gas

Il sistema è progettato al fine di poter gestire singolarmente ogni punto di immissione del gas.

La linea principale si dividerà in quattro calate su ciascuna delle quali verrà realizzato un sistema di controllo per 4 o più punti di immissione; il sistema per ogni punto di immissione prevede: un intercettazione manuale, un intercettazione tramite elettrovalvola con comando a quadro e un misuratore di portata, flussometro, e manometro per il corretto controllo della quantità di gas effettivamente erogata.

Verrà installato un quadro elettrico di controllo completo di PLC e Panel View in grado di impostare i singoli programmi di erogazione della miscela.



4.1.2 Logiche di funzionamento

La base del trattamento è l'immissione controllata della miscela reagente in grado di generare un ambiente riducente nel terreno. Il gas per sua natura ha un elevato grado di persistenza nel terreno sotto forma di bolle e microbolle; ciò permette di poter gestire il processo temporizzando l'immissione in intervalli. L'impianto nasce per poter gestire in automatico ed in completa sicurezza la minor portata oraria possibile di gas al fine di ottimizzare, anche economicamente il processo di bonifica.

La gestione separata dei punti di insufflaggio del gas permette di variare e controllare la quantità del gas sia sulla base della distribuzione in pianta sia in profondità nella matrice solida.

Il generatore di idrogeno è predisposto per il funzionamento in continuo 24 ore su 24 non presidiato, mentre il PLC gestisce con un temporizzatore tutti i punti di immissione nel terreno.

4.2 Impianto di insufflaggio gas

La pianificazione degli interventi di bonifica con la tecnologia **Soilution** si basa sostanzialmente sulle conoscenze del grado e dell'estensione orizzontale e verticale della contaminazione nonché sugli esiti dei test pilota effettuati sull'area.

Su tale base è possibile progettare gli interventi di bonifica e, operativamente, individuare lo schema esecutivo dei punti di insufflaggio.

4.2.1 Schema esecutivo dei punti di insufflaggio

Operativamente, si tratta di definire lo schema di installazione dei punti di insufflaggio, ovvero determinare:

- UBICAZIONE
- DENSITÀ
- NUMERO E DISTRIBUZIONE

UBICAZIONE

Al fine di ottenere un processo di bonifica efficace, i punti di insufflaggio saranno ubicati in corrispondenza del nucleo della contaminazione e di un suo significativo intorno areale.

DENSITÀ

Definito il criterio che ha portato all'individuazione della migliore ubicazione per i punti di insufflaggio, occorre determinarne la densità di distribuzione.

La modalità operativa che consente la definizione della densità di distribuzione dei punti di insufflaggio si basa sulla stima dei raggi di influenza della miscela gassosa per ciascun punto di emissione (valutata sulla base degli esiti del test pilota).

Su tale base, i singoli punti di insufflaggio e le relative aree di influenza sono individuate con una densità tale da creare un involucro continuo dell'ambito di efficacia della riduzione.

NUMERO E DISTRIBUZIONE

L'analisi tecnica che ha portato alla definizione dell'ubicazione e della densità dei punti di insufflaggio è propedeutica alla valutazione del tema principale, ovvero il dimensionamento degli interventi di bonifica.

Per il corretto dimensionamento degli interventi di bonifica, si analizza il grado e la distribuzione orizzontale e verticale della contaminazione in corrispondenza delle matrici interessate (terreno ed acque).

4.2.2 Schema di installazione di ogni punto di insufflaggio

La procedura di installazione dei punti di insufflaggio è sintetizzabile nelle seguenti fasi principali:

- infissione nel terreno di una batteria di aste cave in acciaio a tenuta, dotate all'estremità inferiore di una punta a perdere, fino alla profondità di installazione dell'impianto;
- sganciamento della punta a perdere dal relativo portapunta mediante un sistema di asticelle introdotte nella batteria di aste;
- introduzione di un sistema costituito da impianto tipo Air Sparging e tubo in PVC (Rilsan) all'interno della batteria di aste sino alla base delle stesse e successivo agganciamento alla punta;
- riempimento dello spazio anulare tra il tubo Rilsan e la batteria di aste con materiale diffusivo (glass beads) in corrispondenza dell'impianto di Air Sparging e materiale isolante (mesh bentonite chip) nel tratto fino al piano campagna.

La procedura di infissione della batteria di aste cave in acciaio verrà eseguita con l'impiego di sonda con sistema di perforazione tipo direct-push, senza l'utilizzo di liquidi e/o fanghi di perforazione.

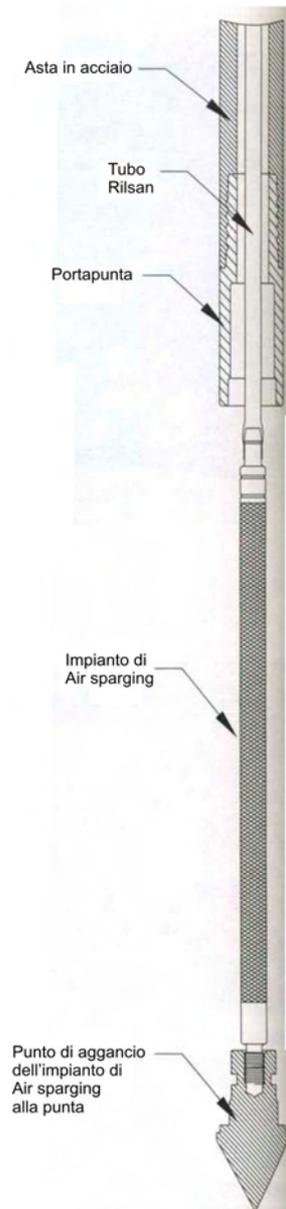
Al raggiungimento della profondità prevista per l'insufflaggio del gas, si procede allo sganciamento della punta dal relativo portapunta posizionato alla base della batteria di aste, mediante un sistema di asticelle introdotte nelle aste cave medesime e manovrato dall'alto.

Successivamente si costituisce manualmente il sistema tubo Rilsan-impianto Air Sparging. Il tubo Rilsan è un tubo in PVC di diametro $\frac{3}{4}$ ", che può essere tagliato nella misura desiderata a partire da rotoli preconfezionati. L'impianto Air Sparging è un elemento in acciaio inox con una tubazione microfessurata in polietilene all'interno e dotato di idonei raccordi per essere collegato al tubo Rilsan verso l'alto ed alla punta a perdere verso il basso.



Il sistema costituito dal collegamento del tubo Rilsan con l'impianto Air Sparging viene calato all'interno della batteria di aste e, al raggiungimento della profondità di base della perforazione, viene agganciato alla punta a perdere.

Con questa modalità risulta configurato alla profondità prescelta l'impianto di insufflaggio, in cui il tubo Rilsan costituisce il mezzo di adduzione della miscela gassosa all'impianto in senso stretto e l'elemento in acciaio inox, dotato all'interno di una tubazione microfessurata in polietilene, veicola e diffonde il gas.



Al fine di migliorare l'efficienza dell'insufflaggio tramite l'elemento in acciaio inox con tubazione microfessurata, viene calato per gravità dalla superficie nello spazio anulare tra il tubo Rilsan e la batteria di aste nel tratto dove è stato collocato l'impianto Air Sparging, un materiale diffusivo a consistenza pulviscolare denominato glass beads, che favorisce la diffusione della miscela gassosa all'interno della falda acquifera.

Successivamente si procede con il ritiro della batteria di aste di perforazione contestualmente alla posa nello spazio anulare tra il tubo Rilsan e la batteria di aste di un materiale isolante a base di argilla bentonitica (mesh bentonite chip) al fine di sigillare il perforo sino al p.c.

In seguito al completo ritiro delle aste, attorno al foro, da cui emergerà la terminazione del tubo Rilsan, verrà realizzata la cementazione e successivamente posato un chiusino carrabile in ghisa. Il tubo Rilsan verrà quindi collegato al sistema di insufflaggio tramite idonee tubazioni di prolunga.

4.3 Modalità di valutazione dell'efficacia degli interventi

La valutazione dell'efficacia degli interventi di bonifica (sia nella fase di test pilota che nel corso degli interventi di bonifica in senso stretto) avviene secondo modalità sintetizzabili in n. 3 passaggi principali:

- **FASE 1:** TARATURA PRELIMINARE ANTE-OPERAM
- **FASE 2:** MONITORAGGIO IN OPERAM
- **FASE 3:** COLLAUDO DEGLI INTERVENTI DI BONIFICA

FASE 1 – Taratura preliminare ante-operam

A seguito della realizzazione dell'impianto di insufflaggio, preliminarmente all'inizio degli interventi di bonifica, si prevede di eseguire una verifica ante-operam al fine di acquisire valori di taratura relativamente alle matrici ambientali indagate, ovvero sia per la matrice terreno (saturo ed insaturo) che per la matrice acque sotterranee.

FASE 2 – Monitoraggio in operam

In seguito all'inizio degli interventi di bonifica (o comunque del test pilota), si prevede l'attivazione del monitoraggio in operam.

Tale monitoraggio verrà condotto esclusivamente sulla matrice acque sotterranee, in quanto non risultano praticabili interventi di campionamento della matrice terreno da effettuarsi con una determinata frequenza durante la bonifica a causa della marcata invasività delle attività di perforazione.

FASE 3 – Collaudo degli interventi di bonifica

La fase di collaudo costituisce la verifica del raggiungimento degli obiettivi di bonifica per le matrici ambientali interessate.

Gli obiettivi della bonifica sono sostanzialmente riconducibili a due categorie principali:

- ✚ CONFORMITÀ IN FALDA
- ✚ CONFORMITÀ NELLA MATRICE TERRENO

Per quanto concerne la conformità nella matrice terreno, si procederà con il campionamento del materiale relativo agli orizzonti riconosciuti nel sottosuolo dell'area di indagine secondo una modalità analoga a quanto effettuato nella caratterizzazione per la taratura ante-operam.

4.4 **Compatibilità ambientale degli interventi**

Nella pianificazione degli interventi di bonifica occorre valutare attentamente la compatibilità ambientale delle attività in programma.

In particolare, l'obiettivo risulta definire gli impatti sulle matrici ambientali e sulla salute pubblica correlati agli interventi di bonifica.

Tale valutazione si articola in tre passaggi principali di seguito descritti:

- ANALISI DELLE COMPONENTI AMBIENTALI ED ANTROPICHE
- INDIVIDUAZIONE DEI POTENZIALI EFFETTI INDOTTI
- VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI ATTESI

La valutazione della compatibilità ambientale degli interventi con la tecnologia **Soilution** viene effettuata considerando separatamente la *fase di cantiere* (ovvero tutti gli interventi finalizzati alla realizzazione dell'impianto) e la *fase di esercizio* (ovvero la fase in cui sarà attivo l'impianto, coincidente con l'intera durata degli interventi di bonifica).

Tale analisi risulta perciò di grande importanza al fine di inserire gli interventi di bonifica nel contesto del sito (area in attività o già dismessa) con l'obiettivo di non produrre impatti rilevanti sulle componenti ambientali (suolo, sottosuolo, acque sotterranee, acque superficiali, atmosfera) e le componenti antropiche (lavoratori, residenti delle zone limitrofe).