

# TRATTAMENTO ELETTROKINETICO DI SEDIMENTI DI DRAGAGGIO PORTUALE CONTAMINATI DA METALLI PESANTI: IL PROGETTO LIFE+ “SEKRET”

Matteo Masi, Renato Iannelli\*

Università di Pisa, Dipartimento di ingegneria dell'energia, dei sistemi, del territorio e delle costruzioni, Pisa.

*Sommario* - La contaminazione dei sedimenti di fondo, che interessa molti porti e corpi idrici in cui si svolgono attività commerciali e produttive, è un problema emerso da qualche decennio ed oggetto di crescente attenzione. Nei porti e canali navigabili, sottoposti ad attività di dragaggio per garantire il mantenimento delle profondità prescritte per la navigazione, il livello di contaminazione si ripercuote direttamente sugli oneri di gestione del dragaggio, che risultano notevolmente accresciuti al superamento delle soglie di contaminazione prescritte. Ad oggi, molte delle tecniche di trattamento di matrici contaminate da metalli pesanti risultano troppo onerose per l'applicazione ai sedimenti di dragaggio, in particolare per quelli a struttura limo-argillosa, che sono caratterizzati da bassa permeabilità ed elevato potere tampone. Il trattamento elettrocinetico presenta in queste circostanze il campo ottimale di azione, mostrando buone potenzialità anche per il trattamento dei sedimenti di dragaggio. Tuttavia, nonostante i numerosi test di laboratorio citati in letteratura, le applicazioni in piena scala sono ancora limitatissime, essendo ben consolidata la sola applicazione al trattamento di terreni. Il progetto LIFE + SEKRET (“Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal”) ha come obiettivo di dimostrare l'applicabilità di tale tecnica al trattamento di sedimenti marini di dragaggio contaminati da metalli pesanti, attraverso la realizzazione di un impianto dimostrativo in un'area dedicata nel porto di Livorno, che tratterà 150 m<sup>3</sup> di sedimenti di dragaggio. In tale realtà vengono infatti regolarmente dragati circa 100.000 m<sup>3</sup> anno<sup>-1</sup> di sedimenti, in parte contaminati da Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn poco oltre i valori soglia di contaminazione. Il progetto si pone l'obiettivo di evidenziare i vantaggi ambientali ed economici di questa soluzione rispetto ad altre tecniche di trattamento o al trasferimento in discarica del materiale contaminato.

**Parole chiave:** elettrocinesi, sedimenti marini, metalli pesanti, contaminazione, bonifica

## ELECTROKINETIC TREATMENT OF DREDGED SEDIMENTS CONTAMINATED BY HEAVY METALS: THE LIFE+ “SEKRET” PROJECT

\* Via C.F. Gabba 22, 56122 Pisa. Tel 050.2217718; fax 050.2217930, r.iannelli@ing.unipi.it

*Abstract* - The contamination of seabottom sediments, which affects several harbours and water bodies subjected to commercial and production activities, is a problem that has emerged in the last decades and is now object of growing attention. In harbours and waterways subjected to dredging activities for granting proper water depths for navigation, the level of contamination directly affects dredging costs, which grow significantly when the prescribed contamination thresholds are exceeded. Presently, most treatment techniques of metal polluted matrices turn out to be too expensive to be applied to dredging sediments. This is particularly true for silty-clayish sediments, which present low permeability and high buffer capacity. In these circumstances, the electrokinetic treatment exhibits its optimal field of application, thus showing optimal potential also for treating sediments from dredging activities. However, despite numerous laboratory tests cited in the literature, full scale applications are still limited, being the treatment of contaminated soils the only consolidated application. The LIFE+ SEKRET project (“Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal”) has, as its main goal, the feasibility demonstration of this technique to treat metal-polluted sediments from seabottom dredging, by building a demonstrative facility in a dedicated area of the Port of Livorno, for treating 150 m<sup>3</sup> of sediments. Indeed, in such reality, 100.000 m<sup>3</sup> year<sup>-1</sup> of sediments are regularly dredged, partly contaminated by Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn slightly exceeding the prescribed contamination thresholds. The project aims at highlighting the environmental and economic advantages of this solution against other treatment techniques or polluted-material landfilling.

**Keywords:** electrokinetic remediation, heavy metals, demonstrative plant, dredged sediments

Ricevuto il 30-03-2015; Correzioni richieste il 30-04-2015; Accettazione finale il 29-05-2015.

### 1. INTRODUZIONE

L'inquinamento dei sedimenti di fondo nei porti e nei canali navigabili è causato dalla navigazione a motore, dalle attività portuali, dall'industria, dai cantieri navali, dalle acque reflue. La contaminazione inorganica più

frequentemente osservata è costituita da alcuni metalli (Al, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn, V), mentre la contaminazione da composti organici è per lo più costituita da idrocarburi pesanti alifatici ed aromatici, policlorobifenili (PCB) e composti organoclorurati (Rulkens, 2005). Il problema della contaminazione dei sedimenti riveste particolare importanza nei porti in cui, per garantire le profondità di navigazione, sono necessarie periodiche attività di dragaggio dei fondali.

Il materiale dragato necessita di una preventiva caratterizzazione chimico-fisica, microbiologica ed ecotossicologica, al fine di determinarne i livelli di contaminazione ed il tipo di gestione più idonea. Secondo le indicazioni dell'art. 109 del D.Lgs. 152/2006, il materiale dragato può essere immerso in mare o riallocato sulle spiagge se è compatibile dal punto di vista ambientale, mentre deve essere ricollocato in condizioni protette, ovvero opportunamente trattato, se tali condizioni non sono verificate. Il trattamento dei sedimenti è un intervento di risanamento molto oneroso a causa degli ingenti volumi di sedimenti dragati, anche quando questo generi nei porti un vantaggio dal punto di vista della navigazione con il relativo ritorno economico. La contaminazione, la composizione granulometrica e la salinità sono tre elementi che generalmente rendono il sedimento marino poco adatto ad alcune opzioni di riutilizzo, come ad esempio l'impiego come materiale da costruzione o in campo agronomico (Peng et al., 2009). Il grado di successo delle varie tecnologie di bonifica disponibili per il trattamento dei sedimenti dipende fortemente dalla natura del sedimento contaminato, dal tipo di inquinanti, dalla loro concentrazione e in particolar modo dalla permeabilità idraulica. La bonifica di sedimenti caratterizzati da una bassa permeabilità è spesso estremamente difficoltosa (Mulligan et al., 2001) se realizzata con trattamenti chimico-fisico come il *soil washing*. I sedimenti a bassa permeabilità, inoltre, sono caratterizzati da un'elevata area specifica dei grani, cui corrisponde una grande quantità di 'siti di reazione' che comportano forti interazioni tra contaminanti e matrice solida del materiale. Queste interazioni dipendono dal tipo di matrice solida, dal pH e da molteplici fattori che variano di caso in caso e rendono necessario l'utilizzo di considerevoli quantità di sostanze reattive per agevolare il desorbimento dei contaminanti. Negli ultimi decenni, sono state studiate diverse nuove soluzioni per la rimozione dei contaminanti, mirate in particolare al risanamento delle acque e dei suoli. La depurazione elettrocinetica è una tecnologia innovativa che ha raggiunto un buon grado di sviluppo per la bonifica dei suoli, mostrando ottime potenzialità nel trattamento di materiale a bassa permeabilità, sia nelle applicazioni *in situ* che *ex situ* (Yeung, 2011). Questa tecnica utilizza correnti elettriche a bassa intensità per indurre la mobilitazione di molti contaminanti inorganici ed organici (Lageman, 1993; Reddy e Cameselle, 2009). L'applicazione a sedimenti di dragaggio è stata invece oggetto

di molteplici sperimentazioni a scala di laboratorio, ma raramente messa in atto in progetti in piena scala.

Il progetto LIFE+ SEKRET ("*Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal*") ha l'obiettivo di dimostrare la fattibilità della decontaminazione elettrocinetica di sedimenti marini di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti, mediante realizzazione un impianto pilota presso il porto di Livorno per trattare 150 m<sup>3</sup> di sedimenti marini dragati dai fondali del porto.

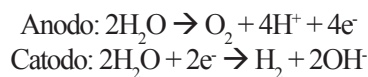
Per definire i corretti parametri di progetto dell'impianto dimostrativo, è stata condotta un'ampia campagna di caratterizzazione, analisi e test elettrochimici di laboratorio su un campione di sedimento appositamente prelevato dai fondali portuali selezionati per l'esecuzione della bonifica dimostrativa.

Il presente lavoro illustra i principali risultati della campagna sperimentale di caratterizzazione del sedimento e dei test elettrocinetici, e le caratteristiche, i parametri operativi ed i criteri di progettazione dell'impianto dimostrativo in fase di costruzione.

### 1.1 Trattamento elettrocinetico

Il trattamento elettrocinetico, secondo il metodo applicato nel caso specifico, si basa sull'applicazione di un campo elettrico mediante elettrodi collocati all'interno di pozzetti inseriti nel materiale da trattare. I pozzetti consentono la circolazione di soluzioni elettrolitiche per il controllo delle condizioni operative e della chimica del sistema.

L'applicazione del campo elettrico causa reazioni di elettrolisi che condizionano il pH del materiale, generando un fronte acido che avanza progressivamente dall'anodo al catodo ed un fronte basico che avanza in senso opposto. Le reazioni di elettrolisi delle molecole d'acqua che si sviluppano agli elettrodi sono (Acar e Alshawabkeh 1993):



All'anodo si producono ioni H<sup>+</sup> e al catodo ioni OH<sup>-</sup>. Entrambi gli ioni migrano nella direzione opposta all'elettrodo di origine, generando un gradiente di pH all'interno del sedimento.

L'acidificazione facilita il desorbimento di metalli e complessi polari che si portano in soluzione nel liquido interstiziale, mentre il fronte basico generato al catodo può essere contrastato mediante dosaggio controllato di acidi nel catolita. In alternativa è anche possibile dosare sostanze chelanti negli elettroliti, controllandone nel contempo il pH al valore operativo. Una volta in soluzione,

i contaminanti vengono trasportati verso gli elettrodi, raggiungendo gli elettroliti circolanti nei pozzetti porta-elettrodi, dai quali possono poi essere separati mediante opportuni trattamenti della fase liquida. I meccanismi di trasporto dei contaminanti sono essenzialmente tre (Probstein e Hicks, 1993):

- l'elettromigrazione, ovvero il trasporto di ioni e altri complessi polari disciolti nella soluzione interstiziale causato dal potenziale elettrico applicato;
- l'elettroosmosi, ovvero il trasporto di ioni e complessi disciolti dovuto al movimento della stessa soluzione interstiziale, a sua volta generato dalla presenza del doppio strato elettrico sulle superfici cariche dei grani che costituiscono la matrice solida;
- l'elettroforesi, ovvero il movimento, all'interno del fluido interstiziale, di particelle colloidali dotate di carica superficiale causato dal potenziale elettrico applicato.

Il trasporto delle particelle colloidali attraverso l'elettroforesi è ritenuto minore rispetto agli altri processi nelle condizioni operative usuali (Acar e Alshawabkeh, 1993). La decontaminazione elettrocinetica, rispetto ad altre tecnologie di bonifica, offre i seguenti vantaggi (Reddy e Cameselle, 2009):

- applicabilità a materiale a bassa permeabilità;
- applicabilità a suoli e sedimenti completamente o parzialmente saturi (comunque in presenza di un fluido interstiziale);
- capacità di rimozione dei metalli pesanti, radionuclidi, inquinanti organici e miscele di questi contaminanti;
- flessibilità nell'utilizzo come metodo *ex situ* o *in situ*;
- possibilità di integrazione con altre tecniche di bonifica.

Le limitazioni sono invece:

- necessità di un fluido di processo;
- i tempi possono essere lunghi e quindi i costi di esercizio elevati;
- gli inquinanti devono essere solubilizzati per poter essere mobilitati, spesso ricorrendo ad agenti chimici esterni;
- alcuni parametri caratteristici della matrice da trattare, come la resistività elettrica e la capacità tampone, possono condizionare la fattibilità;
- necessità di un'indagine approfondita del fenomeno, per realizzare eventualmente un modello teorico dell'intero processo al fine di predire e ottimizzare il processo.

Sebbene l'implementazione della tecnica *in situ* (o *ex situ*) sia relativamente semplice, la progettazione e il corretto funzionamento a volte possono essere contrastati dalla dinamica estremamente complessa del fenomeno

elettrocinetico. In particolare, l'efficacia dell'elettrocinesi dipende strettamente dalle proprietà del materiale da bonificare come la capacità tampone, la mineralogia, il contenuto di materia organica, l'eterogeneità, dalle interazioni suolo-contaminanti, e da altri fattori. Gli esperimenti in laboratorio sono fondamentali per la caratterizzazione del materiale e per l'analisi del suo comportamento a seguito dell'applicazione del campo elettrico. Sebbene siano ancora poche le applicazioni della depurazione elettrocinetica su sedimenti marini sia in laboratorio sia, ancor più, in piena scala, esistono diversi studi che ne dimostrano l'efficacia (Chung e Kang, 1999; Colacicco et al., 2010; De Giannis et al., 2009; Kim et al., 2011; Nyström et al., 2005). L'uso di agenti chimici per migliorare la resa del processo è spesso indispensabile in quanto i sedimenti marini hanno caratteristiche fisico-chimiche (ad es. elevata capacità tampone e potere adsorbente) che sfavoriscono la solubilizzazione degli inquinanti e limitano il trasporto tramite elettromigrazione ed elettroosmosi. Yeung e Gu (2011) forniscono una panoramica completa sulle tecniche disponibili per il miglioramento dell'efficienza di estrazione elettrocinetica dei contaminanti.

Sulla decontaminazione elettrocinetica è disponibile un numero limitato di riferimenti bibliografici in lingua italiana, tra i quali Pazzi (2013), Masi e Losito (2014), Iannelli et al. (2015a).

## 1.2 Il progetto LIFE+ "SEKRET"

Nel porto di Livorno, sito contaminato recentemente declassificato da interesse nazionale a regionale, vengono mediamente dragati circa 100.000 m<sup>3</sup> anno<sup>-1</sup> di sedimenti, in parte contaminati da idrocarburi pesanti e da Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn poco oltre le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) di Tab.1 Col.B All.5 Tit.V del D.Lgs. 152/06. Il materiale dragato che rispetta le CSC viene collocato in vasche di colmata protette, mentre quello non rispondente deve essere trattato o trasferito in discariche controllate a terra. La contaminazione da idrocarburi si è rivelata convenientemente trattabile con tecniche biologiche, mentre il superamento dei limiti di legge per i metalli prevede attualmente come unica opzione il conferimento in discarica.

La finalità del progetto SEKRET è di dimostrare l'efficacia della tecnologia elettrocinetica per rimuovere i metalli pesanti mediante collocazione dei sedimenti dragati in vasche di colmata protette opportunamente attrezzate. Il processo sarà dimostrato mediante realizzazione di una vasca pilota in prefabbricati di calcestruzzo specificamente attrezzata per trattare 150 m<sup>3</sup> di sedimenti. L'impianto sarà dotato di un sistema di pozzetti porosi per l'alloggiamento degli elettrodi, interconnessi da una

rete di condotte collegata ad un sistema di ricircolo e condizionamento degli elettroliti e ad un impianto di abbattimento degli inquinanti trasferiti in soluzione. La durata prevista del trattamento è di circa 18 mesi.

Inoltre il progetto prevede una fase preliminare di laboratorio finalizzata alla definizione dei parametri operativi dell'impianto dimostrativo, ed alcune attività finali, mirate alla valutazione finale del trattamento mediante *Life cycle assessment*, alla definizione di linee guida di applicazione basate sull'esperienza acquisita e alla disseminazione di tutti i risultati ottenuti.

## 2. TEST DI LABORATORIO PER IL PROGETTO DELL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO

### 2.1 Campionamento dei sedimenti

Per effettuare i test preliminari necessari al progetto dell'impianto dimostrativo è stato effettuato un campionamento dei sedimenti di fondo della zona del porto con contaminazione più elevata associata a consistenza limo-argillosa. Il campionamento è stato eseguito manualmente dallo strato superficiale del fondale ad una profondità di circa 7 m, utilizzando un campionatore tipo Van-Veen.

L'intero materiale raccolto (circa 0,3 m<sup>3</sup> di sedimenti) è stato quindi accumulato in un serbatoio e omogeneizzato mescolando per 30 minuti con un agitatore meccanico.

### 2.2 Caratterizzazione chimico-fisica

I sedimenti sono stati caratterizzati mediante misure di distribuzione granulometrica, umidità, pH, capacità tampone, capacità di scambio cationico (CEC), e frazionamento

dei metalli (Iannelli et al., 2015b).

La distribuzione granulometrica è stata determinata mediante setacciatura e aerometria. La permeabilità idraulica è stata stimata con test edometrico.

La resistività elettrica è stata determinata con il metodo a 4 elettrodi. Umidità e pH, sono stati misurati secondo i metodi standard prescritti dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (1999). La CEC è stata determinata in base al ISO 11260:1994. La capacità tampone è stata determinata per titolazione di acido cloridrico. La concentrazione dei cloruri in soluzione è stata misurata per titolazione potenziometrica con AgNO<sub>3</sub>.

Le concentrazioni dei metalli nel sedimento sono state determinate utilizzando la spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS), dopo digestione acida del campione.

Il frazionamento dei metalli è stato eseguito secondo la procedura raccomandata dal *Measurements and Testing Programme* (ex BCR) della Commissione Europea. Secondo questo approccio, i metalli pesanti sono stati suddivisi nelle frazioni: scambiabile, riducibile, ossidabile e residua.

### 2.3 Test elettrocinetici

Per valutare il grado di mobilitazione dei metalli in condizioni acide o in presenza di agenti chelanti, sono state preliminarmente effettuate una serie di prove batch con numerosi agenti di lavaggio (acido citrico, acido ossalico, acido nitrico e EDTA) al fine di individuare le condizioni più favorevoli per l'estrazione elettrocinetica (Iannelli et al., 2015b). Successivamente sono stati effettuati, utilizzando gli agenti di lavaggio individuati come i più promettenti, alcuni test di laboratorio di trattamento elettrocinetico. In Figura 1 è riportato lo schema del setup sperimentale utilizzato per i test di laboratorio.

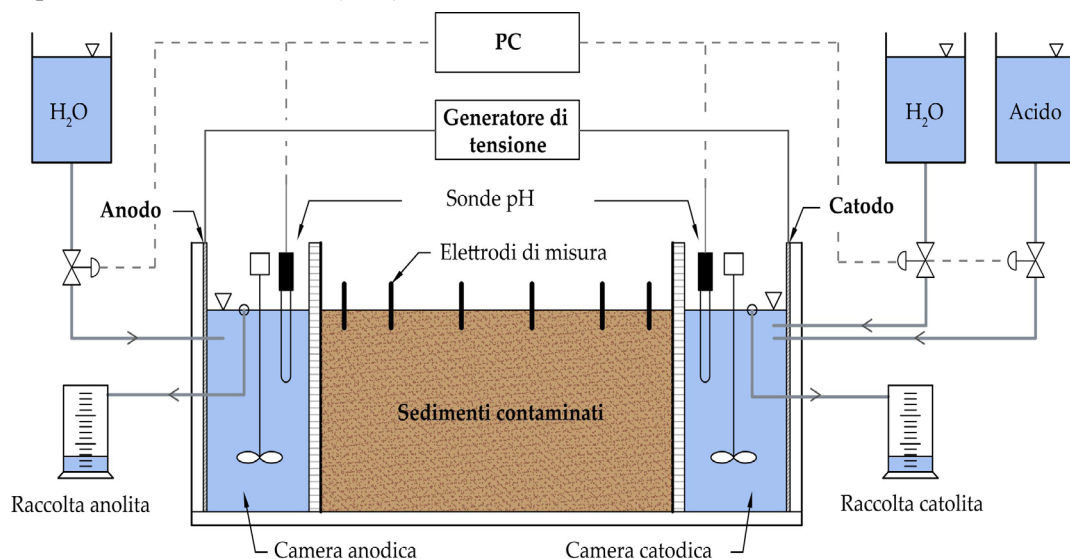


Figura 1 - Setup di laboratorio per i test elettrocinetici (da Iannelli et al. 2015a, modificato).



Le condizioni sperimentali adottate nei test di trattamento elettrocinetico sono riportate in Tabella 1. Tutti i test sono stati condotti in condizioni di densità di corrente costante.

Nel corso dei trattamenti sono state monitorate: le concentrazioni degli inquinanti nei serbatoi, il pH nelle soluzioni e nel sedimento, il flusso elettrosmotico, la resistività (in 5 punti all'interno del sedimento).

### 3. RISULTATI DEI TEST DI LABORATORIO

#### 3.1 Contenuto di metalli

I contenuti dei metalli maggiormente presenti nel campione omogeneizzato del sedimento sono riassunti nella Tabella 2, che riporta la media e la deviazione standard di almeno 20 analisi per metallo, a confronto con i valori soglia di contaminazione di Tab.1 Col.B All.5 Tit.V del D.Lgs. 152/06.

Nonostante l'accurata omogeneizzazione del campione,

sono state riscontrate sostanziali differenze nelle concentrazioni di metalli dei singoli campioni analizzati, con un conseguente elevato valore di deviazione standard. I valori medi delle concentrazioni analizzate su tutti i campioni sono state considerate come valori iniziali di riferimento dei test elettrocinetici. Questa procedura ha consentito di superare l'incertezza derivante dalla forte disomogeneità della materia prima.

Nella Figura 2 sono riportati i risultati dell'estrazione sequenziale del sedimento non trattato, effettuate su quattro repliche. Si può osservare che la frazione scambiabile è risultata relativamente bassa per tutti i metalli analizzati ad eccezione di Cd (33%) e Zn (19%); la frazione riducibile è risultata significativa solo per Pb (55%), Cu e Cd (circa 40%), e la frazione ossidabile solo per Cu (46%) e Cd (33%). La frazione residua è risultata particolarmente elevata per Cr (68%), Ni (51%) e Zn (47%).

Le analisi mostrano quindi una contaminazione da metalli di bassa entità e scarsa mobilità, in quanto caratterizzata da frazioni scambiabile, riducibile e ossidabile relativamente modeste.

Tabella 1 – Condizioni sperimentali per i test di trattamento elettrocinetico in laboratorio (da Iannelli et al., 2015a, modificato)

Test	Anolita	Catolita	Durata [giorni]	Densità di corrente [A m <sup>-2</sup> ]
1	Acqua DI	Acido cloridrico	7	20
2	Acqua DI	Acido cloridrico	21	20
3	Acqua DI	Acido cloridrico	60	20
4	Acqua DI	Acido acetico	7	20
5	Acqua DI	Acido acetico	21	20
6	Acqua DI	EDTA	21	20
7	Idrossido di sodio	EDTA	21	20
8	Acqua DI	HCl + Ascorbico	21	20
9	Acqua DI	Acido solforico	43	40
10	Acqua DI	Acido nitrico	63	40

Tabella 2 - Livelli di concentrazione dei metalli pesanti nel sedimento (da Iannelli et al., 2015a, modificato)

	Pb [mg kg <sup>-1</sup> ]	Zn [mg kg <sup>-1</sup> ]	Cu [mg kg <sup>-1</sup> ]	Cd [mg kg <sup>-1</sup> ]	Ni [mg kg <sup>-1</sup> ]	Cr [mg kg <sup>-1</sup> ]
Media	38,58	420,63	392,69	1,83	53,93	85,28
Deviazione standard	±16,12	±241,23	±169,14	±2,00	±18,70	±49,64
D.lgs 152/06 col. A	100,00	150,00	100,00	2,00	120,00	150,00
D.lgs 152/06 col. B	1000,00	1500,00	1000,00	15,00	500,00	800,00

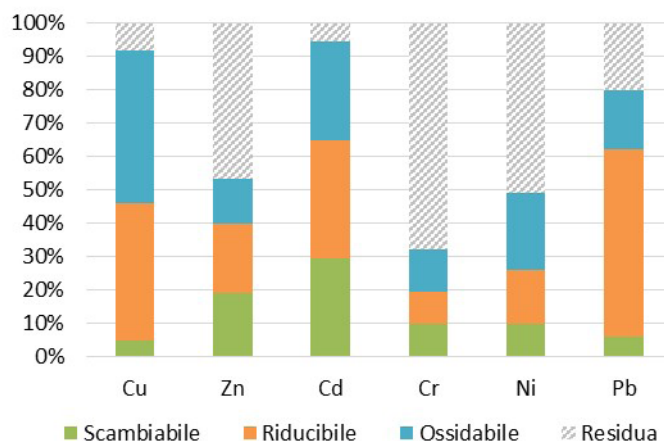


Figura 2 - Frazionamento dei metalli tramite estrazione sequenziale BCR a tre step (adattato da Iannelli et al., 2015b)

### 3.2 Caratterizzazione chimico-fisica del sedimento

Di seguito sono riportati i risultati della caratterizzazione chimico-fisica. La Tabella 3 mostra le proprietà chimico-fisiche del sedimento; la Figura 3 invece mostra la curva della capacità tampone dello stesso.

### 3.3 Test elettrocinetici in laboratorio

Il grado di mobilitazione dei metalli è stato valutato come rapporto tra la quantità di metalli mobilitati dal trattamento e il contenuto di metalli iniziale del sedimento. Il valore del contenuto di metalli iniziale è stato calcolato effettuando il bilancio di massa tra metalli presenti al ter-

Tabella 3 – Proprietà chimico-fisiche del sedimento (adattato da Iannelli et al., 2015a)

	Media	Dev. std
Contenuto d'acqua [%]	32	± 1,5
Densità apparente [kg m <sup>-1</sup> ]	1750	-
Resistività [Ω m]	0,5	± 0,1
pH	8,2	± 0,2
CSC [cmol kg <sup>-1</sup> ]	9,5	± 1,0
NaCl [g kg <sup>-1</sup> ]	10,3	± 0,3
Cl <sup>-</sup> [g kg <sup>-1</sup> ]	6,25	± 0,1

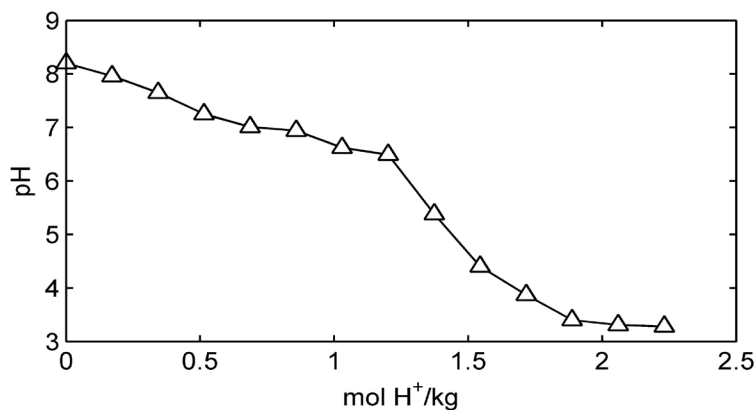


Figura 3 – Curva di titolazione del sedimento con acido cloridrico espressa in moli di H<sup>+</sup> aggiunte per kg di sedimento secco

mine di ogni esperimento in ogni sezione analizzata e i metalli rilevati nei due elettroliti.

Si analizzano di seguito i risultati più significativi, riportati in Tabella 4 (Iannelli et al., 2015a).

L'adozione di condizioni assistite aggiungendo agenti condizionanti (acidi, basi e chelanti) anche in combinazione, non ha dato luogo ad aumenti significativi della mobilitazione dei metalli per tutte le condizioni considerate. Nei test con acido cloridrico (test 1-3), il pH dei sedimenti al termine del trattamento è risultato leggermente acido ( $\text{pH} \approx 6$ ) per tutti i test effettuati.

La durata della prova sembra essere il fattore determinante per raggiungere un maggior grado di mobilitazione dei metalli, in quanto consente di ottenere un maggiore abbassamento del pH del sedimento.

Nel caso degli esperimenti con acido acetico (test 4-5) si evidenzia una resa inferiore rispetto a quelli con HCl. Anche in questo caso, per durate del trattamento maggiori (21 giorni) si ottengono risultati leggermente migliori, in particolare per lo zinco, rispetto alle prove di durata 7 giorni.

L'aggiunta di EDTA (prove 6-7) invece, promuove notevolmente la migrazione dei metalli verso gli elettrodi, in particolare se si mantiene il pH del sistema controllato in condizioni basiche con l'aggiunta di idrossido di sodio all'anolita (prova 7), in modo da impedire la precipitazione dell'EDTA e promuovere la chelazione dei metalli. La combinazione di acido ascorbico e HCl (test 8) al fine di promuovere la riduzione degli ossidi di Fe e Mn favorendo così la migrazione dei metalli, non ha prodotto un aumento di mobilitazione dei metalli rispetto ai test 1-3, dove è stato utilizzato solo HCl.

Si è studiata inoltre la dipendenza del flusso elettrosmotico dal tipo di acido utilizzato (Figura 4). Si sono individuati due comportamenti limite rispettivamente nei test 9 (acido solforico) e 10 (acido nitrico). Nel corso del test 9 il flusso elettrosmotico (dall'anodo verso il catodo) aumenta significativamente nel tempo a causa del notevole aumento di gradiente di tensione dovuto all'aumento di resistività (Figura 4a).

Al contrario, durante la prova con acido nitrico, la direzione del flusso elettrosmotico si è invertita verso l'anodo dopo circa 10 giorni di trattamento e l'intensità del flusso è rimasta moderatamente negativa per il resto della prova (Figura 4b). L'inversione del flusso elettrosmotico è stata attribuita sia alla maggiore diminuzione del pH che si è verificata nel corso di questo test, sia alla diversa natura degli elettroliti, a causa della presenza di ioni  $\text{NO}_3^-$ . Il tipo di agente condizionante utilizzato ha avuto influenza anche sull'andamento della resistività del sedimento nel corso del trattamento. L'uso di acido solforico ha causato un significativo incremento della resistività elettrica, come mostrato in Figura 5: nella prova 9 la resistività media del sedimento è aumentata da un valore iniziale di circa  $0,5 \Omega\text{m}$  a circa  $5 \Omega\text{m}$  dopo due settimane di trattamento dopodiché questo valore è rimasto pressoché costante per tutta la durata del trattamento.

Questo incremento della resistività è molto probabilmente dovuto alla precipitazione dei solfati, che ha ridotto la porosità e aumentato la tortuosità del sedimento. Inoltre, la precipitazione dei solfati ha causato una riduzione dei portatori di carica che ha indotto a sua volta un incremento della resistività dell'elettrolita.

Al contrario, l'acido nitrico (test 10) non ha prodotto alcuna variazione di resistività.

Tabella 4 – Percentuali di rimozione dei metalli nei test elettrocinetici in laboratorio (adattato da Iannelli et al., 2015b)

Test	Anolita	Catolita	Durata [giorni]	Cr [%]	Cu [%]	Ni [%]	Zn [%]
1	Acqua DI	Acido cloridrico	7	11,71	47,9	5,67	34,74
2	Acqua DI	Acido cloridrico	21	5,59	28,72	26,4	40,04
3	Acqua DI	Acido cloridrico	60	22,27	64,34	67,18	62,59
4	Acqua DI	Acido acetico	7	6,54	25,55	12,39	16,46
5	Acqua DI	Acido acetico	21	11,1	10,05	28,1	37,18
6	Acqua DI	EDTA	21	4,97	9,53	15,51	13,98
7	Idrossido di sodio	EDTA	21	10,84	32,67	65,28	61,41
8	Acqua DI	HCl + Ascorbico	21	13,46	14,32	15,68	19,8
9	Acqua DI	Acido solforico	43	2,50	2,00	28,00	10,20
10	Acqua DI	Acido nitrico	63	20,70	17,50	16,00	9,50

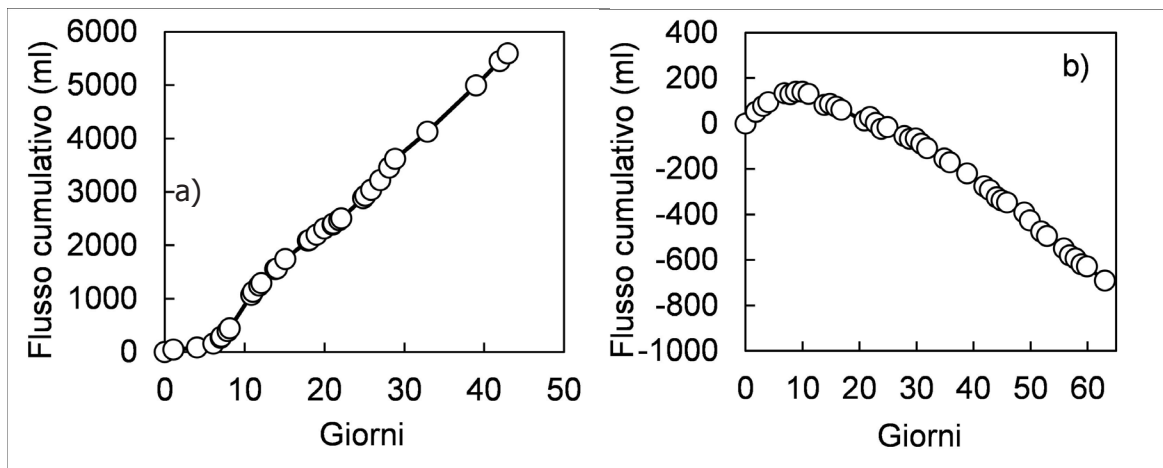


Figura 4 – Flusso elettroosmotico nel corso dei test 9 (a) e 10 (b). L'utilizzo di acido nitrico come agente condizionante ha comportato l'inversione di direzione del flusso. La direzione del flusso si intende positiva dall'anodo verso il catodo (adattato da Iannelli et al., 2015a).

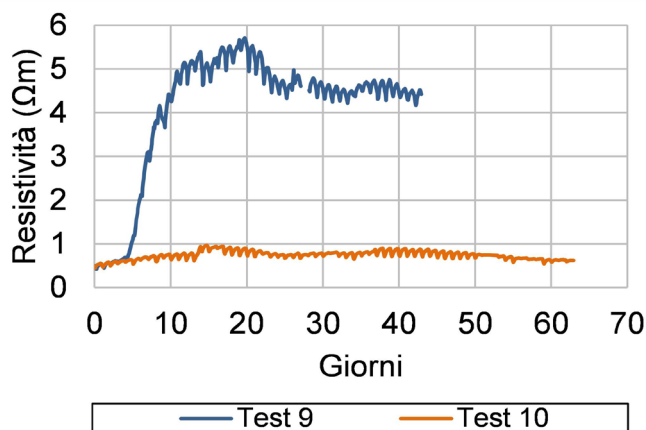


Figura 5 – Andamento della resistività elettrica nel corso dei test 9 (acido solforico) e 10 (acido nitrico)

#### 4. CARATTERISTICHE E CRITERI DI PROGETTO DELL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO

##### 4.1 Criteri di dimensionamento dell'impianto

Le analisi effettuate e le prove elettrocinetiche hanno permesso di ottenere alcune importanti indicazioni per la progettazione dell'impianto in piena scala, attualmente in fase di costruzione per il trattamento elettrocinetico di sedimenti dragati dal porto di Livorno.

I test preliminari hanno messo a confronto diversi possibili agenti condizionanti, inclusi acidi forti e deboli, un agente chelante, un acido debole per promuovere lo sviluppo di condizioni riduttive e l'uso di acqua come elettrolita, senza condizionamento.

Tutti gli agenti di condizionamento hanno ottenuto risultati migliori rispetto al caso dell'elettrolita non condizionato. Gli acidi forti sono risultati migliori rispetto agli acidi deboli.

Con l'EDTA si è ottenuta una rimozione significativa, ma comunque inferiore a quella ottenuta con HCl e HNO<sub>3</sub>. Con l'HCl si è ottenuta la migliore rimozione di Ni, Cu e Zn (superiore al 60%) mentre l'HNO<sub>3</sub> ha funzionato meglio per Pb e Cr (20%).

Sulla base dei risultati ottenuti dalle prove in laboratorio, la progettazione dell'impianto dimostrativo ha previsto il dimensionamento delle seguenti unità di processo:

- una sezione di energizzazione elettrica del catodo e dell'anodo;
- una vasca di trattamento smontabile con copertura;



- una sezione di condizionamento di catolita e anolita (consistente nel controllo del pH);
- una sezione di trattamento del catolita e dell'anolita mediante resine selettive a ciclo acido per la rimozione dei metalli pesanti;
- una sezione di osmosi inversa (RO) per il controllo della salinità degli elettroliti.
- una sezione di trattamento dell'atmosfera gassosa nel circuito di ricircolo dell'anolita per l'abbattimento del cloro gas.

In Figura 6 è riportato uno schema semplificato dell'impianto dimostrativo.

Si discute di seguito il dimensionamento delle sezioni dell'impianto.

#### 4.1.1 Bacino di trattamento

La vasca di trattamento è smontabile ed è stata realizzata in elevazione con pannelli prefabbricati in cemento armato di altezza 1,70 m di tipo auto-stabili e portanti aventi classe di resistenza C45 (>45 MPa) ed elevata classe di esposizione del calcestruzzo XA1 (ai sensi della norma UNI EN 206-1), in modo da garantire resistenza e durabilità. L'impronta in pianta totale esterna, misurata al piede d'appoggio della vasca, è di 15,18 x 7,13 x 1,70 m; all'interno della vasca lo spessore del sedimento è di circa 1,25 m (vedi Figura 7).

La vasca di trattamento è impermeabilizzata con un rivestimento interno con membrana in tessuto Panama gommato, protetta da geotessuto. La vasca è dotata di 42 elettrodi anodici inseriti in altrettanti tubi microforati disposti verticalmente e di 42 elettrodi catodici inseriti in altrettanti tubi microforati disposti sempre verticalmente. Gli elettrodi sono allineati su 14 linee con 6 elettrodi per linea a distanza di circa 1 m l'uno dall'altro.

Nei tubi microforati di contenimento degli elettrodi sono fatti circolare il catolita e l'anolita, mediante due circuiti indipendenti di condizionamento del pH. Le armature degli elementi prefabbricati sono collegate elettricamente al catodo per garantirne la protezione catodica.

#### 4.1.2 Sezione di energizzazione ed elettrodi

La sezione di energizzazione è dimensionata sulla base dei seguenti dati e parametri:

- resistività del sedimento pari a 0,5  $\Omega\text{m}$  minima e 5  $\Omega\text{m}$  massima
- densità di corrente massima ammissibile pari a 5  $\text{A m}^{-2}$ ;
- numero di elettrodi necessari per il trattamento: 42 anodi e 42 catodi allineati su 14 array con 6 elettrodi per array a distanza di circa 1 m;
- corrente massima ammissibile per elettrodo di circa 20 A;
- tensione massima ammissibile (per ragioni di sicurezza) di 30 V.

In particolare, il dimensionamento della sezione di energizzazione è effettuato tenendo conto dell'eventuale surriscaldamento dell'elettrodo (calore sviluppato per effetto Joule). Si stima che densità di corrente dell'ordine di 4-5  $\text{A m}^{-2}$  siano le massime ammissibili per garantire che l'elettrolita non si surriscaldi. Un sistema di controllo della temperatura garantisce, soprattutto nei mesi più caldi, che l'elettrolita non superi determinate temperature.

Fissata la densità di corrente massima pari a 5  $\text{A m}^{-2}$ , si effettua il dimensionamento per due scenari distinti: A) resistività pari alla resistività iniziale 0,5  $\Omega\text{m}$  e B) resistività pari alla massima resistività misurata nel corso degli esperimenti di laboratorio, pari a 5  $\Omega\text{m}$ .

Si è calcolata la corrente totale I (A) con la seguente es-

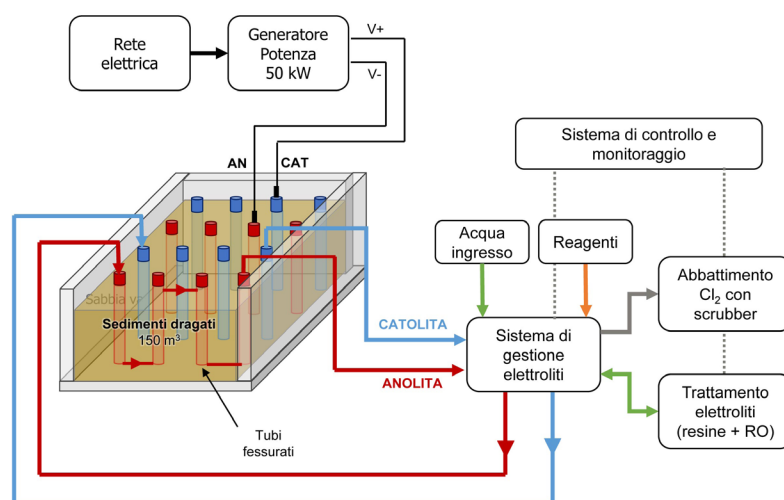


Figura 6 – Schema dell'impianto dimostrativo SEKRET

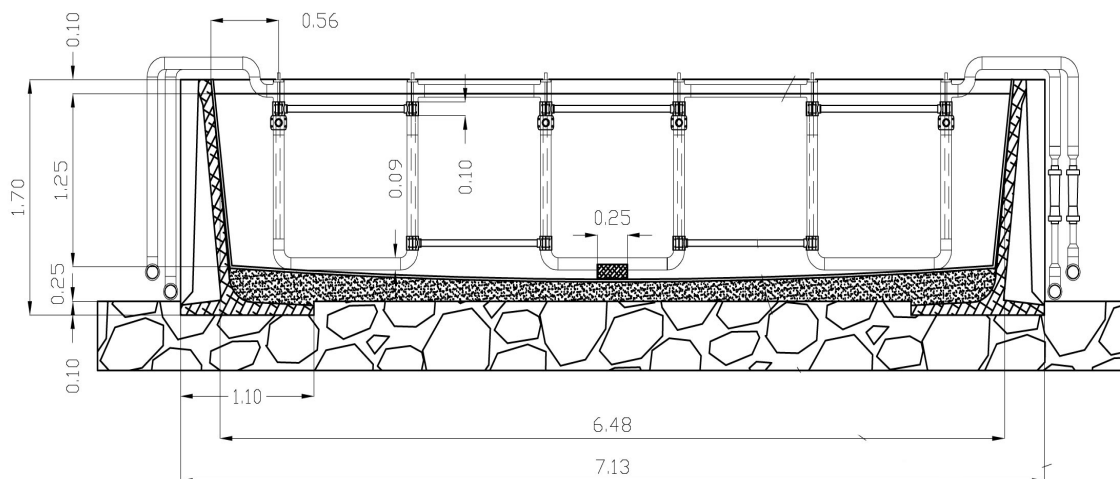


Figura 7 – Sezione trasversale del bacino di trattamento

pressione:

$$(1) \quad I = J \cdot (L \cdot l \cdot h) (N-1)$$

dove  $J$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) è la densità di corrente,  $L$  (m) la lunghezza della vasca,  $l$  (m) la larghezza,  $h$  (m) l'altezza del sedimento ed  $N$  il numero di elettrodi.

Si è inoltre calcolata la potenza specifica necessaria  $W$  ( $W \cdot m^{-3}$ ):

$$(2) \quad W = \rho J^2$$

Si ottengono i risultati riportati in Tabella 5.

L'energizzazione è realizzata mediante allacciamento alla rete elettrica 380V trifase con potenza massima 50 kW. Il controllo di tensione e corrente è effettuato su ogni singola coppia di elettrodi mediante regolatori di potenza a stato solido che consentono di variare la tensione applicata allo scopo di mantenere costante la corrente indipendentemente dal carico resistivo. I dispositivi sono gestiti tramite un PC, attraverso interfaccia Modbus su bus RS-485. Il software installato sul PC comunica con i dispositivi regolatori di potenza ed imposta la corrente in uscita in modo tale da mantenere il valore di progetto

di  $5 A \cdot m^{-2}$ , comunque senza mai superare la tensione di 30V per ragioni di sicurezza dei lavoratori.

Per quanto riguarda i materiali da utilizzare per gli elettrodi, sono stati testati grafite, acciaio inossidabile e titanio rivestito (MMO).

Tutti i tre materiali hanno funzionato bene per il catodo, mentre solo titanio rivestito ha mostrato prestazioni ottimali per l'anodo. La grafite ha subito un deterioramento sulla superficie solo nelle prove più lunghe, ma la sua fragilità ha rappresentato la vera limitazione per l'uso in impianti in piena scala. Per gli anodi è stata selezionata quindi una rete in titanio nobilitato di dimensione  $1200 \times 60$  mm. La rete è piegata longitudinalmente a  $90^\circ$  per ottenere un profilato a forma di "L". Ad una delle due estremità è saldata una barra in titanio ( $D = 6,5$  mm) per le connessioni elettriche. L'elettrodo è in grado di fornire una corrente massima di 20 A.

I catodi non presentano il problema della corrosione dovuta al campo elettrico e pertanto si è previsto l'impiego di semitubi di acciaio inox di diametro 22 mm e spessore 2 mm, ottenuti da taglio laser longitudinale di tubi commerciali. Anche in questo caso è stata saldata ad una estremità una barra in acciaio inox per la connessione elettrica.



Figura 8 – Impianto dimostrativo SEKRET a Livorno

Tabella 5 – Dimensionamento della sezione di energizzazione

Scenario	A	B
Resistività sedimento [ $\Omega$ m]	0,5	5,0
Numero di elettrodi	84	84
Densità di corrente [ $A\ m^{-2}$ ]	5	5
Corrente per elettrodo [A]	12,5	12,5
Corrente totale [A]	526,5	526,5
Potenza specifica [ $W\ m^{-3}$ ]	12,5	125
Potenza totale [kW]	1,9	18,75
Tensione massima [V]	2,7	26,5

La distanza tra anodo e catodo è un parametro fondamentale. La rimozione migliore ottenuta nei test di laboratorio ha permesso di impostare 1 m di come la distanza ottimale tra gli elettrodi per l'esperimento dimostrativo, con una durata prevista di 18 mesi e un campo elettrico applicato di  $5\ A\ m^{-2}$ .

#### 4.1.3 Sezione di condizionamento e trattamento degli elettroliti

Il dimensionamento della sezione di condizionamento degli elettroliti è effettuato tenendo conto che il sistema di estrazione elettrocinetica è efficiente quando il pH del sedimento è inferiore a 4. Per valori  $> 4$  del pH infatti la mobilità dei metalli è estremamente bassa e la decontaminazione risulta poco efficiente.

Per mantenere il pH al catodo in condizioni acide è necessario dosare una soluzione acida nel circuito del catolita. A questo scopo è previsto l'utilizzo di acido nitrico ( $HNO_3$ ) per neutralizzare gli ioni  $OH^-$  prodotti al catodo.

La generazione di ioni  $H^+$  all'anodo, al contrario, causa una diminuzione del pH a valori estremamente bassi ( $pH < 1$ ) e l'eccesso di ioni  $H^+$  può comportare problemi di durabilità dei materiali nel circuito dell'anolita. Si è quindi previsto di dosare nel circuito dell'anolita una base che neutralizzi gli ioni  $H^+$  prodotti. Si è scelta in questo caso una soluzione di idrossido di sodio (NaOH). Si è anche prevista la possibilità di utilizzare un flusso di scambio fra gli elettroliti allo scopo di controllare il pH dell'anodo riducendo il consumo dei reagenti di controllo.

Il calcolo delle massime quantità di reagenti necessarie è stato effettuato nelle condizioni di densità di corrente massima ( $5\ A\ m^{-2}$ ). In queste condizioni, la produzione di ioni  $H^+$  e  $OH^-$  giornaliera ammonta a:  $472\ mol\ H^+$  giorno<sup>-1</sup> e  $472\ mol\ OH^-$  giorno<sup>-1</sup>. Si ottengono quindi, le seguenti quantità necessarie di reagenti:  $31,10\ L$  giorno<sup>-1</sup> di  $HNO_3$  al 68% e  $36,41\ L$  giorno<sup>-1</sup> di NaOH al 37%. Gli elevati livelli di acidità dell'anolita non hanno comportato problemi nelle condizioni di laboratorio pertanto si

presume che l'idrossido di sodio non sarà utilizzato nell'impianto dimostrativo.

Come ulteriore verifica delle quantità di reagenti da impiegare, è stato stimato il consumo di  $HNO_3$  per trattare  $150\ m^3$  di sedimenti basandosi sul consumo di acido osservato nella prova 10 in cui si è registrato il consumo medio di  $0,18\ mol\ H^+$  giorno<sup>-1</sup> a  $0,2\ A$  di corrente. Il calcolo è stato effettuato scalando il consumo di moli di  $H^+$  con la corrente elettrica prevista durante l'esercizio dell'impianto dimostrativo (circa  $526\ A$ , si veda il paragrafo successivo per il dimensionamento della sezione di energizzazione). Si stima quindi che siano necessari  $31,2\ L$  giorno<sup>-1</sup> di soluzione di  $HNO_3$  al 68% (confermando il calcolo teorico) che corrispondono a circa  $17\ m^3$  di  $HNO_3$  in totale per l'intera durata del trattamento di 18 mesi. Una riduzione significativa di tale volume può essere ottenuta facendo ricircolare l'anolita (acido) nel circuito del catolita (basico).

Per quanto riguarda la circolazione degli elettroliti, l'impianto è stato suddiviso in 14 linee ciascuna avente 6 pozzetti elettrolitici che funzionano in serie.

Le portate complessive richieste per la circolazione degli elettroliti è stata calcolata con i seguenti criteri:

- Il pH in uscita da ogni singola linea non deve essere superiore a 3, in modo da consentire l'acidificazione dei sedimenti
- La differenza di pH nei pozzetti deve essere minimizzata

In particolare la problematica indicata nel punto 2) si presenta in caso di funzionamento in serie della circolazione dell'elettrolita nei pozzetti. Nel fluire all'interno di pozzetti consecutivi, gli elettroliti, a causa dell'elettrolisi, si arricchiscono di ioni  $H^+$  nel caso dell'anolita e di  $OH^-$  nel caso del catolita.

Dal calcolo del pH in ingresso alla linea in funzione della portata complessiva di ricircolo si ottengono le curve riportate in Figura 9 per differenti densità di corrente (1, 3 e  $5\ A\ m^{-2}$ ). Al catodo la portata non è un parametro particolarmente critico. Al contrario all'anodo esiste una zona di transizione tra pH acido e pH basico in funzione della por-

tata. Si calcola in questo modo la portata minima richiesta per garantire un pH acido all'ingresso della linea del circuito dell'anolita.

Alla massima densità di corrente ( $5 \text{ A m}^{-2}$ ), la portata che consente di avere un pH pari a 4 in ingresso alla linea è  $8,2 \text{ L s}^{-1}$ , come riportato in Figura 9 (sinistra). Si seleziona quindi  $10 \text{ L s}^{-1}$  come portata massima di progetto.

#### 4.1.4 Sezione di trattamento dell'effluente gassoso

All'anodo, a causa della progressiva acidificazione dell'anolita e della presenza di cloruri nell'acqua contenuta nel sedimento, si può verificare la generazione di gas cloro. Le reazioni che avvengono all'anodo sono:



dove  $E^0$  (V) è il potenziale standard di riduzione. Nonostante il potenziale standard di riduzione della reazione relativa alla produzione di cloro gas sia maggiore rispetto alla reazione di elettrolisi dell'acqua, la generazione di gas può avvenire quando il pH è molto basso e la concentrazione dei cloruri molto alta.

Generalmente, quando sono presenti nel sistema ioni  $\text{Cl}^-$ , entrambe le reazioni avvengono contemporaneamente. In questo caso il tasso di produzione di  $\text{Cl}_2$  non risulta massimo, essendo limitato dall'elettrolisi dell'acqua con la conseguente generazione di  $\text{O}_2$ .

Nel dimensionamento della sezione di trattamento dell'effluente gassoso si è comunque tenuto conto che la massima quota di cloro gas giornaliera sia di  $17 \text{ kg giorno}^{-1}$  nel caso (improbabile) che avvenga soltanto la reazione di elettrolisi del cloro.

Il tipo di dispositivo utilizzato per abbattere le emissioni

di cloro gas è una torre con corpi di riempimento, con ciclo di trattamento a umido con idrossido di sodio.

#### 4.1.5 Consumi energetici

Considerando che nel corso dei test elettrocinetici a scala di laboratorio l'utilizzo di acido nitrico non ha comportato una significativa variazione di resistività del sedimento, che è rimasta attorno a  $0,5 \Omega\text{m}$  per l'intera durata degli esperimenti, si è stimato il consumo energetico  $E$  (kWh):

$$(3) \quad E = \rho J^2 t$$

dove  $J$  ( $\text{A m}^{-2}$ ) è la densità di corrente di progetto di  $5 \text{ A m}^{-2}$ ,  $\rho$  ( $\Omega\text{m}$ ) la resistività pari a  $0,5 \Omega\text{m}$  e  $t$  (ore) la durata di trattamento di 550 giorni, L'energia elettrica totale per raggiungere il livello di decontaminazione richiesto è pari a di  $165 \text{ kWh m}^{-3}$ , per un totale di  $24750 \text{ kWh}$ .

#### 4.1.6 Costi previsti

Per la stima dei costi previsti si distinguono i costi di investimento per la realizzazione delle opere dai costi di esercizio.

L'ipotesi di lavoro è che il trattamento venga realizzato attrezzando opportunamente una vasca di colmata comunque destinata a ricevere i sedimenti contaminati provenienti dal dragaggio. L'attrezzatura consiste in una rete di pozzetti filtranti di alloggiamento degli elettrodi collegati a circuiti idraulici di ricircolo e trattamento degli elettroliti. Si prevede che tale rete venga realizzata nella vasca di colmata prima del trasferimento dei sedimenti, e che al termine del trattamento venga lasciata in opera a perdere.

Tale rete viene completata dagli elettrodi, dal circuito di

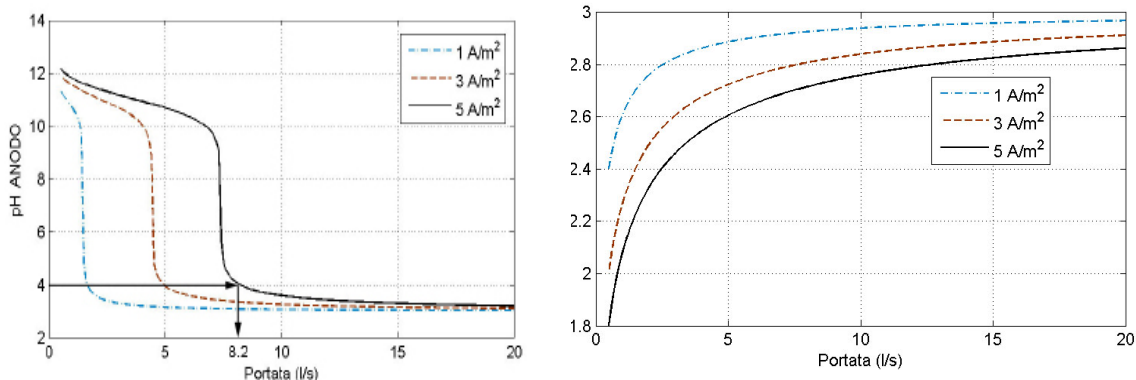


Figura 9 – pH dell'anolita (a sinistra) e pH del catolita (a destra) in ingresso ad una linea in funzione della portata complessiva di ricircolo



energizzazione e dal sistema di condizionamento e trattamento degli elettroliti. Questa parte d'impianto, che rappresenta la parte più significativa dell'investimento, potrà essere recuperata.

Sulla base dell'ipotesi di lavoro suddetta, per lo *scale-up* della tecnologia a volumi molto maggiori dei 150 m<sup>3</sup> di questo progetto dimostrativo, non si prendono in considerazione i costi di acquisizione dell'area (comunque destinata ad alloggiare i sedimenti) ed i costi delle opere civili (rappresentati dalla vasca di colmata stessa). I costi di investimento saranno suddivisi in una parte recuperabile e una parte non recuperabile. La porzione recuperabile, stimata in circa 100 € m<sup>-3</sup> è costituita da elettrodi, impiantistica e manodopera. Per tale parte si può stimare un costo annuo di ammortamento, svalutazione, sostituzione e ripristino del 10%. La parte di impianto non riutilizzabile, costituita da pozzetti elettrolitici e tubazioni di collegamento in vasca, è stimata in circa 10 € m<sup>-3</sup>.

I costi di esercizio sono costituiti dai reagenti utilizzati per il condizionamento degli elettroliti, dell'energia e del personale per la gestione e manutenzione dell'impianto. Sulla base dei parametri operativi e delle caratteristiche del sedimento trattato in questo progetto, si stima un consumo di acido nitrico di circa 115 L m<sup>-3</sup> di sedimento per l'intera durata del trattamento, che corrispondono a circa 17,2 € m<sup>-3</sup> di sedimento trattato (considerando un costo della soluzione di acido nitrico al 68% industriale di circa 150 € m<sup>-3</sup> e trascurando la possibilità di ridurre sensibilmente il consumo di reagente mediante ricircolo dell'anolita nel circuito del catolita).

Considerando un costo energetico di 0,1 € kWh<sup>-1</sup>, il costo totale per l'energia (incluso il costo per la circolazione degli elettroliti e per il funzionamento delle opere elettromeccaniche) ammonta a 16,5 € m<sup>-3</sup>. Alla somma dei costi operativi si aggiunge un 10% di costo del personale e si ottiene così un costo totale per il trattamento di 62,07 € m<sup>-3</sup> [10 € m<sup>-3</sup> anno<sup>-1</sup> x 1,5 anni + 10 € m<sup>-3</sup> + 1,1 x (17,2 € m<sup>-3</sup> + 16,5 € m<sup>-3</sup>) = 62,07 € m<sup>-3</sup>]. Tutte le quotazioni si intendono al netto dell'IVA.

## 5. CONCLUSIONI

Le analisi di caratterizzazione e le prove elettrocinetiche in laboratorio hanno permesso di ottenere i principali parametri per la progettazione dell'impianto in piena scala per il trattamento elettrocinetico di sedimenti dragati dal porto di Livorno. Tutti gli agenti di condizionamento hanno ottenuto risultati migliori rispetto al caso di elettrolita non condizionato. Gli acidi forti sono risultati più efficaci rispetto agli acidi deboli o ad agenti chelanti. Basandosi sul consumo di acido osservato nelle prove, il consumo di HNO<sub>3</sub> stimato per trattare 150 m<sup>3</sup> di sedimenti è di 17

m<sup>3</sup> di soluzione di HNO<sub>3</sub> al 68%. Una riduzione significativa di tale volume può essere ottenuta facendo ricircolare l'anolita (acido) nel circuito del catolita (basico).

Il dimensionamento della sezione di condizionamento degli elettroliti è stato effettuato in modo da garantire un pH acido in entrambi gli elettroliti per consentire l'acidificazione del sedimento per l'estrazione dei metalli. La portata di circolazione degli elettroliti è stata dimensionata con lo stesso criterio e si è calcolato un valore di 10 L s<sup>-1</sup>.

L'energizzazione è realizzata mediante allacciamento alla rete elettrica con potenza massima di 50 kW. Il controllo di tensione e corrente è effettuato su ogni singola coppia di elettrodi mediante un dispositivo di controllo automatico in grado di variare la tensione applicata allo scopo di mantenere costante la tensione, la corrente o la potenza applicata. Il dispositivo adatta la tensione in continuo per mantenere il valore di progetto di 5 A m<sup>-2</sup>, comunque senza mai superare la tensione di 30V per ragioni di sicurezza. Il numero di elettrodi è pari a 84 di cui 42 anodi e 42 catodi. Gli anodi sono realizzati con una rete in titanio nobilitato mentre i catodi sono costituiti da semitubi di acciaio inox.

Il trattamento dell'effluente gassoso (in particolare il cloro gas) avviene con una torre con corpi di riempimento con ciclo di trattamento a umido con idrossido di sodio.

Infine si stima che, considerando una corrente specifica di 5 A m<sup>-2</sup>, una resistività di 0,5 Ωm e una durata di trattamento di 550 giorni, l'energia elettrica totale per raggiungere il livello di decontaminazione richiesto sia di 24.750 kWh, che corrisponde a 165 kWh m<sup>-3</sup>.

Sulla base di un opportuno *scale-up* e nell'ipotesi che il trattamento venga realizzato mediante apposita attrezzatura in vasca di colmata e per volumi molto maggiori rispetto ai 150 m<sup>3</sup> considerati in questo progetto, si è stimato il costo complessivo di trattamento in 62,07 € m<sup>-3</sup> di sedimento trattato.

## 6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Acar YB e Alshwabkeh AN (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology* 27(13): 2638–2647.
- Chung HI e Kang BH (1999) Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Engineering Geology* 53(2):139–150.
- Colacicco A, De Gioannis G, Muntoni A et al. (2010) Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere* 81(1):46–56.
- De Gioannis G, Muntoni A, Poletti A et al. (2009)



- Electrokinetic Treatment of Contaminated Marine Sediments. In Cameselle C e Reddy KR (a cura di) *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley & Sons, 149–177.
- Iannelli R, Masi M, Ceccarini A et al. (2015a) Progettazione di un impianto di rimozione elettrocinetica di metalli pesanti da sedimenti di dragaggio portuale. In *Siti contaminati - Esperienze negli interventi di risanamento SiCon 2015*. Catania:Edizioni CSISA, 193:210.
- Iannelli R, Masi M, Ceccarini A et al. (2015b) Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochimica Acta*. In press. (consultato il 28 Maggio 2015).
- Kim KJ, Kim DH, Yoo JC et al. (2011) Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology* 79(2):164–169.
- Lageman R (1993) *Electroreclamation. Applications in the Netherlands*. *Environmental Science & Technology* 27(13):2648–2650.
- Masi M e Losito GMS (2014) Decontaminazione elettrocinetica di sedimenti marini. *ECO* (28):58–61.
- Mulligan CN, Yong RN e Gibbs BF (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Engineering Geology* (60):193–207.
- Nyström GM, Ottosen LM e Villumsen A (2005) Test of experimental set-ups for electrodialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments. *Engineering Geology* 77(3-4):349–357.
- Pazzi V (2013) Ottimizzazione della depurazione elettrocinetica (EKR) da metalli pesanti. Aracne editrice.
- Peng JF, Song YH e Yuan P et al. (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of hazardous materials* 161(2-3):633–40.
- Probstein RF e Hicks RE (1993) Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. *Science* 260(5107):498–503.
- Reddy KR e Cameselle C (2009) *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley & Sons.
- Rulkens W (2005) Introduction to the Treatment of Polluted Sediments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4(3):213–221.
- Yeung AT (2011) Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. *Separation and Purification Technology* 79(2):124–132.
- Yeung AT e Gu YY (2011) A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *Journal of hazardous materials*, (195):11–29.

*ogy for heavy metal pollution removal.*

## RINGRAZIAMENTI

Le attività presentate sono state effettuate grazie al cofinanziamento europeo del progetto LIFE12 ENV/IT/442 SEKRET *Sediment electrokinetic remediation technol-*