

GESTIONE E TRATTAMENTO DEGLI ELETTROLITI NELLA BONIFICA ELETTROKINETICA DI MATRICI CONTAMINATE DA METALLI PESANTI

Renato Iannelli^{1,*}, Matteo Masi¹, Alessio Ceccarini²

¹ Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria dell'Energia, dei Sistemi, del Territorio e delle Costruzioni, Pisa.

² Università di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Pisa.

Sommario – La bonifica elettrocinetica viene proposta come tecnica di rimozione di vari contaminanti, in particolare metalli pesanti, da matrici come terreni o sedimenti caratterizzate da bassa permeabilità idraulica. La sua implementazione più comune applica un campo elettrico alla matrice da trattare mediante coppie di elettrodi collocati in pozzetti a pareti porose in cui viene fatta circolare acqua opportunamente condizionata. Il campo elettrico provoca l'elettrolisi di tali soluzioni, generando un fronte acido, che avanza dagli anodi ai catodi favorendo il desorbimento e la mobilizzazione dei contaminanti, e un fronte basico che avanzando in senso opposto ostacola tale processo e viene dunque contrastato dosando acidi al catolite. Le reazioni di elettrolisi, gli agenti condizionanti e i fenomeni di trasporto dovuti al campo elettrico arricchiscono gli elettroliti dei contaminanti rimossi e di altri macroelementi, rendendo necessaria una loro gestione per: 1) evitare rischi di precipitazione sugli elettrodi, sulle pareti dei pozzetti elettrodici o nella matrice da trattare; 2) impedire la possibile inversione del trasporto per diffusione e il conseguente rischio di ricontaminazione della matrice trattata; 3) contenere l'incremento di conduttività elettrica degli elettroliti e della soluzione interstiziale che riduce il rendimento di rimozione e causa inutile dispendio di energia elettrica. La letteratura scientifica, essenzialmente focalizzata sul trattamento del mezzo poroso, raramente considera l'implementazione a scala reale e le problematiche di gestione degli elettroliti. Pertanto, il presente contributo è mirato ad analizzare le opzioni di gestione e di trattamento degli elettroliti evidenziandone tecniche, criticità ed aspetti economici.

Parole chiave: bonifica elettrocinetica, elettroliti, precipitazione, osmosi inversa, contaminazione.

MANAGEMENT AND TREATMENT OF ELECTROLYTES DERIVING FROM THE ELECTROKINETIC REMEDIATION OF POROUS MATRICES CONTAMINATED BY HEAVY METALS

Abstract – Electrokinetic remediation is a technology proposed to remove several contaminants, especially heavy metals, from matrices such as soils and sediments with low hydraulic conductivity. Its most common implementation applies an electric field to the contaminated mass through electrode couples installed in wells with porous walls where specifically conditioned water is circulated. The electric field causes the

electrolysis of such solutions, generating an acid front which migrates from anodes to cathodes inducing the desorption and solubilisation of contaminants, and an alkaline front which propagates backward hindering this process, and is hence tackled by dosing acids in the catholite. Electrolysis reactions, conditioning agents, and transport processes due to the electric field cause an increase in the electrolyte ionic strength and its management becomes necessary in order to: 1) avoid species precipitation in the porous matrix, on the electrodes or on the casing walls, 2) avoid the possible inversion of diffusive transport process with the risk of recontamination of the treated matrix, 3) limit the increase in electrical conductivity because the removal efficiency can be reduced and can generate waste of electrical energy. Scientific literature is mainly focused on the treatment of the contaminated matrix at laboratory scale and it rarely takes into account the field implementation of electrokinetic remediation and the problems related to the electrolyte management and treatment. Therefore, the present study aims at analysing these aspects, focusing on possible solutions, technical aspects and economical considerations.

Keywords: electrokinetic remediation, electrolyte treatment, precipitation, reverse osmosis, contamination.

Ricevuto il 10-5-2016. Correzioni richieste il 6-6-2016. Accettazione il 27-6-2016.

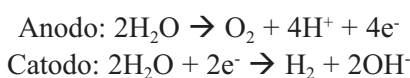
1. INTRODUZIONE

1.1. La bonifica elettrocinetica

La bonifica elettrocinetica si basa sull'applicazione di un campo elettrico a bassa intensità per rimuovere contaminanti inorganici ed organici da matrici solide quali terreni e sedimenti (Reddy and Cameselle, 2009; Yeung, 2011). Il processo è stato sperimentato inserendo in vario modo coppie di elettrodi nella matrice da trattare, ed adottando diversi possibili metodi di condizionamento chimico e di raccolta ed allontanamento dei contaminanti. La tecnica più comune, cui si riferisce questo lavoro, applica il campo elettrico mediante una matrice di elettrodi equidistanti collocati all'interno di pozzetti verticali inseriti nel materiale da trattare (Lageman, 1993). Nei pozzetti anodici e catodici vengono fatte circolare due soluzioni elettrolitiche condizionate chimicamente per ottimizzare i pro-

* Per contatti: Via C.F. Gabba 22, 56122 Pisa. Tel. 050. 2217718, Fax 050.2217930, r.iannelli@ing.unipi.it.

cessi e controllare i parametri operativi. L'applicazione di una differenza di potenziale fra anodi e catodi causa l'elettrolisi delle soluzioni, dando luogo alle seguenti reazioni (Acar and Alshawabkeh, 1993):



All'anodo si producono dunque ioni H^+ e al catodo ioni OH^- . Sotto l'azione del campo elettrico questi ioni migrano verso gli elettrodi opposti, generando un gradiente di pH nella matrice. L'acidificazione che si propaga dall'anodo facilita il desorbimento di metalli e complessi polari che si portano in soluzione nel liquido interstiziale. Il fronte basico generato al catodo, al contrario, provoca la loro riprecipitazione, limitandone la mobilità. Viene pertanto contrastato dosando un acido nel catodo. 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 elettrodici, dai quali possono poi essere separati mediante opportuni trattamenti della fase liquida. I meccanismi di trasporto dei contaminanti sono essenzialmente tre (Probstein and Hicks, 1993):

- l'elettromigrazione, ovvero il trasporto, causato dal campo elettrico, di ioni e altri complessi (con carica non nulla) disciolti nella soluzione interstiziale;
- l'elettroosmosi, ovvero il trasporto di ioni, complessi e sostanze disciolte (anche senza carica) 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, ritenuto minore rispetto agli altri due processi nelle condizioni operative usuali (Yu and Neretnieks, 1997).

La decontaminazione elettrocinetica, rispetto ad altre tecnologie di bonifica, offre i seguenti vantaggi (Reddy and Cameselle, 2009):

- applicabilità a matrici porose a bassa permeabilità quali limi e argille;
- applicabilità a suoli e sedimenti saturi o insaturi (comunque in presenza di un fluido interstiziale);

- capacità di rimozione di metalli pesanti, radio-nuclidi, composti organici;
- flessibilità nell'utilizzo *ex situ* o *in situ*;
- possibilità di integrazione con altre tecniche di bonifica.

Le principali limitazioni sono invece le seguenti:

- i tempi possono essere lunghi ed i costi di esercizio elevati soprattutto a causa dell'energia elettrica richiesta;
- gli inquinanti devono essere solubilizzati per essere trasportati, ed in presenza di legami forti con la matrice da trattare il processo può risultare poco efficiente anche ricorrendo a condizionamento chimico;
- è necessario un fluido di processo, che deve essere approvvigionato e richiede opportuni trattamenti supplementari;
- alcune caratteristiche della matrice da trattare, come la capacità tampone, possono condizionare la fattibilità;
- ogni singola applicazione richiede un'indagine preliminare basata su test di laboratorio non ancora standardizzati per definire il processo.

L'applicazione in piena scala o a scala pilota della bonifica elettrocinetica di terreni ha raggiunto un certo sviluppo, mostrando ottime potenzialità soprattutto nel trattamento di materiali a bassa permeabilità (Gent et al., 2004; B.-K. Kim et al., 2011; Lageman and Godschalk, 2007). Le applicazioni in piena scala a sedimenti marini sono assai più rare, anche se diversi studi di laboratorio ne dimostrano l'efficacia (Chung and Kang, 1999; Colacicco et al., 2010; Iannelli et al., 2015; K.-J. Kim et al., 2011; Nyström et al., 2005). I sedimenti marini, a fronte di alcuni aspetti favorevoli, come la tessitura spesso fine, presentano numerosi fattori negativi, come la salinità, la capacità tampone e il potere adsorbente elevati che ostacolano l'acidificazione del materiale e il trasporto dei contaminanti (Peng et al., 2009).

1.2. Il progetto LIFE+ "SEKRET"

L'applicazione in piena scala a sedimenti marini è l'obiettivo del progetto LIFE+ SEKRET ("*Sediment ElectroKinetic REmediation Technology for heavy metal pollution removal*"), che intende dimostrarne la fattibilità mediante trattamento in impianto pilota di sedimenti contaminati da metalli pesanti dragati dai fondali del porto di Livorno. In tale porto vengono mediamente dragati circa 100.000 m³/anno di sedimenti, in parte contaminati da idrocarburi 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. L'ipotesi progettuale oggetto di dimostrazione è il trattamento elettrocinetico in vasche di colmata opportunamente attrezzate. L'impianto pilota è costituito da una vasca destinata a trattare 150 m³ di sedimenti appositamente dragati per una durata di circa 18 mesi. Il progetto comprende anche una fase preliminare di laboratorio finalizzata a definire i parametri operativi dell'impianto dimostrativo, ed alcune attività finali mirate alla valutazione *ex-post* del trattamento mediante *Life cycle assessment*, alla definizione di linee guida di applicazione basate sull'esperienza acquisita e alla disseminazione dei risultati ottenuti.

Il presente lavoro descrive le caratteristiche e le esperienze operative derivanti dai primi mesi di esercizio dell'impianto dimostrativo, con particolare riferimento alla sezione di trattamento degli elettroliti, che costituisce un'importante fase del processo raramente trattata dalla letteratura tecnico-scientifica, nonostante il rilevante impatto sull'applicazione del processo in piena scala.

2. CARATTERISTICHE DELL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO

In base ai risultati di prove condotte in laboratorio per la determinazione dei parametri progettuali e

operativi (Iannelli et al., 2015; Masi e Iannelli, 2015), l'impianto dimostrativo è stato dotato delle seguenti unità (Figura 1):

- 1) vasca di trattamento coperta, attrezzata con pozzetti (tubi fessurati) collegati ai circuiti idraulici di ricircolo degli elettroliti;
- 2) energizzazione degli elettrodi catodici e anodici;
- 3) condizionamento del pH degli elettroliti;
- 4) trattamento degli elettroliti per il controllo della salinità e la rimozione dei metalli trasferiti;
- 5) abbattimento delle emissioni di cloro gas del circuito dell'anolita.

2.1. Vasca di trattamento

La vasca di trattamento è stata realizzata in elevazione con pannelli prefabbricati in cemento armato auto-stabili portanti di altezza 1,70 m. L'impronta in pianta esterna, misurata al piede d'appoggio della vasca, è di 15,18 x 7,13 x 1,70 m; Lo spessore del sedimento è di circa 1,25 m (Figura 2). La vasca è impermeabilizzata internamente con tessuto Panama gommato protetto da geotessuto. La vasca è dotata di 42 anodi e 42 catodi inseriti in altrettanti tubi microforati disposti verticalmente nel sedimento su 14 linee alternate (7 anodiche e 7 catodiche) da 6 elettrodi ciascuna, disposti su una maglia quadrata di 1 m di lato. In tali tubi sono fatti circolare il catolita e l'anolita mediante due cir-

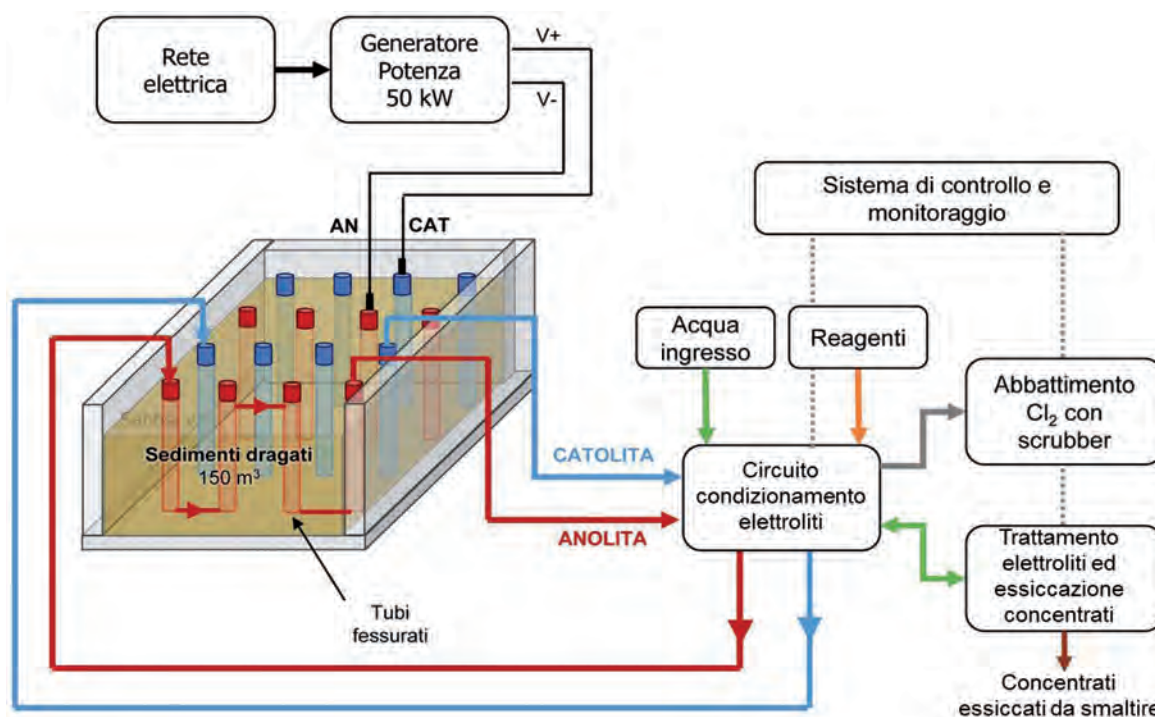


Figura 1 – Schema dell'impianto dimostrativo SEKRET

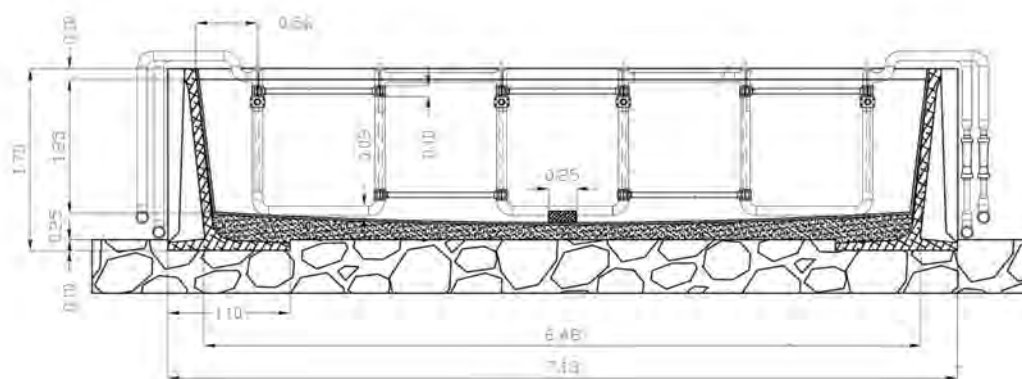


Figura 2 – Sezione trasversale del bacino di trattamento



Figura 3 – Vasca di trattamento durante il riempimento e in esercizio

cuiti indipendenti di condizionamento del pH. Le armature degli elementi prefabbricati sono collegate elettricamente al catodo per garantirne la protezione catodica.

2.2. Energizzazione ed elettrodi

Le principali caratteristiche della sezione di energizzazione sono riportate in Tabella 1, che riporta anche i parametri di esercizio in funzione della resistività del sedimento. L'impianto è realizzato

mediante allacciamento alla rete elettrica 380V tri-fase 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 per mantenere costante la corrente al variare del 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 tensione in uscita in modo da mantenere il valore di densità di corrente di 5 A/m^2 , col limite massimo di 30V imposto per ragioni di sicurezza.

Gli anodi sono costruiti con una lastra rettangolare in rete di titanio nobilitato di dimensione $1200 \times 60 \text{ mm}$ piegata longitudinalmente a 90° in un profilo ad "L". Ad una delle due estremità è saldata una barra in titanio ($D = 6,5 \text{ mm}$) per le connessioni elettriche. I catodi, che non presentano il problema della corrosione galvanica, sono costituiti da 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.

Tabella 1 – Caratteristiche dell'impianto di energizzazione

Scenario	Resistività min	Resistività max
Resistività sedimento ($\Omega \text{ m}$)	0,5	5,0
Numero di anodi	42	42
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

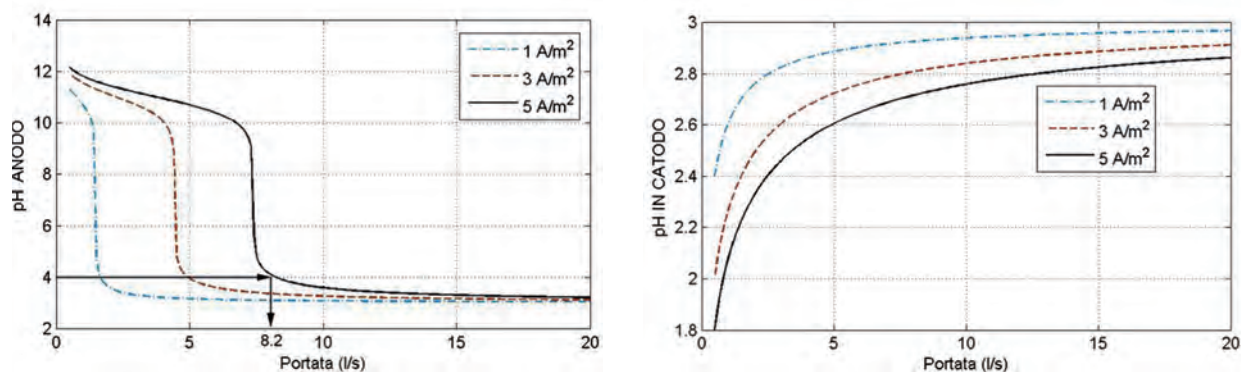


Figura 4 – pH dell'anolita (a sinistra) e del catolita (a destra) in ingresso ad una linea in funzione della portata complessiva di ricircolo

2.3. Condizionamento degli elettroliti

I pozzetti catodici e anodici sono connessi a due circuiti di ricircolo indipendenti, ciascuno dei quali dotato di un serbatoio a pelo libero di disconnessione e di una coppia di pompe di ricircolo. Ogni circuito è dotato di due gruppi di sonde di misura continua di pH, potenziale redox, temperatura e conducibilità poste in ingresso ed uscita dalla vasca. Il pH del catolita viene automaticamente regolato dosando acido nitrico per neutralizzare gli ioni OH^- prodotti e mantenerne il valore nell'intervallo 2,5-3,5 mediante controllo PID a *set-points* regolabili. Per evitare eccessiva acidità, il pH dell'anolita viene analogamente regolato dosando idrossido di sodio al *set-point* regolabile di circa 1,5. Come strategia alternativa, il pH dell'anolita può essere controllato scambiando un'aliquota regolabile degli elettroliti fra i due circuiti previa rimozione del contenuto salino.

Il consumo di reagenti è stato stimato in funzione della corrente applicata di 5 A/m^2 , cui corrisponde una produzione di $472 \text{ mol H}^+/\text{d}$ e $472 \text{ mol OH}^-/\text{d}$. Ne risultano i valori di $31,1 \text{ L/d}$ di HNO_3 al 68% e $36,4 \text{ L/d}$ di NaOH al 37%. Il consumo di acido nitrico è stimato in circa 17 m^3 per l'intera durata del trattamento di 18 mesi. Una riduzione significativa può essere ottenuta adottando la strategia dello scambio di elettroliti.

La portata complessiva richiesta per la circolazione degli elettroliti sulle 14 linee da 6 pozzetti è stata calcolata con i seguenti criteri:

- 1) il pH in uscita da ogni singola linea non deve essere superiore a 3, in modo da consentire l'acidificazione dei sedimenti;
- 2) la differenza di pH nei pozzetti deve essere minimizzata.

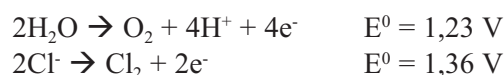
Il criterio 2 è dovuto al funzionamento in serie dei sei pozzetti presenti in ciascuna delle 14 linee. In-

fatti, nel fluire da un pozzetto all'altro, gli elettroliti si arricchiscono progressivamente di ioni H^+ nell'anolita ed OH^- nel catolita, generando un significativo gradiente di pH nel circuito.

Le curve in Figura 4 mostrano, in funzione della portata di ricircolo e della densità di corrente applicata, i valori di pH da immettere nei circuiti anodico e catodico per ottenere $\text{pH}=3$ in uscita. In base ad esse è stata dimensionata la massima portata delle pompe di ricircolo in 10 L/s .

2.4. Trattamento dell'effluente gassoso

In presenza di cloruri negli elettroliti, cosa che si verifica nei sedimenti marini per la presenza di acqua salina come liquido interstiziale o anche quando si usi acido cloridrico come agente condizionante, all'anodo avvengono le seguenti due reazioni concorrenti (Paz-García et al., 2013):



dove E^0 (V) è il potenziale standard di riduzione. Si verifica dunque una produzione di cloro quando il potenziale della reazione di ossidazione dei cloruri supera o eguaglia quello della reazione di elettrolisi dell'acqua. La generazione di Cl_2 aumenta significativamente al ridursi del pH e all'aumentare dei cloruri. Nelle stesse condizioni, a parità di corrente applicata, si riduce la produzione di ioni H^+ , e quindi l'efficacia di acidificazione della matrice necessaria per desorbire i contaminanti.

Per controllare le emissioni di Cl_2 è stato implementato un sistema di aspirazione d'aria dai serbatoi elettrolitici, dotato di una torre di abbattimento finale con corpi di riempimento in materiale plastico e ciclo di trattamento ad umido con idrossido di sodio. Per evitare il rischio di rilasci

accidentali di cloro dai pozzetti elettrolici, l'intera vasca di trattamento è stata dotata di copertura a tenuta, collegata al sistema di aspirazione dimensionato per garantire 10 ricambi/ora. Tuttavia, durante i primi mesi di esercizio, sono state rilevate significative emissioni di cloro dal serbatoio dell'anolita, ma non dalla vasca di trattamento.

La sezione di trattamento degli elettroliti è stata dimensionata nell'ipotesi prudenziale che la corrente applicata promuova esclusivamente la reazione di elettrolisi del cloro (cui corrisponde una produzione stimata di 17 kg/d di Cl₂).

2.5. Considerazioni economiche e confronto con altre tecniche di bonifica

La stima dei costi previsti per l'applicazione del trattamento elettrocinetico è stata formulata nell'ipotesi di lavoro che il trattamento venga realizzato attrezzando opportunamente una vasca di colmata comunque destinata a ricevere i sedimenti contaminati provenienti dal dragaggio. Sotto questa ipotesi, i costi stimati per l'impianto pilota possono essere traslati alla piena scala senza introdurre correzioni. Invece, per quanto riguarda i costi di investimento per la realizzazione delle opere, si è ipotizzato che il trattamento venga realizzato mediante apposita attrezzatura in vasca di colmata. 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. Si è stimato che, considerando una densità di corrente di 5 A m⁻², 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 165 kWh m⁻³. Il costo totale del trattamento è stato stimato in 62 €/m³. Le voci dettagliate dei costi stimati sono riportate nel nostro precedente lavoro (Masi e Iannelli, 2015).

Per confrontare la tecnica elettrocinetica con altre tecnologie di bonifica per la rimozione dei metalli pesanti da sedimenti marini a matrice limo-argillosa, le alternative più significative sono rappresentate da *sediment washing*, desorbimento termico, fitorimediazione, *capping* e solidificazione/stabilizzazione. Nel caso del *sediment washing*, le esperienze condotte in scala pilota hanno generalmente evidenziato notevoli difficoltà nel trattamento di materiali a struttura limo-argillosa (Mulligan et al.,

2001; Peng et al., 2009). Per quanto riguarda il desorbimento termico, il campo di applicazione è molto limitato perché a temperature inferiori agli 800 °C possono essere volatilizzati soltanto mercurio, cadmio e arsenico. I dispendi energetici ed i costi di trattamento risultano peraltro estremamente elevati (Mulligan et al., 2009) e ben superiori a quelli da noi stimati per il trattamento elettrocinetico. Per quanto riguarda il fitorimediazione, esperienze da noi precedentemente condotte sulla stessa matrice (Puccini et al., 2013) hanno evidenziato costi molto interessanti (circa 1/3 di quelli qui stimati), ma tempi di trattamento nell'ordine di diversi anni. Ciò rende tale tecnica applicabile solo quando i livelli di contaminazione siano assai limitati e le vasche di colmata possano essere piantumate e mantenute a verde per tempi prolungati, non essendoci progetti imminenti di realizzazione di nuove banchine portuali. Infine, *capping* e solidificazione/stabilizzazione sono metodi diffusamente applicati ma, essendo tecniche di messa in sicurezza e non di bonifica, il confronto non risulta appropriato.

3. TRATTAMENTO DEGLI ELETTROLITI

Oltre a controllarne il pH, gli elettroliti devono essere trattati per:

- rimuovere eventuale materiale particolato che potrebbe causare ostruzioni al circuito;
- rimuovere i metalli pesanti trasferiti dalla matrice;
- controllare l'incremento di salinità dovuto al trasferimento di macroelementi dalla matrice trattata ed al dosaggio degli agenti di condizionamento del pH.

L'incremento di salinità degli elettroliti diminuisce l'efficacia del processo in quanto riduce, a parità di corrente alimentata, il gradiente di potenziale elettrico applicabile alla matrice. La corrente massima applicabile, a sua volta, è limitata dall'aumento di temperatura per effetto Joule, che può portare al surriscaldamento degli elettroliti. In altri termini, elettroliti molto conduttivi sono ricchi di portatori di carica antagonisti degli ioni H⁺ che acidificano la matrice e del trasporto di ioni metallici per elettromigrazione, ostacolando la bonifica.

La salinità è fortemente influenzata dal tipo di reagente utilizzato per condizionare il pH degli elettroliti. L'acido nitrico genera nitrati molto solubili che incrementano progressivamente la salinità fino a valori molto elevati. L'acido solforico produce ioni solfato che, anche in ambiente acido, precipi-

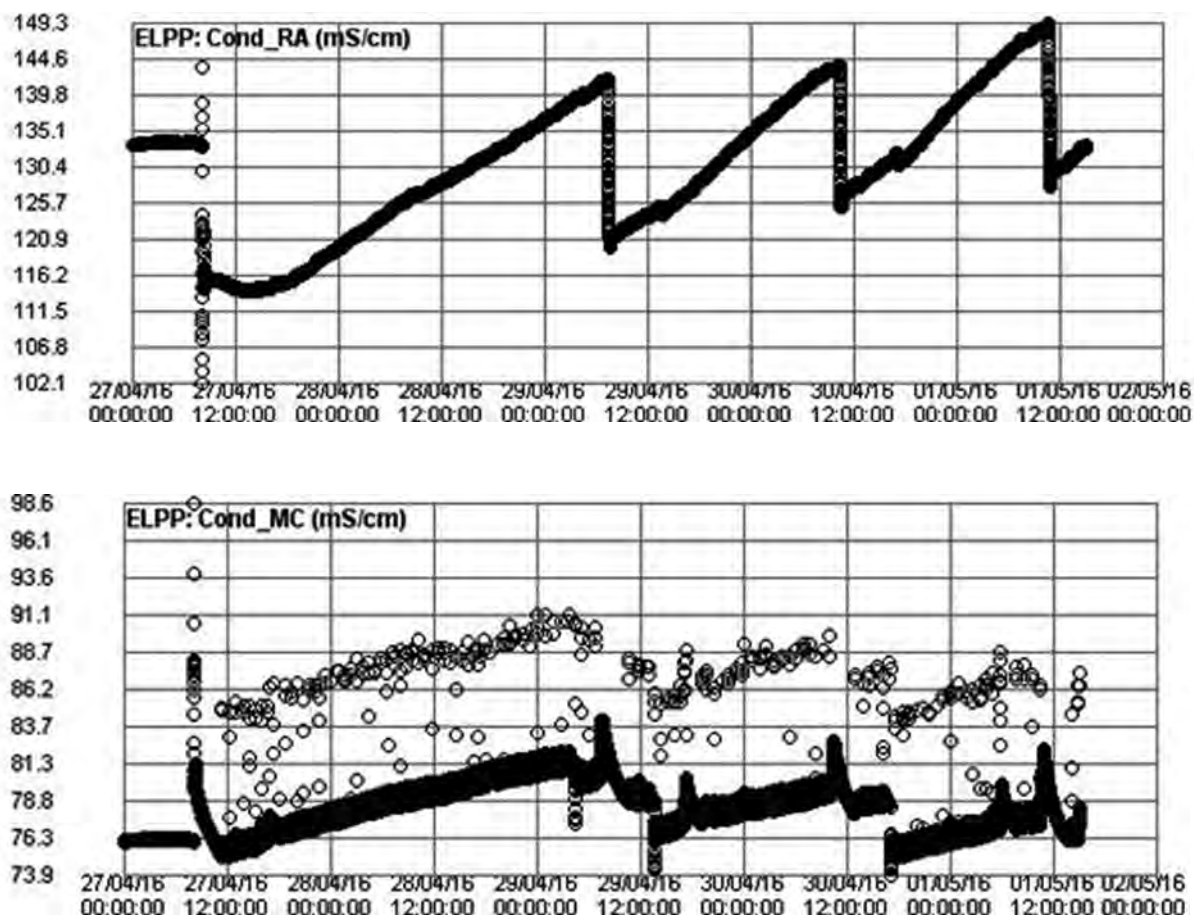


Figura 5 – Esempio di andamento della conduttività dell'anolite (sopra) e del catolite (sotto)

tano rapidamente nella matrice, sul catodo e sulle pareti porose dei pozzetti catodici. Se da un lato tale precipitazione riduce gli ioni in soluzione aumentando la resistività dell'elettrolita e della matrice trattata, dall'altro crea rischi di ostruzione sulle pareti porose e nel circuito. L'acido cloridrico introduce ioni Cl^- , aggravando il problema della generazione di cloro gassoso.

I primi mesi di funzionamento dell'impianto pilota con dosaggio di HNO_3 al catolite e NaOH all'anolite hanno dimostrato la capacità di mantenere tutti i composti estratti in forma solubile, proteggendo l'impianto dalle ostruzioni ma incrementando progressivamente la conducibilità degli elettroliti. Si è verificata occasionalmente la generazione di un precipitato colloidale ricco di ferro trivalente che ha causato torbidità di colore rosso-bruno al catolite. Il dosaggio di soda per contenere l'acidità dell'anolite ha significativamente aumentato il consumo di reagenti ed ha ostacolato la rimozione dei cloruri bloccandone la conversione a Cl_2 gassoso. Se questo effetto ha ridotto le emissioni gassose pericolose, ha anche ridotto l'efficienza energetica ostacolando l'acidificazione del-

la matrice ed il trasporto per elettromigrazione, come precedentemente descritto. Il ricircolo di un' aliquota di catolite nel circuito dell'anolite, bilanciato dal ricircolo di pari portata di anolite nel circuito opposto, è parsa l'opzione più promettente per controllare l'eccessiva acidificazione all'anodo senza incrementare la conducibilità degli elettroliti. È comunque necessario trattare gli elettroliti per limitarne la conducibilità e rimuovere i metalli pesanti trasferiti dalla matrice.

Le caratteristiche dell'elettrolita sono estremamente eterogenee e la composizione chimica varia nel tempo. Nella Figura 5 viene riportato un esempio di andamento della conduttività dei due elettroliti nell'impianto. Come mostrato in figura, sia l'anolite (sopra) che il catolite (sotto) si arricchiscono progressivamente di ioni, determinando un continuo aumento della conduttività. Nei due grafici si osservano 4 discontinuità che corrispondono agli istanti in cui è avvenuta un reintegro di acqua nei circuiti. L'elettrolita è stato reintegrato con aggiunta di acqua trattata in modo da compensare le perdite che si verificano all'interno della vasca per evaporazione dello stesso elettrolita.

Come si può notare, inoltre, l'incremento di conduttività non si verifica in egual misura in entrambi gli elettroliti ma ciascuno ha il proprio andamento peculiare. La conduttività dell'anolita cresce principalmente a causa della produzione di ioni H^+ all'anodo e all'arricchimento dovuto al trasporto di ioni NO_3^- e Cl^- attratti verso l'anodo. Il trend di crescita della conduttività infatti è pressoché lineare perché sia la produzione di idrogenioni che il trasporto sono approssimativamente costanti dal momento che la corrente elettrica applicata è a sua volta costante. Invece, al catolita la principale causa dell'incremento di conduttività è il dosaggio di acido nitrico. Come si può notare nella Figura 5 (sotto) i dosaggi, molto ravvicinati (ogni circa 10 minuti) producono dei discostamenti della conduttività rispetto al trend medio, a causa della risposta della sonda al cambiamento repentino di conduttività dovuto all'immissione di acido concentrato (più conduttivo rispetto all'elettrolita). Nel caso del catolita, l'aumento di conduttività è più contenuto, a causa della minore mobilità degli ioni nitrato (NO_3^-) che, seppur prodotti nella stessa quantità degli ioni H^+ , sviluppano una conduttività minore rispetto a questi ultimi.

Il trattamento in linea degli elettroliti appare difficilmente fattibile, soprattutto per la necessità di condizionarne il pH. Nell'impianto pilota è stato implementato un trattamento fuori linea consistente nel trasferire periodicamente gli elettroliti in un serbatoio di processo, sostituendoli con analogo volume di liquido già trattato allo scopo di non interrompere il processo elettrocinetico. A causa della frequente presenza di particelle colloidali in sospensione nell'elettrolita, costituite come già detto principalmente da ferro, nel serbatoio viene dosato NaOH per correggere il pH da un valore di 1-3 a circa 4-5 in modo da favorire la precipitazione. Una volta precipitato, il ferro è rimosso sia per sedimentazione, spurgando il fondo del serbatoio di trattamento, sia per filtrazione con un filtro a sabbia. Successivamente viene dosato un agente riducente (metabisolfito di sodio) per eliminare ogni presenza di cloro attivo. Dopo la rimozione del precipitato, il liquido trattato viene sottoposto ad osmosi inversa per rigenerare l'elettrolita abbattendone la conducibilità. Per lo smaltimento del concentrato è stato implementato un sistema di vaschette di evaporazione solare.

La Tabella 2 mostra la composizione chimica dell'elettrolita che è stato raccolto nelle prime fasi di esercizio dell'impianto.

Tabella 2 – *Caratteristiche dell'elettrolita. Le analisi sono state effettuate su 4 campioni replicati*

Parametro	Media	Dev. st	Unità
Conducibilità	47,8	0,8	mS/cm
pH	1,58	0,51	-
Alluminio	12,1	4,1	mg/L
Calcio	1495	93	mg/L
Cadmio	0,017	0,003	mg/L
Cromo totale	0,40	0,25	mg/L
Ferro	18,3	1,7	mg/L
Magnesio	562,5	47,9	mg/L
Manganese	3,38	0,05	mg/L
Nichel	0,24	0,01	mg/L
Piombo	0,30	0,05	mg/L
Potassio	328	33	mg/L
Rame	0,18	0,04	mg/L
Silicio	12,6	1,7	mg/L
Sodio	7512	386	mg/L
Zinco	1,38	0,19	mg/L
Zolfo	497,8	36,1	mg/L
Ammonio	211,3	21,3	mg/L
Solfati	952	149	mg/L
Nitrati	4621	809	mg/L
Nitriti	< 0,5	-	mg/L
Cloruri	4835	202	mg/L
Bicarbonati	< 10	-	mg/L

Essendo il serbatoio di trattamento unico per i due elettroliti, il liquido analizzato è stato estratto dal suddetto serbatoio e rappresenta una miscela tra anolita e catolita. Le analisi sono state effettuate con ICP-OES (metodo US EPA 7000b:2007). Si notino i valori piuttosto elevati di sodio, cloruri e nitrati che sono i principali ioni responsabili dell'elevata conducibilità elettrica. Il valore del ferro si riferisce a quello in soluzione al pH del campione; in realtà il contenuto di ferro è superiore di almeno un ordine di grandezza se si analizza anche il ferro contenuto nella dispersione colloidale presente anche a pH molto acido, che è stata filtrata prima delle analisi ICP.

3.1. *Trattamento con osmosi inversa*

Data la natura peculiare del liquido da trattare, la progettazione dell'impianto di osmosi inversa ha riguardato in particolare l'analisi degli aspetti più critici dell'elettrolita, vale a dire il pH estrema-

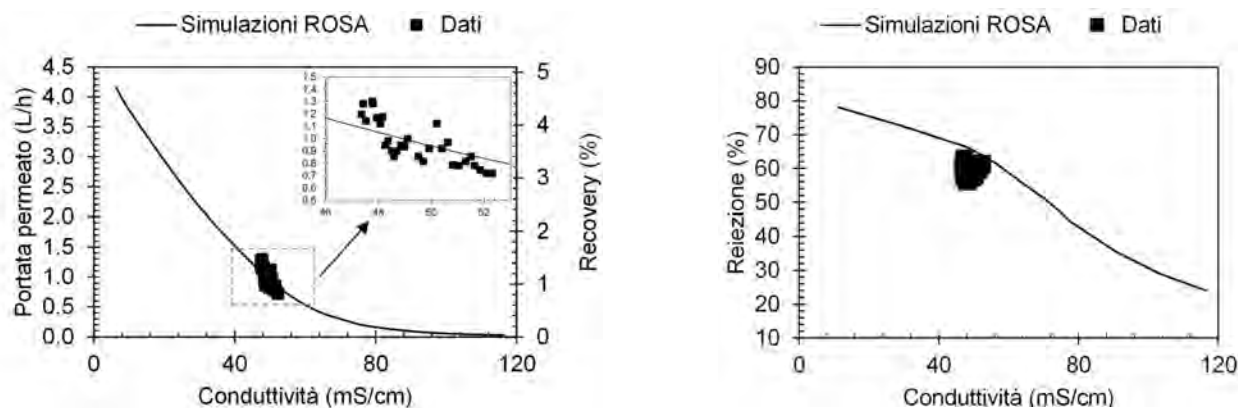


Figura 6 – Test di osmosi inversa in laboratorio. Portata e recovery in funzione della conduttività dell'elettrolita (a sinistra) e reiezione dei sali in funzione della conduttività (a destra)

mente acido, l'elevata salinità e la presenza di particolato in sospensione.

Per quanto riguarda il particolato, costituito come già detto da particelle colloidali composte principalmente da ferro, si è previsto di eliminarlo completamente attraverso una serie di pretrattamenti, in modo da prevenire il fouling della membrana.

I pretrattamenti sono costituiti da:

- 1) correzione del pH con idrossido di sodio (NaOH) per portare il pH ad un valore ≤ 5 . Si è stimato che si devono impiegare circa 2,5 L di idrossido concentrato (10 M) per metro cubo di soluzione da trattare. Una volta condizionato il pH, si verifica la formazione di fiocchi in grado di sedimentare sul fondo del serbatoio di trattamento;
- 2) aggiunta di metabisolfito di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) utilizzando 3 g di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ per ogni grammo di Cl_2 presente nel liquido da trattare. In questo modo il cloro libero residuo, dannoso per la membrana, può essere ridotto a cloruro;
- 3) rimozione dei precipitati attraverso spurgo del serbatoio di trattamento e successiva filtrazione del liquido con un filtro a sabbia e due filtri a cartuccia da 20 μm e 5 μm ;
- 4) eventuale correzione del pH con HNO_3 , per riportare il pH a circa 2-3 e scagionare ogni eventuale riprecipitazione di sali prima del trattamento con osmosi.

Il dimensionamento dell'impianto di osmosi inversa è stato effettuato in due passi. In primo luogo la fattibilità del trattamento è stata testata in laboratorio con un impianto pilota. Successivamente, la progettazione e verifica dell'impianto installato in campo sono state effettuate con l'ausilio del software ROSA 9.1 (Dow Water & Process Solutions). I dati sperimentali ottenuti in laboratorio so-

no stati utilizzati per validare le simulazioni effettuate con il software.

La composizione chimica dell'elettrolita utilizzato nei test di laboratorio e come dato di input per le simulazioni software, è quella riportata nella Tabella 2.

La membrana utilizzata nei test di laboratorio è il modello AG1812C prodotta da GE Osmonics – Desal (USA), caratterizzata da un flusso operativo di permeato nel range 6-14 l/h e una portata del concentrato di 80-140 l/h. La membrana ha un'area filtrante di 0,32 m^2 e lavora ad una pressione massima di 40 bar.

I test in laboratorio sono stati condotti mantenendo la pressione e la portata del concentrato costanti a 20 bar e 87 l/h rispettivamente, variando solamente la salinità dell'elettrolita. Per simulare i dati sperimentali si sono impostate le stesse condizioni sperimentali all'interno del software ROSA. Nella selezione della membrana nel software non era disponibile lo stesso modello utilizzato in laboratorio (AG1812C), pertanto è stata scelta una membrana con caratteristiche simili (RO4040FF) avendo cura di scalare le grandezze come flussi, portate e pressioni.

Le simulazioni sono state effettuate variando la composizione chimica dell'elettrolita mantenendo però invariate le proporzioni tra gli elementi.

I risultati dei test e delle simulazioni sono riportati in Figura 6. Nella figura a sinistra sono riportati recovery (%) e portata del permeato (L/h) in funzione della conduttività dell'elettrolita (mS/cm). Il grafico a destra invece rappresenta la reiezione dei sali (%) in funzione della conduttività. Nelle condizioni operative adottate, il pH molto basso (circa 2) garantisce che non siano necessari antiscalant. Ciononostante, il tipo di membrana non sembra adatto al trattamento del liquido preso in

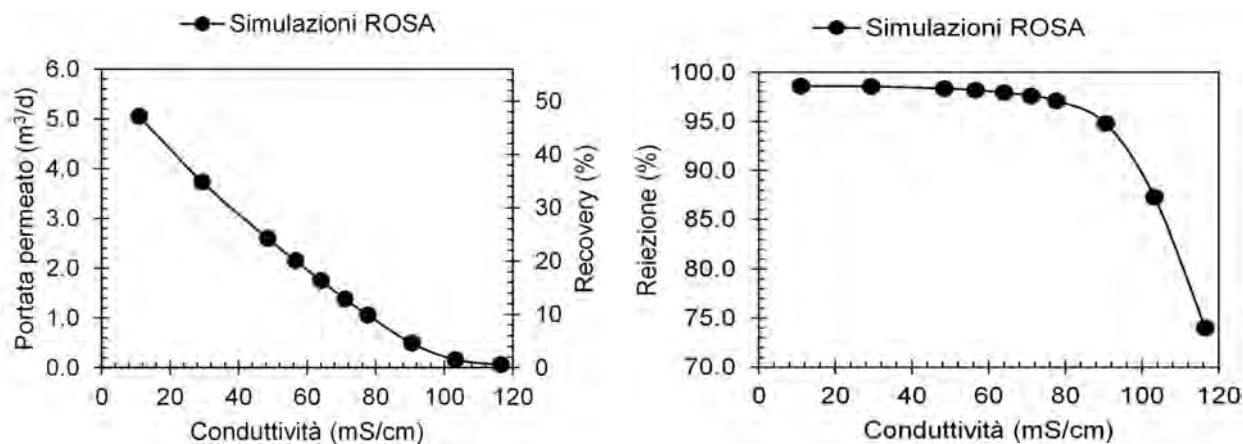


Figura 7 – Verifica dell’impianto di osmosi inversa sul campo. Portata e recovery in funzione della conduttività dell’elettrolita (a sinistra) e reiezione dei sali in funzione della conduttività (a destra)

esame sia a causa del recovery molto basso, sia a causa della reiezione insufficiente di sali. Il software comunque è in grado di predire con sufficiente accuratezza il recovery e la massima reiezione dei sali.

Per quanto riguarda la tipologia di membrana da adottare sul campo, si è selezionata una membrana DOW modello SW30-2540, caratterizzata da una pressione massima di esercizio di 69 bar, range di pH tra 2 e 11, portata massima di alimentazione di 33,6 m³/g.

Si è scelto di installare sull’impianto una soluzione commerciale prodotta dall’azienda Osmosea s.n.c (mod. Osmosea EVO), dotato della membrana SW30-2540 e in grado di lavorare fino ad una pressione di 60 bar e portata del concentrato pari a 10,8 m³/g. La verifica del funzionamento dell’impianto è stata effettuata tramite simulazioni con ROSA. I risultati delle simulazioni sono riportate in Figura 7. Anche in questo caso sono state effettuate simulazioni variando le concentrazioni mantenendo le stesse proporzioni tra le specie chimiche. Le simulazioni sono state effettuate adottando la configurazione riportata nelle specifiche fornite dal produttore, vale a dire portata pari a 10,8 m³/g e pressione di 58 bar.

La membrana sembra possedere caratteristiche ideali per quanto riguarda la reiezione dei sali, consentendo il trattamento dell’elettrolita all’interno del range di conduttività di interesse (50-90 mS/cm). La portata del permeato, in questo range di conduttività, risulta essere tra 0,3 e 2,5 m³/g. Considerando le variazioni di conduttività dell’elettrolita registrate nelle condizioni operative adottate (densità di corrente e dosaggio di acido nitrico), si è stimato che per contenere l’incremento di conduttività si debbano sostituire circa 1 m³/set-

timana di anolita e 0,5 m³/settimana di catolita. Questa stima è stata fatta sulla base delle osservazioni sperimentali perché risulta molto complesso stimare l’effettiva quantità di ioni trasportata dal campo elettrico.

Si può concludere pertanto che l’impianto di osmosi inversa risulta efficacemente dimensionato per soddisfare la richiesta in termini di acqua trattata.

3.2. Sistema di smaltimento del concentrato

Il concentrato prodotto a seguito del trattamento con osmosi inversa è un liquido ad elevata concentrazione salina (conduttività elettrica > 80 mS/cm) che deve pertanto essere smaltito.

Per lo smaltimento è stato predisposto un semplice sistema evaporativo costituito da vassoi di plastica che consentono la rapida evaporazione del liquido. I vassoi sono stati collocati all’interno della vasca di trattamento, disposti direttamente sopra i sedimenti e possono contenere fino a circa 23 L di liquido ciascuno, fino ad un totale di 1,5 m³ (65 vassoi). L’evaporazione è facilitata dalle temperature piuttosto elevate che si sviluppano all’interno della copertura della vasca, soprattutto nei mesi estivi. Inoltre, le vaschette sono di plastica nera che si riscalda a seguito dell’irraggiamento solare e accelera ulteriormente l’evaporazione.

È stata fatta una stima dei massimi volumi che il sistema è in grado di smaltire calcolando la quantità di energia necessaria all’evaporazione del liquido nelle condizioni di irraggiamento solare presenti nel sito. La Tabella 3 riporta le caratteristiche del sistema di smaltimento ad evaporazione solare e i parametri utilizzati per il calcolo dei volumi di eva-

Tabella 3 – Caratteristiche dei vassoi per lo smaltimento dell'elettrolita con evaporazione solare

Numero file	13	
Num. elementi per fila	5	
Larghezza elemento	0.6	m
Lunghezza elemento	1	m
Num. totale elementi	65	
Sup. evaporante totale	39	m ²
Rendimento	60	%
Calore latente evap.	2272	kJ/kg

Tabella 4 – Volumi mensili di capacità di smaltimento dell'elettrolita con sistema ad evaporazione solare

	Radiazione solare mensile rilevata (kJ/m ² d)			Media kJ/m ² d	Massa evap. kg/m ² d	Capacità evap. m ³ /mese
	2013	2014	2015			
Gen		4049		4049	1.07	1.3
Feb	5529			5529	1.46	1.6
Mar	6748		5399	6074	1.60	1.9
Apr	4184	15341	18131	12552	3.31	3.9
Mag	20245	20920	20245	20470	5.41	6.5
Giu	25104	23709	25104	24639	6.51	7.6
Lug	25644	21595	25644	24294	6.42	7.8
Ago	22945	20245	20920	21370	5.64	6.8
Sett	15341	15341	16039	15574	4.11	4.8
Ott	8098	10123	8098	8773	2.32	2.8
Nov	5579		5579	5579	1.47	1.7
Dic	4724		3374	4049	1.07	1.3
Totale medio annuo (m³)						48.1

porazione. I risultati del calcolo sono riportati nella Tabella 4.

Al termine dell'evaporazione i volumi di liquido risultano completamente smaltiti e l'unico rifiuto residuo è costituito dai sali solidi.

3.3. Rimozione dei metalli con resine a scambio ionico

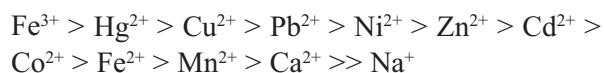
A fianco del trattamento di osmosi inversa, il cui obiettivo è principalmente quello di abbattere la salinità, è stata presa in considerazione l'implementazione di un trattamento con resine a scambio ionico per la rimozione dei metalli presenti nell'elettrolita provenienti dai sedimenti.

A questo scopo, è stata allestita una colonna di resina a scambio ionico a scala di laboratorio per testare l'efficienza del processo direttamente sugli elettroliti dell'impianto pilota. A seguito di una selezione della tipologia di resina da impiegare, in funzione delle caratteristiche dell'elettrolita, si è scelto di utilizzare la resina chelante AMBERLITE IRC748 prodotta da Rohm&Haas (Dow Chemical Company).

La ragione di tale scelta è che le caratteristiche riportate sulla scheda tecnica, in particolare la scala di selettività nei confronti dei diversi metalli, l'hanno indicata come quella più adatta al caso specifico: si tratta infatti di una resina macroreticolare cationica che utilizza come gruppo funzionale di scambio l'acido iminodiacetico che le fornisce capacità chelanti con selettività molto maggiore per i metalli pesanti rispetto a quelli alcalini.

I valori assoluti di selettività forniti nella scheda tecnica tuttavia sono quelli ricavati dalla casa produttrice testando le resine con soluzioni standard che contengono in soluzione unicamente la specie ionica metallica a cui il valore si riferisce. In condizioni operative reali, la selettività effettiva varia anche in funzione della contemporanea presenza di diverse specie ioniche metalliche, delle diverse concentrazioni in cui queste sono presenti e in minor misura da altre condizioni.

Per la resina AMBERLITE IRC748 si può indicare il seguente ordine di selettività:



Per testare la resina sulla specifica soluzione elettrolitica per la quale si intende utilizzarla è stato allestito un setup di laboratorio costituito da una colonna in vetro di 28mm di diametro all'interno della quale è stata caricata la resina. Superiormente e inferiormente, la resina è contenuta in posizione all'interno della colonna da due filtri permeabili dotati di o-ring per la tenuta idraulica e di collegamenti idraulici in ingresso e uscita per connettere la colonna al circuito idraulico. Durante le fasi di esercizio, la colonna viene alimentata con flusso down-up per mezzo di una pompa peristaltica che dosa le soluzioni elettrolitiche da trattare. In uscita dalla colonna, il flusso attraversa un pHmetro disposto in linea e infine raggiunge il terminale idraulico del circuito, in corrispondenza del quale i flussi in uscita vengono scaricati oppure raccolti per essere poi analizzati. La colonna è stata caricata con circa 185 grammi di resina. All'inizio dell'esperimento la resina viene idratata com-

Tabella 5 – Test di abbattimento del Cu con resina a scambio ionico Amberlite IRC748

TEST	Concentrazione Cu ingresso ($\mu\text{g/L}$)	Volume soluzione (mL)	Concentrazione Cu uscita ($\mu\text{g/L}$)	Abbattimento Cu (%)
Soluzione standard A	100	380	$2,6 \pm 0,4$	$97,4 \pm 0,4$
Soluzione standard B	2000	380	$3,2 \pm 0,5$	$99,8 \pm 0,03$
Elettrolita	178	400	$3,9 \pm 0,9$	$97,8 \pm 0,5$

pletamente con acqua deionizzata. Al termine della prova si è poi provveduto ad eseguire un ciclo completo di rigenerazione con acido HCl concentrato al 9% e successivamente un lavaggio con acqua deionizzata. L'analisi delle concentrazioni dei metalli presenti nei campioni raccolti è stata effettuata tramite ICP-OES.

Nelle prove, tramite la pompa peristaltica sono stati inviati in colonna 380 o 400ml di soluzione elettrolitica ad una portata di 10,5 ml/min che equivalgono a 3,15 BV/h. Il lavaggio è stato effettuato con 350 ml di HCl.

Sono stati effettuati due test preliminari per verificare il comportamento della resina con soluzioni standard e infine è stato eseguito un test direttamente sulla soluzione elettrolitica campionata presso l'impianto pilota. Per i test preliminari sono state utilizzate due soluzioni standard contenenti rispettivamente 0,1 mg/L e 2 mg/L di rame.

Gli elettroliti, prima di essere testati in colonna, sono stati trattati come previsto per il trattamento con osmosi inversa: il pH dell'elettrolita è stato portato a pH=4 con idrossido di sodio e il ferro precipitato è stato rimosso per filtrazione.

Tutti i test sono stati eseguiti in due repliche ciascuno. Al termine di ogni test è stato calcolato un bilancio di massa per il controllo della validità delle procedure analitiche. I risultati dei test sono riportati in Tabella 5.

L'efficienza nei confronti dell'abbattimento del rame può ritenersi soddisfacente (97,8%). Il risultato del test dimostra la fattibilità dell'applicazione del trattamento con resine a scambio ionico per l'eventuale recupero dei metalli pesanti presenti nell'elettrolita. Tuttavia nel presente caso il trattamento non è stato implementato, viste le concentrazioni estremamente basse dei metalli negli elettroliti a causa della bassa contaminazione del sedimento. Il trattamento con resine rimane comunque un'opzione molto promettente in tutti i casi in cui

il contenuto di metalli pesanti nella matrice solida da trattare risulti significativamente elevato.

4. CONCLUSIONI

La gestione ed il trattamento degli elettroliti derivanti da trattamento di matrici contaminate con tecnica elettrocinetica è un aspetto raramente analizzato in letteratura ma di fondamentale importanza sia dal punto di vista dell'efficienza del processo sia dal punto di vista dei costi di gestione e smaltimento dei rifiuti liquidi.

Nel presente lavoro, si sono analizzate le caratteristiche e le esperienze operative derivanti dai primi mesi di esercizio dell'impianto dimostrativo implementato nell'ambito del progetto Life "SEKRET" per il trattamento elettrocinetico che è stato realizzato per decontaminare 150 m³ di sedimenti dragati dal porto di Livorno.

A causa delle reazioni di elettrolisi, del dosaggio di agenti condizionanti e dei fenomeni di trasporto dovuti al campo elettrico, gli elettroliti si arricchiscono dei contaminanti rimossi e di altri macroelementi, rendendo necessaria un loro gestione per: i) rimuovere eventuale materiale particolato che potrebbe causare ostruzioni al circuito; ii) rimuovere i metalli pesanti trasferiti dalla matrice; iii) controllare l'incremento di salinità dovuto al trasferimento di macroelementi dalla matrice trattata ed al dosaggio degli agenti di condizionamento del pH.

Nell'impianto pilota è stato implementato un trattamento fuori linea che prevede il trasferimento periodico degli elettroliti in un serbatoio di processo, sostituendoli con analogo volume di liquido già trattato allo scopo di non interrompere il processo elettrocinetico.

Il processo principale è rappresentato dal trattamento con osmosi inversa per rigenerare l'elettrolita abbattendone la conducibilità. La progettazione dell'impianto di osmosi inversa è stata effettuata tenendo in considerazione gli aspetti più critici dell'elettrolita, vale a dire il pH estremamente acido, l'elevata salinità e la presenza di cloro e solidi sospesi.

Si è inoltre analizzata la fattibilità di un trattamento con resine a scambio ionico per la rimozione e/o recupero dei metalli trasferiti dal sedimento all'elettrolita durante la bonifica. Pur essendo un'opzione molto promettente, nel presente caso non è stata implementata poiché il recupero dei metalli pesanti è stato reputato di scarsa convenienza, a causa delle basse concentrazioni di metalli riscon-

trate sia nella matrice liquida sia in quella solida (sedimenti).

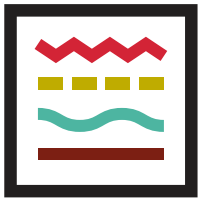
Il trattamento di osmosi inversa si configura pertanto come opzione di gestione ottimale nel caso preso in esame e consente sia di limitare i volumi di liquido da smaltire sia di produrre acqua a basso contenuto di sali in sostituzione dell'elettrolita esausto, aumentando l'efficacia del processo elettrocinetico. Lo smaltimento del concentrato è stato efficacemente e semplicemente effettuato mediante vaschette di evaporazione solare.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2638-2647. Doi:10.1021/es00049a002.
- Chung, H.I., Kang, B.H. (1999). Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Eng. Geol.* 53, 139-150. Doi:10.1016/S0013-7952(99)00027-7.
- Colacicco, A., De Gioannis, G., Muntoni, A., Pettinao, E., Polettini, A., Pomi, R. (2010). Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere* 81, 46-56. Doi:10.1016/j.chemosphere.2010.07.004
- Gent, D.B., Bricka, R.M., Alshawabkeh, A.N., Larson, S.L., Fabian, G., Granade, S. (2004). Bench- and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics, in: *Journal of Hazardous Materials*. pp. 53-62. Doi:10.1016/j.jhazmat.2004.02.036.
- Iannelli, R., Masi, M., Ceccarini, A., Ostuni, M.B., Lageman, R., Muntoni, A., Spiga, D., Polettini, A., Marini, A., Pomi, R. (2015). Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochim. Acta* 181, 146-159. Doi:10.1016/j.electacta.2015.04.093.
- Kim, B.-K., Baek, K., Ko, S.-H., Yang, J.-W. (2011). Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea. *Sep. Purif. Technol.* 79, 116-123. Doi:10.1016/j.seppur.2011.03.002.
- Kim, K.-J., Kim, D.-H., Yoo, J.-C., Baek, K., 2011. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Sep. Purif. Technol.* 79, 164-169. Doi:10.1016/j.seppur.2011.02.010.
- Lageman, R. (1993). *Electroreclamation. Applications in the Netherlands*. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2648-2650. Doi:10.1021/es00049a003.
- Lageman, R., Godschalk, M.S. (2007). Electro-bioreclamation: A combination of in situ remediation techniques proves successful at a site in Zeist, the Netherlands. *Electrochim. Acta* 52, 3449-3453. Doi:10.1016/j.electacta.2006.01.089.
- Masi, M., Iannelli, R. (2015). Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto life+ "SEKRET." *Ingegneria dell'Ambiente*; Vol. 2, N° 2. Doi:10.14672/ida.v2i2.334.
- Mulligan, C.N., Fukue, M., Sato, Y. (2009). *Sediments contamination and sustainable remediation*. CRC Press.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *J. Hazard. Mater.* 85, 145-163. Doi:10.1016/S0304-3894(01)00226-6.
- Nyström, G.M., Ottosen, L.M., Villumsen, A. (2005). Test of experimental set-ups for electro-dialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments. *Eng. Geol.* 77, 349-357. Doi:10.1016/j.enggeo.2004.07.025.
- Paz-García, J.M., Johannesson, B., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B., Rodríguez-Maroto, J.M. (2013). Simulation-based analysis of the differences in the removal rate of chlorides, nitrates and sulfates by electrokinetic desalination treatments. *Electrochim. Acta* 89, 436-444. Doi:10.1016/j.electacta.2012.11.087.
- Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y., Qiu, G.-L. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* 161, 633-40. Doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.061.
- Probstein, R.F., Hicks, R.E. (1993). Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. *Sci.* 260, 498-503. Doi:10.1126/science.260.5107.498.
- Puccini, M., Seggiani, M., Vitolo, S., Iannelli, R. (2009). Life cycle assessment of remediation alternatives for dredged sediments. *Chem. Eng. Trans.*, 35, pp. 781-786. Doi:10.3303/CET1335130.
- Reddy, K.R., Cameselle, C. (2009). *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. Wiley.
- Yeung, A.T. (2011). Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. *Sep. Purif. Technol.* 79, 124-132. Doi:10.1016/j.seppur.2011.01.022.
- Yu, J.-W., Neretnieks, I. (1997). Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils. *J. Contam. Hydrol.* 26, 291-299. Doi:10.1016/S0169-7722(96)00076-9.

RINGRAZIAMENTI

Le attività presentate sono state effettuate grazie al cofinanziamento europeo del progetto LIFE12 ENV/IT/442 SEKRET *Sediment electrokinetic remediation technology for heavy metal pollution removal*. Si ringrazia DOW Chemical Company per aver fornito le resine a scambio ionico utilizzate per i test sperimentali. Gli autori desiderano ringraziare Mirco Martelli e Simone Palmisano per la loro collaborazione nello svolgimento del presente lavoro.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

