

L'elettrochimica per la decontaminazione dei suoli: principi, vantaggi e svantaggi dei metodi elettrocinetici di rimozione di inquinanti di diversa natura

*Achille De Battisti
Gate Srl, Ferrara*

*Sergio Ferro
ECAS4, Adelaide (Australia)*



Elettrochimica: la chimica con una variabile in più



La Variabile Elettrica: Potenziale, Carica, Intensità di Corrente

Misura diretta

di Energie Libere di reazione (Termodinamica Chimica)

di velocità di reazione (Cinetica Chimica)

Controllo del verso

Elettrolisi dell'acqua (es.app.: metallurgia in ambienti acquosi)

e della velocità di una reazione chimica (es. app.: celle a combustibile PEM)

Processo Cloro-Soda, Elettrometallurgia

Conversione (elettrochimica) dell'energia, Accumulo

Applicazioni ambientali?

Trattamenti di potabilizzazione, miglioramento della qualità delle acque per uso civile

Applicazioni in

- zootecnia (es.: eliminazione dell'uso di antibiotici)**
- Settore agroalimentare**
- Strutture ospedaliere (sterilizzazione strumenti, abbattimento del rischio di infezioni)**
- Strutture alberghiere**
- Frutticoltura, orticoltura**

Rimozione in situ o on site di inquinanti inorganici ed organici in terreni e fanghi

Incenerimento a freddo di inquinanti organici in acque reflue

Fenomeni Elettrocinetici: “l'altra” Elettrochimica

Suoli: Estrazione elettrochimica (elettrocinetica) di inquinanti

Metodi:

Imposizione di gradienti di potenziale attraverso la porzione di suolo da bonificare, polarizzando elettrodi opportunamente posizionati

Effetti primari:

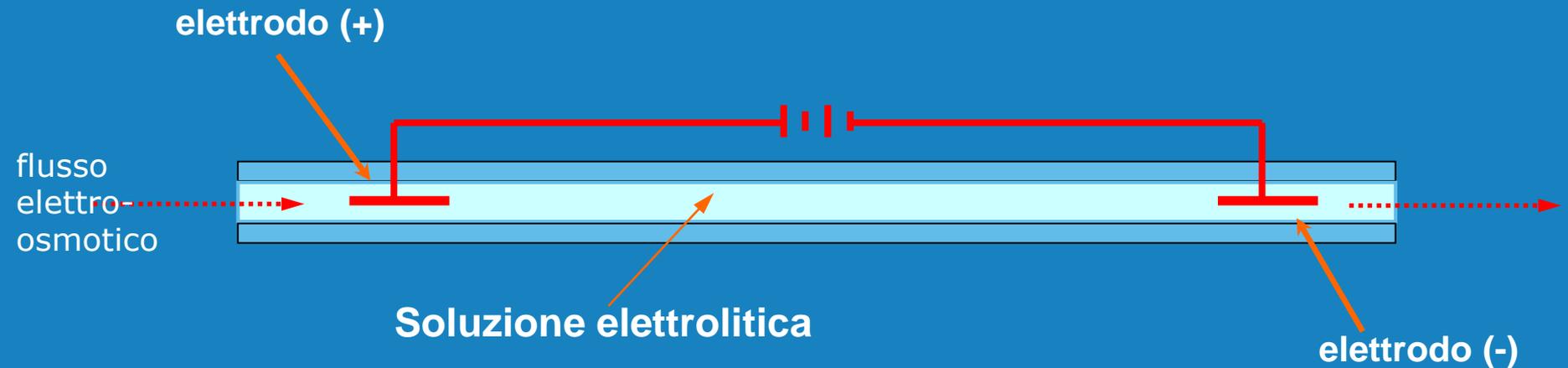
Spostamento delle specie ioniche presenti (elettromigratione, elettro-osmosi), e delle specie neutre (elettro-osmosi)

Effetti secondari:

Accumulo degli inquinanti negli spazi elettrodici cui può eseguire abbattimento definitivo

I “paradossi” elettrocinetici (I)

Flusso di soluzioni elettrolitiche attraverso canali capillari: ELETTRO-OSMOSI



Equazione fenomenologica

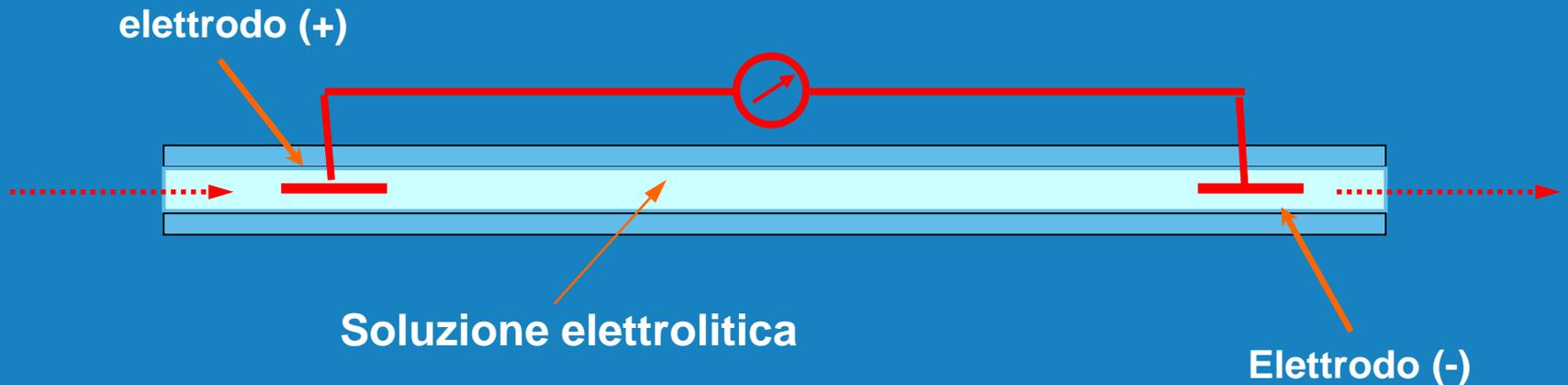
$$v_e = a_1 \Delta P + a_2 E$$

V_e = velocità di flusso elettro-osmotico

ΔP = gradiente di pressione ; E = campo elettrico

I “paradossi” elettrocinetici (II)

Flusso di soluzioni elettrolitiche attraverso canali capillari: CORRENTI E POTENZIALI DI SCORRIMENTO



Equazione fenomenologica

$$j = a_3 \Delta P + a_4 E$$

j = densità di corrente;

ΔP = gradiente di pressione; E = campo elettrico

Situazione elettro-chimica alla superficie del solido in cui è ricavato il condotto capillare

Le superfici di molti solidi sono sede di carica libera Il caso particolare degli ossidi:

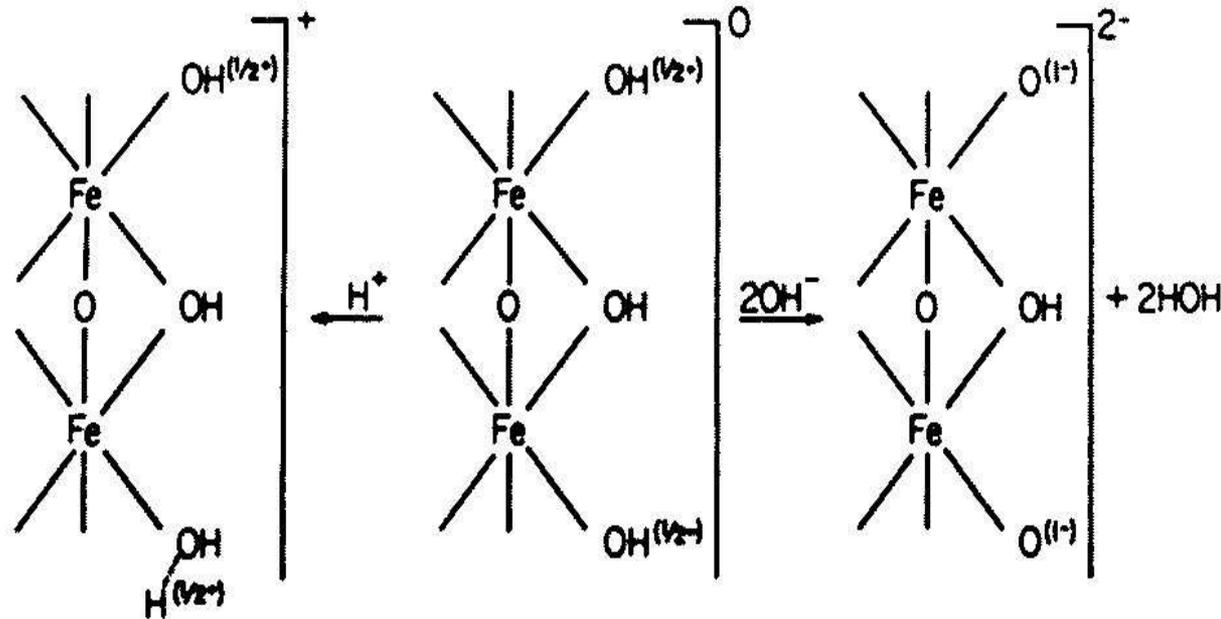
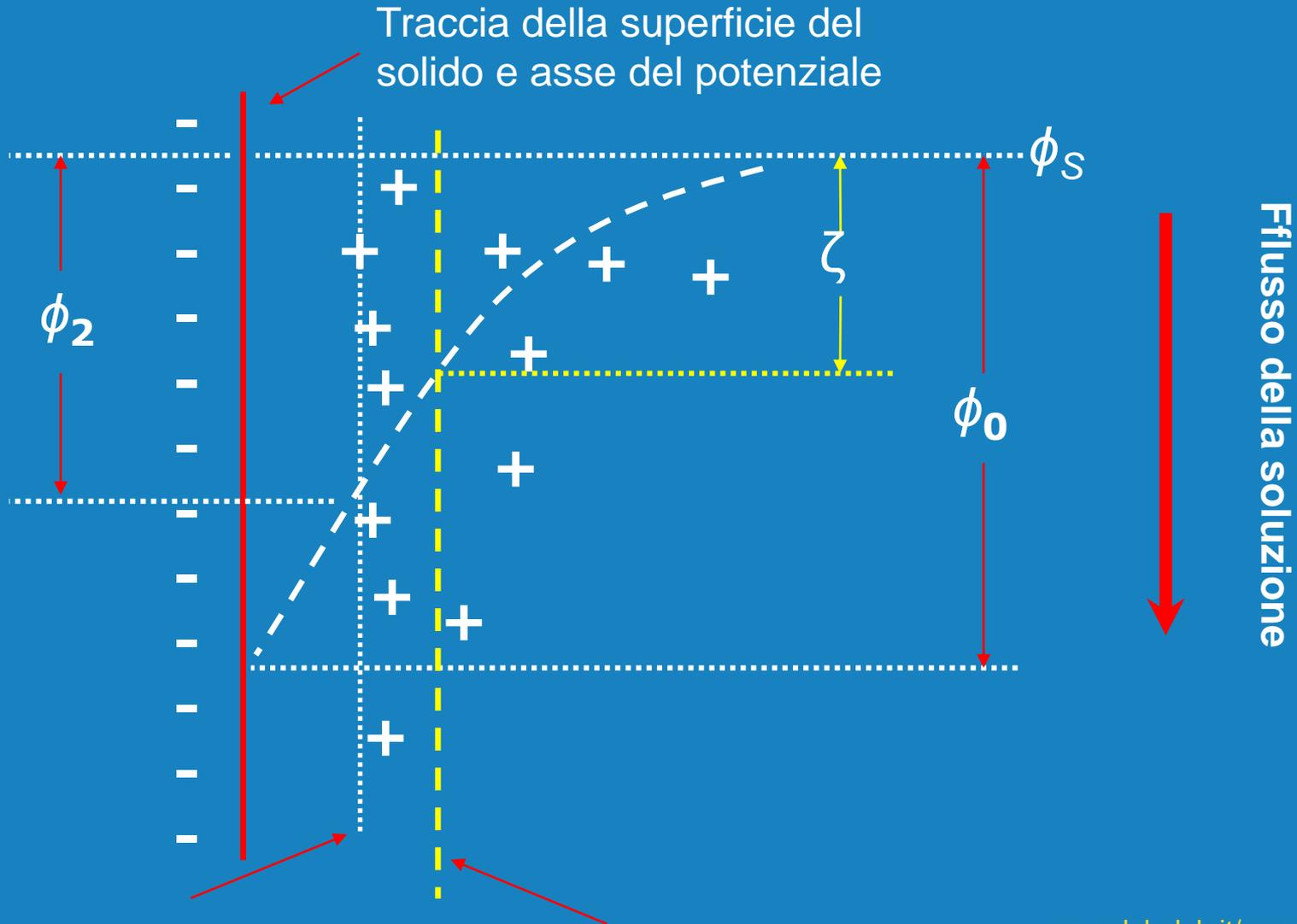


Figure 2 Schematic representation showing the charge reaction and zero point of charge of a colloid in which ion dissolution is the charge generating process.

Fenomeni elettrocinetici, carica spaziale e principi generali



Piano esterno di Helmholtz

Piano di scorrimento

www.labelab.it/ravenna2018

Ulteriori informazioni sulle interfacce elettrificate

$$\phi = \phi_0 e^{-\chi x} \quad \text{oppure} \quad \phi = \phi_2 e^{-\chi x}$$

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\varepsilon RT}{8\pi F^2 \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2}$$

ϕ = potenziale alla distanza x dalla parete carica

ϕ_0 = potenziale alla parete carica

ϕ_2 = potenziale al “Outer Helmholtz Plane” (**OHP**)

ε = permittività della fase liquida

χ^{-1} = diffuse-layer “thickness”

Trasporto dovuto al campo elettrico: elettro-osmosi

$$v_e = -k_e EA$$

V_e = velocità di flusso elettro-osmotico

u_e = velocità elettro-osmotica

k_e = coefficiente di permeabilità elettro-osmotica

E = campo elettrico

A = area della sezione

N = porosità

ζ = potenziale al piano di scorrimento (elettrocinetico)

$$u_e = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}$$

$$k_e = \frac{\varepsilon \zeta n}{\eta}$$

$$v_e = -\frac{\varepsilon \zeta E n A}{\eta}$$

Alcune considerazioni sul coefficiente di permeabilità elettro-osmotica ed il metodo elettrocinetico

Il coefficiente di permeabilità elettroosmotica, k_e è indipendente dal diametro dei pori della matrice solida, a differenza del coefficiente di permeabilità idraulica k_h .

I valori sperimentali di k_e variano entro un intervallo molto ristretto, tra 10^{-9} e $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mentre k_h varia tra 10^{-13} e 10^{-5} m s^{-1} .

Un gradiente di potenziale elettrostatico è molto più efficace di un gradiente di pressione idrostatica in suoli a grana fine.

Il flusso elettro-osmotico è ben controllato, essendo confinato nei volumi attraverso i quali è attivo il campo elettrico

Essendo ζ negative per un dato suolo, il flusso elettro-osmotico è diretto verso il catodo.

Fattori ed effetti importanti nella decontaminazione elettrocinetica

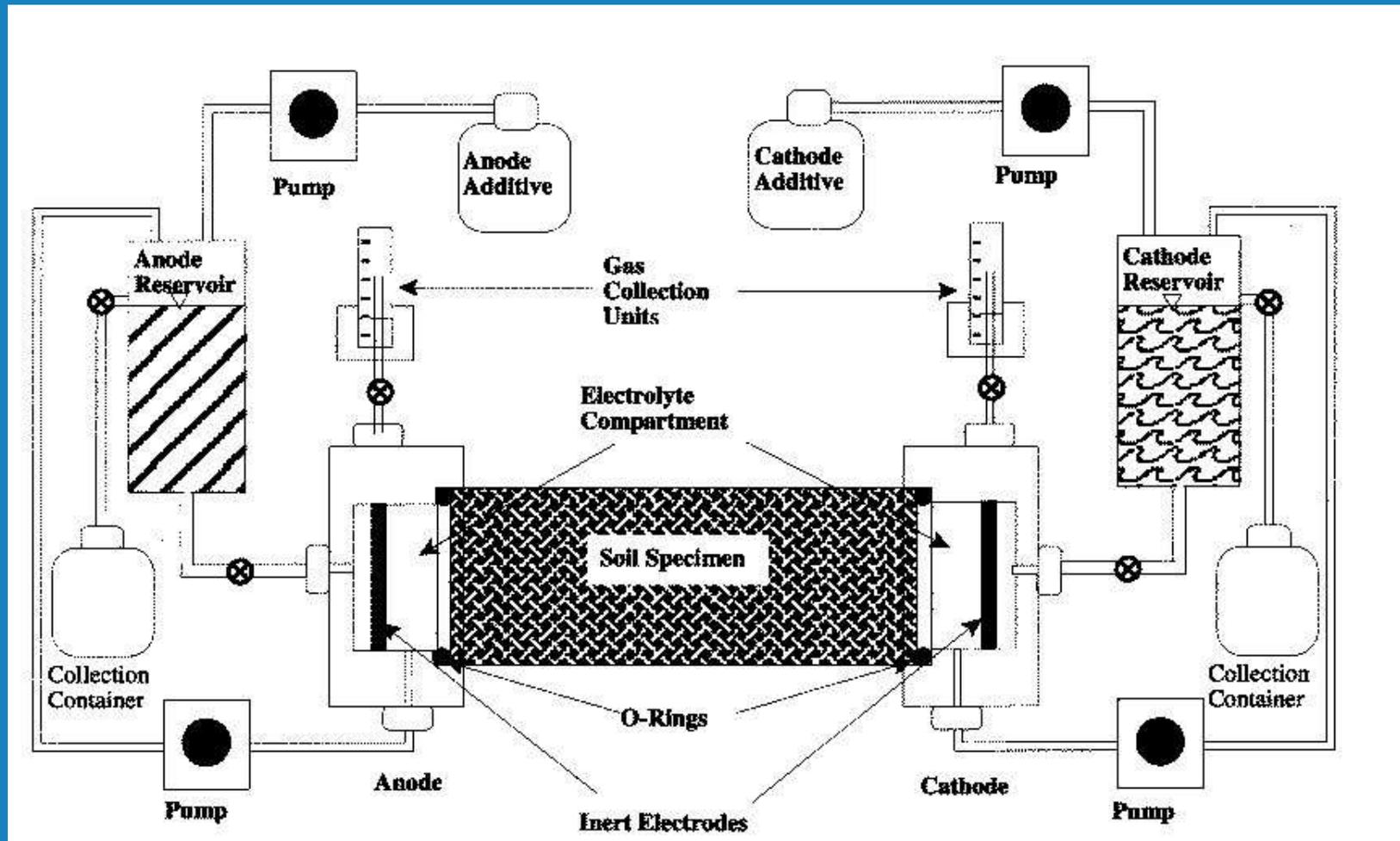
Chimica del suolo, o interazione suolo-contaminante: La cinetica della rimozione di contaminanti è legata a fenomeni di adsorbimento, scambio ionico, capacità tamponante

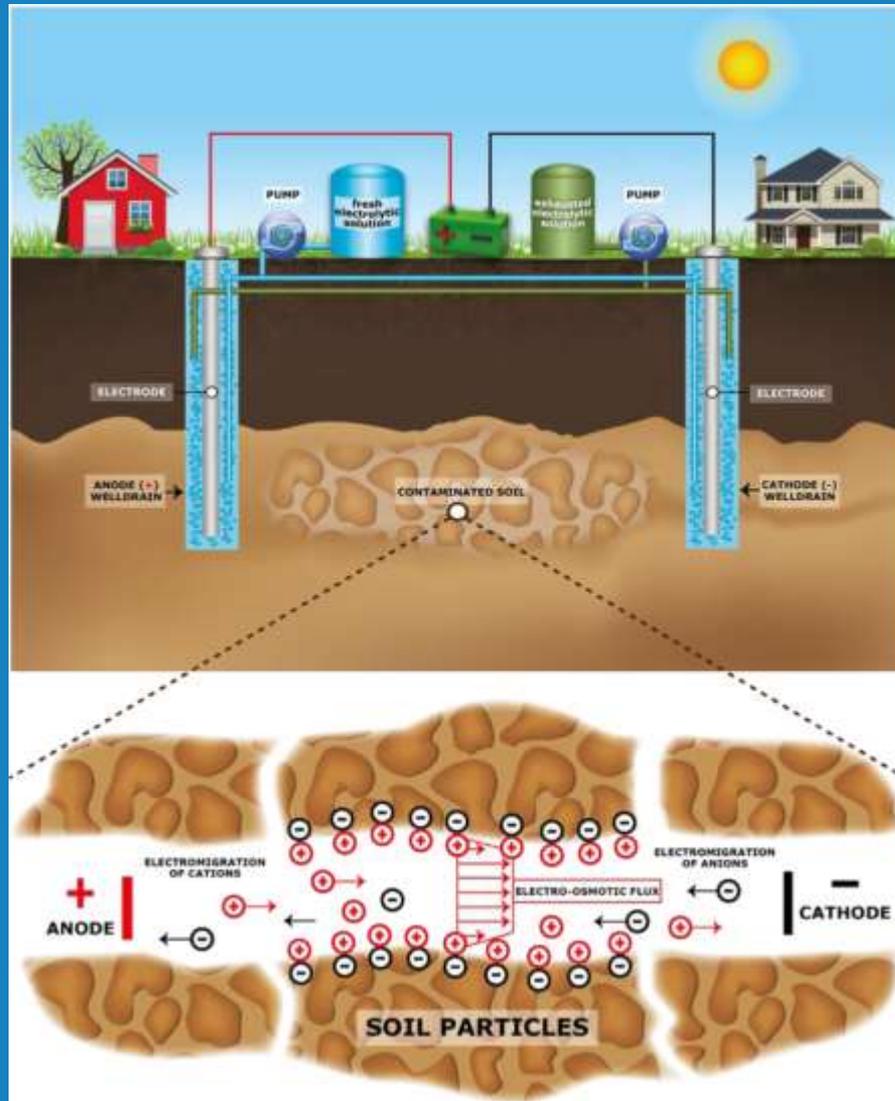
Contenuto d'acqua: distribuzione disomogenea di umidità e consolidamento possono essere generati da trattamenti elettrocinetici

Struttura del suolo: collasso della tessitura porosa del suolo e blocco del flusso elettro-osmotico possono avere luogo a causa della precipitazione di idrossidi/carbonati/sali basici nelle porzioni di suolo prossime ai catodi

Posizionamento degli elettrodi e loro struttura: Solidità degli elettrodi, agevole lavorabilità, stabilità chimica, costi, sono fattori primari. Grafite, titanium attivato, sono materiali elettrodici di interesse pratico

Apparato per studi di decontaminazione elettrocinetica





Trasporto sotto l'azione di un campo elettrico: elettromigrazione

La dipendenza della elettromigrazione ionica
dal gradiente di potenziale:

$$v_m = \nu E$$

In cui v_m è la velocità ionica, ν è la mobilità ionica, che tipicamente assume valori attorno a $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (circa un ordine di grandezza maggiori per H^+ e OH^-)

L'elettromigrazione è influenzata da campo elettrico e forza ionica

Decontaminazione elettrocinetica: tempo richiesto/1

$$v = \frac{(v_i^* + k_e) E}{R_{dc}}$$

v velocità di trasporto delle specie (LT^{-1})

v^* = mobilità ionica effettiva $L^2T^{-1}V^{-1}$

k_e = coefficiente di permeabilità elettro-osmotica $L^2T^{-1}V^{-1}$

R_{dc} = fattore di ritardo (adimensionale, dipende da tipo di suolo, pH, e natura del contaminante, ne riflette dissoluzione e desorbimento $E =$ gradiente del potenziale elettrostatico $V L^{-1}$

Sulla base degli sviluppi precedenti si definisce il parametro β :

$$\beta = \frac{(v_i^* + k_e) / R_{dc}}{\sigma^*}$$

In cui σ^* è la conduttività effettiva del suolo

Decontaminazione elettrocinetica: tempo richiesto/2

β è un parametro fondamentale nella decontaminazione elettrocinetica dei suoli. Il suo valore varia tra $1 \cdot 10^{-9}$ e $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$

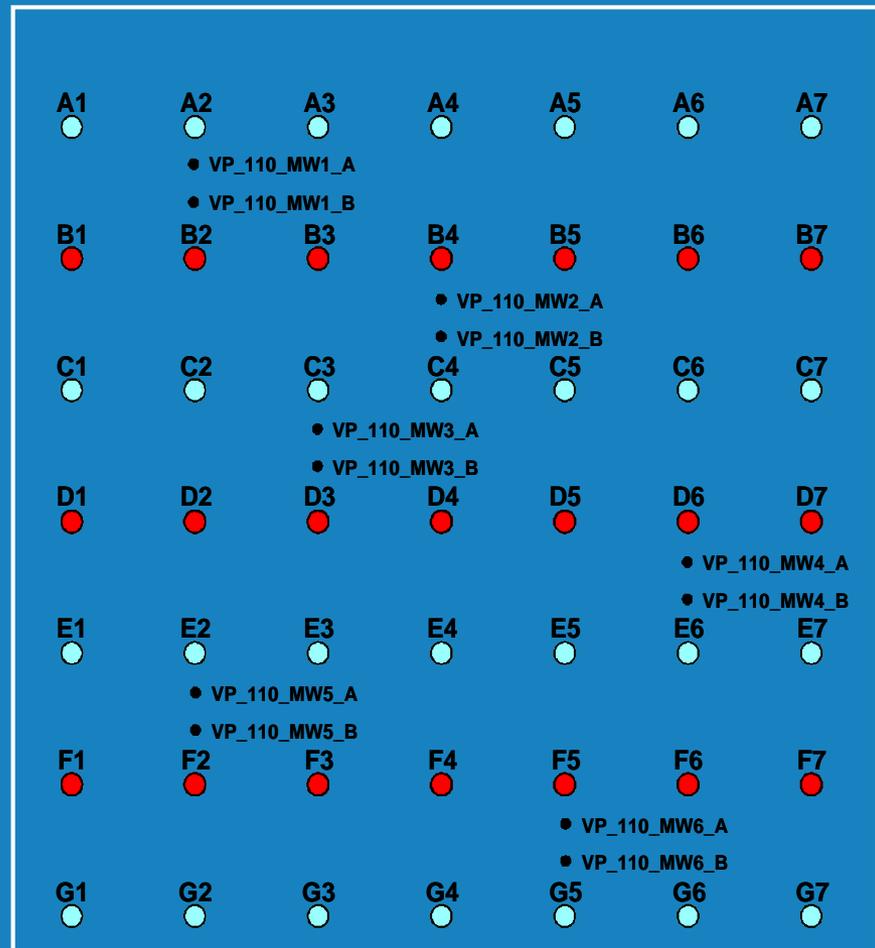
Se si sceglie il valore della corrente imposta nel trattamento, il tempo di decontaminazione è:

$$T_E = \frac{1}{\beta} \frac{L_E}{I_d}$$

In cui I_d è la densità di corrente = I/A (amp L^{-2}), I è la corrente totale, A la sezione trattata.

Qualche dato

Impianto pilota per estrazione di Hg da terreno di ex cloro-soda



● Cathode
 ● Anode
 ○ Monitoring wells

Results for Mercury concentration in soils

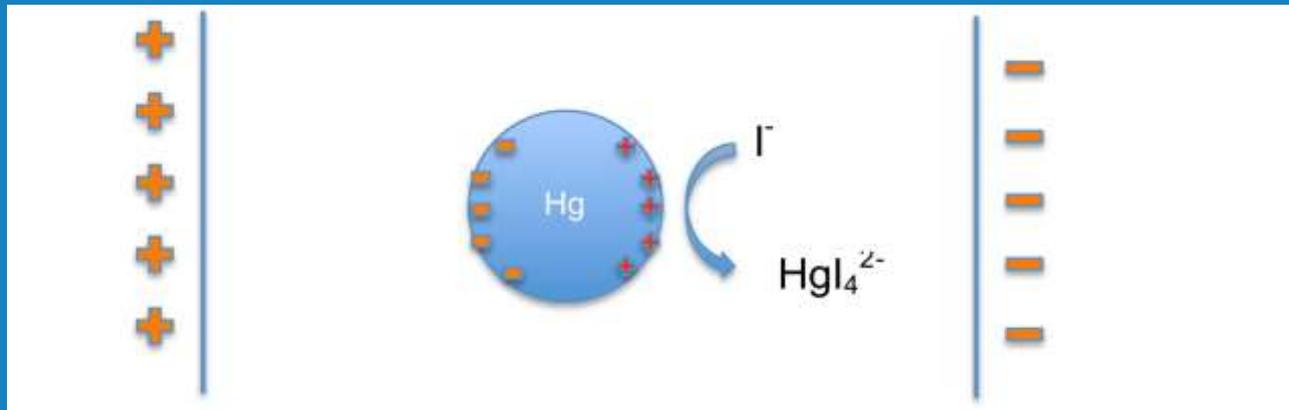
Soil sampling point	M.U.	Campaign 1	Campaign 2	Campaign 3	Campaign 4
		15-Feb-08	02-Apr-08	15-May-08	11-Jul-08
VP_110_MW_1	mg/kg TS	12,9	13,6	8,2	2,7
VP_110_MW_2	mg/kg TS	4,8	10,3	3,4	3,2
VP_110_MW_3	mg/kg TS	3,0	4,6	11,2	2,9
VP_110_MW_4	mg/kg TS	6,9	13,3	17,6	2,1
VP_110_MW_5	mg/kg TS	7,0	4,2	< 0,1	4,6
VP_110_MW_6	mg/kg TS	3,2	56	12,8	2,7

- **Risultati preliminari interessanti**
- **grandi possibilità di ottimizzazione**

Un esteso studio di speciazione², test di cessione e analisi di rischio è indispensabile

- Nel caso dell'inquinamento da Hg, la presenza dell'inquinante in forma metallica è frequente, e ne rappresenta una componente potenzialmente molto pericolosa e difficilmente estraibile
- Il trattamento elettrochimico è estremamente efficace nella sua estrazione

Le (micro)gocce di Hg immerse in un campo elettrico e attraversate da linee di corrente possono essere destabilizzate



Enhancements in ElectroKinetic Remediation Technology: Environmental assessment in comparison with other configurations and consolidated solutions

*Marco Vocciante ^{a,†}, Antonio Caretta ^b, Letizia Bua ^b, Roberto Bagatin ^c,
Sergio Ferro ^d*

^a DICCA, Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università , Italy

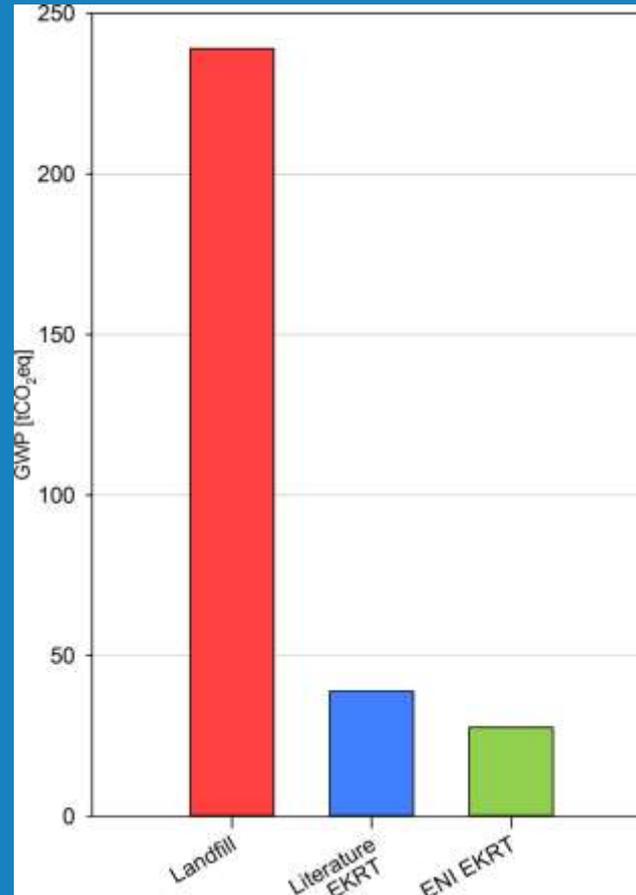
^b Istituto ENI Donegani, Via Fauser 4, 28100 Novara, Italy

^c Istituto ENI Donegani, Via Maritano 26, 20097 S. Donato Milanese, Milano, Italy

^d Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi di
Ferrara, Italy (attualmente: Ecas4 Australia Pty Ltd)

Chemical Engineering Journal 289 (2016) 123–134

La decontaminazione elettrocinetica è conveniente dal punto di vista energetico



Aspetti storici: il de-watering e il consolidamento dei suoli

Casagrande, 1939 – Stabilization of railway cutting and permitted safe construction

Casagrande, 1940 – Stabilisation of excavation for U-Boat pens
US Army Corps of Engineers, 1997 – Lowering of Piezometric level in
clay core of East Branch Dam, Ohio

Casagrande 1967 – Ontario, Slope stabilisation using EO to generate
pore water tension

Bjerrum, 1967 – Norway, EO consolidation used to stabilise quick-clay
Wade, 1975 – Stabilisation of 30m high slope in clayey silt

Casagrande, 1978 – Canadian Pacific Railway cuttings, EO used to
strengthen slopes in weak soil and reduce land-take

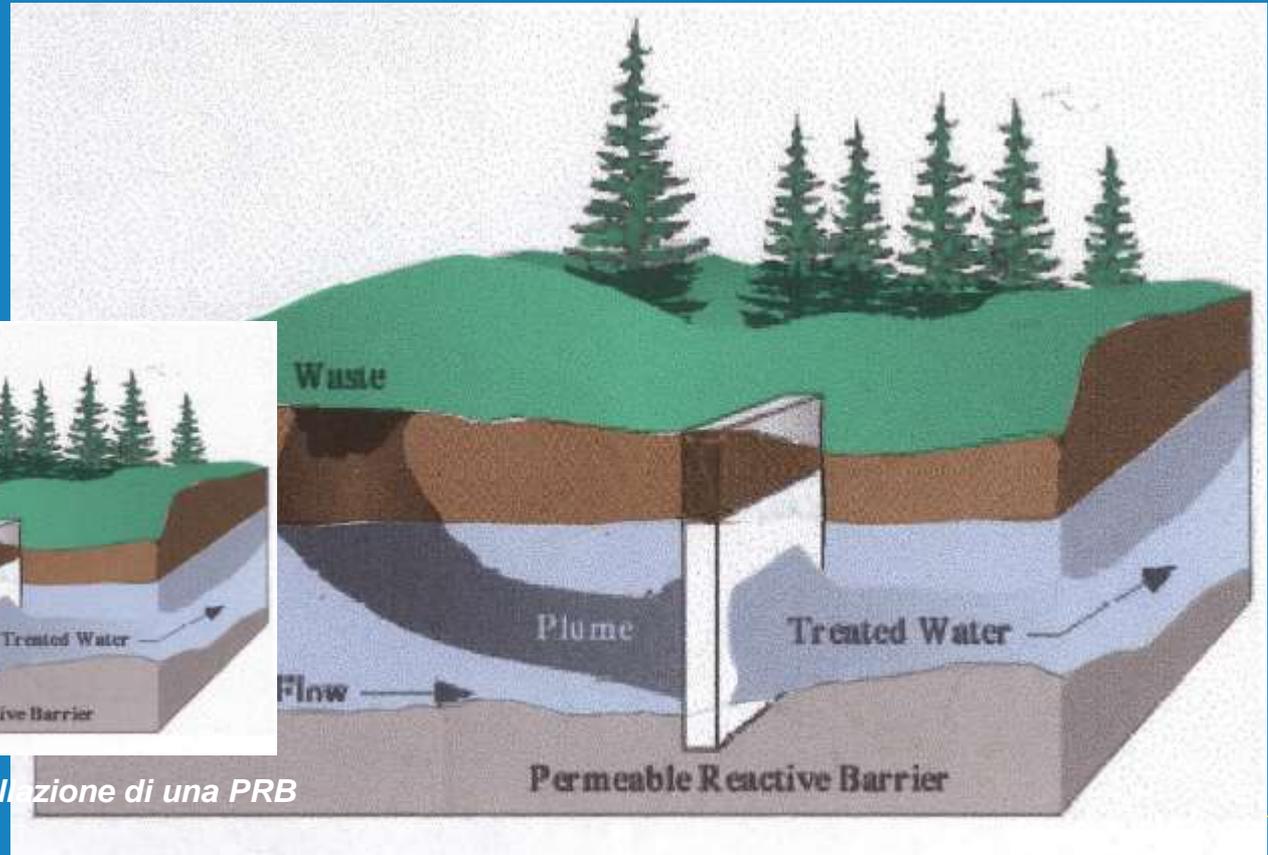
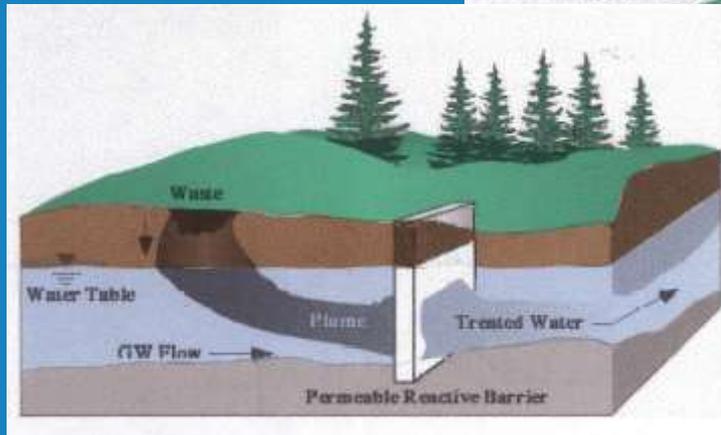
PERMEABLE REACTIVE BARRIERS

Groundwater treatment

Definition and methodology

PRB normal with respect to groundwater flow.

Containing reactive material



Veduta schematica dell'installazione di una PRB

Conclusioni

- La decontaminazione elettrochimica dei suoli è particolarmente interessante nel caso di mtrici compatte, di bassa permeabilità idraulica
- E' praticabile *in situ*, oppure *on site*
- E' abbinabile ad altre tecniche di decontaminazione (fitoremediation, barriere permeabili reattive)
- Comporta consumi energetici e costi interessanti
- Apre la strada a sviluppi, “scorciatoie”, di notevole interesse pratico