

## Trattamento combinato mediante ossidazione chimica in situ e surfattanti per la bonifica di un acquifero contaminato da idrocarburi pesanti in Italia

Durante un progetto di riqualificazione di un'area residenziale a Milano, è stata individuata una contaminazione da idrocarburi pesanti nei terreni e nell'acquifero sottostanti (Figura 1). I terreni superficiali, contaminati a causa delle perdite di una vecchia cisterna interrata di gasolio (UTS), sono stati immediatamente rimossi e smaltiti in discarica. Tuttavia successive indagini hanno identificato una contaminazione residua della falda e, pertanto, è stato implementato un approccio di trattamento ad ampia scala basato sui risultati ottenuti da prove di laboratorio, da una caratterizzazione ad alta risoluzione del sito e da una prova pilota in campo.

Ulteriori indagini effettuate in sito, attraverso l'uso di una sonda tipo M.I.P, hanno permesso di individuare due aree principali contaminate di circa 550 m<sup>2</sup> ciascuna ed uno spessore saturo da trattare di circa 3 metri, dai 20 metri ai 23 metri al di sotto del piano campagna. Le concentrazioni massime di TPH rilevate nelle acque sotterranee raggiungevano valori di 4 mg/L mentre nei terreni insaturi circa 1000 mg/kg. La società di consulenza A.S.T.C. Remediation ha, quindi, attuato una strategia di bonifica combinata su vasta scala, basata sull'uso di un approccio di tipo fisico (SEOR – Surfactant Enhanced Oil Recovery) seguito da ossidazione chimica in situ (ISCO). È stato, quindi, iniettato in falda, attraverso una griglia iniettiva standard, un totale di 30.000 kg di Klozur® SP persolfato di sodio (3.4 gr di Klozur SP per Kg di terreno) attivato alcalinamente. Raggiunti gli obiettivi di bonifica di 0.35 µg/L per TPH, la chiusura del procedimento di bonifica è stata ottenuta nel 2016.



Figura 1. Visione d'insieme del sito e delle aree di trattamento

### Tipologia ed ubicazione

Perdita da serbatoi interrati  
in un'azienda di servizi

Milano, Italia

### Società di consulenza

A.S.T.C. Remediation

### Tecnologia

Klozur® SP attivato  
alcalinamente

### Contaminanti obiettivo

Idrocarburi C<sub>12-24</sub>  
nell'intervallo del diesel

### Tipologia di matrice

Sabbia fine

### Risultati del trattamento

Riduzione in falda e terreni  
Chiusura del procedimento  
di bonifica

## Attività preliminari

Si è proceduto, per prima cosa, alla rimozione dei serbatoi interrati danneggiati mentre i terreni maggiormente contaminanti fra 6 m e 8 m da p.c. sono stati asportati, smaltiti e delimitati, per motivi strutturali e di sicurezza, da pareti contenitive in cemento. Successivamente, sono stati caratterizzati circa 5.000 m<sup>2</sup> attraverso 42 perforazioni e 5 piezometri. Le analisi dei terreni e delle acque di falda hanno evidenziato la presenza di idrocarburi pesanti a catena lunga (C<sub>12</sub> – C<sub>40</sub>) ad una profondità compresa tra i 18 m e i 23 m da p.c. in due aree principali pari a circa 550 m<sup>2</sup> ciascuna. Ulteriori indagini in sito hanno evidenziato come la superficie piezometrica si trovasse ad una profondità di circa 18 m da p.c. e la velocità di flusso di falda fosse di circa 60 m/anno. La litologia, nell'intervallo di profondità di interesse, era composta principalmente da stratificazioni intercalate sature limo-sabbiose.

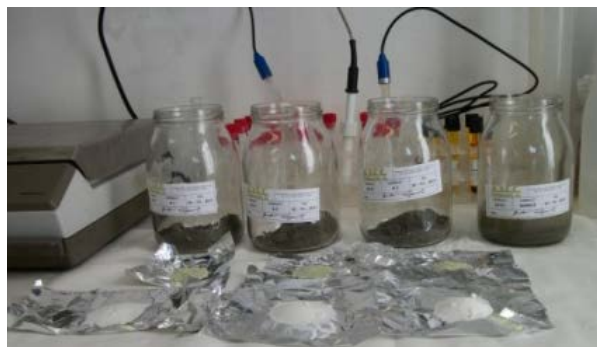


Figura 2. Preparazione della prova di laboratorio

## Prova di laboratorio

Sono state eseguite, utilizzando campioni di acqua di falda e terreno sito-specifici, prove di laboratorio al fine di valutare la richiesta di ossidante del terreno (SOD), il rendimento del persolfato attivato sia mediante perossido di idrogeno che alcalinamente e gli effetti del pretrattamento con surfattanti. Le prove sono state eseguite principalmente in due fasi separate, ossia una prima valutazione iniziale seguita da una di miglioramento ed ottimizzazione dei risultati ottenuti. Infine, una volta terminata la fase di laboratorio, è stata condotta una prova pilota in campo.

## Prova pilota in campo

A.S.T.C. Remediation ha effettuato una prova pilota iniettando in pressione in falda, fra le profondità di 22 m e 24 m da p.c., persolfato di sodio attivato con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unitamente a solfato di ferro secondo una griglia iniettiva triangolare regolare collocata in una delle aree maggiormente contaminate (Figura 3). L'area presentava un'estensione pari a circa 130 m<sup>2</sup>. La prova pilota è durata 7 giorni, iniettando in 3 punti fissi e monitorando, in modo continuo, la temperatura, la pressione iniettiva ed i dosaggi di reagenti applicati con lo scopo di applicare univocamente la stessa quantità di reagente all'interno di ciascun punto. Sono stati iniettati complessivamente circa 22 m<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 17% di soluzione, 1.300 kg di Klozur SP al 15%



Figura 3. Piezometri di monitoraggio in rosso. Punti iniettivi in blu.

di soluzione e 300 kg di FeSO<sub>4</sub>. I risultati di monitoraggio, riportati in tabella 1, hanno evidenziato una riduzione significativa delle concentrazioni nei terreni mentre è stato mediamente osservato un incremento delle concentrazioni in soluzione dimostrando il rilascio in falda della massa di TPH in fase adsorbita. Un'analisi delle specie idrocarburiche ha evidenziato, inoltre, come le molecole più leggere siano state preferibilmente trattate durante la prova. (Tabella 2).



Concentrazioni in falda, µg/L	Prima della prova	Dopo la prova	
TPH	298	556	
Concentrazione nei terreni, mg/kg	Prima della prova	Dopo il trattamento	Riduzione COC
TPH @ 22-23 m bgl	4,127	934	77%
TPH @ 23-24 m bgl	2,184	152	93%

Tabella 1. Concentrazioni contaminanti in falda e nei terreni prima e dopo la prova pilota.

Specie idrocarburiche, mg/kg		Prima della prova	Dopo la prova	Riduzione COC
<b>C9 – C18</b>	Alifatici	1740	398	77%
<b>C19 – C36</b>		594	155	26%
<b>C9 – C10</b>	Aromatici	136	16	93%
<b>C11 – C22</b>		166	22	87%

Tabella 2. Analisi media delle specie idrocarburiche prima e dopo la prova pilota

## Post pilota: ulteriori indagini

A seguito dei risultati della prova pilota, sono state svolte in sito ulteriori indagini MIP al fine di delineare al meglio la distribuzione verticale e orizzontale della contaminazione TPH presente, identificando univocamente zone di sottosuolo con elevate concentrazioni contaminanti. Inoltre, è stata eseguita una seconda prova di laboratorio con lo scopo di valutare suddetti elevati livelli di contaminazione.

I risultati di tale prova hanno evidenziato come un trattamento sequenziale della porzione satura, mediante surfattanti seguiti da Klozur SP attivato alcalinamente, risultasse la soluzione di bonifica migliore per il sito. Infatti, il trattamento con surfattanti consentiva di modificare la tensione superficiale degli idrocarburi, riducendo le loro caratteristiche idrofobiche e favorendo il contatto fra la contaminazione ed il Klozur SP attivato alcalinamente.

## Applicazione ad ampia scala

L'applicazione ad ampia scala è consistita nell'installazione di 53 punti iniettivi nelle due aree sorgenti. I pozzi di iniezione multilivello presentavano un intervallo fenestrato tra i 20 m e i 23 m di profondità da p.c. ed erano posizionati ai vertici di una griglia esagonale regolare di lato 3 metri (Figura 4). Questo ha consentito una distribuzione omogenea di una specifica quantità di reagente per metro verticale.

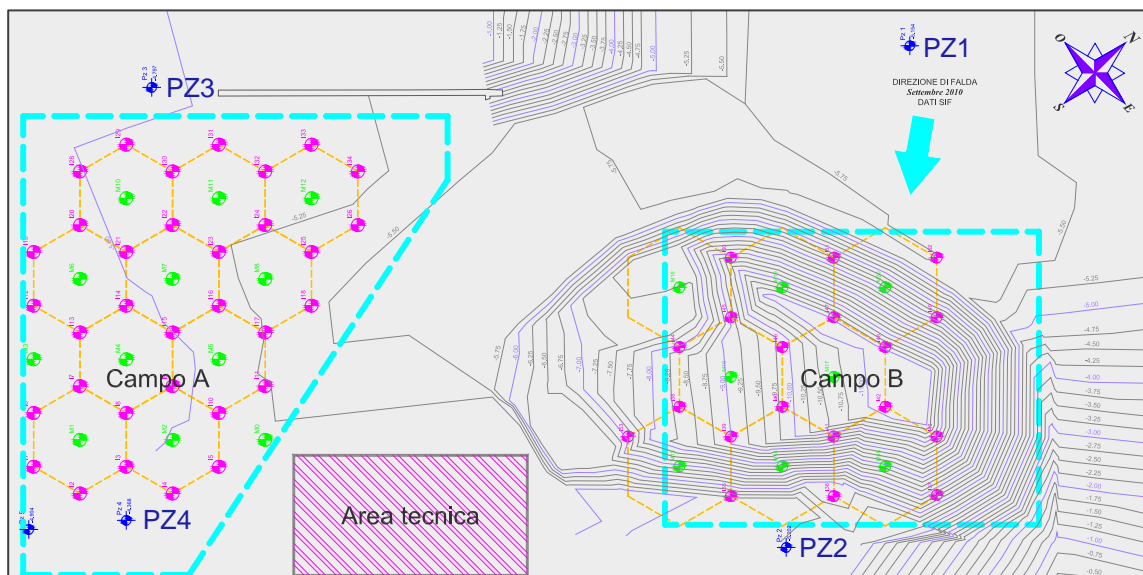


Figura 4. Schema iniettivo per le due aree contaminate oggetto di trattamento ad ampia scala

Come prima azione d'intervento, è stato effettuato, per circa 4 mesi, un trattamento con surfattante a base di carbonio con lo scopo di desorbire e rimuovere parte della massa idrocarburica TPH adesa alla matrice. Sono stati applicati circa 700 kg di surfattante utilizzando i 53 pozzi di iniezione, recuperando poi l'acqua di falda dai pozzi di monitoraggio. Il rendimento di rimozione è stato verificato una volta a settimana, analizzando l'acqua estratta con un fotometro portatile. L'applicazione SEOR si è conclusa con numerosi cicli di lavaggio mediante acqua pulita al fine di ridurre la concentrazione del surfattante residuo in falda prima dell'applicazione ISCO.

Una volta terminato il trattamento SEOR, sono state effettuate iniezioni di reagente Klozur SP attivato alcalinamente al fine di eliminare la contaminazione residua. In una prima fase, sono stati applicati in totale circa 20000 kg di Klozur SP al 15% di soluzione e 25 m<sup>3</sup> di NaOH al 25% di soluzione nelle due aree sorgente individuate, per un totale di 6 mesi di trattamento ISCO. Per ogni maglia di iniezione esagonale, l'applicazione è stata eseguita simultaneamente attraverso i pozzi multilivello in modo da ottenere una distribuzione omogenea del reagente all'interno dello spessore saturo contaminato. I reagenti sono stati iniettati utilizzando pompe a bassa portata per evitare la generazione di sovrappressioni nell'acquifero, raggiungendo gli obiettivi di bonifica (0.35 µg/L) in alcuni dei punti di conformità (Pz1, Pz2, Pz3) (Figura 4).

A maggio 2015, i punti di monitoraggio Pz1, Pz2 e Pz3 risultavano aver raggiunto l'obiettivo di bonifica di 0.35 mg/L mentre il piezometro Pz4 era ancora al di sopra dei limiti di legge (Tabella 3). Conseguentemente, ad agosto 2015, è stata eseguita un'ulteriore campagna applicativa di 10000 kg di Klozur SP al 15% di soluzione e di 5 m<sup>3</sup> di NaOH al 25% di soluzione al fine di completare il trattamento dell'area A. I successivi monitoraggi (Figura 5) hanno evidenziato il trattamento completo in tutti e quattro i punti di conformità. Ad ottobre 2016, le autorità locali hanno verificato il raggiungimento degli obiettivi di bonifica anche nel punto di conformità Pz4, all'interno dell'Area A, senza aver osservato un ritorno delle concentrazioni contaminanti nei 12 mesi successivi al secondo trattamento ISCO. La chiusura del procedimento di bonifica è stata ottenuta a dicembre 2016.



Concentrazioni di TPH in falda, µg/L	Maggio 2015	Ottobre 2016
Pz 1	<50	<50
Pz 2	<50	<50
Pz 3	<50	<50
Pz 4	2058	147

Tabella 3. Risultati finali e dopo la prima campagna ISCO: dati di monitoraggio a Maggio 2015 ed ottobre 2016

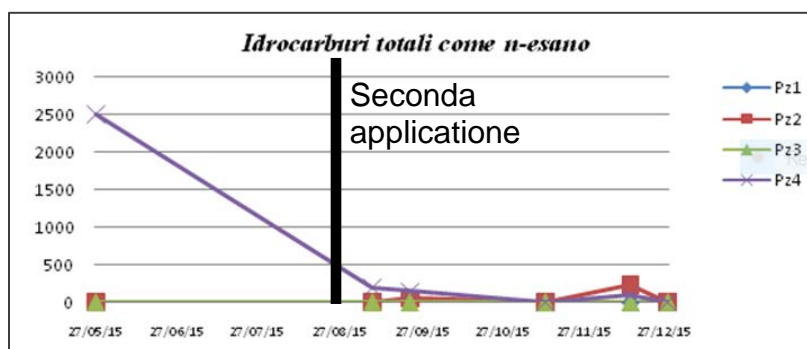


Figura 5. Concentrazioni degli idrocarburi (µg/L) nei punti di conformità dopo la seconda applicazione.

## Conclusioni

Il presente progetto rappresenta un approccio di trattamento integrato fisico (SEOR) e chimico (ISCO) per una bonifica di successo di un acquifero contaminato da TPH in un'area urbana densamente popolata. Dopo il primo evento di iniezione dei reagenti per ISCO, i valori di concentrazione di TPH in falda sono stati ridotti con successo fino ai valori obiettivo in tutta l'area di trattamento eccetto un punto di conformità. Pertanto una seconda fase iniettiva, mediante Klozur SP attivato alcalinamente, ha favorito il trattamento finale delle concentrazioni di TPH residue fino a raggiungere l'obiettivo di bonifica in tutti punti. Con questo risultato le autorità locali hanno confermato che gli obiettivi di bonifica erano stati raggiunti e la chiusura del sito è stata certificata nel dicembre 2016.

Questo approccio di trattamento combinato è stato sviluppato sulla base dei risultati ottenuti nelle prove di laboratorio e pilota in campo, coinvolgendo tutte le parti interessate come i proprietari del sito, gli enti di controllo e la società di consulenza, contribuendo, quindi, al successo del progetto di bonifica. È stato dimostrato, inoltre, come la scelta di effettuare opportune prove di laboratorio e di campo, insieme ad una buona caratterizzazione del sito, possano essere strumenti indispensabili nella progettazione di interventi di bonifica su larga scala.

Klozur is a Trademark of PeroxyChem. © 2017 PeroxyChem. All rights reserved. Document 111-01-ESD-17-IT. The information contained herein is presented to the best of our knowledge, PeroxyChem makes no representations or warranties regarding the accuracy, quality, or reliability of this information and shall under no circumstances be liable with respect to such information.