

Persolfato Klozur®: consigli per il Soil Mixing e Linee Guida Applicative

Il persolfato Klozur® è un prodotto chimico ad elevata purezza utilizzato in applicazioni ambientali, e a livello mondiale, come tecnologia di Ossidazione Chimica *In Situ* (ISCO) per il trattamento di una vasta gamma di contaminanti presenti in terreni e acquiferi. Attraverso l'uso delle tecnologie brevettate¹ PeroxyChem, il persolfato Klozur può essere attivato per dar luogo alla formazione di radicali liberi, sia ossidanti che riducenti, altamente reattivi e in grado di trattare in modo efficace i contaminanti di interesse. Si tratta di una tecnologia consolidata, che è stata impiegata con successo in migliaia di siti in tutto il mondo e scientificamente validata in centinaia di pubblicazioni e presentazioni congressuali.

La tecnologia che fa uso di persolfato Klozur comprende diversi prodotti ad elevata purezza, tra cui:

Klozur SP, a base di persolfato di sodio, è un composto altamente solubile, utilizzato da più di un decennio per la bonifica di aree sorgenti contaminate da composti organici, anche recalcitranti.

Klozur KP, a base di persolfato di potassio, presenta una solubilità più bassa di più di un ordine di grandezza rispetto al persolfato di sodio. Questa caratteristica lo rende un ossidante a rilascio prolungato, utile per il trattamento di suoli a bassa permeabilità e per applicazioni all'interno di barriere permeabili reattive.

Klozur CR, costituisce, invece, una tecnologia di bonifica che unisce l'ossidazione chimica (ISCO) al biorisanamento aerobico potenziato. Si tratta di una miscela omogenea a base dei prodotti Klozur SP e PermeOx® Ultra e viene utilizzato normalmente per il trattamento di aree sorgenti e pennacchi a bassa o moderata contaminazione.

I prodotti Klozur vengono tipicamente applicati utilizzando tecnologie di iniezione, di soil mixing o in scavo al fine di favorire il contatto tra Klozur ed i contaminanti di interesse. L'obiettivo principale di questo documento è quello di descrivere la strategia di applicazione dei prodotti Klozur basata sul "soil mixing".

Soil Mixing

La strategia di soil mixing comporta tipicamente la miscelazione meccanica dei terreni con il persolfato Klozur ed i necessari reagenti attivatori. L'agitazione meccanica rompe la naturale struttura del suolo e aiuta a stabilire il contatto tra il persolfato Klozur attivato e la contaminazione presente nel suolo stesso. Tale contatto risulta fondamentale per un trattamento di successo e può essere particolarmente utile nel trattamento di aree sorgenti e di suoli a bassa permeabilità costituiti da limi e/o argille.

La tecnologia ISCO funziona grazie al **contatto** tra una sufficiente quantità di persolfato attivato e la massa contaminante presente

Principali vantaggi del Soil Mixing

- Molto efficace nello stabilire il contatto tra il persolfato attivato ed i contaminanti presenti nel suolo
- Può essere utilizzato per stabilire il contatto con materiali a bassa permeabilità
- Riduce l'effetto dell'eterogeneità del suolo del sito

- Favorisce il contatto dei reagenti con le zone ad alta concentrazione di contaminanti, comprese le fasi liquide non acquose (NAPLs)
- Si tratta di un processo rapido, che ben si adatta al trattamento di aree sorgenti di contaminazione
- Possono essere aggiunti ammendanti per aumentare la resistenza del suolo e ridurre il flusso di contaminanti potenzialmente in uscita dall'area di trattamento

Il Soil Mixing *in situ* mediante persolfato Klozur attivato può essere combinato con una seconda tecnologia di bonifica: la Stabilizzazione *In Situ* (ISS). La combinazione tra ISCO e ISS si ottiene mescolando il prodotto Klozur SP attivato con alcuni materiali come il cemento Portland, la bentonite o altri composti di solidificazione. Il vantaggio principale derivante dall'azione combinata delle due tecnologie consiste nella riduzione della massa di contaminanti presenti, ad opera della ISCO, e nella riduzione del potenziale flusso di contaminanti in uscita dall'area di trattamento, operata invece dalla tecnica ISS. Inoltre, l'utilizzo di cemento Portland per ISS contribuisce ad aumentare la resistenza del suolo, fornendo, quindi, una maggiore consistenza al terreno trattato.

Metodi di Soil Mixing

Esistono differenti metodi che possono essere usati per miscelare il persolfato Klozur con il terreno al fine di garantire un contatto diretto con la contaminazione.

Benne da scavo

Per la miscelazione dei reagenti con il terreno, possono essere utilizzate benne montate su ruspe o escavatori. Tale metodo generalmente ha un costo di mobilitazione relativamente basso, ma risulta poco efficace dal momento che presenta una profondità di applicazione limitata alla superficie e la miscelazione con il terreno avviene solamente all'interno dell'intervallo di profondità di interesse. A causa di tali limitazioni, il soil mixing mediante l'uso benne da scavo viene generalmente usato per siti piccoli caratterizzati da contaminazione superficiale.



Miscelatori a tamburo montati su escavatore

I miscelatori a tamburo montati su escavatore sono diventati sempre più avanzati e di utilizzo più comune. Tali miscelatori sfruttano generalmente il metodo di iniezione dei reagenti in forma liquida, o in forma di miscela solida, garantendo così il posizionamento dei prodotti in profondità; tali sistemi sono dotati, inoltre, anche di denti sul tamburo, favorendo così la miscelazione dei reagenti con il terreno. Molti miscelatori a tamburo consentono la rotazione del tamburo stesso e la creazione di molteplici assi di rotazione. Poiché tali miscelatori sono, in genere, bracci che possono essere montati sugli escavatori, presentano dei costi di mobilitazione relativamente bassi; tuttavia, la loro profondità funzionale, senza terrazzamento dei terreni, risulta limitata alla dimensione del braccio dell'escavatore (generalmente variabile tra i 4.5 m e i 7.5 m). Tali miscelatori risultano efficaci e possono mescolare tra le 200 e le 600 tonnellate di terreno al giorno.



Trivelle rotative

Le trivelle rotative sono dispositivi circolari che possono essere montati su diversi impianti di perforazione o gru. Le trivelle ruotano mescolando insieme i reagenti con il terreno. Molte trivelle rotative permettono l'iniezione in profondità dei reagenti, sia in forma liquida che in forma di miscela solida, attraverso ugelli per iniezione presenti nelle lame rotanti. I costi di mobilitazione delle trivelle rotative generalmente crescono all'aumentare della dimensione della trivella stessa e all'aumentare della profondità da raggiungere. Tuttavia, certe trivelle rotative possono essere in grado di effettuare soil mixing a profondità non raggiungibili con altre tecnologie. Pertanto, si tende ad usare le trivelle rotative per progetti di soil mixing in cui ci sia necessità di raggiungere profondità maggiori di 8 – 9 m dal piano campagna.

Screening

I reagenti secchi come Klozur possono essere miscelati direttamente in superficie con i terreni di scavo prima di essere ricollocati poi all'interno dell'area.

Alternativamente, il Soil Mixing viene normalmente effettuato dividendo l'area del sito in celle; a seconda delle necessità, la dimensione di tali celle può variare, anche se in genere sono di forma quadrata con lato compreso fra 3 a 4.5 m. Nel caso di utilizzo di trivelle, la dimensione della cella generalmente corrisponde al diametro della trivella stessa. Nel caso di applicazione di reagenti liquidi, o miscele solide, in profondità, dovranno essere stabiliti preventivamente anche gli intervalli verticali, ciascuno dei quali sarà caratterizzato da una specifica quantità di reagente applicato; l'altro approccio comunemente utilizzato consiste nel mescolare l'intero intervallo verticale di riferimento in modo tale da assumere una distribuzione media sia del contaminante che del reagente.

Quest'ultimo metodo tratterebbe, quindi, l'intervallo verticale in un'unica fase e, pertanto, i reagenti possono essere aggiunti in superficie e successivamente mescolati in profondità.



Il Soil Mixing può essere effettuato sia nel caso di zone sature contaminate che insature (zona vadosa). Tuttavia, le reazioni ISCO del persolfato attivato necessitano della presenza di fase acquosa. Per tale motivo, le applicazioni nella zona vadosa potrebbero richiedere l'aggiunta di acqua; in ogni caso, all'interno della maggior parte dei suoli è contenuta un'umidità intrinseca che contribuisce a diminuire, se non eliminare, la necessità di una significativa idratazione dei terreni insaturi. L'acqua viene generalmente aggiunta se i reagenti devono essere iniettati come liquidi o miscele solide o applicati in superficie; un eccesso di acqua potrebbe, infatti, richiedere tempo per il drenaggio. Per eventuali approfondimenti, si prega di leggere il paragrafo sull'esperienza acquisita.

Attivazione del Persolfato

I potenti radicali liberi, in grado di trattare la maggior parte dei contaminanti di interesse in campo ambientale, si formano una volta che il persolfato viene attivato. I metodi di attivazione più comuni prevedono l'innalzamento del pH, l'utilizzo di ferri chelati, di ferro zero-valente, di calore oppure di perossido d'idrogeno. Occorre sempre considerare la compatibilità tra il persolfato Klozur attivato ed i materiali con i quali il persolfato entra in contatto, come, ad esempio la strumentazione utilizzata in fase iniettiva o di soil mixing. Tuttavia, mentre tutti i metodi di attivazione consigliati da PeroxyChem possono essere applicati mediante soil mixing *in situ*, non bisogna sottovalutare, invece, la compatibilità dei materiali della strumentazione con il persolfato attivato dal momento che la strumentazione per miscelazione potrebbe essere costituita da componenti contenenti acciaio al carbonio, una

forma di ferro zero-valente reattiva con il persolfato in condizioni di pH neutro e acido. Tuttavia, come indicato nella Tabella 4 della “Guida sulla Corrosione e sui Materiali Compatibili con il persolfato Klozur” di PeroxyChem, l'acciaio al carbonio subisce processi di corrosione significativamente inferiori in condizioni alcaline.

Pertanto, grazie all'azione meno corrosiva sui metalli (come l'acciaio al carbonio), l'attivazione alcalina del persolfato è il metodo più comunemente utilizzato nelle applicazioni che prevedono il soil mixing *in situ*. In ogni caso, qualsiasi tipo di strumentazione che debba entrare in contatto con i prodotti, deve risultare chimicamente compatibile con i reagenti stessi; pertanto, a seconda del tipo di prodotto o della particolare miscela di reagenti utilizzata, potrebbe anche essere necessario prevedere, per la strumentazione applicativa impiegata, differenti tipi di materiali.

Per ulteriori informazioni sui materiali consigliati, su come stimare la quantità di reagente alcalino necessario all'attivazione del persolfato, o per altre informazioni pertinenti, si prega di consultare la “Guida all'Attivazione Alcalina” di PeroxyChem.

Mixing

Le soluzioni di reagenti e di NaOH al 25% possono essere iniettate direttamente all'interno dell'intervallo verticale selezionato; diversamente i reagenti allo stato solido vengono spesso applicati tal quali alla superficie da trattare e solo successivamente mescolati con il sottosuolo. Inoltre, quando vengono applicati in superficie allo stato solido, i reagenti alcalini hanno una minore capacità di entrare in contatto con il sottosuolo da trattare nello specifico intervallo verticale selezionato; pertanto, i reagenti alcalini allo stato solido tendono ad essere utilizzati principalmente nelle applicazioni più superficiali, richiedendo anche tempistiche di miscelazione *in situ* maggiori per il raggiungimento di una uniforme distribuzione sotterranea.

Combinare ISCO con ISS

- **Cemento Portland, solido**

Il cemento Portland contiene una notevole quantità di ossido di calcio insieme ad altri composti principali come silice, ossidi di alluminio e gesso e risulta essere stato applicato con il persolfato Klozur al fine di migliorare le caratteristiche geotecniche dei terreni rimaneggiati. A dosaggi elevati, il cemento Portland può costituire una strategia di bonifica combinata in grado di ridurre sia la massa contaminante presente (attraverso l'Ossidazione Chimica *In Situ*, ISCO), sia il flusso dei contaminanti in uscita dal sito (mediante Stabilizzazione *In Situ*, ISS), anche con una singola applicazione. In ogni caso, si consiglia di valutare attentamente, prima dell'applicazione in campo, la potenziale evoluzione del calore generato dal sistema.

Agenti solidificanti

Per il miglioramento delle caratteristiche geotecniche dei terreni, in cui si prevede di effettuare il soil mixing, si possono utilizzare differenti tipi di composti per la solidificazione, parziale o completa, dei terreni stessi, come ad esempio:

- Cemento Portland
- Idrossido di Calcio - $Ca(OH)_2$ (calce idrata, calce spenta o calce caustica)
- Ossido di Calcio – CaO (calce viva)
- Ceneri Volanti (classe C e classe F)
- Scorie d'altoforno

- Polvere CKD (polvere captata da depolveratori dei forni da cemento)
- Polvere captata dai forni per calce
- Pozzolana
- Bentonite

Bisogna anche considerare sempre le eventuali impurità presenti nelle sostanze sopra indicate al fine di valutarne l'applicabilità in campo secondo le esigenze sito-specifiche.

Casi applicativi

Soil Mixing In Situ

Il soil mixing *in situ* per l'applicazione del persolfato Klozur è stato utilizzato in un gran numero di siti e, pertanto, sussistono un gran numero di casi applicativi che sono stati presentati anche in diverse conferenze. Ad esempio, Fulkerson et al. (2016) hanno presentato una serie di applicazioni di soil mixing, inclusi due progetti nei quali è stato utilizzato il Klozur SP attivato con calce, uno dei quali discusso ulteriormente da Perlmutter et al. (2017), progetto nel quale sono state utilizzate più di 335 ton di Klozur SP e 118 ton di calce idrata ottenendo un abbattimento dei contaminanti di interesse maggiore del 90% in 4 settimane. Morris et al. (2012) hanno utilizzato la combinazione di Klozur SP e calce idrata per il trattamento di una contaminazione complessa da pesticidi. In un altro sito trattato con persolfato Klozur attivato alcalinamente sono stati raggiunti valori di riduzione del tricloroetilene (TCE) variabili dal 96% al 99.9%, come osservato in 18 punti rispetto ai 21 punti di campionamento presenti nel sito stesso (Tarmann et al., 2012).

ISS e ISCO

Come descritto in Wiley e Block (2010), a Turtle Bayou è stata applicata, mediante l'uso di trivelle per soil mixing, una combinazione di cemento Portland, calce e 344,730 kg di Klozur SP. La quantità di cemento utilizzata è stata mantenuta a livelli tali da conferire consistenza al terreno e, allo stesso tempo, una malleabilità sufficiente in grado di favorire le molteplici applicazioni di prodotto. Come risultato dell'applicazione, è stato il raggiungimento dell'obiettivo di bonifica, ottenendo un abbattimento della massa contaminante maggiore dell'80% rispetto ai valori iniziali. La combinazione tra ISS e persolfato attivato è stata, inoltre, oggetto di studio da parte di Cassidy et al. (2015); tale ricerca ha dimostrato che, dopo una singola applicazione di Klozur SP attivato mediante cemento Portland, si può ottenere contemporaneamente un efficace trattamento ISCO da parte del persolfato attivato, una riduzione del flusso di contaminanti, grazie alla ISS, e il processo di ossidazione anaerobica degli idrocarburi.

Test su piccola scala

Per i progetti di soil mixing *in situ*, generalmente vengono fatti test su piccola scala per la valutazione di diversi aspetti sito-specifici, tra cui:

- Capacità Tampone: quantità di reagenti alcalini necessari a portare il sito a valori basici di pH (nel caso di attivazione alcalina del persolfato)
- Dosaggio di persolfato Klozur
- Dosaggio dell'agente stabilizzante
- Efficacia di trattamento della miscela di reagenti
- Resistenza del suolo ed altre proprietà

- Diminuzione della lisciviazione, in caso di approccio combinato ISCO e ISS

Esperienze acquisite in campo

Come nel caso di qualsiasi altra tecnologia, anche nel caso del soil mixing mediante persolfato attivato, si sono acquisite, durante le attività di campo, delle informazioni pratiche di fondamentale importanza; di seguito, se ne riportano le principali:

Polveri

L'applicazione dei prodotti in condizioni di vento e/o dall'alto può provocare la produzione di polveri. A seconda delle specifiche condizioni di cantiere, è necessario prendere in considerazione le opportune misure di attenuazione dei rischi. Le comuni misure di mitigazione dei rischi includono l'utilizzo di adeguati DPI, la riduzione dell'altezza di caduta dei reagenti, l'applicazione di reagenti in forma idratata, di evitare l'esposizione dei reagenti non idratati se la velocità del vento supera una certa soglia.

Espansione del suolo

A seguito delle applicazioni tramite soil mixing, i suoli potrebbero non risultare più così compatti come erano prima dell'applicazione. Ciò potrebbe provocare un eccesso di terreno trattato che potrebbe risultare non più applicabile all'interno dell'area di scavo. Il materiale in eccesso viene normalmente disposto a fianco o sopra l'area di scavo, oppure rimosso con lo smaltimento. Il materiale che viene disposto sopra l'area di scavo può, con il tempo, ritornare all'interno dello scavo, grazie al naturale lento processo di consolidamento dei terreni. Durante la fase di applicazione, si può prevedere anche la costruzione di berme intorno all'area di trattamento.

Drenaggio

Il soil mixing in zone insature, soprattutto nel caso in cui si aggiunga una notevole quantità di acqua, può determinare una certa liquefazione dei terreni. Tali condizioni possono persistere nel tempo soprattutto se sussiste un drenaggio di acqua limitato nell'area di mixing. Il problema più comune è rappresentato dal soil mixing in zone vadose a bassa permeabilità, che possono rimanere in uno stato di liquefazione per un lungo periodo di tempo, poiché l'acqua aggiunta tende a muoversi lentamente al di fuori dell'area.

Resistenza del suolo

A seguito di soil mixing *in situ*, la resistenza del terreno e, quindi, le caratteristiche di consolidamento dei terreni potrebbero non essere compatibili con le successive attività del sito. Tali caratteristiche, infatti, possono rendere difficili le operazioni di movimentazione di macchinari e/o di costruzione sul terreno stesso. Ciò può essere mitigato aumentando la resistenza del terreno attraverso l'aggiunta di agenti di solidificazione, come, per esempio, una fonte di calcio (idrossido di calcio, etc.) che possa reagire con il solfato residuo formando gesso oppure il cemento Portland. Possono essere usate quantità variabili di agenti di solidificazione al fine di ottenere specifiche caratteristiche di resistenza dei terreni.

Salute e Sicurezza

Il persolfato Klozur è stato applicato in modo sicuro ed efficace in migliaia di siti in tutto il mondo. Tuttavia, come per qualsiasi altro tipo di sostanza chimica, si raccomanda di mettere in atto le opportune procedure di sicurezza e di utilizzare strumentazioni adeguate. Quando si opera con il persolfato Klozur, bisogna assicurarsi di avere una ventilazione adeguata nell'ambiente di lavoro e opportuni dispositivi di protezione individuale, tra cui occhiali e vestiti protettivi, scarpe antinfortunistiche, guanti resistenti alle sostanze chimiche, elmetti protettivi e cuffie per la protezione dell'udito (quando si usa strumentazione Direct Push). Si raccomanda, inoltre, di indossare mascherine e occhiali protettivi in caso di esposizione a polveri, schizzi, vapori e spray. In aggiunta agli occhiali può essere utilizzata anche una visiera.

Polveri	Quando si applica qualsiasi reagente allo stato solido, può esserci produzione di polveri. PeroxyChem consiglia una corretta valutazione di tale eventualità e raccomanda l'utilizzo di dispositivi di protezione individuale (DPI) e di misure di mitigazione dei rischi.
Vapori Contaminanti	Il processo di miscelazione può esporre i terreni contaminati all'atmosfera, generando una fuoriuscita di vapori e causando, quindi, un potenziale pericolo per la salute e la sicurezza. Per alcune tecnologie di miscelazione sono state sviluppate cappe per ridurre al minimo i potenziali rischi.

Per le linee guida relative alla gestione dei prodotti, si prega di consultare le specifiche Schede di Sicurezza (SDS). Per i prodotti a base di persolfato Klozur, le SDS possono essere reperite consultando il sito: <http://www.peroxychem.it>. Per le operazioni meccaniche e di cantiere possono essere necessari ulteriori dispositivi di sicurezza. Per ulteriori informazioni, si prega di contattare PeroxyChem.

Bibliografia

Cassidy, D.P., Srivastava, V.J., Dombrowski, F.J., and Lingle, J.W., (2015) "Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil," J. of Hazardous Materials, 297, 347-355

Fulkerson, M., Sale, T., and Simpkin, T., (2016) "Ten Years of Soil Mixing: Technology Applications, Advancements, and Lessons Learned," Tenth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Palm Springs, CA

Morris, K.A., Brown, R., Ross, D., and Butler, W.A., (2012) "ISCO Treatment of an Organochlorine Pesticide Source Area via Shallow Soil Mixing," Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA

Perlmutter, M., Simpkin, T., Cassidy, D., and Smith B.A., (2017) "Soil Mixing and In Situ Stabilization using Klozur® Persulfate: Theories, Benefits, and Lessons Learned," PeroxyChem Website, January 27, 2017

Tarmann, S., Kakarla, P., and Caldicott, W., (2012) "In-Situ Chemical Oxidation of Trichloroethylene in Clay Soil Using Rotating Dual Axis Blending Technology," Poster, Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA

Wiley, J., Block, P., (2010) "Chemical Oxidation Using Sodium Persulfate at a Superfund Site in Texas," Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA

Klozur and PermeOx are registered trademarks of PeroxyChem. © 2017 PeroxyChem. All rights reserved. Document 95-01-ESD-17 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.