

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI UDINE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA IN
TECNOLOGIE CHIMICHE ED ENERGETICHE

XIX CICLO

Trattamenti di rimozione
del mercurio da sedimenti contaminati

Coordinatore: Prof. Piero Pinamonti

Relatori: Prof. Giuliano Dolcetti

~~Ing. Daniele Goi~~

Dottoranda: Dott. Ing. Federica Gubiani

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

INDICE GENERALE

PREFAZIONE	XI
INTRODUZIONE ALLA SEZIONE GENERALE.....	1
1 RIFERIMENTI NORMATIVI IN MATERIA DI DRAGAGGI E PROCEDURE DI GESTIONE DI SEDIMENTI CONTAMINATI.....	3
1.1 NORMATIVA COMUNITARIA ED INTERNAZIONALE	3
1.1.1 <i>Convenzioni</i>	3
1.1.2 <i>Direttive</i>	5
1.2 NORMATIVA NAZIONALE	6
1.3 LEGISLAZIONE A SALVAGUARDIA DELLA LAGUNA DI VENEZIA.....	7
1.4 LEGISLAZIONE A SALVAGUARDIA DELLA LAGUNA DI MARANO E GRADO	9
1.5 IL NUOVO CODICE AMBIENTALE E LA "FINANZIARIA 2007"	12
2 IL COMPARTO "SEDIMENTO" E LA SUA CONTAMINAZIONE	15
2.1 CLASSIFICAZIONE DEI CONTAMINANTI E TOSSICITÀ	15
2.2 CENNI DI CHIMICA AMBIENTALE	16
2.3 IL SEDIMENTO COME COMPARTO AMBIENTALE	18
2.4 IL RUOLO DEI SEDIMENTI COME "FINAL FATE" DEGLI INQUINANTI.....	19
2.5 METALLI PESANTI NEI SEDIMENTI.....	20
2.5.1 <i>Processi di adsorbimento nel suolo e nel sedimento</i>	22
2.5.1.1 Ruolo della sostanza organica	24
2.5.1.1.1 Acidi umici.....	25
2.6 ANALISI DEL PROBLEMA MERCURIO.....	26
2.6.1 <i>Tipologie di mercurio</i>	26
2.6.2 <i>Ciclo biogeochimico del mercurio</i>	29
2.6.3 <i>Aspetti tossicologici del mercurio</i>	31
2.7 COMPATIBILITÀ AMBIENTALE NELLE ATTIVITÀ DI DRAGAGGIO	32
3 LE LAGUNE DI MARANO LAGUNARE E GRADO: ASPETTI AMBIENTALI.....	35
3.1 INQUADRAMENTO GEO-MORFOLOGICO DELLE LAGUNE FRIULANE.....	35

3.1.1	Ubicazione geografica ed evoluzione.....	35
3.1.2	Tipologia e distribuzione di sedimento.....	36
3.1.2.1	Dispersione delle peliti dei Fiumi Tagliamento ed Isonzo.....	37
3.1.3	Inquadramento mineralogico regionale.....	37
3.1.4	Situazione idrografica del bacino lagunare.....	38
3.2	DISTRIBUZIONE DI ELEMENTI E METALLI NELLE LAGUNE FRIULANE.....	38
3.2.1	Indagini storiche sui sedimenti lagunari.....	39
3.2.2	Indagini attuali sui sedimenti lagunari.....	39
3.2.3	Caratterizzazione dei sedimenti provenienti dal Canale Banduzzi.....	40
3.2.3.1	Analisi granulometrica.....	40
3.2.3.2	Analisi chimiche e test di cessione.....	42
3.2.3.3	Analisi mineralogica.....	43
3.2.3.3.1	Osservazioni al microscopio.....	43
3.2.3.3.2	Analisi diffrattometrica.....	44
3.2.3.3.3	Analisi calcimetrica.....	45
3.2.3.4	Osservazioni finali.....	45
3.3	CONCLUSIONI GENERALI.....	46

4 STUDIO DI PROSPEZIONE TECNOLOGICA: INDIVIDUAZIONE DELLA "BEST AVAILABLE TECHNOLOGY".....47

4.1	LE PROSPEZIONI TECNOLOGICHE.....	48
4.1.1	Meccanismi di fusione e soft-computing.....	48
4.1.2	Elementi di logica fuzzy.....	49
4.1.3	Definizione del sistema.....	49
4.2	CRITERI DI VALUTAZIONE.....	49
4.3	PROCESSI DI BONIFICA E STIMA DEGLI ATTRIBUTI DI VALUTAZIONE.....	51
4.3.1	Metodi chimico-fisici.....	52
4.3.1.1	Separazione termica - distillazione (a.1).....	52
4.3.1.1.1	Soil washing e distillazione sotto vuoto (a.1.1).....	53
4.3.1.2	Immobilizzazione (a.2).....	55
4.3.1.2.1	Inertizzazione in cemento (a.2.1).....	55
4.3.1.2.2	Inertizzazione con polimeri e biopolimeri idonei (a.2.2).....	55
4.3.1.2.3	Vetrificazione/arrostimento (a.2.3).....	56
4.3.1.3	Amalgama (a.3).....	56
4.3.1.4	Adsorbimento (a.4).....	57
4.3.1.4.1	Adsorbimento con carbone attivo (a.4.1).....	57
4.3.1.4.2	Adsorbimento su resine (a.4.2).....	58
4.3.1.4.3	Estrazione con bio-membrane in emulsione (a.4.3).....	60
4.3.1.4.4	Adsorbimento su cotone trattato (a.4.4).....	61
4.3.1.5	Ultrafiltrazione/osmosi inversa (a.5).....	62
4.3.1.6	Metodi elettrocinetici (a.6).....	63
4.3.1.7	Metodi meccanici con additivi chimici - flottazione (a.7).....	64
4.3.1.8	Reazione chimica di ossidazione (b.1).....	65
4.3.1.8.1	Lavaggio con ipoclorito (b.1.1).....	65
4.3.1.8.2	Reazione con acido nitrico (b.1.2).....	66
4.3.1.8.3	Reazione con ioduro di potassio e iodio (b.1.3).....	67
4.3.1.9	Reazione chimica con zolfo (b.2).....	68
4.3.1.9.1	Reazione con prodotti chimici inorganici solforati (b.2.1).....	69

4.3.1.9.2	Reazione con materiali trattati con zolfo (b.2.2).....	69
4.3.1.10	Reazione di riduzione (b.3).....	69
4.3.1.10.1	REMERC (b.3.1).....	70
4.3.1.10.2	Riduzione con cloruro stagno (b.3.2).....	71
4.3.1.10.3	Riduzione con altri metalli (b.3.3).....	72
4.3.1.11	Metodi elettrochimici (b.4).....	72
4.3.2	Metodi biologici.....	73
4.3.2.1	Fissaggio con spugne (c.1).....	73
4.3.2.2	Estrazione con batteri/piante (c.2).....	74
4.4	VALUTAZIONE COMPARATIVA DEI METODI.....	76
4.4.1	Risultati della valutazione.....	76

INTRODUZIONE ALLA SEZIONE SPERIMENTALE.....81

5 TECNICHE DI SOIL-WASHING PER LA DECONTAMINAZIONE DI SEDIMENTI LAGUNARI.....83

5.1	DESCRIZIONE GENERALE DELLA TECNOLOGIA.....	83
5.1.1	Introduzione.....	83
5.1.2	Descrizione della tecnologia.....	83
5.1.2.1	Pretrattamento.....	84
5.1.2.2	Separazione fisica.....	84
5.1.2.3	Trattamento della frazione fine.....	85
5.1.2.3.1	Estrazione acide di metalli e semi-metalli.....	85
5.1.2.4	Trattamento delle acque di processo.....	86
5.1.2.5	Trattamento delle emissioni atmosferiche.....	87
5.1.3	Applicazione del lavaggio come tecnologia di risanamento.....	87
5.1.3.1	Caratterizzazione della matrice contaminata.....	87
5.1.3.2	Studio di fattibilità.....	88
5.1.3.3	Dimensionamento dell'impianto.....	88
5.1.3.4	Installazione e verifica.....	89
5.1.3.5	Monitoraggio.....	89
5.1.3.6	Potenzialità e limiti.....	89
5.1.4	Soil washing ed energia ausiliaria.....	90
5.2	MATERIALI E METODI.....	91
5.2.1	Sedimenti.....	91
5.2.2	Strumentazione per determinazioni analitiche.....	92
5.2.3	Procedure operative seguite.....	96
5.2.3.1	Programmazione delle prove on lab-scale.....	96
5.2.3.2	Programmazione delle prove on bench-scale.....	97
5.2.3.2.1	Inquinamento artificiale della matrice di partenza.....	97
5.2.3.2.2	Preparazione del campione per la determinazione analitica del mercurio totale.....	98
5.2.3.2.3	Misure di assorbanza.....	99
5.3	SPERIMENTAZIONE LAB-SCALE.....	101
5.3.1	Indagini preliminari.....	101
5.3.2	Indagini specifiche.....	101
5.3.2.1	Studio delle tecnologie in disegni a variabili multiple.....	101

5.3.2.1.1	Estrazione "in continuo" con energia ausiliaria ultrasonora	102
5.3.2.1.2	Estrazione "discontinua" con energia ausiliaria ultrasonora	103
5.3.2.1.3	Estrazione "discontinua" con energia ausiliaria microonde	104
5.3.2.1.4	Estrazione "in continuo" con fluidi ipercritici.....	105
5.3.2.1.5	Cinetiche di estrazione	107
5.3.2.2	Studio delle tecnologie in disegni a variabile singola	108
5.3.2.2.1	Variazione dell'energia fornita al sistema	108
5.3.2.2.2	Variazione del volume di solvente impiegato.....	109
5.3.2.2.3	Variazione della massa di fango trattato	110
5.3.2.3	Analisi dei risultati e conclusioni	111
5.3.3	Verifica dell'estrazione di PAHs per estrazione US "discontinua".....	111
5.3.4	Studio di detossificazione dell'estratto	111
5.3.5	Sistemi di monitoraggio del processo di estrazione.....	112
5.3.5.1	Collettore continuo con iniezione diretta del reagente nell'estratto	113
5.3.5.2	Collettore continuo con zona di mescolamento.....	114
5.3.6	Verifica del processo: trattamento matrice obiettivo.....	115
5.3.7	Analisi dell'influenza dei carbonati.....	116
5.4	SPERIMENTAZIONE BENCH-SCALE	116
5.4.1	Indagini preliminari.....	116
5.4.1.1.1	Calibrazione in batch.....	117
5.4.1.2	Calibrazione in continuo.....	119
5.4.1.3	Prove di sedimentazione e di variazione granulometrica.....	122
5.4.2	Indagini specifiche.....	128
5.4.2.1	Trattamento acido.....	128
5.4.2.1.1	Misurazione del pH	129
5.4.2.1.2	Misura dell'umidità.....	129
5.4.2.2	Trattamento ad ultrasuoni	130
5.4.2.2.1	Prove di sonicazione in continuo seguita da trattamento acido.....	130
5.4.2.2.2	Prove di sonicazione in batch seguita da trattamento acido	131
5.4.2.2.3	Prove di sonicazione in batch sul fango acidificato	131
5.4.2.2.4	Prove di sonicazione in batch su fango calcinato e successivamente acidificato	132
5.4.2.2.5	Prove di sonicazione in batch seguite da ozonizzazione e trattamento acido	133
5.4.2.3	Analisi dei risultati	133
5.4.2.3.1	Determinazione della granulometria della matrice	133
5.4.2.3.2	Prove di estrazione acida.....	135
5.4.2.3.3	Prove di sonicazione in continuo seguita da trattamento acido.....	135
5.4.2.3.4	Prove di sonicazione in batch seguita da trattamento acido	138
5.4.2.3.5	Prove di sonicazione in batch sul fango acidificato	138
5.4.2.3.6	Prove di sonicazione in batch su fango calcinato e successivamente acidificato	139
5.4.2.3.7	Prove di sonicazione in batch seguite da ozonizzazione e trattamento acido	140
5.4.2.4	Conclusioni	141
5.5	CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	141
5.6	STUDIO DI FATTIBILITÀ INDUSTRIALE	142

6	ANALISI BIOTOSSICOLOGICA MEDIANTE BATTERI BIOLUMINESCENTI	147
6.1	DESCRIZIONE GENERALE.....	147
6.2	MATERIALI E METODI.....	147
6.2.1	Batteri bioluminescenti.....	147
6.2.2	Sedimenti.....	148
6.2.2.1	Effetto matrice e problema del "bianco".....	148
6.2.3	Procedure operative seguite.....	149
6.2.3.1	Programmazione delle prove.....	149
6.2.3.2	Protocolli di estrazione.....	150
6.3	SPERIMENTAZIONE ED ANALISI DEI RISULTATI.....	154
6.3.1	Ottimizzazione della procedura di estrazione	154
6.3.2	Verifica della procedura di estrazione mediante misure di tossicità cronica	157
6.3.3	Il problema del "bianco".....	163
6.3.4	Il problema statistico	166
6.3.5	Il problema EC ₅₀	167
6.3.6	Esempio di controllo mediante BBL del trattamento acido dei campioni	168
6.4	CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	172
7	TECNICHE DI FLOTTAZIONE PER LA DECONTAMINAZIONE DI SEDIMENTI LAGUNARI	175
7.1	FROTH FLOTATION: DESCRIZIONE GENERALE DELLA TECNOLOGIA	175
7.1.1	Introduzione.....	175
7.1.2	Descrizione della tecnologia.....	175
7.1.2.1	Fenomeni fisici.....	176
7.1.2.2	Controllo chimico dei fenomeni fisici.....	177
7.1.2.2.1	Agenti di flottazione	177
7.1.2.2.1.1	Collettori	178
7.1.2.2.1.2	Modificatori	179
7.1.2.2.1.3	Schiumogeni.....	181
7.1.2.3	Macchine per la flottazione	181
7.1.2.4	Circuiti di flottazione.....	183
7.1.3	Applicazione della flottazione come tecnologia di risanamento : potenzialità e limiti	184
7.2	NO-FROTH FLOTATION: DESCRIZIONE GENERALE DELLA TECNOLOGIA	184
7.2.1	Introduzione.....	184
7.2.2	Descrizione della tecnologia.....	185
7.2.2.1	Separazione fisica	185
7.2.2.2	Omogeneizzazione e disgregazione meccanica	185
7.2.2.3	Condizionamento della polpa	186
7.2.2.4	Schiumeggiamento primario	186
7.2.2.5	Schiumeggiamento di ripasso.....	186
7.2.2.6	Trattamento delle code	187
7.2.3	Applicazione della flottazione senza schiuma come tecnologia di risanamento: potenzialità e limiti	187
7.3	MATERIALI E METODI.....	188
7.3.1	Sedimenti.....	188
7.3.2	Strumentazione per determinazioni analitiche.....	188

7.3.3	Dispositivi per la sperimentazione	189
7.4	SPERIMENTAZIONE BENCH-SCALE	191
7.4.1	Trattamento di flottazione	191
7.4.2	Analisi dei risultati e conclusioni	193
7.5	CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	202
INTRODUZIONE ALLA SEZIONE APPLICATIVA		203
8	REALIZZAZIONE IMPIANTO PILOTA NO-FROTH FLOTATION	205
8.1	DATI DI PROGETTO	205
8.2	DESCRIZIONE DEL PROCESSO "HEAVY METALS"	205
8.3	PIANO OPERATIVO E DI MONITORAGGIO DEL PROCESSO "HEAVY METALS"	213
8.3.1	Caratterizzazione del sedimento	213
8.3.2	Prelievo dei campioni durante il processo di trattamento	214
8.3.2.1	Strumentazione di campionamento	215
8.3.3	Specifiche per l'esecuzione delle analisi	215
8.3.3.1	Determinazione granulometrica sui sedimenti	216
8.3.3.2	Assicurazione qualità del dato analitico	217
8.3.3.3	Indagini sul filtro	218
8.3.4	Specifiche per la restituzione dei risultati analitici	218
8.3.5	Valutazione dell'attività analitica	219
8.4	CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE E SVILUPPI FUTURI	220
CONCLUSIONI		223
ALLEGATO A		227
	"PROTOCOLLO VENEZIA"	227
	LIMITI TABELLARI DI RIFERIMENTO	229
ALLEGATO B		231
	CARATTERIZZAZIONE DELLE LAGUNE FRIULANE	231
	Articolazione delle attività eseguite	231
	Risultati analitici delle indagini	232
	Area critica Canale Aussa	232
	Area critica Canale Banduzzi	233
	Area critica Canale Barbana	233
	Area critica Canale Belvedere	234
	Area Critica Canale Cialisia	234
	Area Critica Canale Corno	235
	Area Critica Canale Coron	235
	Area Critica Canale Lovato	236
	Area Critica Canale Marano I,II,III	236
	Area Critica Canale Molino	237

Area Critica Canale Taiada	237
Elaborazione statistica dei risultati analitici	238
Area critica Canale Aussa	238
Area critica Canale Banduzzi	239
Area critica Canale Barbana	239
Area critica Canale Belvedere	240
Area critica Canale Cialisia	241
Area critica Canale Corno	242
Area critica Canale Coron	243
Area critica Canale Lovato	243
Area critica Canale Marano I, II, III	244
Area critica Canale Molino	245
Area critica Canale Taiada	246
CARATTERIZZAZIONE SEDIMENTI DISPONIBILI	247
BIBLIOGRAFIA	251

FULL TEXT AVAILABLE BY AUTHOR