



Interventi di Ossidazione Chimica in Sito (ISCO)

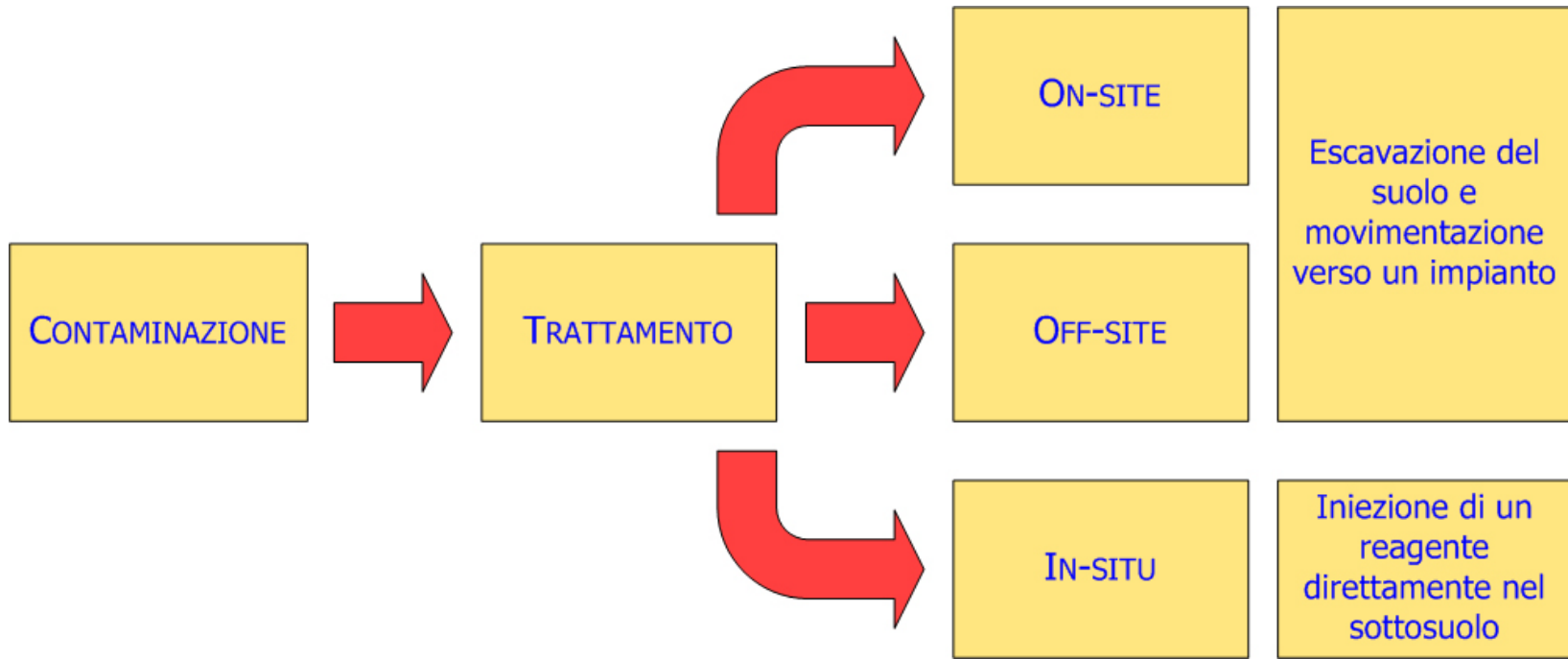
Laura D'Aprile

ISPRA



Argomenti Trattati

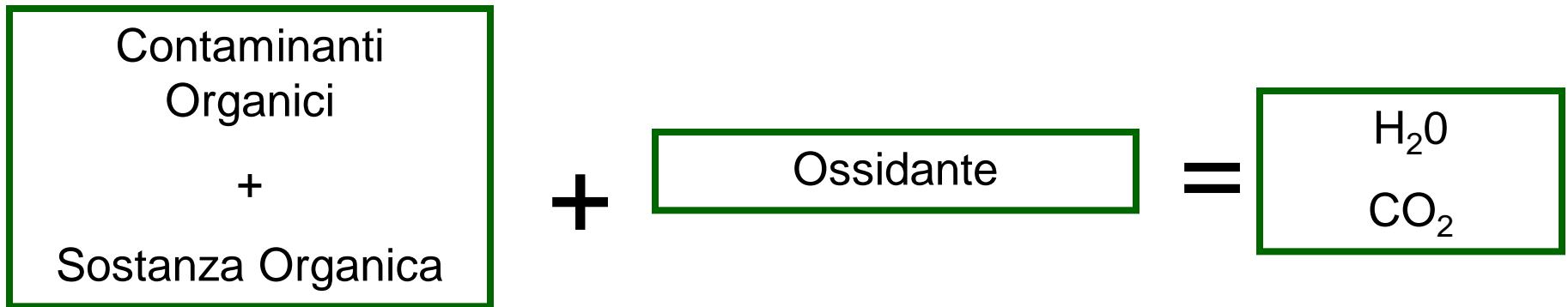
- **Descrizione del processo**
- **Protocollo ISPRA (ex APAT) sulla ISCO**
- **Criteri di applicazione della ISCO: Selezione dell'ossidante, applicabilità della tecnologia, costi**
- **Conclusioni (limiti e vantaggi)**



Processi di Ossidazione Chimica in Situ
(In Situ Chemical Oxidation, ISCO)



Descrizione del Processo





Tipologie di Ossidanti

- ✓ Perossido di idrogeno (processi Fenton o Fenton-like)
- ✓ Permanganato di potassio
- ✓ Persolfato di sodio (attivato)
- ✓ Ozono



Caratteristiche degli ossidanti (1)

Table 1. Oxidant Form, Stability, Stage of Development and Oxidation Potential for Oxidants Used for In-Situ Chemical Oxidation

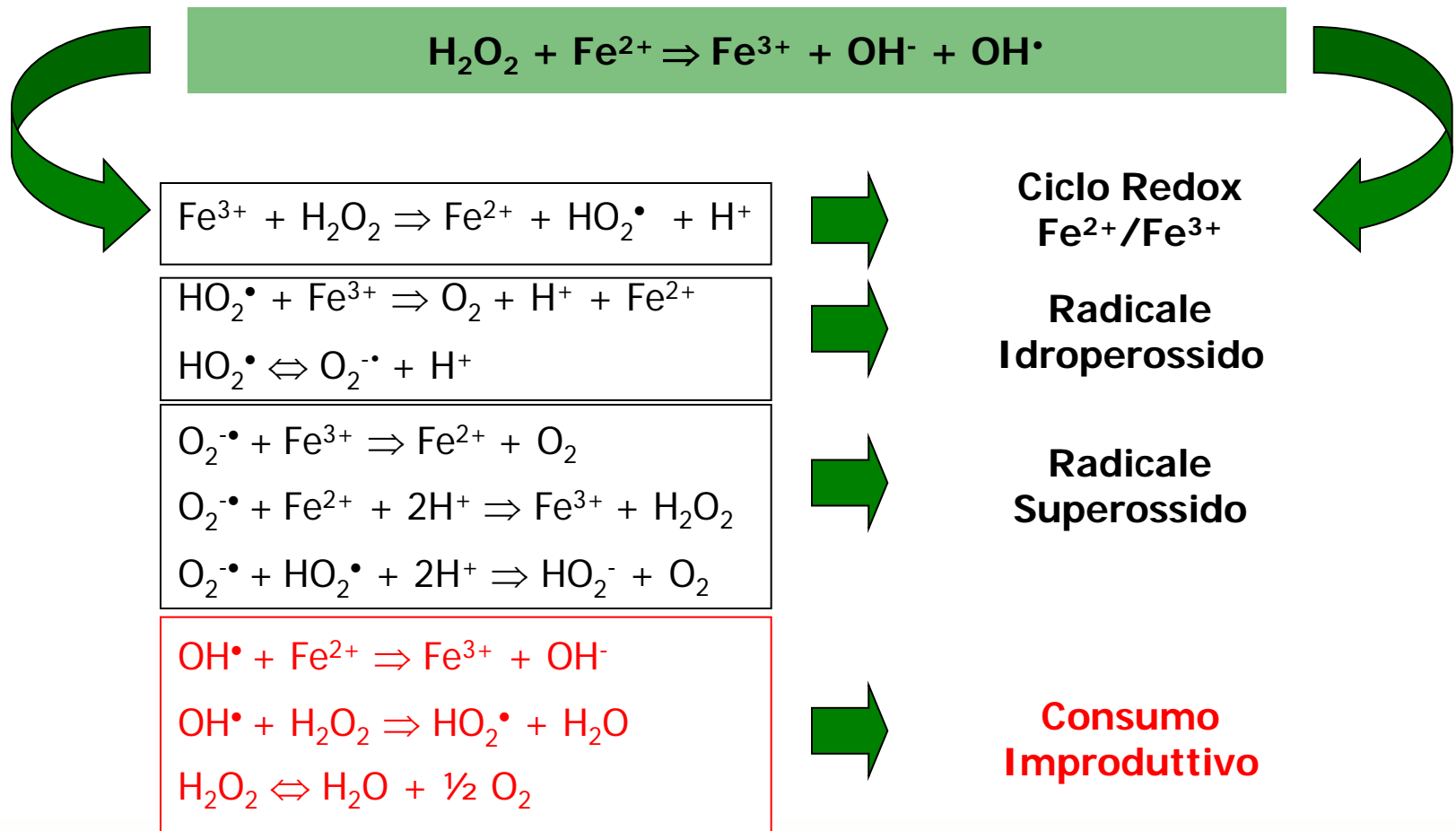
Oxidant	Reactive Species	Form	Persistence ⁽¹⁾	Stage of Development
Permanganate	MnO_4^-	powder/liquid	>3 months	developing
Fenton's	$\cdot OH, \cdot O_2^-, \cdot HO_2, HO_2^-$	liquid	minutes - hours	experimental/emerging
Ozone	$O_3, \cdot OH$	gas	minutes - hours	experimental/emerging
Persulfate	$\cdot SO_4^{2-}$	powder/liquid	hours - weeks	experimental/emerging

da: EPA/600/R-06/072 August, 2006

Caratteristiche degli ossidanti (2)

Ossidante	Potenziale di ossidazione (E°) (V)
Radicale Ossidrile	2.8
Radicale Solfato	2.6
Ozono	2.07
Ione Persolfato	2.01
Perossido di Idrogeno	1.70
Ione Permanganato	1.68

Perossido di Idrogeno (H₂O₂)



Perossido di Idrogeno (H₂O₂)-Fenton

Processo Fenton:

- Reazione in fase acquosa
- [H₂O₂] bassa (< 10⁻²M)
- pH acido (2 – 3)
- Catalizzatore (Fe²⁺, Fe³⁺)

Processi Fenton Modificati:

- Suolo + acqua;
- [H₂O₂] elevata (> 10⁻² M);
- pH "naturale" (6 – 8);
- Catalizzatore (Fe²⁺, Fe³⁺);
- Agenti chelanti (per il Fe) o stabilizzanti del H₂O₂

Processo Fenton-like:

- Suolo + acqua;
- [H₂O₂] elevata (> 10⁻² M);
- pH "naturale" (6 – 8);
- Utilizza Fe presente nel suolo;
- Agenti chelanti (per il Fe) o stabilizzanti del H₂O₂



Efficacia dei sistemi Fenton

	a	b	c	d	e
Petroleum hydrocarbons	E ⁴				
BTEX		E	E ⁴	E	E
Benzene	E ⁴		E ⁴		E
Phenols	E	E	E	E	E
PAHs	E	G	G	E	E
MTBE	G	E			E
tert-butyl alcohol		E			G
Chlorinated ethenes	E	E	E	E	E
Carbon tetrachloride	P/G	G	P		P
Chloroform		P	P		P

	a	b	c	d	e
Methylene chloride		G	G		P
Chlorinated ethanes ⁵	G/E			P	P
Trichloroethane ⁵		E	P		P
Dichloroethane ⁵		G	G		P
Chlorobenzene		E	E		E
PCBs	P	G	P	P	E
Energetics (RDX, HMX)	E				
Explosives		E	G		
Pesticides		P	P		G/E ⁶
1,4-dioxane ⁷		E			E

Key: P = poor, G = good, E = excellent.

da: EPA/600/R-06/072 August, 2006



Processi TM basati su H₂O₂

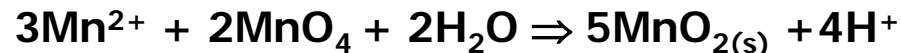
Processi disponibili già testati sul campo:

- ❑ Processo GEOCLEANS[®], basato sull'impiego di acqua ossigenata mescolata con solfato ferroso ed un acido per modificare il pH (processo Fenton);
- ❑ Processo ISOTEC[®], basato sull'impiego di acqua ossigenata mescolata con ferro (sale ferrico) e agenti chelanti;
- ❑ Processo CLEANOX[®], basato sull'impiego di acqua ossigenata mescolata con un catalizzatore di ferro (non specificato) ed un acido, per modificare il pH.

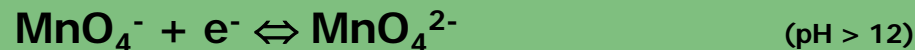
Permanganato di K (1)



I cationi Mn^{2+} possono essere ossidati in eccesso di MnO_4^- :



Formazione di ossidi di manganese in forma solida



Possono inoltre avvenire reazioni di decomposizione e di disproporzione (pH elevati) e la riduzione del Mn^{4+} negli ossidi a Mn^{2+} (pH bassi).

Processi basati su Permanaganato

- Si basano sulla seguente reazione Redox, nella quale il Mn si riduce ed il composto organico R si ossida:



- Mn e MnO_2 sono già presenti nei suoli e non rappresentano una preoccupazione ambientale se non come possibile causa di riduzione della permeabilità del suolo (MnO_2).
- Si tratta di un ossidante estremamente stabile, con elevati tempi di permanenza nel sottosuolo;
- La cinetica di ossidazione è lenta, facilmente monitorabile attraverso la colorazione assunta dell'acqua;
- Spesso sono richieste iniezioni multiple, con tempi di trattamento dell'ordine di mesi



Efficacia del Permanganato

	a	b	c	d
Petroleum hydrocarbons	G ⁴			
BTEX		E ⁴	E ⁴	E
Benzene	P ⁴	G ⁴	P ⁴	
Phenols	G	E	E	
PAHs	G	E	E	E
MTBE	G			
tert-butyl alcohol				
Chlorinated ethenes	E	E	E	E
Carbon tetrachloride	P	P	P	
Chloroform		P	P	

	a	b	c	d
Methylene chloride			P	
Chlorinated ethanes ⁵	P			P
Trichloroethane ⁵		P	P	
Dichloroethane ⁵			P	
Chlorobenzene			P	
PCBs	P	P	P	P
Energetics (RDX, HMX)	E			
Explosives		E	E	
Pesticides		G	G	
1,4-dioxane ⁷				

Key: P = poor, G = good, E = excellent.

da: EPA/600/R-06/072 August, 2006

Persolfato di Na (attivato)

Presenza di un attivante per promuovere la reazione di decomposizione del persolfato in soluzione acquosa generando specie dalle spiccate proprietà ossidanti ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, OH^{\cdot}).



Persolfato può essere attivato in diversi modi:

- ❑ Attivazione termica ($T = 70\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$);
- ❑ Raggi UV;
- ❑ Attivazione mediante ioni metallici (Ag^+ , Cu^+ , Fe^{2+}).

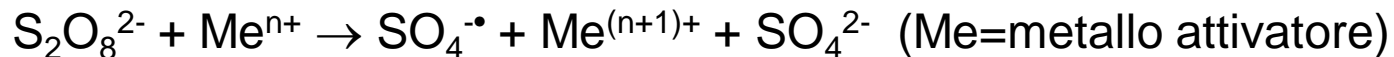
Processi basati su persolfato

- Alla temperatura di 15°C l'anione persolfato ($S_2O_8^{2-}$) è un forte agente ossidante
- La riduzione dell'anione persolfato ($S_2O_8^{2-}$) ha come risultato la produzione di anioni solfato:



L'ossidazione mediante persolfato può avvenire in presenza di:

1. Agente attivante metallico:



2. Attivazione termica (40-99°C) con produzione di radicali altamente reattivi ($SO_4^{\cdot-}$)

- In entrambi i casi si genera il radicale solfato, altamente ossidante:





Efficacia del Persolfato di Na

Petroleum hydrocarbons	G/E ⁴
BTEX	
Benzene	G ⁴
Phenols	P/G
PAHs	G
MTBE	P/G
tert-butyl alcohol	
Chlorinated ethenes	G
Carbon tetrachloride	P
Chloroform	

Methylene chloride	
Chlorinated ethanes ⁵	P
Trichloroethane ⁵	
Dichloroethane ⁵	
Chlorobenzene	
PCBs	P
Energetics (RDX, HMX)	G
Explosives	
Pesticides	
1,4-dioxane ⁷	

Key: P = poor, G = good, E = excellent.

da: EPA/600/R-06/072 August, 2006



Efficacia del Persolfato di Na attivato

Petroleum hydrocarbons	E ⁴		
BTEX		E	E ⁴
Benzene	G/E ⁴		E ⁴
Phenols	G/E	E	E
PAHs	E	G	G/E
MTBE	E	E	
tert-butyl alcohol		E	
Chlorinated ethenes	E	E	E
Carbon tetrachloride	P/G		P/E
Chloroform			G/E

Methylene chloride			G/E
Chlorinated ethanes ⁵	G/E		
Trichloroethane ⁵			P/E
Dichloroethane ⁵			G/E
Chlorobenzene		E	E
PCBs	P	P	P/E
Energetics (RDX, HMX)	E		
Explosives		G	G/E
Pesticides		G	G/E
1,4-dioxane ⁷		E	

Key: P = poor, G = good, E = excellent.

da: EPA/600/R-06/072 August, 2006



Processi con Ozono

L'ozono è un forte ossidante dei composti organici con cui viene a contatto.

Vantaggi:

- ❑ Potere ossidante maggiore rispetto a H_2O_2 e $KMnO_4$
- ❑ Facile somministrazione rispetto ad ossidanti liquidi
- ❑ Processo simile al soil venting, ma molto più veloce
- ❑ Elevata stabilità durante l'iniezione



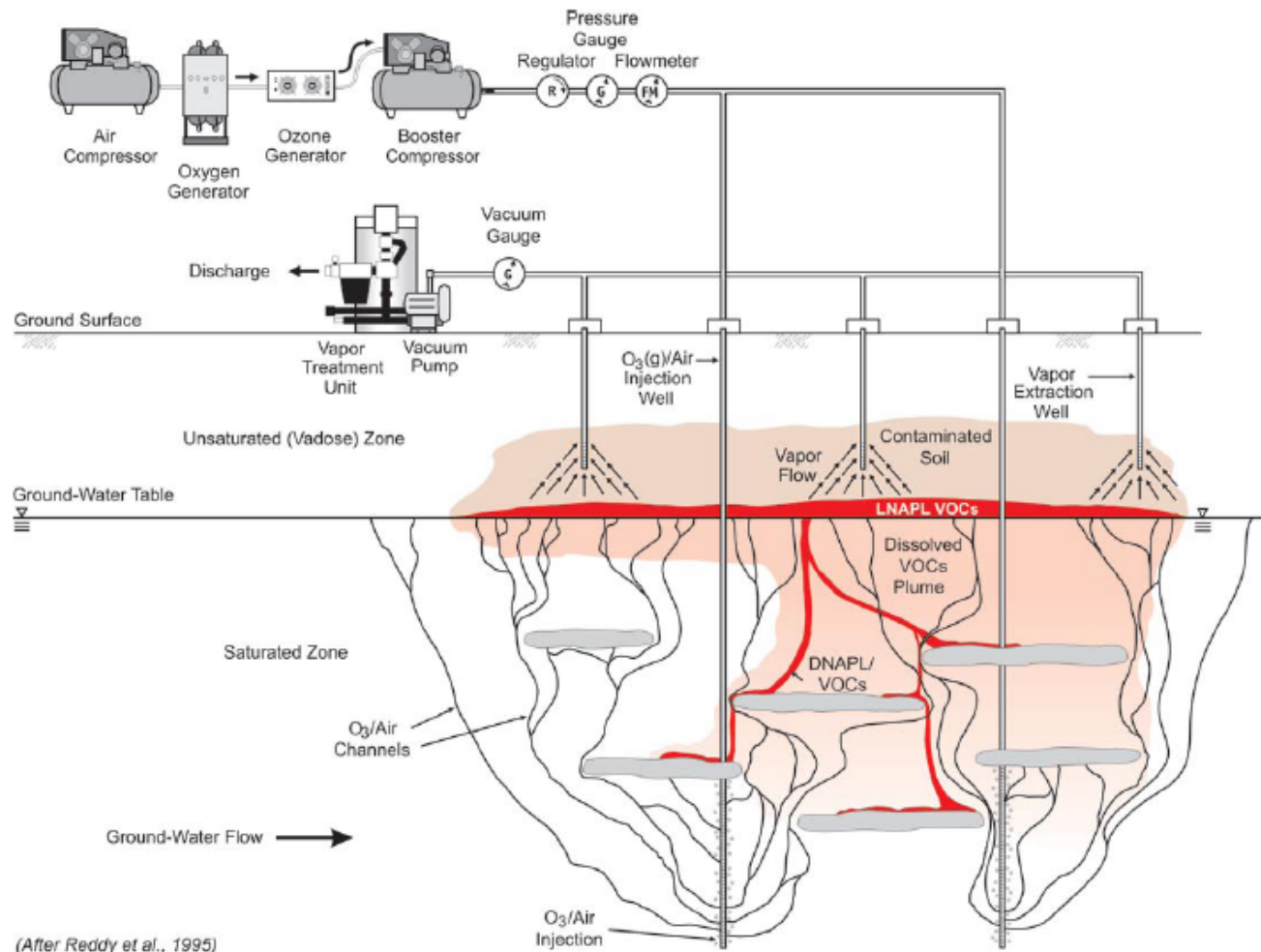
Processi TM con Ozono

C-SPARGE™

- ❑ Combinazione di un trattamento in situ di stripping con aria e impiego di ozono per ossidare i contaminanti;
- ❑ Ciascun pozzo installato nel sottosuolo contaminato, viene alimentato con una corrente di aria e ozono, finemente dispersa sotto forma di microbollicine nell'acqua che viene alimentata in pressione al pozzo stesso;
- ❑ Il contaminante subisce quindi un'azione di stripping da parte delle bolle che risalgono la colonna di suolo contaminato e reagiscono immediatamente con l'ozono.

Processi TM con Ozono

Schema funzionamento C-SPARGE





Efficacia dei processi con Ozono

Petroleum hydrocarbons	E ⁴			
BTEX		E	G ⁴	E
Benzene	E ⁴		G ⁴	
Phenols		E	E	E
PAHs	E	G	E	E
MTBE	G	E		
tert-butyl alcohol		E		
Chlorinated ethenes	E	E		E
Carbon tetrachloride	P/G	P		
Chloroform		P		

Methylene chloride			G/E
Chlorinated ethanes ⁵	G/E		
Trichloroethane ⁵			P/E
Dichloroethane ⁵			G/E
Chlorobenzene		E	E
PCBs	P	P	P/E
Energetics (RDX, HMX)	E		
Explosives		G	G/E
Pesticides		G	G/E
1,4-dioxane ⁷		E	

Key: P = poor, G = good, E = excellent.

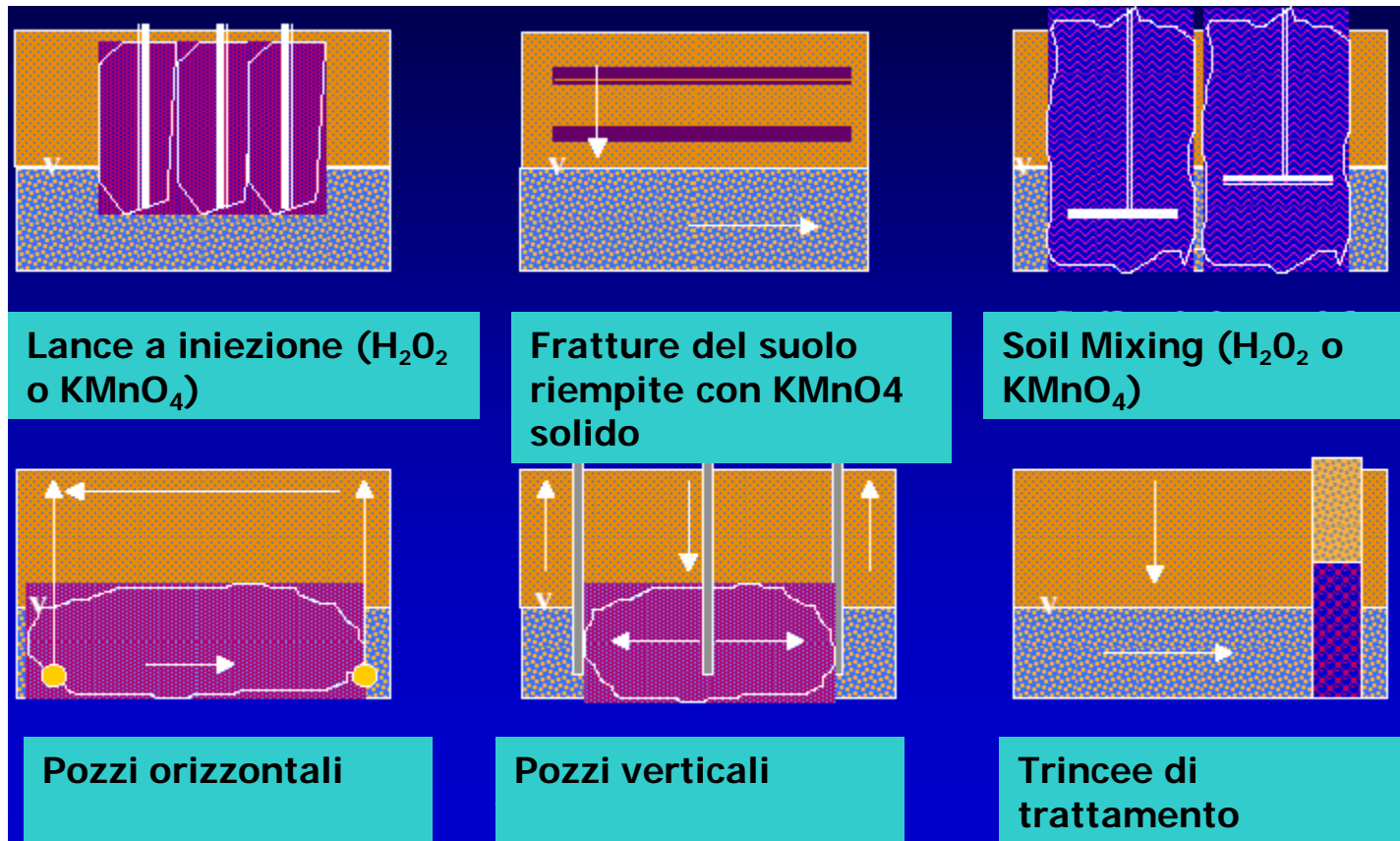
da: EPA/600/R-06/072 August, 2006



Potenziali Redox dei principali reagenti

Oxidant and Reactions	Electrode Potential (E_h) ⁽²⁾
Permanganate	
$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1.7 V (permanganate ion)
Fenton's (H_2O_2 Derived Reactants)	
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1.8 V (hydrogen peroxide)
$2 \cdot OH + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	2.8 V (hydroxyl radical)
$\cdot HO_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1.7 V (perhydroxyl radical)
$\cdot O_2^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	-2.4 V (superoxide radical)
$HO_2^- + H_2O + 2 e^- \longrightarrow 3 OH^-$	-0.88 V (hydroperoxide anion)
Ozone	
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2.1 V (ozone)
$2 O_3 + 3 H_2O_2 \longrightarrow 4 O_2 + 2 \cdot OH + 2 H_2O$	2.8 V (hydroxyl radical, see rxn 3)
Persulfate	
$S_2O_8^{2-} + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}$	2.1 V (persulfate)
$\cdot SO_4^- + e^- \longrightarrow SO_4^{2-}$	2.6 V (sulfate radical)

Modalità di iniezione dei reagenti





Condizioni di Applicabilità (1)

Suolo saturo

- numerose applicazione di Permanganato, Fenton, Persolfato
- tipiche condizioni di applicazione:
 - sorgente di contaminazione (generalmente non il plume)
 - mezzo poroso non consolidato
 - elevato grado di contaminazione
- mezzi fratturati
 - favoriti ossidanti ad elevata persistenza (permanganato)
 - Fenton poco indicata (non riesce a diffondere nei pori del suolo)
 - non sono riportati casi di applicazione di ozono o persolfato



Condizioni di Applicabilità (2)

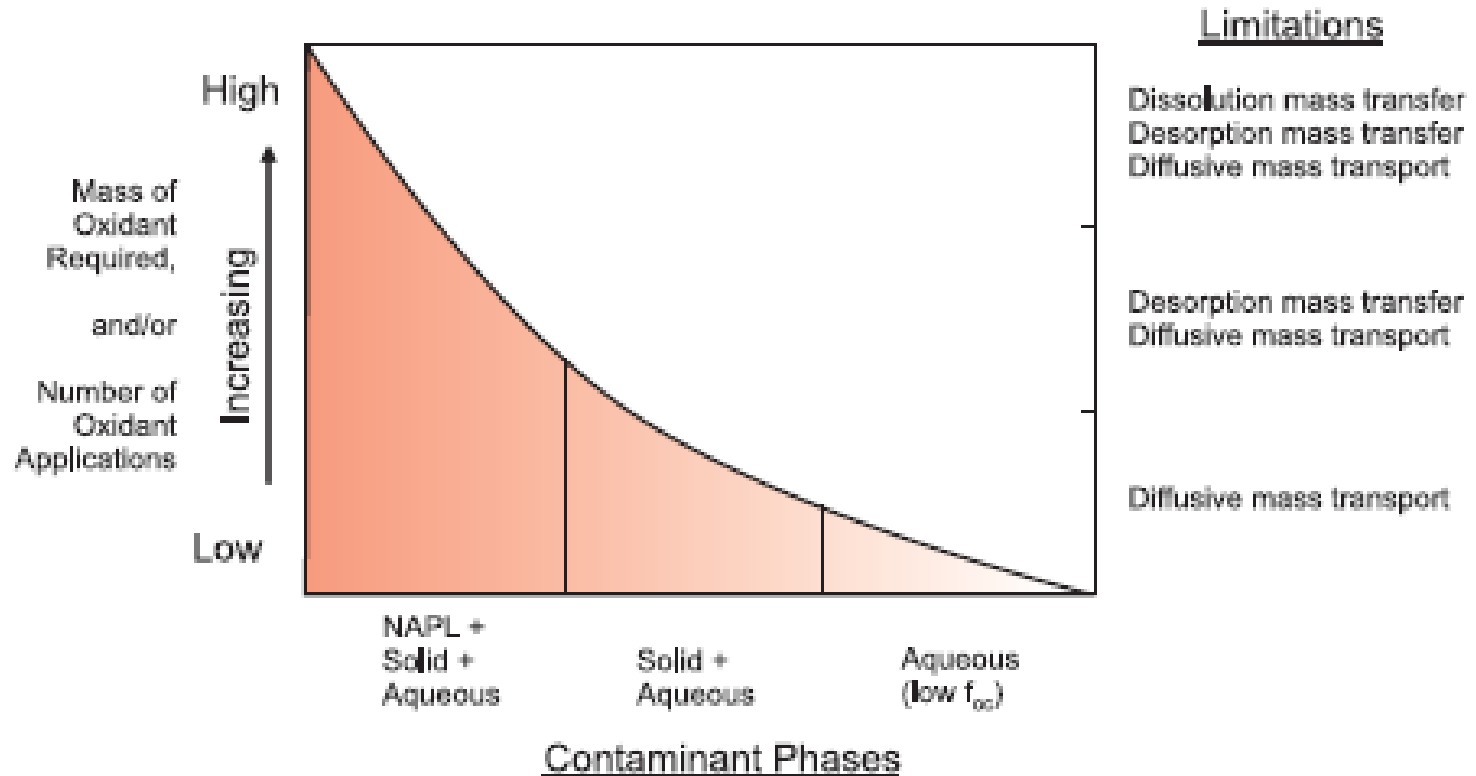
Suolo insaturo

- applicazioni meno frequenti rispetto al suolo insaturo
- Permanganato
 - molte applicazioni
 - applicazione superficiale, con trincee, deep soil mixing
 - applicazione con iniezione (pozzi fenestrati / direct push)
- Fenton
 - velocità di decomposizione elevata
 - permeabilità verticale bassa (bassa velocità di trasmissione)
 - basso raggio verticale di influenza (poco applicabile)
- Ozono
 - concentrazioni in fase gas maggiori che in fase liquida
 - più stabile in fase gas che in fase liquida
 - diffusione in fase gas più efficace che in fase liquida



Influenza delle caratteristiche dei contaminanti

Fase





Influenza della concentrazione dei contaminanti

Concentrazione

- la velocità di degradazione aumenta con la concentrazione

$$dO/dt = k_1 [O] [C] + k_2 [O] [S] + k_3 [O] [I] \quad (\text{Eqn 1})$$

where:

k_1, k_2, k_3 = second order reaction rate constant
(L/mol-s)

[O] = concentration of oxidant ($\cdot\text{OH}$,
 MnO_4^- , O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\cdot\text{SO}_4^-$) (mol/L)

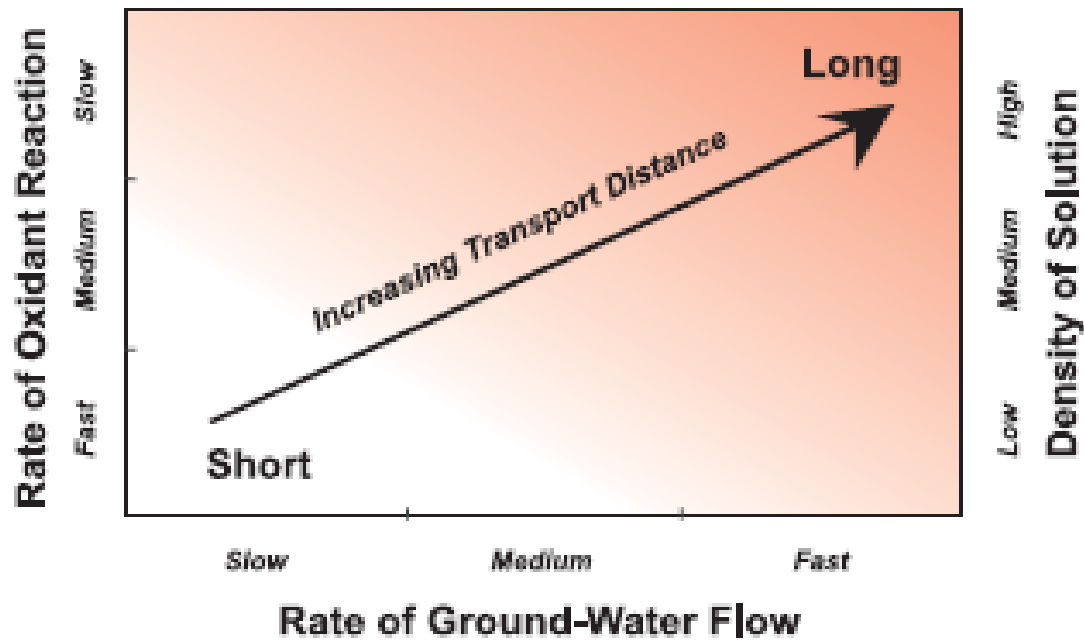
[C] = target contaminant (mol/L)

[S] = scavenger (mol/L)

[I] = intermediates (mol/L)

Influenza delle caratteristiche idrogeologiche

- il raggio di influenza (ROI) è legato a:
 - stabilità dell'ossidante
 - velocità della falda (permeabilità, gradiente idraulico)



da: EPA/600/R-06/072 August, 2006



Costi di trattamento (1)

Oxidant	Limitations	Equivalent Weight	Oxidant Cost \$/Lb	Oxidant Cost \$/1000Equiv	Wt of 1000 Equiv, Lb	Chief Advavantage
Peroxide, Old Fenton's	Stability (10-95% decomp/hr), low pH	34	\$0.75	\$56	75	Reactivity, costs
Peroxide, New Fenton's	Stability (10-50% decomp/hr)	34	\$0.75	\$56	75	Reactivity, costs, pH
Calcium Peroxide	Not Soluble, Reaction Speed	36	\$3.00	\$237	105.7	Stability
Potassium Permanganate	Soil oxidant demand	52.6	\$1.40	\$162	115.8	Ease of use,
Sodium Permanganate	Soil oxidant demand	47.3	\$5.95	\$620	104.2	Ease of use,
Sodium Persulfate, Fe	Stability (10-25% decomp/wk), low pH	119	\$1.08	\$283	262	No SOD, reactivity
Sodium Persulfate, Heat	Stability (20-50% decomp/wk), low pH, heating costs	119	\$1.08	\$283	262	Reactivity

da: http://www.clu-in.org/download/techfocus/chemox/4_brown.pdf



Costi di trattamento (2)

Oxidant	Cost/1000 Equivalents	Cost @ Max Decomp	Cost @ Min Decomp
Hydrogen Peroxide	\$56	\$1,120	\$70
Potassium Permanganate	\$162	\$165	\$162
Sodium Permanganate	\$619	\$625	\$619
Sodium Persulfate	\$262	\$350	\$284
Calcium Peroxide	\$237	\$249	\$239
Ozone	\$42	\$55	\$45

da: http://www.clu-in.org/download/techfocus/chemox/4_brown.pdf



Costi di trattamento (3)

Step 1: Test di fattibilità in scala di laboratorio: 15 kEuro

Step 2: Test in scala pilota: 5-10% del costo previsto per piena scala

Step 3: Applicazione in piena scala: 90-200 Euro/m³
(50-120 Euro/ton)

da: http://www.xdd-llc.com/images/Monterey2008_ISCO_DecisionTree.pdf



Protocollo ISPRA (ex APAT) su ISCO (1)

- Protocollo APAT-ISS-ARPAV 20 Luglio 2005
- Riferimento normativo: Direttiva 2000/60/CE
- L'iniezione di reagenti chimici in un acquifero è consentita se:
 1. Lo scopo dell'intervento è il risanamento dell'acquifero
 2. Il quantitativo da iniettare è quello strettamente necessario (calcolo stechiometrico sulla base delle risultanze dei test di laboratorio)
 3. L'immissione non compromette il conseguimento degli obiettivi ambientali
 4. L'iniezione avviene in condizioni controllate (per evitare migrazione)



Protocollo ISPRA (ex APAT) su ISCO (2)

- L'esecuzione della ISCO presuppone l'esecuzione di test di fattibilità che consentano di:
 - Simulare accuratamente le condizioni di campo
 - Testare un numero elevato di condizioni operative
 - Valutare il minimo quantitativo di reagenti per gli obiettivi di bonifica;
 - Selezionare i sottoprodotti, da includere nel piano di monitoraggio;
 - Valutare gli eventuali effetti secondari.

- Tali obiettivi vanno raggiunti mediante prove di fattibilità a scala di laboratorio (batch / colonna).

Mancano indicazioni su test pilota in campo



Progettazione di sistemi di ISCO

- Studio di fattibilità in scala di laboratorio
 - selezione del sistema ossidante più efficace
 - tempo di vita dell'ossidante / cinetica di decomposizione
 - ottimizzazione del dosaggio di ossidante

- Test in campo
 - stima indiretta delle proprietà geologiche
 - test di pompaggio (eventualmente slug test): idrogeologia
 - test con traccianti: trasmissività dell'acquifero

- Modellazione e progettazione dell'intervento pilota

- Esecuzione dell'intervento pilota

- Progettazione dell'intervento in piena scala



Conclusioni: vantaggi del trattamento

- ISCO applicabile ad un ampio spettro di contaminanti
- I contaminanti sono rimossi in-situ
- Il trattamento in-situ può ridurre i costi rispetto a P&T o MNA
- Può trattare contaminanti in fase non acquosa (NAPL)
- Incremento dei meccanismi di trasporto di materia / desorbimento
- Incremento potenziale dell'attività microbica post-trattamento
- Trattamento relativamente rapido

adattato da: EPA/600/R-06/072 August, 2006



Conclusioni: limiti del trattamento

- Problemi di trasmissione dell'ossidante
- Possibile elevata domanda naturale di ossidante (NOD)
- Bassa persistenza di alcuni ossidanti (elevata reattività)
- Possibile mobilizzazione di metalli
- Possibile riduzione di permeabilità
- Limitata a siti fortemente contaminati
- Scarso controllo idraulico/chimico rispetto ad altre tecnologie

adattato da: EPA/600/R-06/072 August, 2006