

REMTECH EXPO

REMTECH

Applicazione in campo della tecnologia EHC[®] Liquid per il trattamento ISCR e ERD di un acquifero contaminato da Tetracloroetilene, Dicloropropano e 1,1,2,2-Tetracloroetano (R-130)

*PhD Ing. A.Leombruni, PeroxyChem LLC
Geol. L.Collina, SGI Ingegneria*

Tecnologie di bonifica delle acque contaminate
19 Settembre 2019

RemTech Expo 2019 (18, 19, 20 Settembre) FerraraFiere

www.remtechexpo.com

- PeroxyChem è leader mondiale nell'ambito di tecnologie di bonifica di terreni ed acquiferi contaminati.
 - Tendiamo a seguire e **supportare gratuitamente il cliente** in ogni singola fase dell'intervento, dalla scelta iniziale della strategia di trattamento alla fase di dimensionamento e fino al monitoraggio post-applicazione.
-
- ✓ Il nostro gruppo:
 - Più di 20 professionisti del settore ambientale
 - Più di 5 ingegneri Ph.D.
 - Più di 25 anni di tecnologie innovative brevettate per il risanamento
 - ✓ La nostra esperienza:
 - Oltre 20.000.000 tons di terreni trattati nel 2018
 - Migliaia di acquiferi trattati in tutto il mondo
 - ✓ Le nostre capacità:
 - Due laboratori specializzati in ricerca e studi di fattibilità
 - Supporto tecnico durante l'intero iter di bonifica
 - Una vasta gamma di tecnologie di bonifica



Basate su Solide Basi Scientifiche

- **Ossidazione Chimica In Situ (ISCO):**
 - Applicazione di efficaci reagenti ossidanti direttamente nel mezzo contaminato (terreno e/o acquifero) per distruggere la massa contaminante organica presente.
- **Riduzione Chimica In Situ (ISCR):**
 - Sistema integrato chimico e biologico al fine di creare un ambiente fortemente riducente che stimoli la degradazione chimica e biologica di composti organo-clorurati, anche quelli maggiormente persistenti.
- **Biorisanamento aerobico e/o Declorurazione riduttiva potenziata (ERD):**
 - L'utilizzo di agenti biologici in combinazione con una fonte di elettro-donatore (biostimolazione) o di ossigeno, al fine di rimuovere i contaminanti organici presenti nei suoli ed acquiferi contaminati.
- **Immobilizzazione/Stabilizzazione:**
 - L'utilizzo di reagenti chimici reattivi che complessino ed immobilizzino i metalli o che deteriorino ed incapsolino NAPL.

Principali Tecnologie di Trattamento

Basate su Solide Basi Scientifiche

In Situ Chemical Oxidation (ISCO)

- KLOZUR® SP (Na₂S₂O₈)
- **KLOZUR® ONE (Na₂S₂O₈ + Activators)**
- KLOZUR® KP (K₂S₂O₈)
- KLOZUR® CR (Na₂S₂O₈ + K₂S₂O₈)
- H₂O₂ (35% dilution)

In Situ Chemical Reduction (ISCR)

- DARAMEND® (ZVI + Plant carbon)
- EHC® (ZVI + Plant carbon)
- EHC® + (ZVI + Plant carbon + GAC)
- **EHC® LIQUID (Organo-iron + Lecithin)**

Anaerobic Bioremediation (ERD)

- ELS® (Lecithin)

Aerobic Bioremediation

- PERMEOX® ULTRA (CaO₂)
- FGCP™ (Food grade CaO₂)
- TERRAMEND® (Nutrients)

Reduction / Precipitation / Adsorption

- METAFIX® (Family of Reagents)

NAPL Stabilization / Mass Flux Reduction

- ISGS® (Modified KM_nO₄)

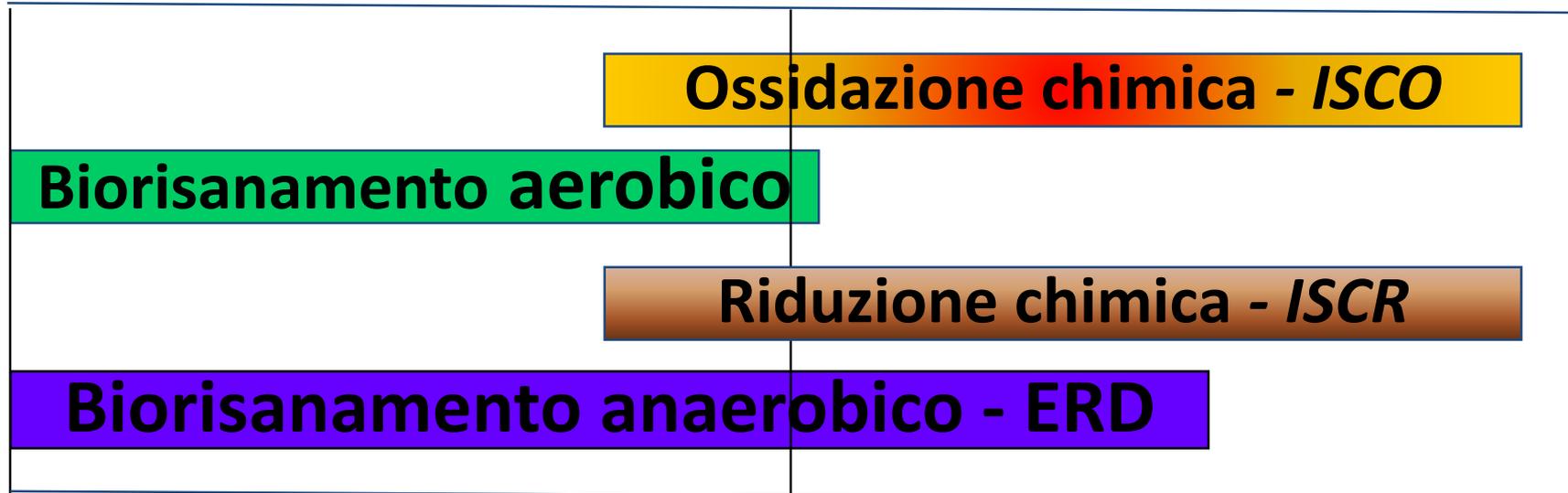
Concentrazioni dei contaminanti

Strategia di bonifica

Obiettivi di bonifica

10,000 – 20,000 µg/L

Prodotto libero



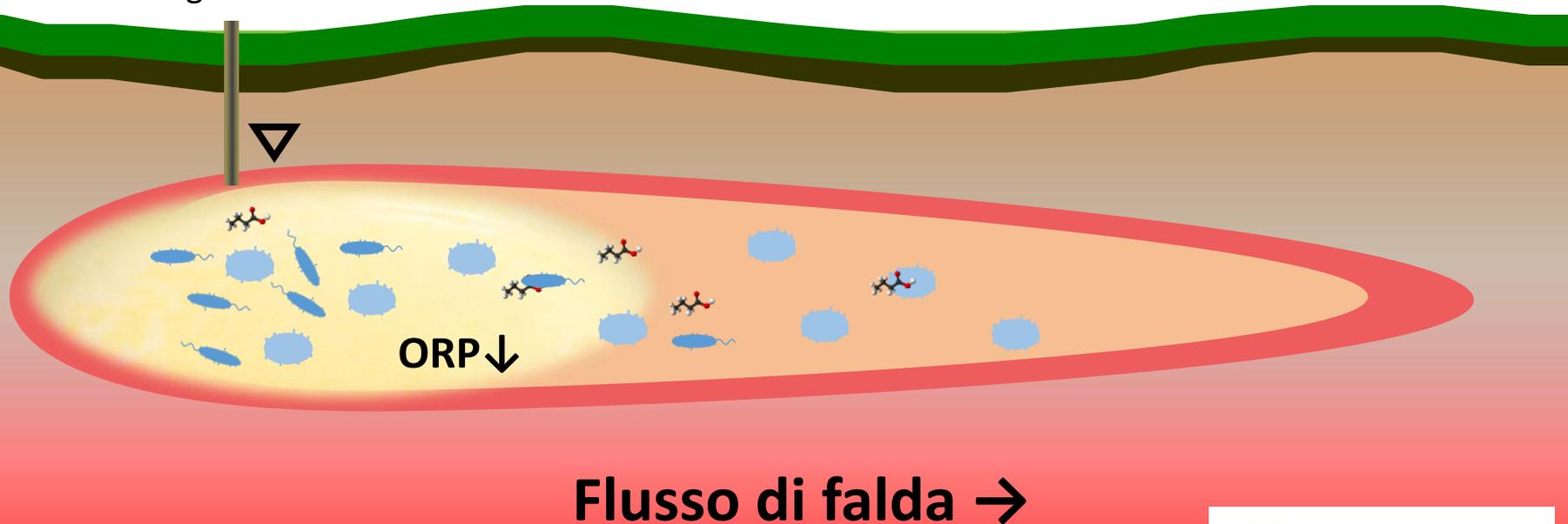
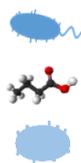
Perchè utilizzare tecnologie a lento rilascio controllato in falda ?

Panoramica sui meccanismi riduttivi ISCR & ERD

Declorurazione Riduttiva Potenziata (ERD)

Una volta iniettato un substrato organico (solido o liquido) in falda:

- I **batteri eterotrofi autoctoni** si nutrono del substrato organico consumando elettro-accettori e riducendo ORP
- **Acidi grassi volatili (VFAs)** sono generati attraverso la fermentazione batterica e rilasciati nell'area di trattamento
- **Batteri dealogenatori utilizzano VFAs** come elettro-donatori nutrendosi dei composti organo-clorurati



Panoramica sui meccanismi riduttivi ISCR & ERD

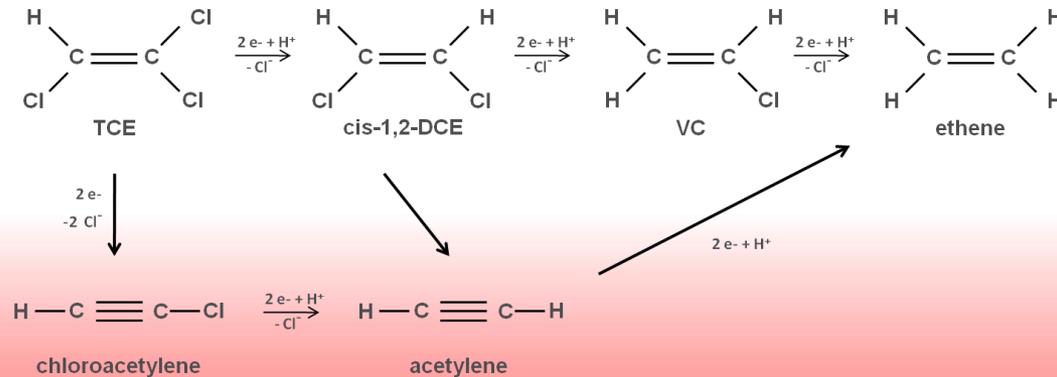
Riduzione Chimica Indiretta (ISCR)

Accade quando il ferro ferroso in soluzione precipita sotto forma di minerale ferroso ridotto

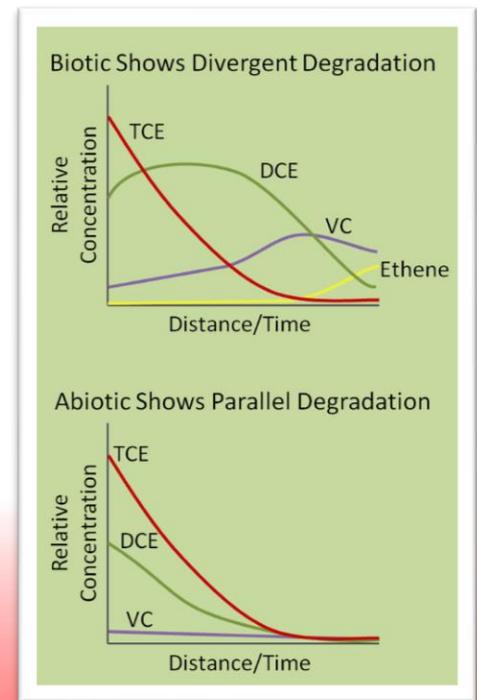
- **Solfuri di ferro:** pirite, mackinawite, greigite
- **Ossidi di ferro:** magnetite, idrossido di ferro / ruggine verde

Questi minerali del ferro favoriscono i processi di **dechlorazione abiotica** in falda.

Biotic Pathway (Step-Wise Reductive Dechlorination)



Main Abiotic Pathway (β -Elimination)



Dal momento che il ferro ferroso solubile può migrare, i processi di riduzione chimica indiretta possono avvenire **anche al di fuori della zona di iniezione**

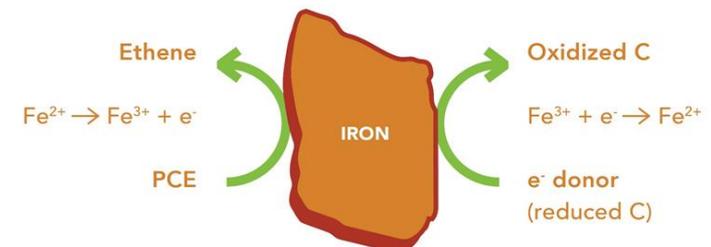
Panoramica sulla tecnologia a base di lecitina (ELS) e di un composto organo-ferroso

- Reagente completamente solubile che favorisce, una volta in falda, sia i processi di Dechlorurazione Riduttiva Potenziata che di Riduzione Chimica Indiretta
- Solubile in acqua, applicabile direttamente in piezometro oppure via iniezione idraulica
- Composizione – substrato carbonioso a rilascio controllato di $H_{2(aq)}$ ed un composto organo-ferroso – tutto commestibile
- Confezionato e spedito in due parti separate:
 1. **Microemulsione a base di lecitina (ELS)**
 2. **Composto miscelabile organo-ferroso**
 - Tamponatore di pH, se necessario, in polvere miscelabile
- I volumi di miscelazione variano a seconda delle esigenze di cantiere e della condizioni idrogeologiche del sito.



ISCR reactions of Fe^{2+} with chlorinated contaminants and formation of Fe^{3+}

*Bacterial extraction of electrons from carbon restore Fe^{3+} to Fe^{2+}
(Fe^{3+} is the e^- acceptor)*



Microemulsione a base di lecitina (ELS)



ELS Concentrato (100%)

ELS Microemulsione
(25%)

Composizione

- Substrato a base di lecitina commestibile che include:
 - Polisaccaridi & zuccheri per la rapida creazione di condizioni riducenti
 - Fosfolipidi per il rilascio nel lungo periodo (> 3anni) di substrato organico
 - Lento rilascio di azoto & fosforo organici biodisponibili

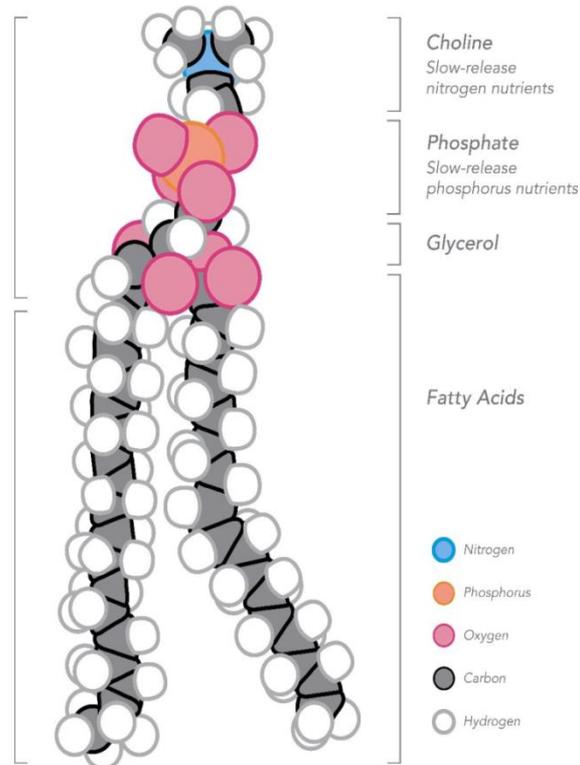
Utilizzo

- Trattamento dei pennacchi di contaminazione
- Concentrazioni contaminanti <10ppm
- Può essere applicato con ZVI

Metodologie d'applicazione

- Iniezione diretta in pressione
- Iniezione a bassa pressione
- Iniezione a gravità in piezometri
- Sistemi di ricircolo

Microemulsione ELS: vantaggi



➤ **Efficiente e duratura fonte di idrogeno per i processi di dechlorurazione riduttiva**

- 32.5% in peso di idrogeno $H_{2(aq)}$ attivo molecolare rilasciato via fermentazione anaerobica

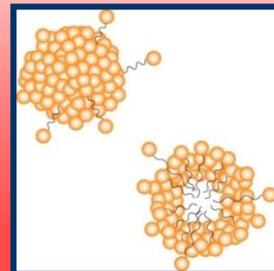
➤ **Longevità > 3 anni**

➤ **Struttura fosfolipidica della lecitina:**

- Grazie alla sua struttura bipolare, genera un'emulsione maggiormente stabile rispetto alle alternative del mercato, come, ad esempio, gli olii
- Contiene fosforo ed azoto altamente biodisponibili, eccellenti nutrienti per i microorganismi in falda
- Natura idrofila dei fosfolipidi favorisce AUTO-distribuzione sotterranea della microemulsione dovuto al trasporto della falda
- Piccola dimensione delle micelle (60% <1 μ m e 85% <2 μ m)

• **Facile da miscelare in acqua**

• **Non-tossico per DHC**



Rendimento di produzione di $H_{2(aq)}$ per differenti elettro-donatori organici

Prodotto	Concentrazione del prodotto (%)	Rendimento teorico d'idrogeno rilasciato* (g H_2 /g substrato)
Microemulsione concentrata a base di lecitina (100%)	100	0.324
Olio vegetale emulsionato	100	0.359
Soluzione a base di lattato ed esteri di polilattato	100	0.141
Soluzione di lattato di sodio	100	0.075

L'utilizzo di idrogeno in fase acquosa da parte dei batteri risulta essere influenzato anche da **altri fattori**, inclusi:

- La velocità di biodegradazione (longevità del substrato)
- Distribuzione sotterranea del substrato
- BIOdisponibilità dei nutrienti
- pH

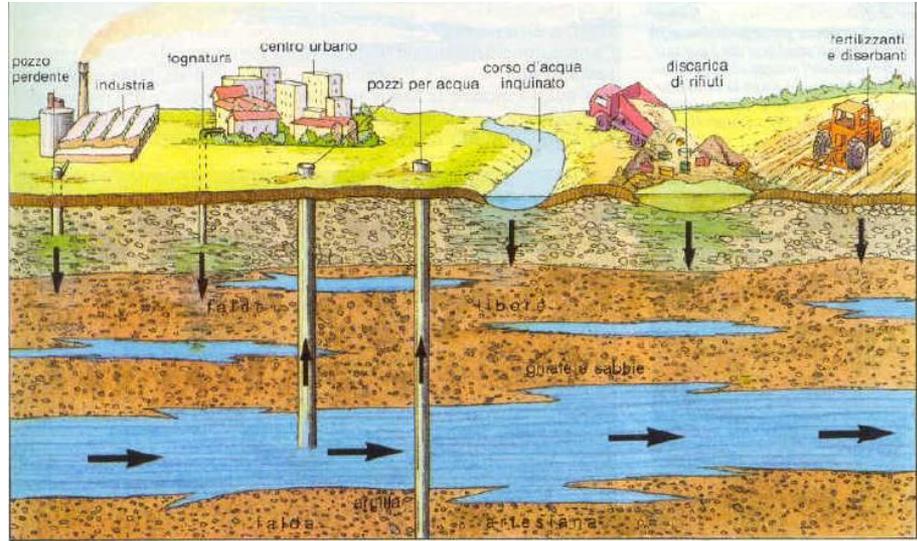
Microemulsione a base di lecitina (ELS)

Caratteristiche principali

Componente organico principale	Fosfolipidi
Componenti organici secondari	Trigliceridi, acidi grassi, carboidrati complessi, polisaccaridi e antiossidanti
Nutrienti	N e P organici
Idrogeno equivalente attivo	0.324 (g H ₂ /g substrato)
Bilancio Idrofilico-Lipofidico (HLB) Misura della mobilità in falda (più basso il valore, minore la mobilità in acqua)	20
Attività superficiale Misura la stabilità dell'emulsione e la capacità di produrre micelle	Fosfolipidi sono anfifilici per natura ed allo stesso tempo idrofilici ed lipofilici; per questo la lecitina è un emulsionante ampiamente utilizzato.
Proprietà Antiossidanti (favoriscono il trasporto in falda e permettono al ferro ferroso di generare reazioni abiotiche di degradazione CVOCs)	Lecitina contiene tocoferolo (Vitamina E), un antiossidante naturale.
Longevità	Superiore a 3 anni
Sicurezza	Prodotto in Europa, utilizzando materie prime pure e non contenenti OGM, rispettando i più alti standard di qualità internazionali richiesti
Applicazione	Direct Push, piezometri fissi, aste valvolate, sistemi di ricircolo, scavo aperto etc.

Principali contaminanti trattabili

- **Eteni ed Etani clorurati**
 - PCE, TCE, cis-DCE, 1,1-DCE, VC
 - 1,1, 2,2-TeCA, 1,1,1-TCA
 - CT, CF
 - 1,2 DP etc.
- **Pesticidi ed erbicidi clorurati**
 - Toxafene, Clordano, Dieldrin, Pentaclorofenoli
- **Energetici**
 - TNT, DNT, RDX, HMX, Perclorato
- **Cromo esavalente**



Caso Applicativo – Italia

- Sito industriale dismesso – Lombardia
- Superficie di trattamento: **> 400 m²**
- Spessore di trattamento: **18 m**
- Superficie piezometrica: **20 m da p.c**
- Matrice satura: **sabbie limose**
- $V_{falda} \approx 77 \text{ m/a}$
- Condizioni geochimiche acquifero: **Aerobicità moderata, pH neutro**
- Contaminazione: **PCE > 100 µg/L, DP > 0.3 µg/L, R-130 > 0.1 µg/L**
- Obiettivo di trattamento: **Limiti CSC (D. Lgs 152/2006)**

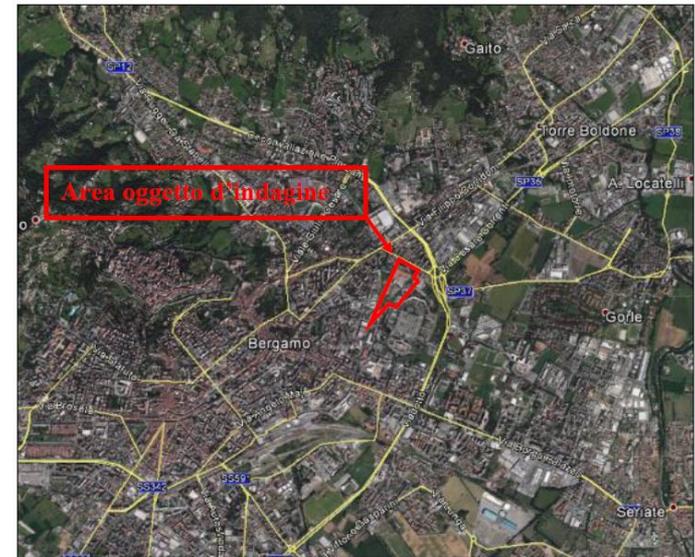
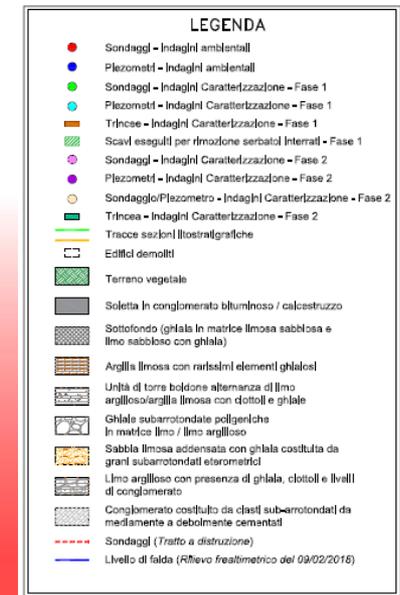
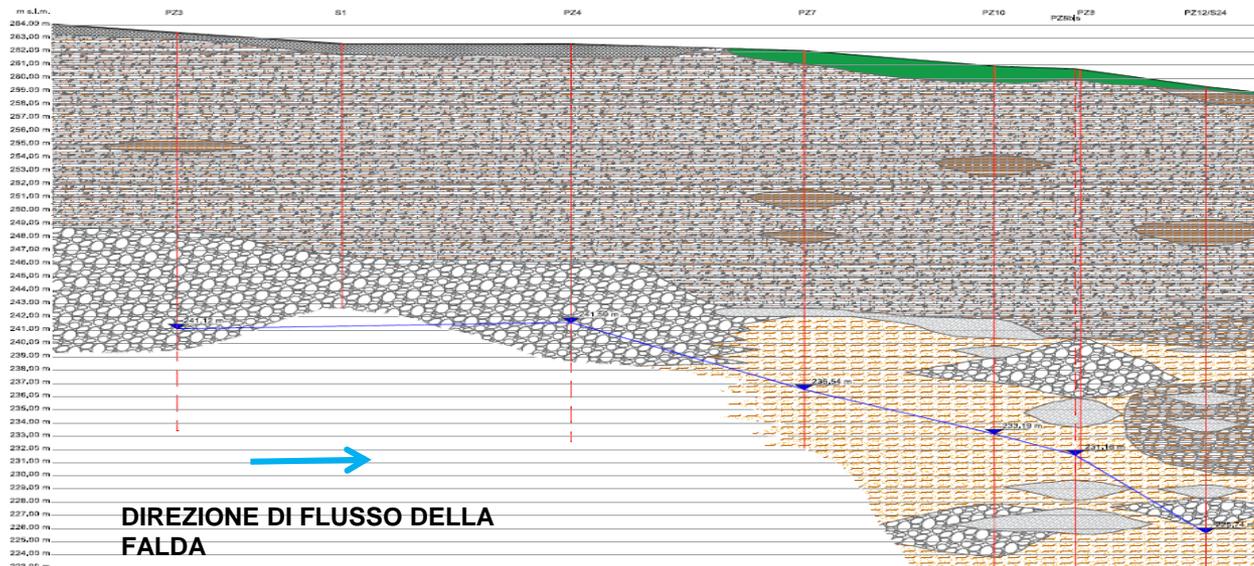
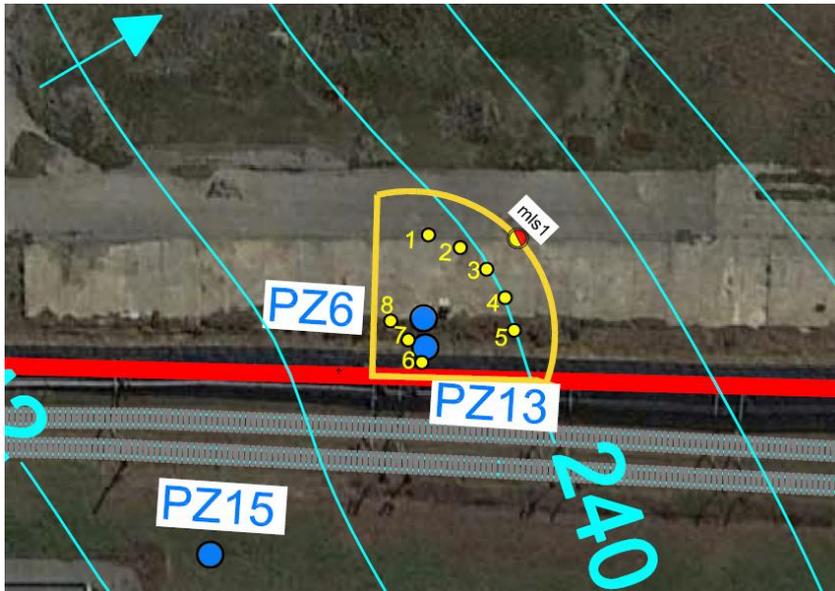


Fig. 2.1 – Ubicazione area d'indagine (fonte Google Earth)



Attività di trattamento in situ

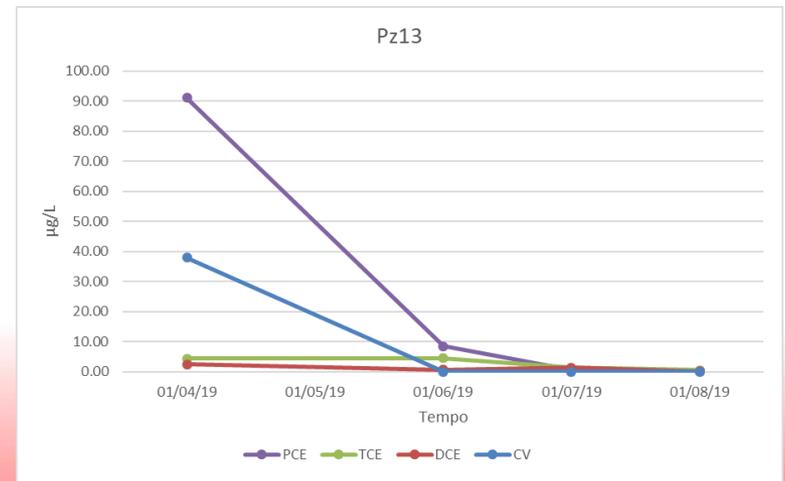
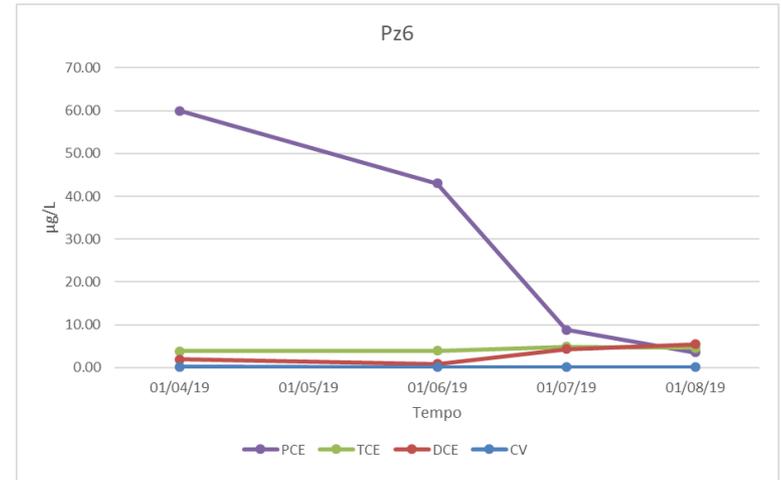
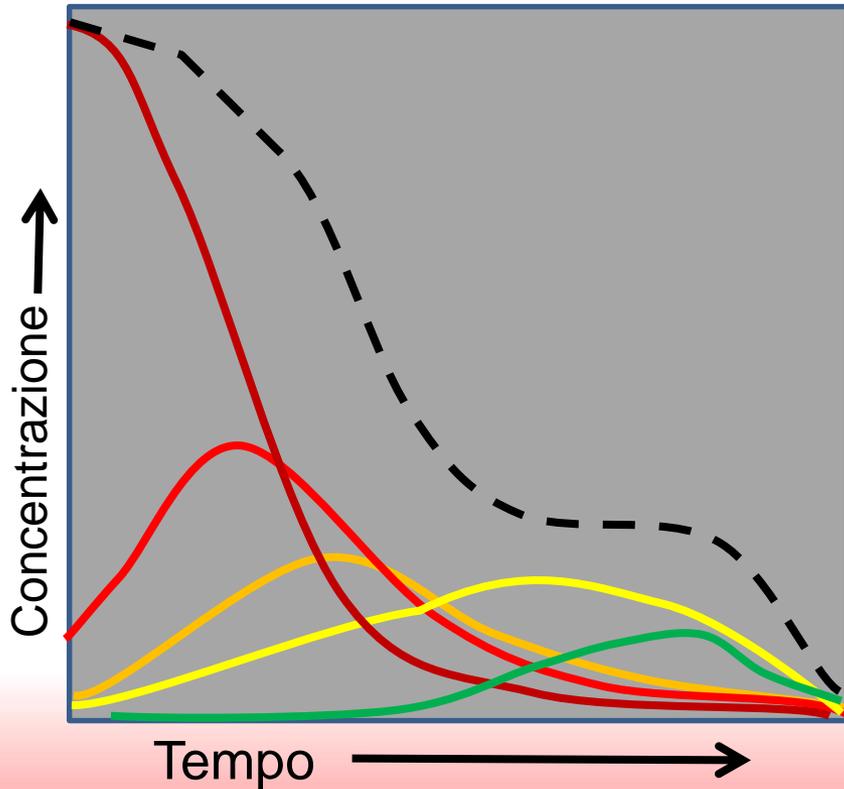


- Applicazione: **Iniezione diretta in 8 punti fissi**
- Campagna iniettiva \approx **1020 kg di ELS concentrato per punto e 234 kg Ir Dry Mix**
- Iniezione totale di circa **92 m³ di emulsione EHC Liquid al 10%**
- Pressione iniettiva media \approx **15 bar**
- Portata iniezione media \approx **20 L/min**
- Applicazione: **Maggio 2019**
- Monitoraggio idro-geochimico mensile post-iniezione



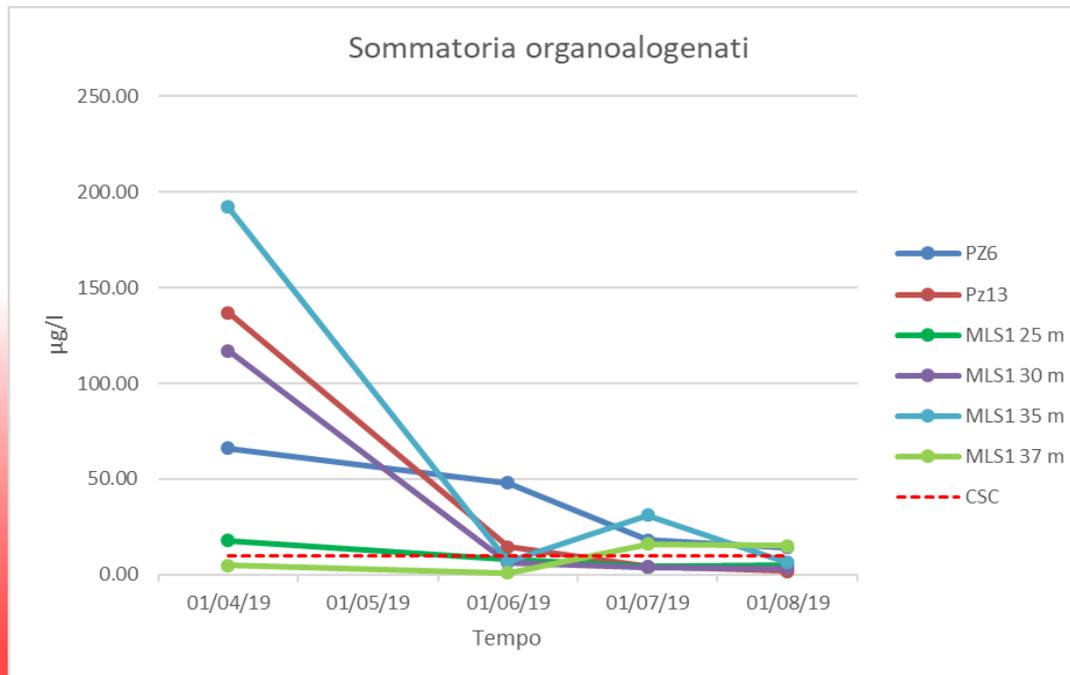
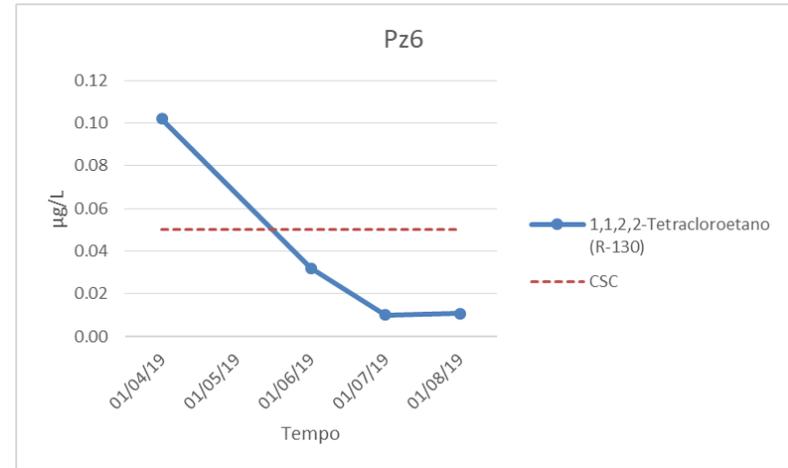
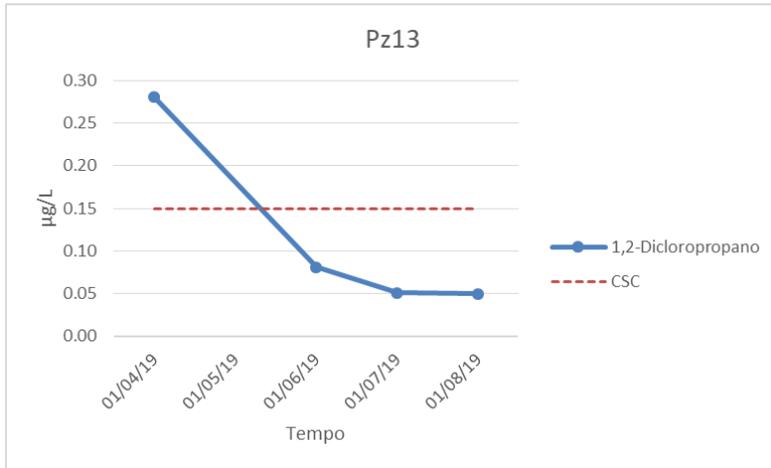
Risultati post-applicazione (3 mesi) in $\mu\text{g/L}$

Degradazione ISCR e ERD (Declorurazione riduttiva potenziata)



— PCE — TCE — DCE — CV — Etilene

Risultati post-applicazione (3 mesi) in $\mu\text{g/L}$



Risultati post-applicazione (3 mesi) in $\mu\text{g/L}$

Principali parametri geochimici dell'acquifero trattato

- Netto incremento di Mn & Fe(II) in soluzione come **cometaboliti di respirazione anaerobica ERD**
- Diminuzione DO (mg/L) e solfati (mg/L) – **elettroaccettori di competizione**
- pH stabile nel range della **neutralità**
- **Redox negativo** circa -150 ÷ - 200 mV

Pre-inezione EHC Liquid (Aprile 2019)

Data	Nome Campione	temp	Cond mS/cm	DO mg/L	pH	Salinità PSS	DO%	ORP mV
24/04/19	PML Prof. 25.30 m	15,65	0,545	5,51	7,81	0,27	56,7	95
24/04/19	PML Prof. 30.30 m	15,72	0,547	5,62	7,84	0,26	57,2	108
24/04/19	PML Prof. 35.00 m	15,45	0,549	6,05	7,83	0,26	61,5	105
24/04/19	PML Prof. 37.70 m	15,22	0,545	5,75	7,83	0,27	59,1	100
18/04/19	PZ6	16,74	0,552	5,51	7,84	0,26	54,6	91
18/04/19	PZ13	15,88	0,548	2,86	7,85	0,26	29,7	103

Post-inezione EHC Liquid (Giugno 2019)

Data	Nome Campione	temp. °C	Cond mS/cm	DO mg/L	pH	Salinità PSS	DO%	ORP mV
10-06-19	PZ6	16.32	0.728	0.15	7.70	0.35	1.5	-200
10-06-19	PZ13	16.08	1.208	0.19	6.93	0.60	2.0	-175
14-06-19	MLS1 Prof. - 25.30 m		1.68	1.87	6.71	0.85	23.9	-191
14-06-19	MLS1 Prof. - 30.30 m		1.70	1.33	6.67	0.85	17.7	-199
14-06-19	MLS1 Prof. - 35.00 m		1.72	1.27	6.68	0.84	17.9	-196
14-06-19	MLS1 Prof. - 37.70 m		1.65	1.29	6.67	0.86	18.2	-199

In Sintesi....

• Contaminanti trattabili :

- Eteni clorurati
- Metani clorurati
- Alcuni metalli pesanti (es.CrVI)
- Alcuni pesticidi & erbicidi
- Alcuni esplosivi organici

• Condizioni di applicabilità:

- Ampio range di permeabilità
- Flusso di falda da moderato a veloce
- Trattamento del plume di contaminazione
- Trattamento di zone sorgenti diffuse

• Livello di contaminazione:

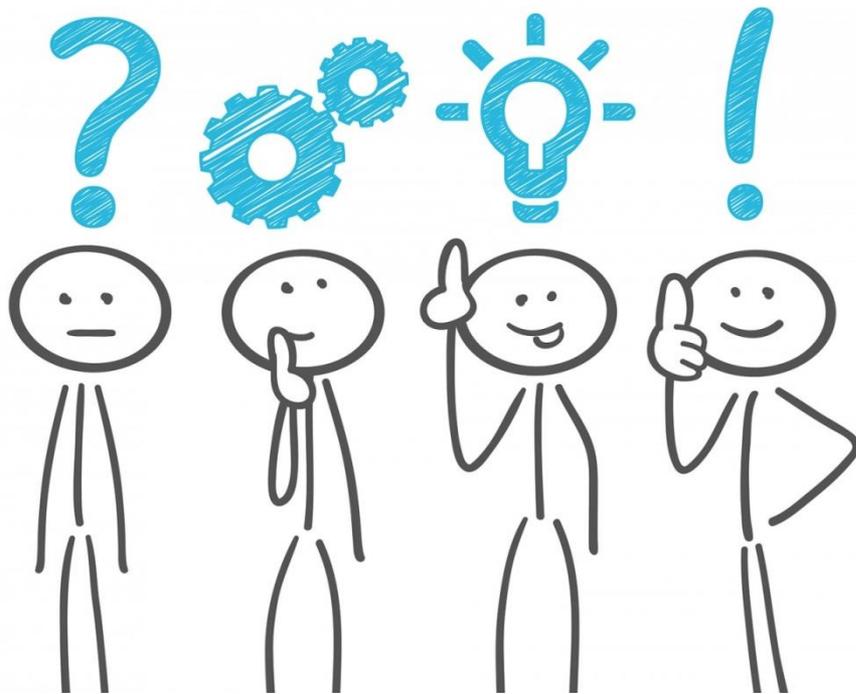
- Ampia gamma in base alla tipologia di contaminante ed alle condizioni sito-specifiche

• Longevità :

- Tipicamente superiore a 3÷5 anni con una sola iniezione in falda

• Metodi di applicazione:

- Direct push
- Iniezione in pressione mediante pozzi fissi
- Applicazione in fondo scavo
- Sistemi di ricircolazione



GRAZIE PER L'ATTENZIONE,

Dott./Ing. **Ph.D Alberto Leombruni**

Società **PeroxyChem LCC**

Telefono **+39 389 5121600**

E-mail alberto.leombruni@peroxychem.com