

REMTECH EXPO

REMTECH

BONIFICA DI DESIMENTI MARINI CONTAMINATI DA IDROCARBURI MEDIANTE L'USO DI GLICEROLO IN TRATTAMENTI DI DESORBIMENTO TERMICO A MICROONDE

PIETRO P. FALCIGLIA

Pietro P. Falciglia, Guglielmo Finocchiaro, Paolo Roccaro, Federico G.A. Vagliasindi Dipartimento di Ingegneria Civile e Architettura dell'Università di Catania, ***Guido de Guidi, Alfio Catalfo*** Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Catania, ***Marcello Farina, Maria Liali, Giuseppe Lorenzano, Gaetano Valastro*** Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale di Siracusa.

TECNOLOGIE DI BONIFICA DEI TERRENI CONTAMINATI

Focus SEDIMENTI

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

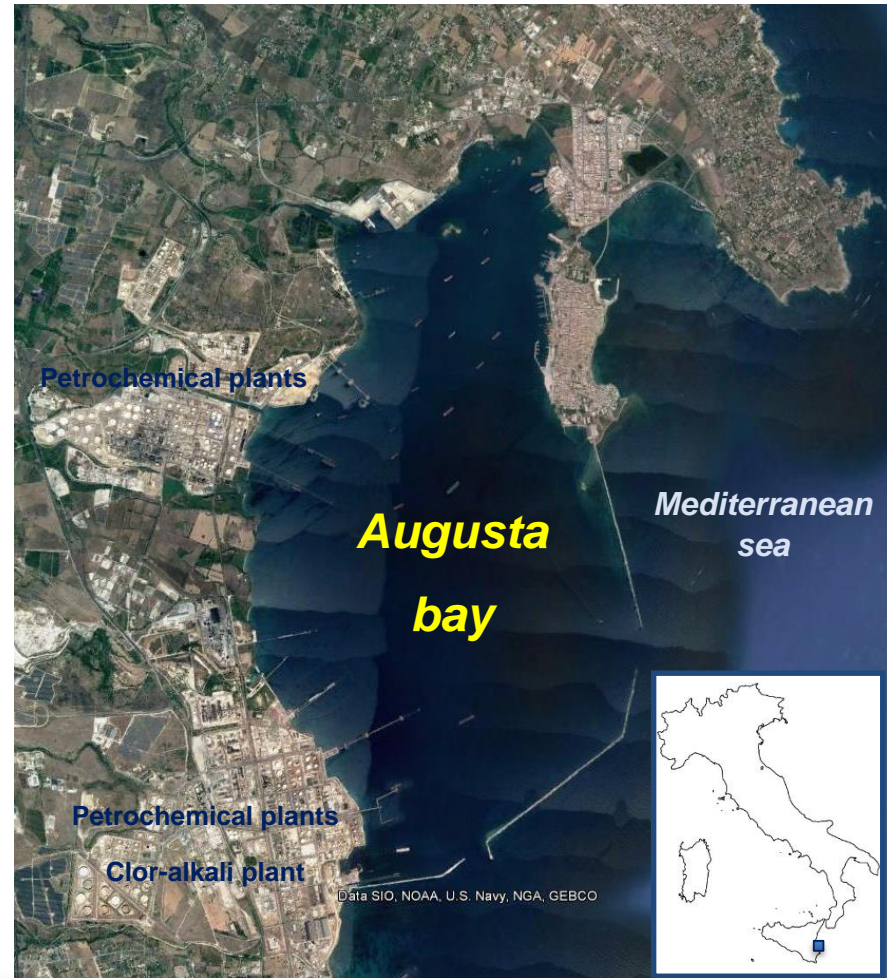
www.remtechexpo.com

Introduzione

Gli idrocarburi rappresentano una delle forme di contaminazione più largamente diffusa su scala mondiale e sono tra i contaminanti maggiormente presenti in ecosistemi acquatici (*Zhang et al., 2015*).

La rada di Augusta (Siracusa) è uno dei bacini del Mediterraneo più congestionato da attività industriali e petrolchimiche ed è da decenni oggetto di severi fenomeni di inquinamento (*Catania et al., 2015*).

Tra gli inquinanti maggiormente presenti nei sedimenti di fondo vi sono il mercurio e gli idrocarburi del petrolio (*ICRAM, 2008*).



Introduzione

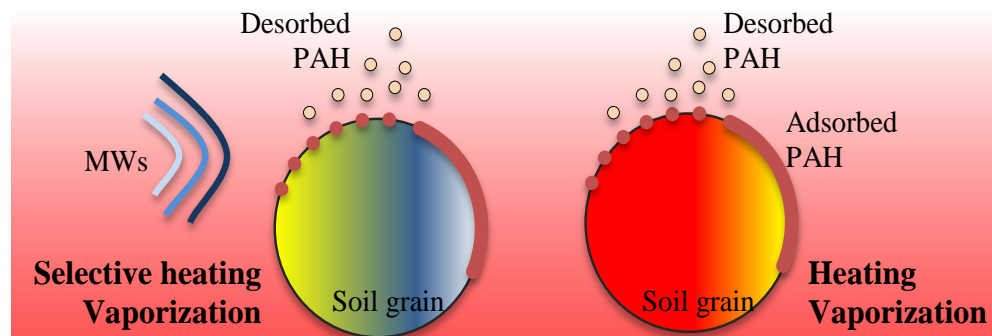
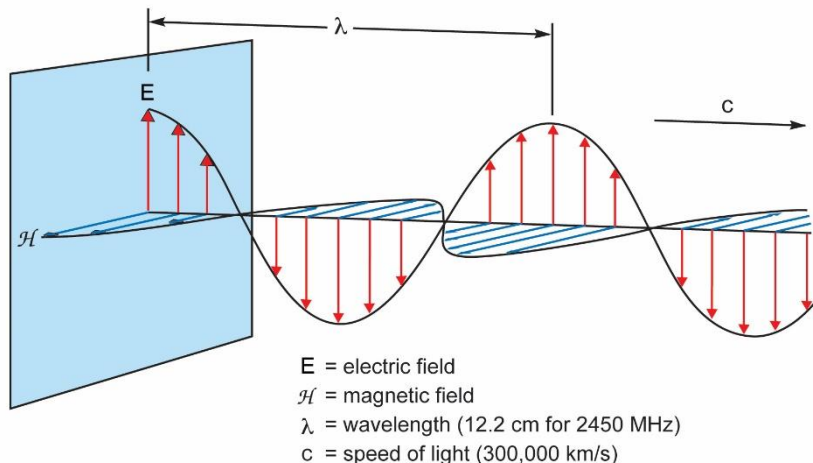
Trattamenti per la rimozione di idrocarburi da sedimenti

- Si rende quindi necessaria l'individuazione di specifici strumenti di bonifica per risanare i sedimenti impattati e destinarli ad un possibile riuso.
- A tal fine, sono state investigate diverse tecnologie di bonifica quali la bioremediation, la phytoremediation o la decontaminazione elettrocinetica (*Burns et al., 2000; Pazos et al., 2012; Ribeiro et al., 2014*).
- La presenza di idrocarburi ad elevate concentrazioni e la natura dei sedimenti (granulometria fine, elevata umidità ed elevata salinità) hanno però evidenziato diversi limiti nella applicabilità di tali tecnologie, perché caratterizzate da scarse efficienze di rimozione o non in grado di far raggiungere dei target di bonifica indicati dalla normativa vigente (*Pazos et al., 2012, U.S.E.P.A., 2008*).
- In tal senso, risulta indispensabile l'individuazione di strumenti performanti e sostenibili attraverso i quali potere raggiungere i valori di concentrazione residua richiesti.

Desorbimento termico a microonde

Principi di riscaldamento dielettrico e meccanismi di rimozione

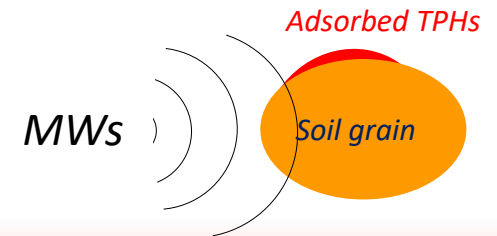
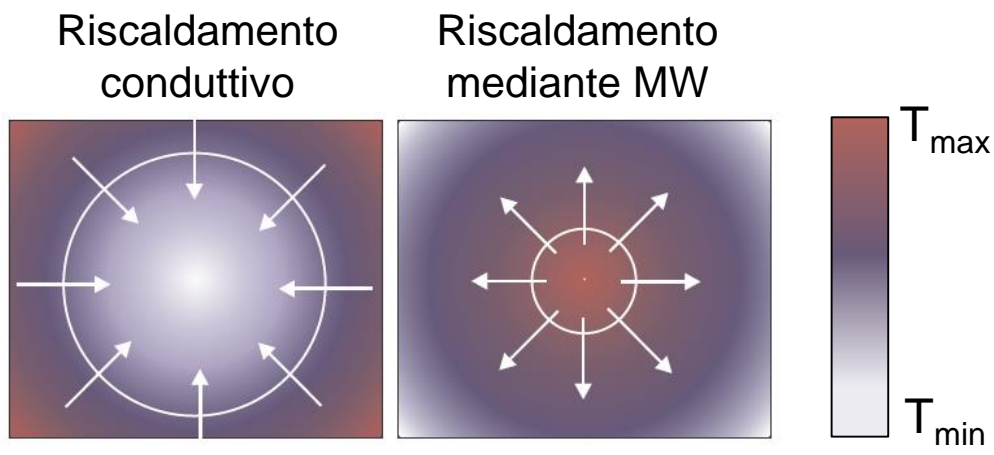
- Il desorbimento termico a microonde rappresenta attualmente un'alternativa economica alle convenzionali tecnologie di risanamento ambientale (*Robinson et al., 2012*).
- Il trattamento è basato sull'irradiazione della matrice contaminata con onde elettromagnetiche alla frequenza delle microonde ($f = 2.45 \text{ GHz}$), con conseguente riscaldamento del mezzo e vaporizzazione dei contaminanti originariamente adsorbiti (*De Guidi et al., 2016*).
- Studi recenti ne hanno dimostrato l'efficacia per il risanamento di suoli contaminati da una vasta gamma di inquinanti organici (*Falciglia et al. 2013, 2014; 2016*).



Desorbimento termico a microonde

Principi di riscaldamento dielettrico e meccanismi di rimozione

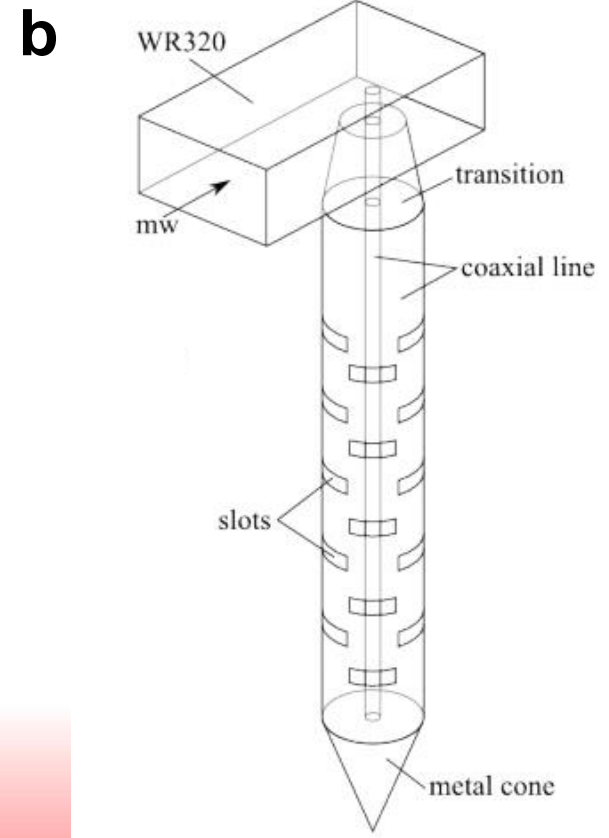
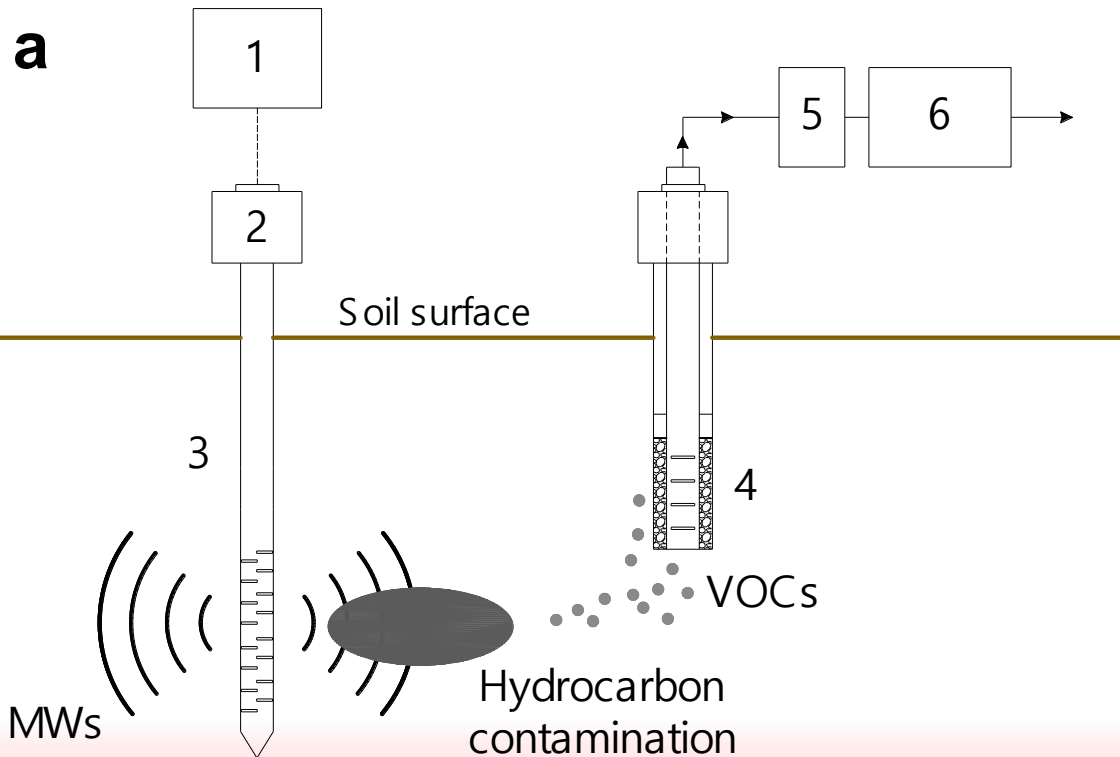
- La diretta interazione delle onde elettromagnetiche con il mezzo irradiato, consente di superare i limiti connessi alla trasmissione del calore (conduzione) dei metodi di riscaldamento convenzionali (*Falciglia et al., 2018*).
- Il principio chiave è rappresentato dalla capacità (proprietà dielettriche) che ha il mezzo irradiato di convertire l'energia delle microonde in calore secondo il principio del riscaldamento dielettrico (aumento di temperatura T nel tempo t) (*Falciglia et al., 2015*).



$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot |E|^2}{c_p \cdot \rho}$$

- f = wave frequency (Hz);
- c_p = heat capacity ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$),
- ρ = density of the medium (kg m^{-3}).

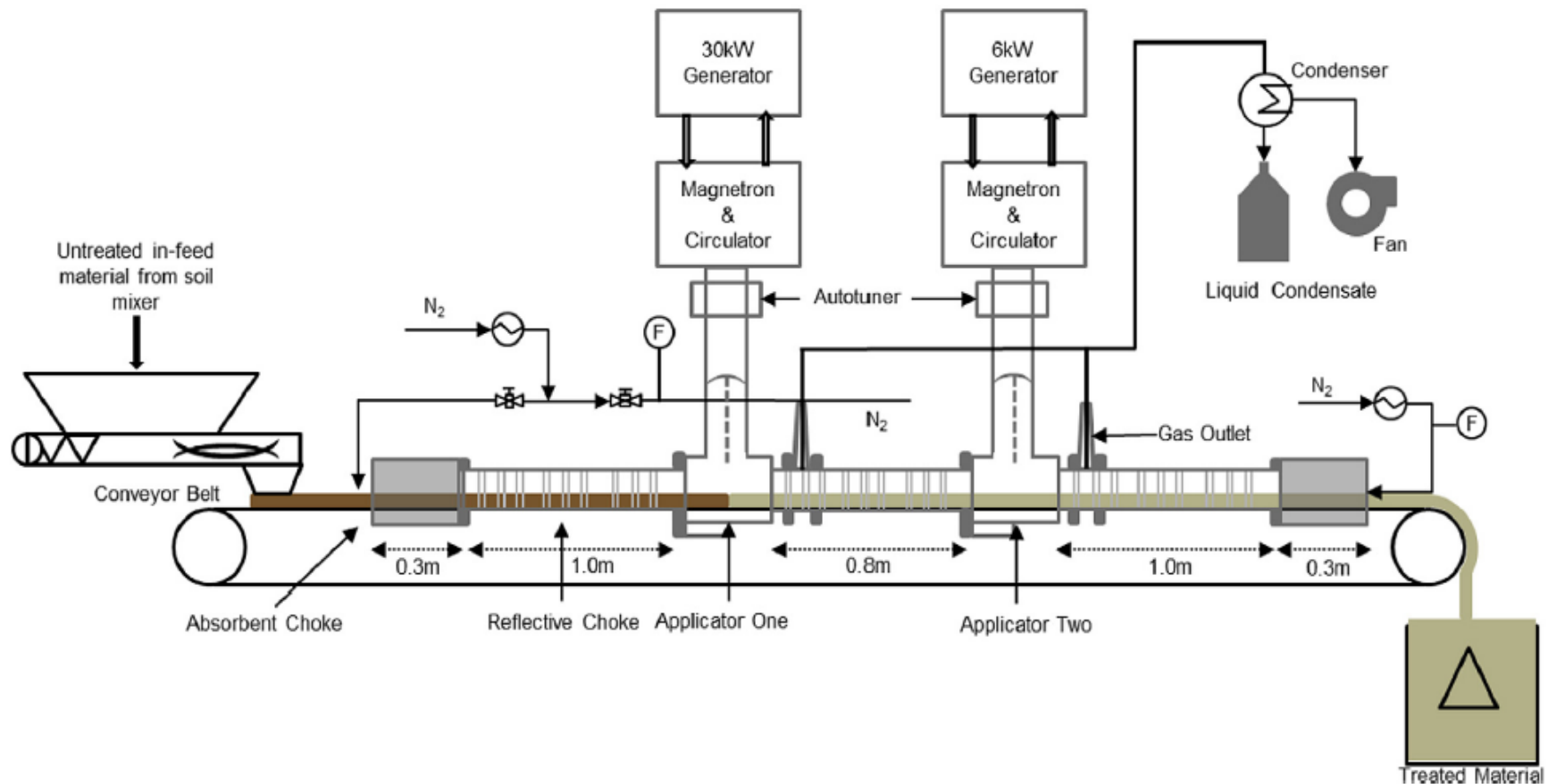
Schematic of in situ MW treatment plant for soil remediation



a. Schematic of in situ microwave plant for polluted soil remediation. 1) Power supply; MW generator (magnetron); 3) antenna; 4) VOC extraction well; 5) water/vapour phase separation system; 6) water/vapour-treatment plant (*Falciglia et al., 2017*).

b. Schematic of the antenna for MW propagation (*modified from Pauli et al., 2006*).

Schematic of continuous ex situ MW treatment plant (Buttrness et al., 2016)



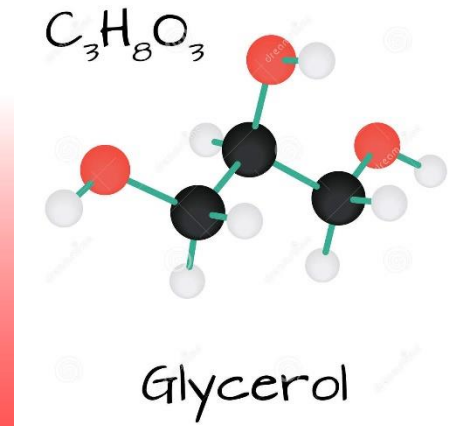
Desorbimento termico a microonde

Il ruolo degli «enhancers» (*Falciglia et al., 2018*): il glicerolo.

- La capacità di conversione (energia-calore, riscaldamento dielettrico), dipendendo quindi dalla natura dielettrica della matrice da trattare, può essere migliorata mediante l'impiego di agenti “*enhancers*”.
- Tra i più impiegati in applicazioni ambientali, i carboni attivi, Cu_2O , NaOH , MnO_2 , ferrite e grafite. L'impiego di tali additivi dosati allo stato solido rende però necessaria la loro rimozione post-trattamento.
- Il possibile impiego di di *enhancers* ecosostenibili ed in grado di vaporizzare unitamente ad i contaminanti presenti risulta quindi un elemento di grande vantaggio per l'intero trattamento.

Obiettivi attività sperimentale

Obiettivo principale del presente lavoro è stato quello di valutare la capacità migliorativa del glicerolo in trattamenti di desorbimento termico a microonde per la bonifica di sedimenti pesantemente contaminati da idrocarburi dragati dalla rada di Augusta.



Materiali e metodi

Proprietà chimico-fisiche dei sedimenti

| Proprietà fisiche | Valore |
|---|-----------------------------|
| Densità (g cm ⁻³) | 2.5 |
| pH | 8.4 |
| Contenuto di umidità (%) | 28.0 |
| Materia organica (%) | 8.2 |
| Solfuri (mg kg ⁻¹) | 61.0 |
| Salinità (%) | 4.4 |
| Minerali principali | (%) |
| Calcite (CaCO ₃) | 66,4 |
| Quarzo (SiO ₂) | 22,4 |
| Minerali argillosi | 5,0 |
| Altro | 6,2 |
| Tessitura | (%) |
| Argilla | 3,0 |
| Limo | 77,4 |
| Sabbia | 19,6 |
| Contenuto di TPH | Concentrazione |
| | (mg kg⁻¹) |
| ∑TPH frazioni (C ₁₂ -C ₄₀) | 33530 |

- La presenza di minerali quali la calcite (elevate proprietà dielettriche), l'elevato contenuto di acqua (migliore assorbente microonde), che generalmente sono fattori limitanti nell'applicazione di tecniche convenzionali, possono invece rappresentare elementi di vantaggio nei trattamenti di desorbimento a microonde.
- La significativa presenza di acqua rappresenterebbe un ulteriore vantaggio perché in grado di incrementare le performance del sistema tramite l'innescò di ulteriori meccanismi di rimozione del contaminante (distillazione vapore/stripping contaminanti) (*Falciglia et al., 2013; Robinson et al., 2014*).

Materiali e metodi

Trattamenti simulati di desorbimento termico a microonde

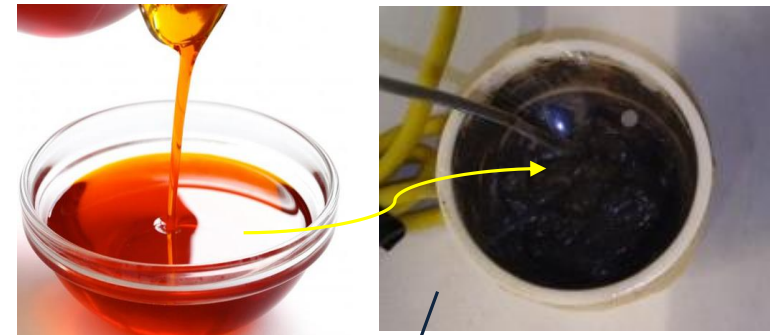
L'attività sperimentale ha previsto l'impegno di dosi variabili di glicerolo ed il trattamento di campioni di sedimento (20 g) mediante irradiazione a microonde (15 min, 350-650 W) simulato mediante l'impegno di un setup *bench-scale* appositamente realizzato.

Experimental matrix.

| Treatment | Power (W) | Enhancing agent | Agent dose (%) | Sediment moisture (%) |
|-----------|-----------|-----------------|----------------|-----------------------|
| MW - DRY | 650 | - | - | 0 |
| MW | 650 | - | - | 28.0 |
| MW + G | 350, 650 | Glycerol | 0-30 | 28.0 |

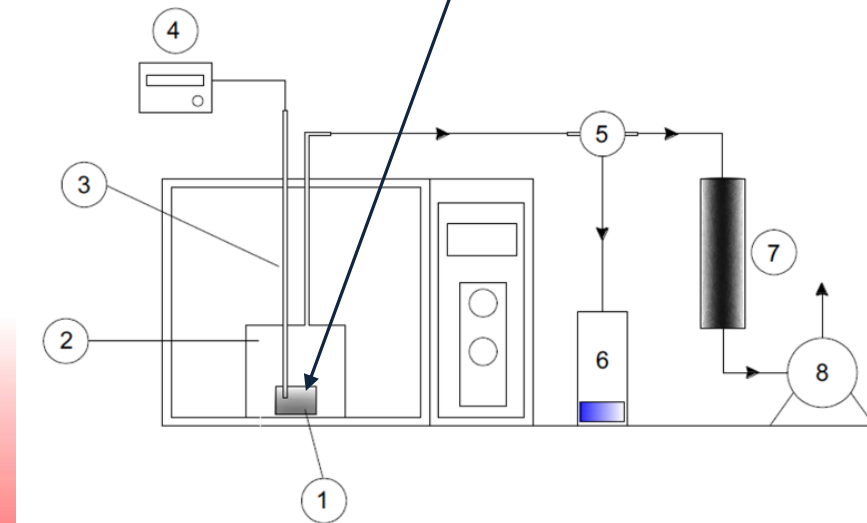
Al termine di ogni prova, i campioni di sedimento sono stati analizzati per la determinazione dell'umidità residua e della concentrazione di idrocarburi post-trattamento mediante tecnica GC-MS.

$$R = [(C_0 - C) * 100] / C_0$$



Glicerolo

Sedimento

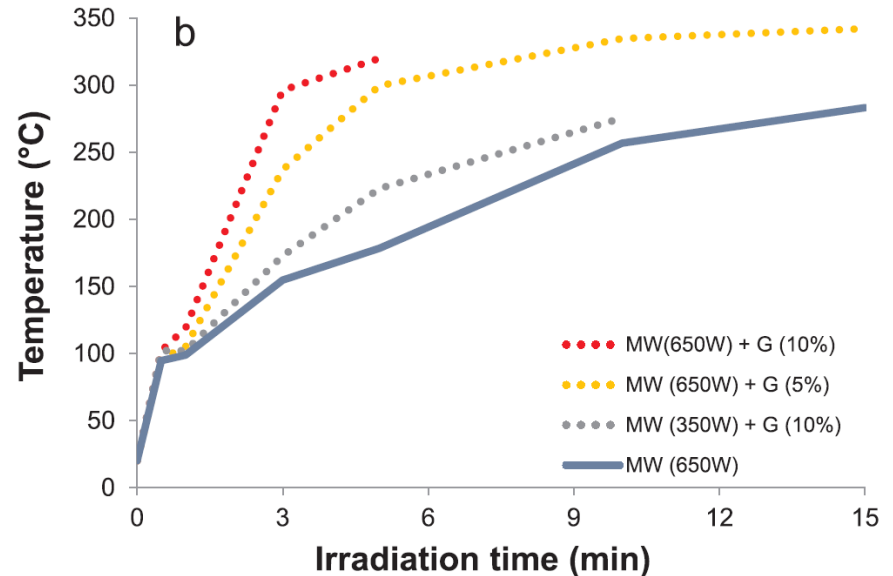
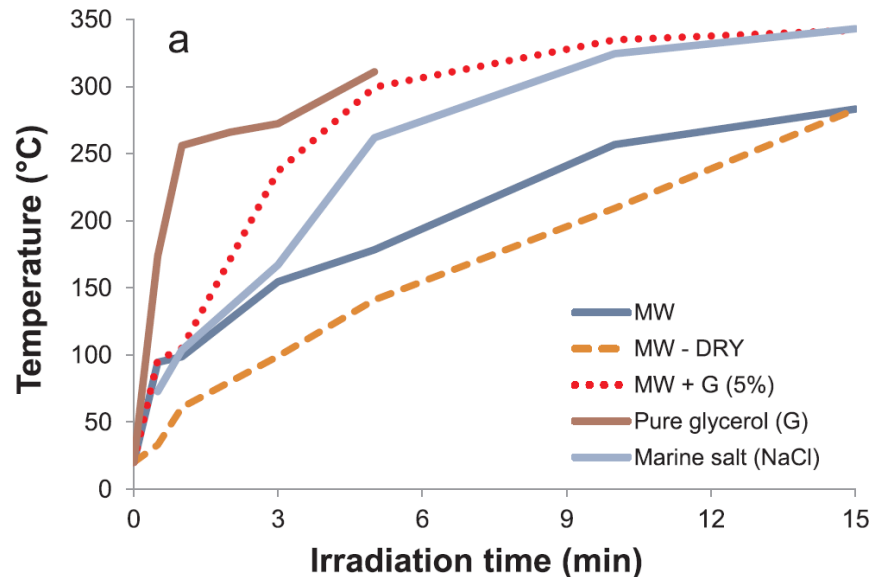


Schematizzazione del set-up sperimentale utilizzato

- 1: sedimento, 2: copertura in quarzo,
3: termocoppia, 4: analizzatore, 5: separatore di condensa,
6: condensato, 7: filtro a carbone attivo, 8: pompa a vuoto

Risultati e discussione

Profili di temperatura



- I principali risultati mostrano che le caratteristiche dei sedimenti irradiati (650 W) contribuiscono al rapido raggiungimento di elevate temperature (fino a ~ 280 °C) in breve tempo. L'aggiunta di glicerolo determina un significativo aumento di tale temperatura fino a ~ 120 °C, che corrisponde ad un valore massimo finale (dopo 15 min) di 342 °C.
- Questo permette di dimezzare la potenza di irradiazione da impiegare ed evidenzia la grande capacità del glicerolo di convertire una bassa potenza di irradiazione in una rapida e elevata produzione di calore.

Risultati e discussione

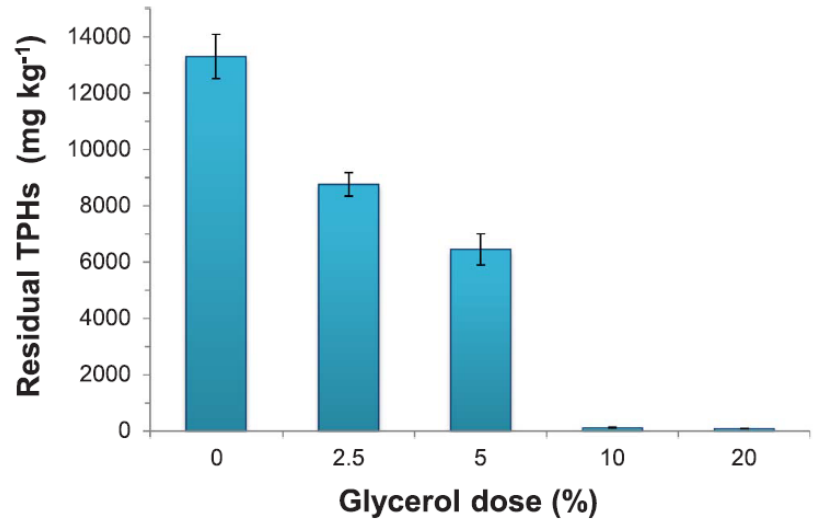


Fig. 5. Influence of glycerol dose on TPH residual concentration in MW + G treatment (power = 650 W; irradiation time = 3 min).

Moisture residual concentration in the sediment samples as a function of the irradiation time.

| Time (min) | MW (650 W) - DRY | MW (650 W) | MW (650 W) + G (5%) | MW (650 W) + G (10%) | MW (350 W) + G (10%) |
|------------|------------------|------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 3.07 | 28.0 | 28.0 | 28.0 | 28 |
| 0.5 | 2.6 | 18.1 | 15.1 | 13.1 | 16.3 |
| 1 | 2.3 | 6.2 | 4.2 | 3.8 | 5.5 |
| 3 | 2.5 | 1.7 | 2.6 | 1.1 | 2 |
| 5 | 1.9 | 2.2 | 1.2 | 0.2 | 1.8 |
| 10 | 1.6 | 1.7 | 0.4 | - | 1.1 |
| 15 | 1.2 | 1.9 | 0.3 | - | - |

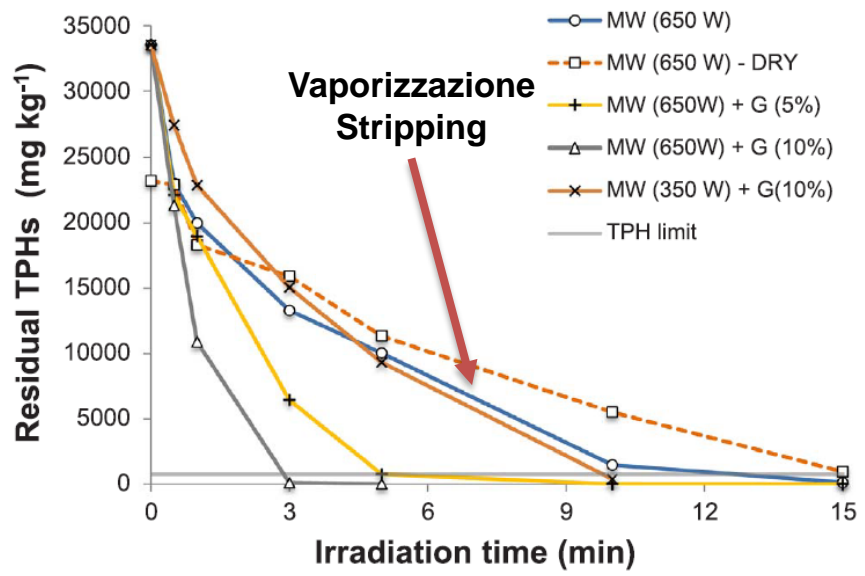
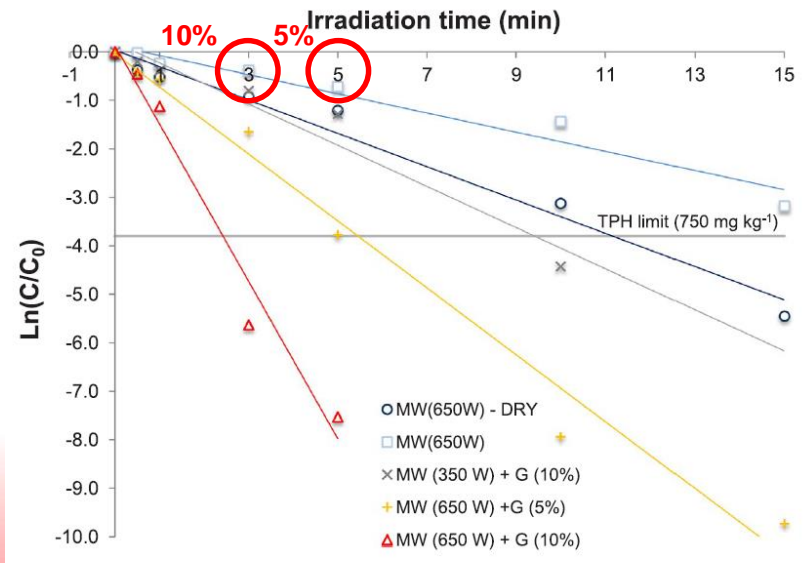


Table 6
Kinetic parameters and correlation coefficient from modelling.

| Parameter | MW (650 W) - DRY | MW (650 W) | MW (650 W) + G (%) | MW (650 W) + G (%) | MW (350 W) + G (%) |
|----------------|------------------|------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| k | 0.198 | 0.343 | 0.690 | 1.622 | 0.424 |
| n | 0.124 | 0.036 | 0.038 | 0.134 | 0.197 |
| R ² | 0.954 | 0.977 | 0.981 | 0.970 | 0.946 |

Risultati e discussione

Total petrol hydrocarbon removals (%) as a function of the irradiation time.

| Time (min) | MW (650 W) - DRY | MW (650 W) | MW (650 W) + G (5%) | MW (650 W) + G (10%) | MW (350 W) + G (10%) |
|------------|------------------|------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0.5 | 1.25 | 31.33 | 33.99 | 36.40 | 18.36 |
| 1 | 21.15 | 40.43 | 43.40 | 67.47 | 31.77 |
| 3 | 31.42 | 60.34 | 80.75 | 99.64 | 55.12 |
| 5 | 51.12 | 70.07 | 97.71 | 99.95 | 72.19 |
| 10 | 76.21 | 95.59 | 99.96 | - | 98.80 |
| 15 | 95.84 | 99.57 | 99.99 | - | - |

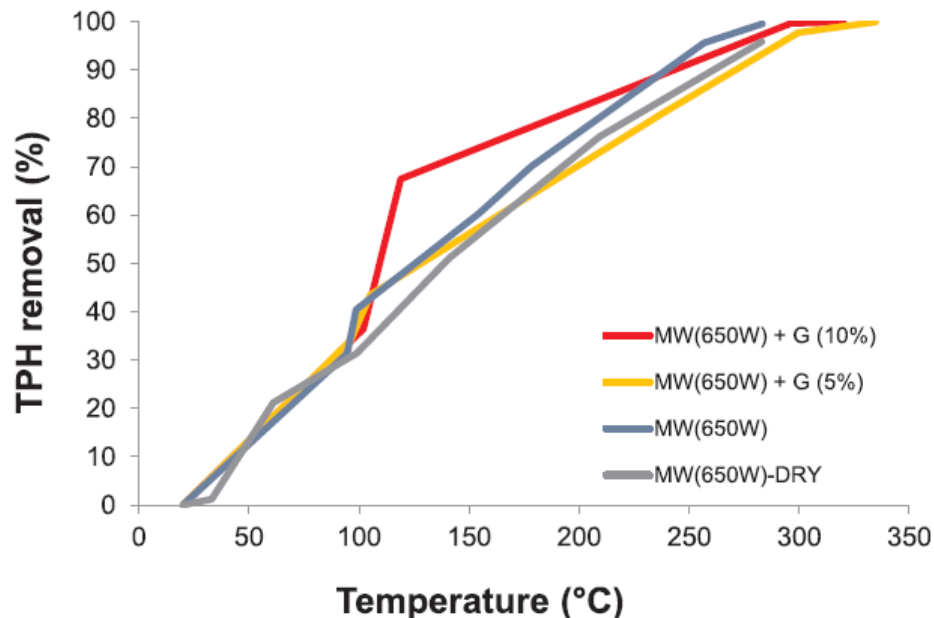


Fig. 4. Hydrocarbon removal as a function of the sediment temperature for 650-W MW treatments.

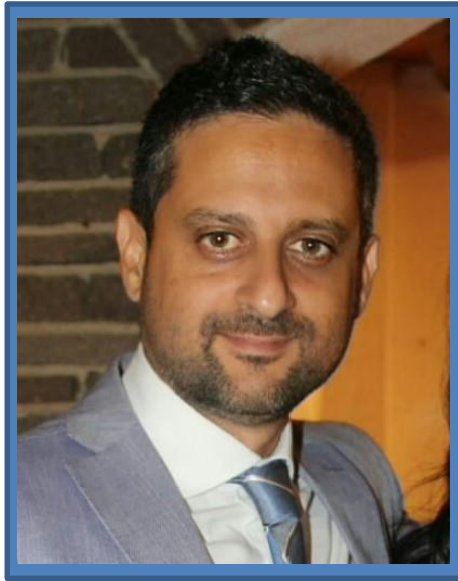
- Il confronto con altre tecnologie di risanamento finalizzate alla rimozione di idrocarburi (ad elevate concentrazioni) definisce quindi l'utilizzo di glicerolo in trattamenti amplificati a microonde una soluzione ottimale.
- Elevate efficienze di rimozione in tempi ridotti di trattamento – COSTI RIDOTTI.

Conclusioni

- La presenza di minerali quali la calcite (elevate proprietà dielettriche) ha contribuito a definire delle buone proprietà dielettriche di partenza dei materiali trattati, ulteriormente incrementate dall'impiego del glicerolo.
- I principali risultati mostrano che tali proprietà contribuiscono al rapido raggiungimento di elevate temperature (fino a $\sim 280^\circ \text{C}$) al termine del processo di irradiazione (650 W, 15 min).
- L'aggiunta di glicerolo determina un significativo aumento di tale temperatura fino a $\sim 120^\circ \text{C}$, che corrisponde ad un valore massimo finale di 342°C . Questo permette di dimezzare la potenza di irradiazione da impiegare ed evidenzia la grande capacità del glicerolo di convertire una bassa potenza di irradiazione in una rapida e elevata produzione di calore.
- In particolare, l'utilizzo delle sole microonde risulta in valori di concentrazione residua inferiori al valore limite di normativa (rimozione TPH del 99%), in 15 min.
- L'aggiunta di una dose di glicerolo del 5% permette invece di ridurre il tempo di trattamento a 5 min mantenendo la stessa efficienza di rimozione. L'incremento di tale dose al 10 % permette un'ulteriore riduzione ad appena 3 min, definendo il processo studiato ultra veloce ed indubbiamente vantaggioso dal punto di vista energetico.

Conclusioni

- La significativa presenza di acqua è stata dimostrata essere un ulteriore vantaggio perché in grado di incrementare le performance del sistema tramite l'innescò di ulteriori meccanismi di rimozione del contaminante (distillazione vapore/stripping contaminanti).
- Ulteriori vantaggi sono rappresentati dalla sostenibilità dettata dall'impiego di un *enhancer eco-friendly* in grado di non generare sottoprodotti ed eliminando il problema della separazione solido/solido (temperatura di vaporizzazione 290 ° C) necessaria nel caso di impiego di materiali solidi quali carboni attivi o grafite.
- Il confronto con altre tecnologie di risanamento finalizzate alla rimozione di idrocarburi (ad elevate concentrazioni) definisce quindi l'utilizzo di glicerolo in trattamenti amplificati a microonde una soluzione ottimale da sviluppare ulteriormente attraverso futuri studi di *scaling-up* od applicazioni pilota.



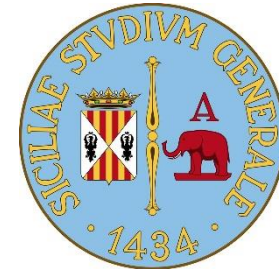
GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Prof. ing. Pietro P. Falciglia

Università degli Studi di Catania

+39 095 7382704

ppfalci@dica.unict.it



Pietro P. Falciglia, Guglielmo Finocchiaro, Paolo Roccaro, Federico G.A. Vagliasindi Dipartimento di Ingegneria Civile e Architettura dell'Università di Catania, ***Guido de Guidi, Alfio Catalfo*** Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Catania, ***Marcello Farina, Maria Liali, Giuseppe Lorenzano, Gaetano Valastro*** Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale di Siracusa.



REMTECH EXPO

REMTECH