

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
Ingegneria Sanitaria-Ambientale

Formative Seminars for UniPA Students
Palermo, 22 Maggio 2015

Barriere Reattive Permeabili

Caso studio: il nocciolino d'oliva come substrato organico per la denitrificazione biologica in situ



Claudia Morici

DICAM Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali

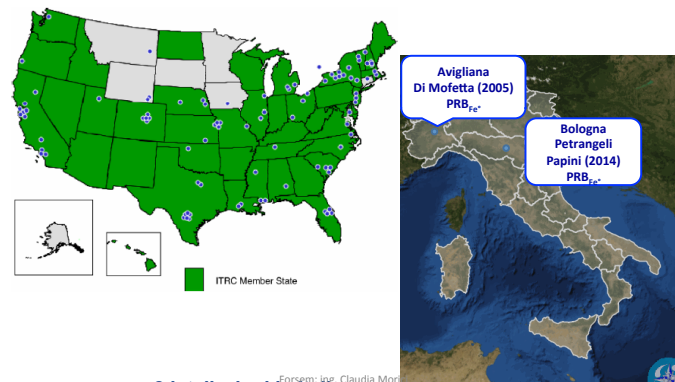
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
Barriere Reattive Permeabili

- **Tecnologia di intervento di recente applicazione (prima applicazione anni '90 in USA)**
- **Risanamento delle falde contaminate**
- **"Una installazione di materiali reattivi nel sottosuolo progettata per intercettare un pennacchio contaminato, creare un percorso preferenziale attraverso il mezzo reattivo e trasformare il/i contaminante/i in forme non pericolose per l'ambiente così da ottenere gli obiettivi di concentrazione fissati" (EPA, 1998)**



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
Barriere Reattive Permeabili

Circa 200 installazioni nel mondo



Avigliana Di Mofetta (2005) PRB_{Fe}

Bologna Petrangeli Papini (2014) PRB_{Fe}

ITRC Member State

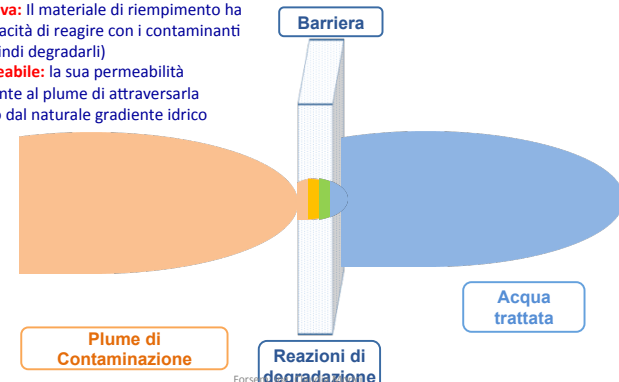
2 installazioni in Italia

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
Barriere Reattive Permeabili

Barriera: ostacolo alla diffusione della contaminazione

Reattiva: Il materiale di riempimento ha la capacità di reagire con i contaminanti (e quindi degradarli)

Permeabile: la sua permeabilità consente al plume di attraversarla spinto dal naturale gradiente idrico

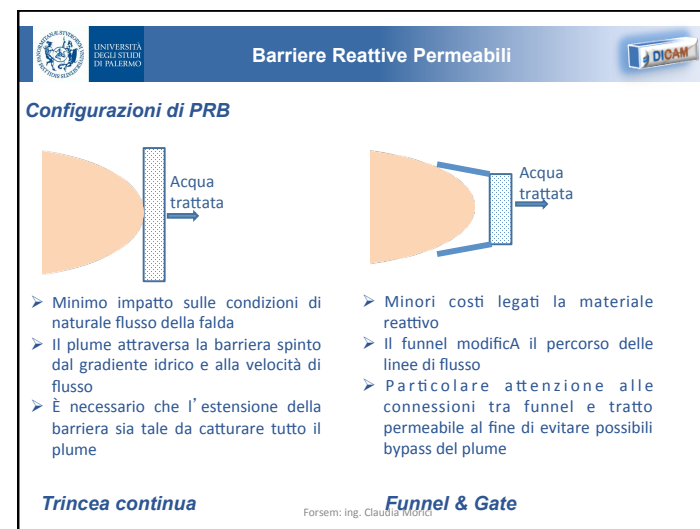
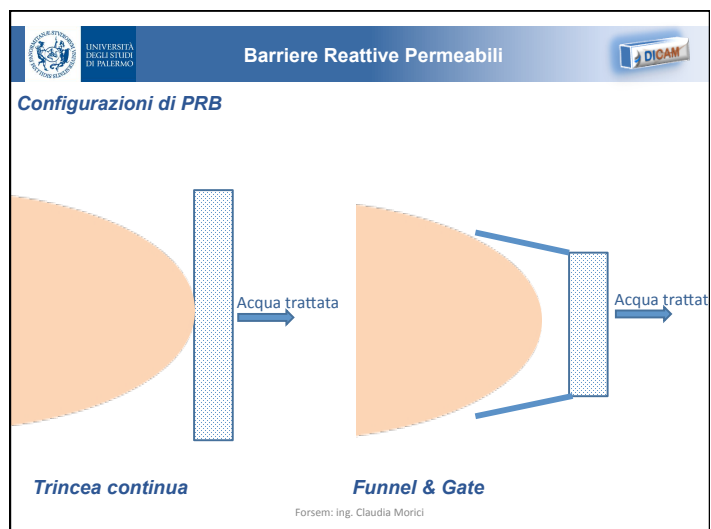
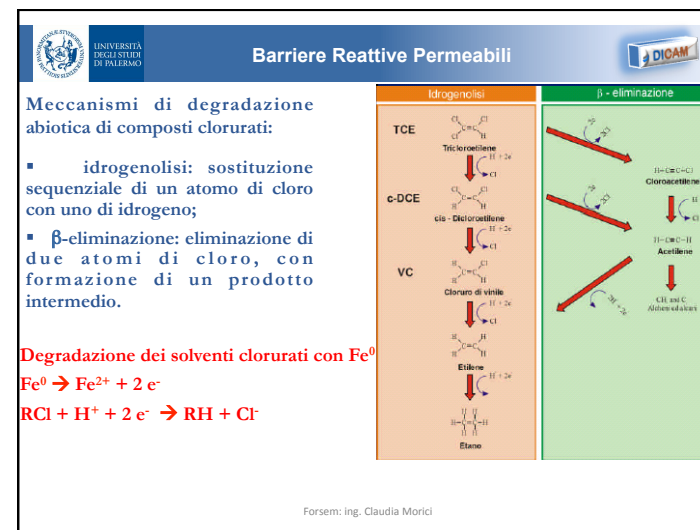


Plume di Contaminazione

Barriera

Reazioni di degradazione

Acqua trattata



Barriere Reattive Permeabili

Affinché sia efficace è necessario progettare la PRB in modo da evitare i fenomeni di overflow e underflow

Underflow **Overflow**

- Pertanto, quando possibile, la barriera deve essere immersata nello strato impermeabile dell'acquifero
- La permeabilità del mezzo reattivo deve essere superiore a quella dell'acquifero

Forsem: Ing. Claudia Morici

Barriere Reattive Permeabili

Vantaggi delle PRB

- Efficace su una ampia gamma di contaminanti
- Facilità di realizzazione adoperando tecniche molto comuni nell'ingegneria geotecnica
- Minimo disturbo alle attività che si svolgono sul sito
- Sistema passivo che una volta installato richiede solo il monitoraggio
- Rapidità di realizzazione dell'opera

Forsem: Ing. Claudia Morici

Barriere Reattive Permeabili

Svantaggi delle PRB

- E' necessaria una corretta conoscenza del comportamento idraulico della falda
- Non adatta a suoli eccessivamente permeabili (cortocircuito della barriera)
- Non adatta per falde eccessivamente profonde (> 20 m)
- Interviene solo sui contaminanti in forma solubile
- Si può verificare un rilascio di materiale reattivo a valle della barriera
- Necessità di rigenerazione dei materiali di riempimento

Forsem: Ing. Claudia Morici

Barriere Reattive Permeabili

**Cost Comparison of Remedies
Tinker Air Force Base**

	Interceptor Trench Pump-and-Treat	Trenchless PRB
Capital Cost	\$4,000,000	\$2,600,000
30 years O&M*	\$9,000,000	N/A
Monitoring/Reporting	\$2,500,000	\$1,500,000
Life-Cycle Cost	\$15,500,000	\$4,100,000
Cost Savings		74%

* Estimated at \$300,000 per year

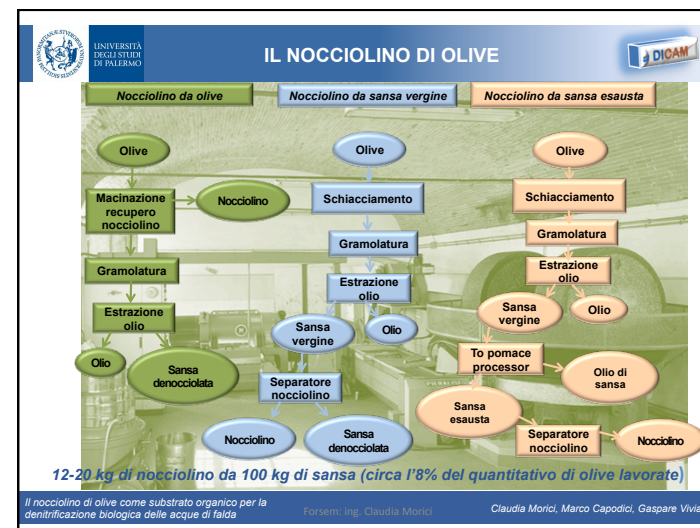
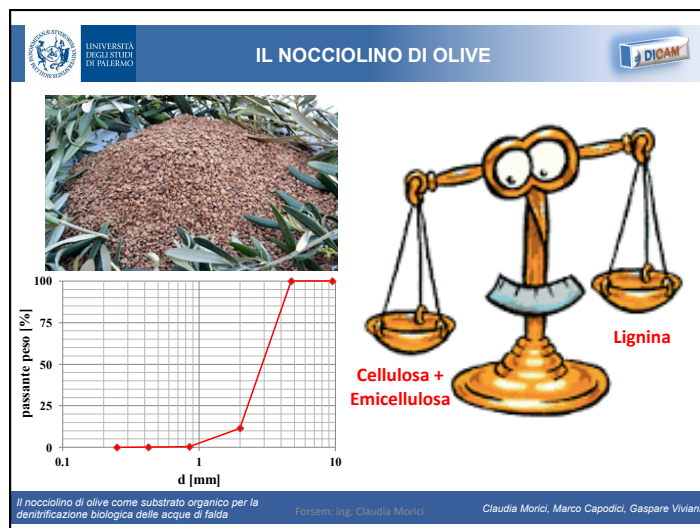
Forsem: Ing. Claudia Morici

Barriere Reattive Permeabili		
Costi di realizzazione della PRB di Avigliana		
	Costi in Euro	Totali parziali in Euro
Fornitura materiali		
Ferro zero-valente	865.800	
Biopolimeri, additivi, enzimi	23.700	
		889.500
Realizzazione della barriera		
Preparazione cantiere	52.000	
Costruzione barriera	206.600	
Produzione e gestione fanghi	35.000	
		293.600
Royalties		
Royalties sul brevetto EnviroMetal Process	154.000	
		154.000
Monitoraggio		
Integrazione rete di monitoraggio ed attrezzatura piezometri	63.700	
		63.700
Forsem: ing. Clàudio Morici		1.400.800

DENITRIFICAZIONE BIOLOGICA IN SITU	
<ul style="list-style-type: none"> •Tecnologia di intervento consolidata •Bassi costi di posa in opera ed esercizio •Non produce forme secondarie di contaminazione 	
<ul style="list-style-type: none"> •Realizzazione di bio trincee drenanti •Letti di denitrificazione 	
Forsem: ing. Claudia Morici	

DENITRIFICAZIONE BIOLOGICA IN SITU	
<p>La denitrificazione biologica procede attraverso una sequenza di reazioni enzimatiche che evolvono fino alla formazione di azoto gassoso</p> $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ $5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 5HCO_3^- + 2H_2O + H^+$	
<p>Il nocciolino di olive come substrato organico per la denitrificazione biologica delle acque di falda</p> <p>Forsem: ing. Claudia Morici</p> <p>Claudia Morici, Marco Capodici, Gaspare Viviani</p>	

DENITRIFICAZIONE BIOLOGICA IN SITU													
<p>Le biomasse presenti nel suolo utilizzano il carbonio rilasciato per i loro fabbisogni secondo un metabolismo anossico</p>													
<table> <tr> <th>Parametro</th><th>Valore</th><th>Reference</th></tr> <tr> <td>ORP</td><td>≤+300 mV</td><td>Brettar et al., 2002</td></tr> <tr> <td>pH</td><td>5.5÷8</td><td>Dinçer and Kargi, 2000</td></tr> <tr> <td>OD</td><td>≤4.5 mgL⁻¹</td><td>Foglar et al., 2005</td></tr> </table>	Parametro	Valore	Reference	ORP	≤+300 mV	Brettar et al., 2002	pH	5.5÷8	Dinçer and Kargi, 2000	OD	≤4.5 mgL ⁻¹	Foglar et al., 2005	
Parametro	Valore	Reference											
ORP	≤+300 mV	Brettar et al., 2002											
pH	5.5÷8	Dinçer and Kargi, 2000											
OD	≤4.5 mgL ⁻¹	Foglar et al., 2005											
<p>Il nocciolino di olive come substrato organico per la denitrificazione biologica delle acque di falda</p> <p>Forsem: ing. Claudia Morici</p> <p>Claudia Morici, Marco Capodici, Gaspare Viviani</p>													



IL NOCCIOLINO DI OLIVE

Parametri	Valori	Metodica di misura
Granulometria	2<d<4,75	
Sostanza secca [%]	91.8	
Sostanza organica [%]	99.4	Loss Of Ignition
TOC [%]	49.5	Walkley-Black
TN [%]	0.025	Total Kjeldahl Nitrogen
Cellulosa [%]	44.5	Metodo delle frazioni fibrose
Emicellulosa [%]	17.2	Neutral Detergent Fiber (NDF), Acid Detergent Fiber (ADF)
Lignina [%]	27.7	Acid Detergent Lignin (ADL)
LCI (lignina/lignina+cellulosa)	0.38	

Il nocciolino di olive come substrato organico per la denitrificazione biologica delle acque di falda

Forsem: ing. Claudia Morici

Claudia Morici, Marco Capodici, Gaspare Viviani

ATTIVITA' SPERIMENTALE

Test di rilascio

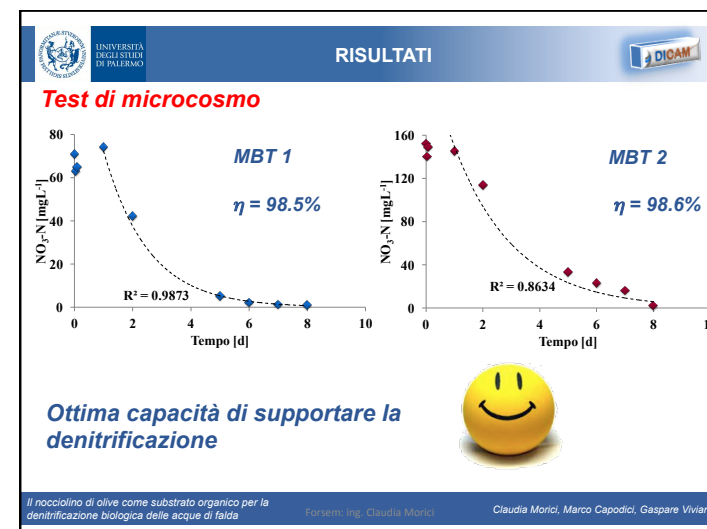
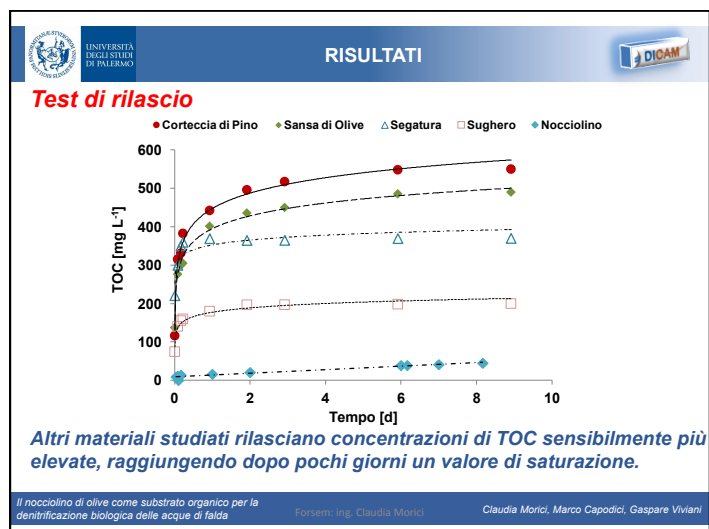
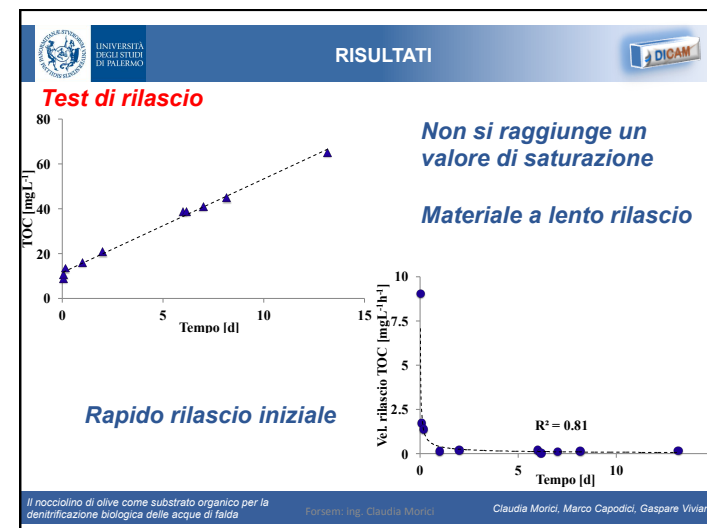
10 g di nocciolino e 1 L acqua distillata in reattore mantenuto in costante agitazione e a temperatura di 20°C per 13 giorni

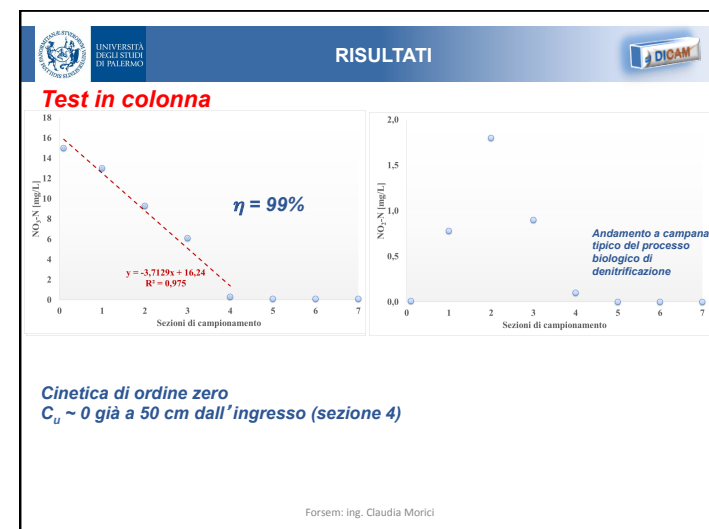
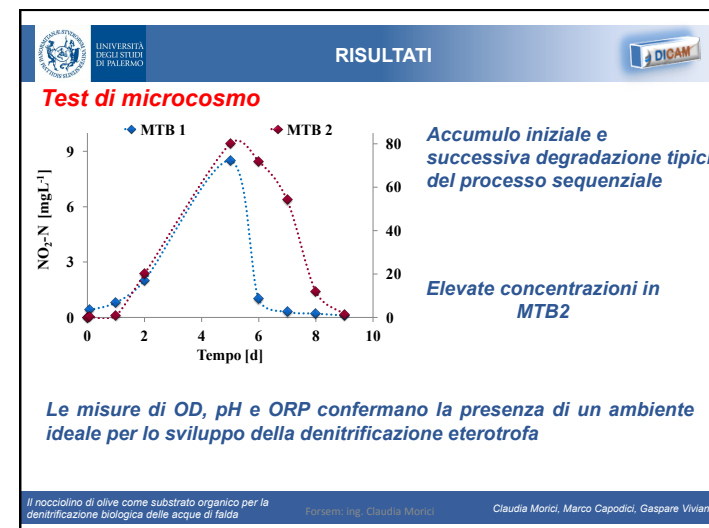
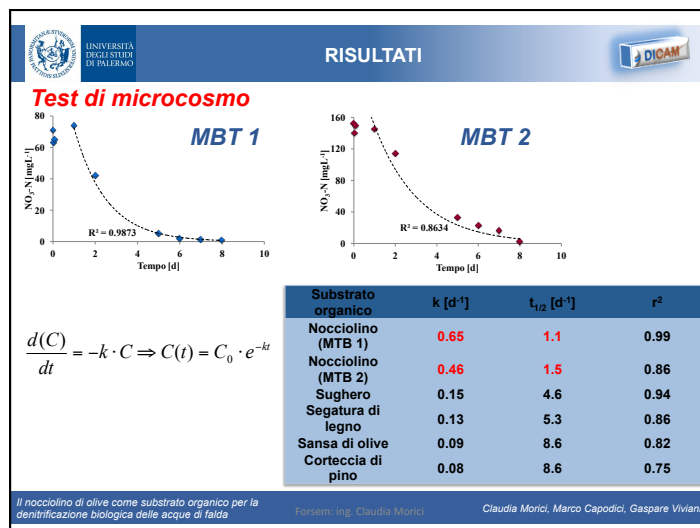
Campioni periodicamente prelevati per valutare la concentrazione di TOC

Il nocciolino di olive come substrato organico per la denitrificazione biologica delle acque di falda

Forsem: ing. Claudia Morici

Claudia Morici, Marco Capodici, Gaspare Viviani





CONCLUSIONI

- ✓ *Lenta capacità di rilascio*
- ✓ *Ottime performance di denitrificazione in microcosmo*
- ✓ *Possibile limitazione del processo a causa del lento rilascio*
- ✓ *Cinetiche superiori ad altri substrati*
- ✓ *Trasformazione diretta di rifiuto in materia prima*
- ✓ *Necessità di studi più approfonditi mediante prove in colonna*

Il nocciolino di olive come substrato organico per la denitrificazione biologica delle acque di falda
Forsem: Ing. Claudia Morici
Claudia Morici, Marco Capodici, Gaspare Viviani





GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Claudia.morici@unipa.it

**Formative Seminars for UniPA Students
Palermo, 22 Maggio 2015**

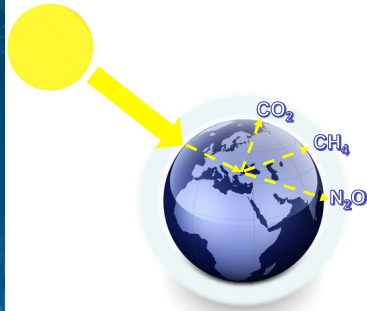
Greenhouse gases from wastewater treatment plant

A pilot plant case study

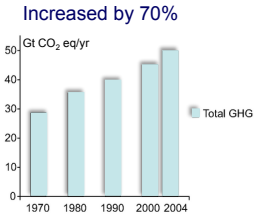
Claudia Morici
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali

Greenhouse gases

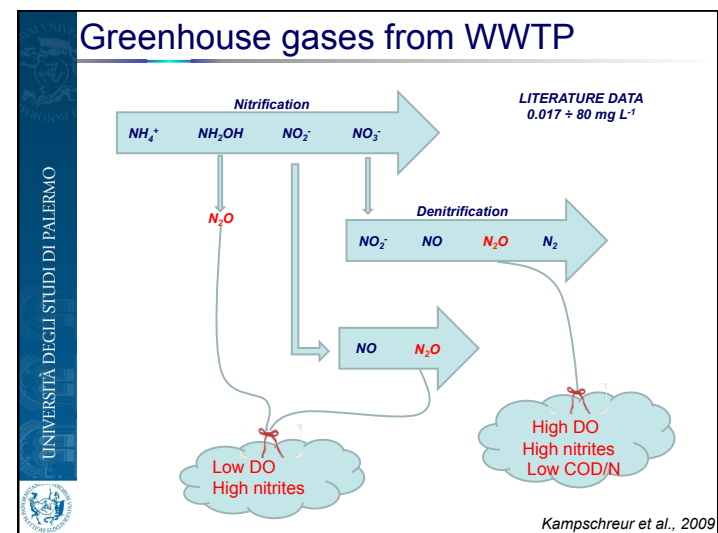
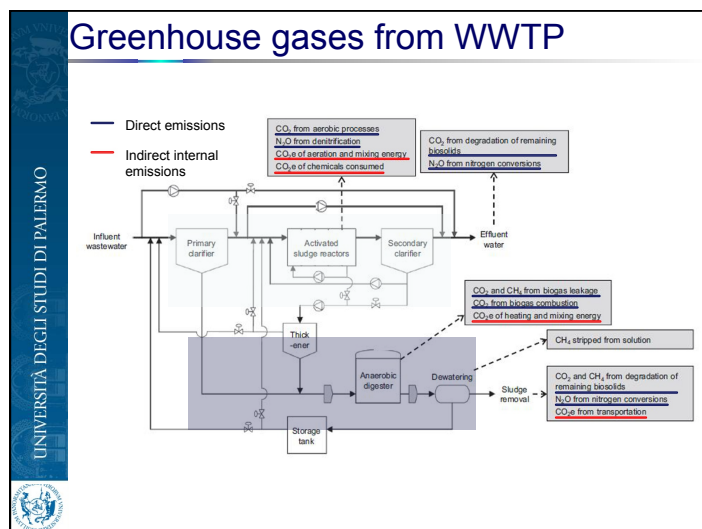
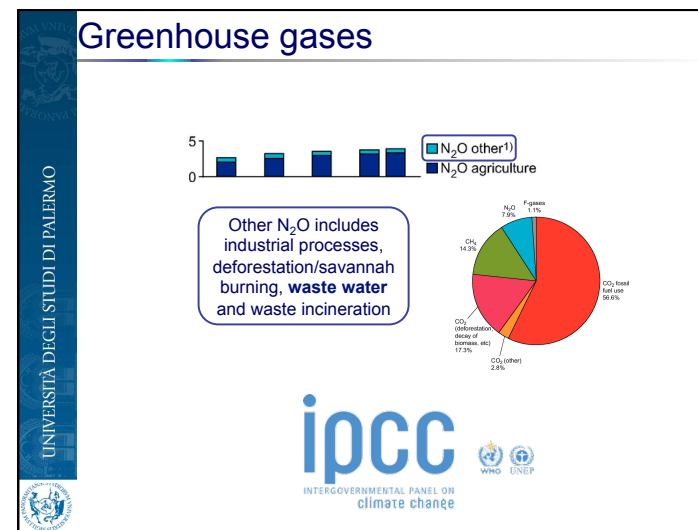
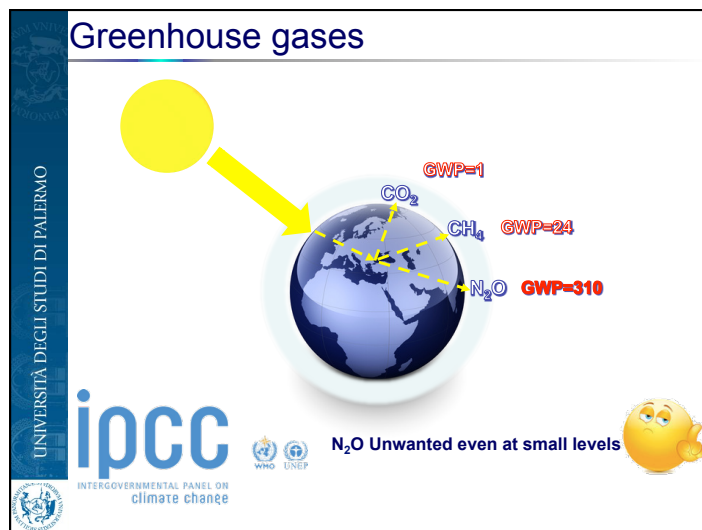


ipcc
INTERGOVERNMENTAL PANEL ON climate change

Increased by 70%



Year	Total GHG (Gt CO ₂ eq/yr)
1970	~28
1980	~35
1990	~40
2000	~45
2004	~50



Greenhouse gases from WWTP

POSSIBLE MITIGATION STRATEGIES

Minimizing the production in the liquid phase:

- ❑ Ensure a longer sludge retention time
- ❑ Ensure a dissolved oxygen concentration of 2 mg/l (default value)
- ❑ Ensure a reasonable COD/N ratio

Minimizing the emissions:

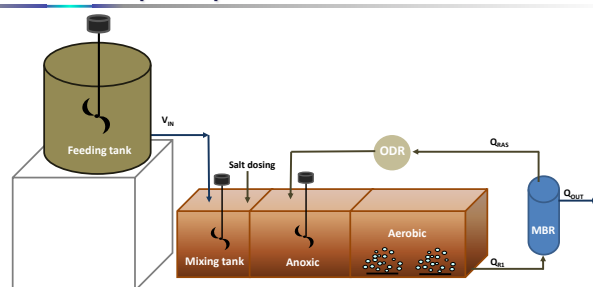
- ❑ Ensure a reasonable aeration time in order to minimize stripping

Aim of the study



Gain insight about the salinity effect on N_2O emission both from oxic and anoxic tanks for a sequencing batch membrane bioreactor (SB-MBR) pilot plant

SB-MBR pilot plant



Pilot plant operational parameters

Biological treatment period	1 h
Filtration period	2 h
n° cycles per day	8
Volume fed each cycle	40 L
Permeate Flow rate	20 L h ⁻¹

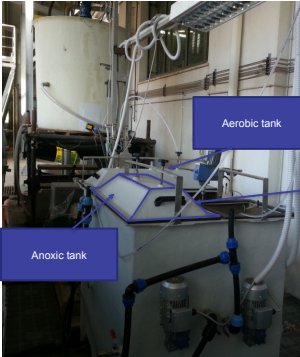
Wastewater main characteristics

Parameter	Value
COD	240 mg/L
BOD	82 mg/L
F/M	0,085 kg _{BOD} /(kg _{SSV} * d)
MLSS	4,5 g/L
NH ₄ -N	30 mg/L

- Domestic wastewater
- Synthetic wastewater

Gas Sampling

- Gaseous phase sampling
- Dissolved phase sampling




Reactors equipped with cover that allowed gas accumulation in the headspace

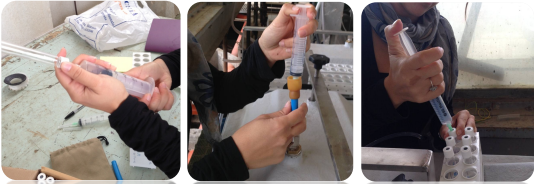
Salinity [g NaCl L⁻¹]

0 6 8 10

Gas phase sampling



- Each salinity step
- During an entire cycle (3 h)
- Every 15 minutes
- 3 replicates each time step



Vacuum in the glass vials (7 mL)

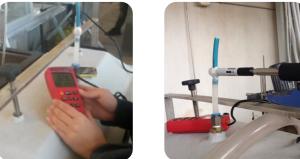
Withdrawn sample by means of commercial syringe

Recover gas in vials

Gas flux quantification

Evaluated by measuring gas velocity

TMA-21HW - Hot Wire Anemometer



$$v_{gas}$$


$$Q_{gas} = v_{gas} \cdot A$$

Outlet section

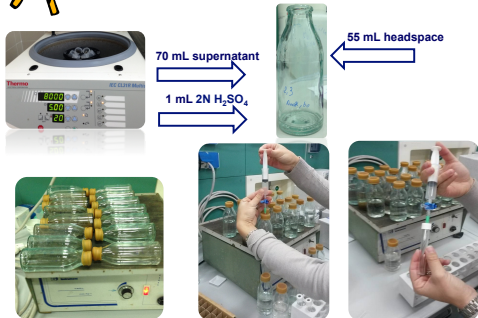
$$F = \rho \cdot C \cdot Q / A$$

ρ = gas density (mol m⁻³);
 C = gas concentration (mg L⁻¹);
 Q = gas flow rate (L min⁻¹);
 A = emitted surface of the tank.

Dissolved gas phase sampling



- Each salinity step
- During an entire cycle (3 h)
- Every hour
- 3 replicates each time step



70 mL supernatant

1 mL 2N H₂SO₄

55 mL headspace

Headspace gas method derived from Kimochi et al. (1998)

Analytical methods

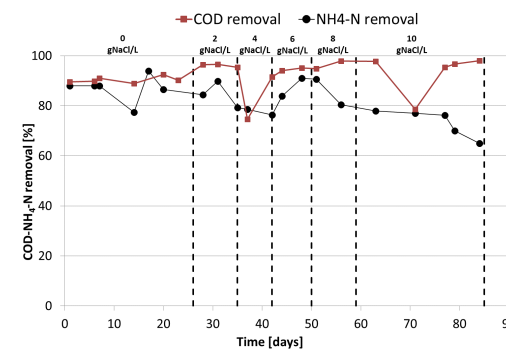
N_2O concentration was measured by using a Gas Chromatograph (Thermo Scientific™ TRACE GC) equipped with an Electron Capture Detector.

The influent wastewater and effluent permeate also monitored in terms of:

- total chemical oxygen demand (TCOD)
- supernatant COD
- ammonium nitrogen (NH_4 -N)
- nitrite nitrogen (NO_2 -N)
- nitrate nitrogen (NO_3 -N)
- total nitrogen (TN)
- phosphate (PO_4 -P)
- total carbon (TC)
- inert carbon (IC)

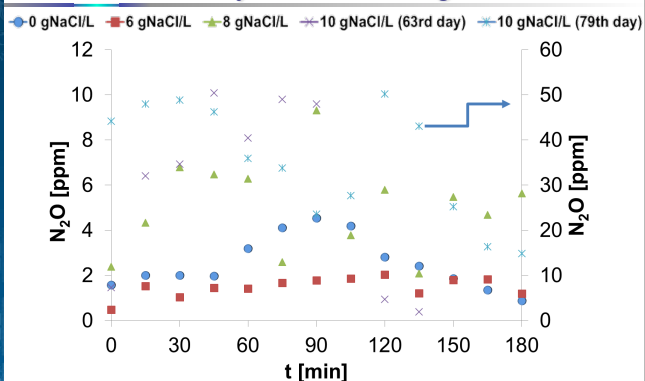
All analyses have been carried out according to Standard Methods (APHA, 2005). Batch respirometric tests were performed in order to evaluate the heterotrophic and autotrophic biokinetic parameters.

Results: COD, NH_4 -N removal



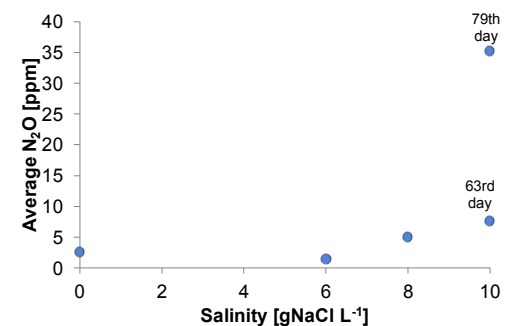
- ✓ Very high COD removal efficiency (93% average value)
- ✓ Minimum values at 4 and 10 gNaCl L^{-1}
- ✓ Ammonia Removal efficiency : 90-63%
- ✓ Lowest value at 10 gNaCl L^{-1}
- ✓ Reduction of the respirometric rate, recovered at the end of the experimentation period
- ✓ Denitrification efficiency always very low

Results: Salinity effect during nitrification

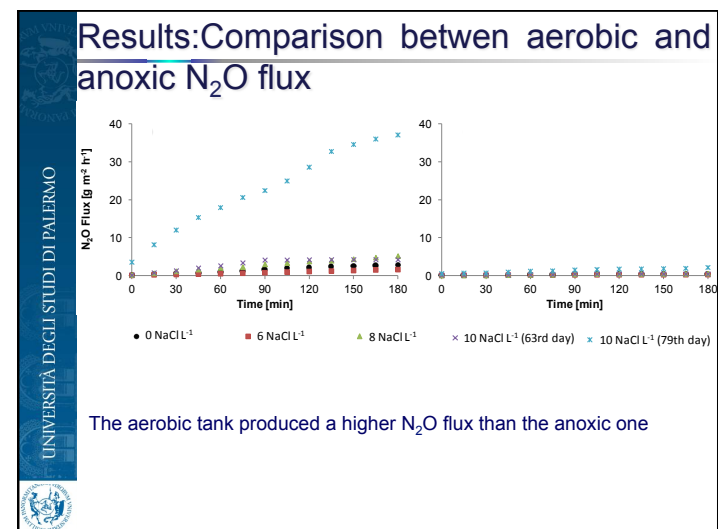
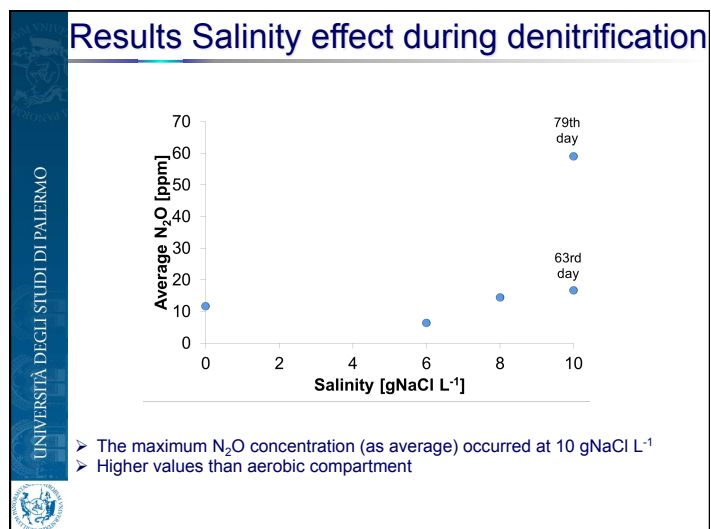
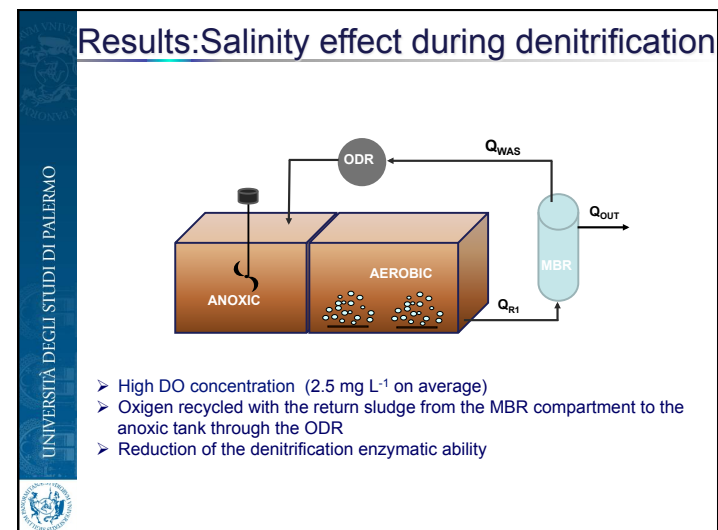
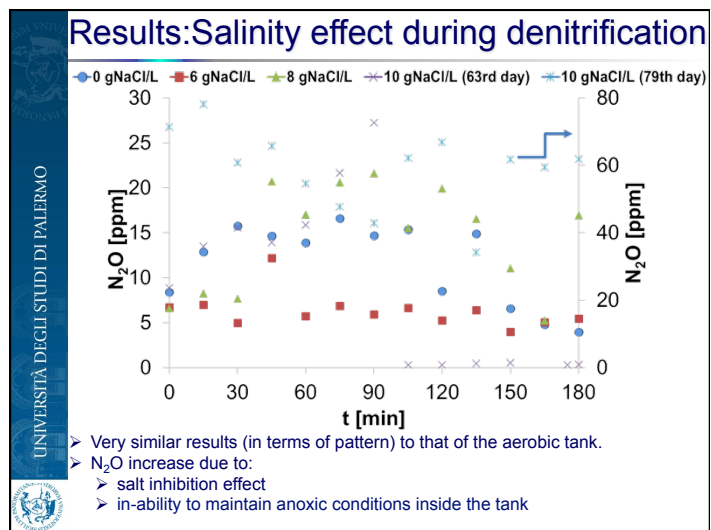


- No regular patterns of N_2O concentration
- Effect of salinity on the autotrophic respirometric activity. Indeed, with the increase of salinity, the respiration rates of autotrophic biomass decreased considerably

Results Salinity effect during nitrification



- The maximum N_2O concentration (as average) occurred at 10 gNaCl L^{-1}
- Salinity 10 gNaCl L^{-1} could be a threshold value for the nitrification ability



Conclusions

This study allowed to gain insights about the effects of a gradual salinity increase on the production of N_2O from an SB-MBR pilot plant.

Increase of the salinity led to an increase of the N_2O production in the gaseous samples

Samples from the anoxic tank showed a higher concentration in terms of N_2O than from the aerobic one

The N_2O production from the anoxic tank was influenced both by salinity and high DO concentrations.

In terms of N_2O flux the aerobic tank emission was 15 times higher than the anoxic one

Salinity is recognized as a key factor in N_2O production

