



Università
Ca' Foscari
Venezia

Scuola Dottorale di Ateneo

Graduate School

Dottorato di ricerca in

Scienze Ambientali

Ciclo XXVIII

Anno di discussione 2016

**Potenzialità, sviluppi progettuali e problematiche nell'impiego di fluidi
supercritici in processi di estrazione - SFE - e ossidazione - SCWO - di
IPA da sedimenti lagunari dell'area di Porto Marghera**

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/12

Tesi di Dottorato di Graziano Tassinato, matricola 963327

Coordinatore del Dottorando

Prof. Gabriele Capodaglio

Tutore del Dottorando

Prof. Emanuele Argese

INDICE

1.	INTRODUZIONE	1
1.1	Area industriale di Porto Marghera: generalità.....’	6
1.2	Sedimenti marini contaminati a Porto Marghera: aspetti quali – quantitativi	7
1.3	Fluidi allo stato supercritico: aspetti generali..... ..	11
1.4	Gas supercritici: solventi green per l’estrazione di inquinanti organici da terreni e sedimenti	14
1.5	Acqua supercritica: caratteristiche generali e potenzialità nel settore ambientale	17
2.	IMPIANTI SPERIMENTALI: PILOTA INTEGRATO SFE – SCWO	22
2.1	Estrazione con anidride carbonica allo stato supercritico SFE – CO ₂	23
2.1.1	Estrazione con co – solvente	25
2.1.2	Recupero delle sostanze dissolte	25
2.2	Ossidazione di liquidi organici in acqua supercritica	28
2.3	Progettazione esecutiva e costruzione dell’impianto pilota SFE – SCWO	29
2.4	Dimensionamento volumetrico e funzionale dei sistemi SFE e SCWO	30
2.5	Principali elementi funzionali dell’impianto integrato SFE – SCWO	35
2.5.1	Reattore SFE – CO ₂	35
2.5.2	Reattore SCWO	37
3.	MATERIALI, METODI E PROCEDURE DI TEST.....	39
3.1	Preparazione campioni di sedimento contaminato da IPA	40
3.2.	Verifica funzionale dell’ impianto integrato FSE – SCWO	43
3.3	Procedura test impianto SFE – CO ₂	43
3.3.1	Prove in bianco con acqua	44
3.3.2	Prove in bianco con sabbia ed acqua	45
3.3.3	Procedura test impianto SCWO	45
3.4	Procedura per la certificazione delle unità in pressione	46
4.	RISULTATI.....	47
4.1	Estrazione SFE – CO ₂ di IPA da campioni di sedimento	47
4.2.	Ossidazione SCWO di IPA da estratti SFE – CO ₂	51
4.3	Valutazione delle emissioni liquide e gassose da pilota SCWO	54

5.	PROBLEMATICHE DI CORROSIONE.	57
5.1	Ossidazione/ corrosione di materiali metallici: aspetti generali	57
5.2	Fenomeni di corrosione nell' impianto SFE – SCWO	60
5.3	Sperimentazione di rivestimenti nanotecnologici ad azione anticorrosiva.....	62
5.4	Trattamenti di superficie mediante tecnologia PVD: aspetti generali	62
5.4.1	Rivestimento PVD – Cr/CrN	64
5.4.2	Rivestimento PVD - Cr/CrN/CrAlN	66
5.4.3	Rivestimento PVD – Ti-MoS2	67
5.4.4	Risultati	68
5.5	Trattamenti di superficie mediante tecnologia Cold Spray: aspetti generali	69
5.5.1	Risultati	71
5.6	Prospettive.....	74
6.	CONCLUSIONI	75
7.	BIBLIOGRAFIA	78

1. INTRODUZIONE

Lo sviluppo di tecnologie “green” nel settore della chimica, dell’agroindustria e dell’energetica rappresenta lo scenario prioritario per l’evoluzione “sostenibile” di attività manifatturiere a basso o nullo impatto ambientale secondo i paradigmi della “Green Economy”.

Nello specifico, nanobiotecnologie, fluidi supercritici, lo sviluppo di nuovi catalizzatori - es. liquidi ionici - rappresentano i cosiddetti “green pillars” (Tassinato, 2013) della nuova chimica basata sulla drastica diminuzione dell’uso di solventi organici, la multifunzionalità di sistemi e impianti, la drastica diminuzione di residui tossici immessi nell’ambiente: l’evoluzione della ricerca in questi settori sta aprendo scenari molto interessanti anche in campo ambientale per la bonifica di terreni e/o sedimenti inquinati da sostanze di provenienza industriale (Tassinato, 2012).

L’argomento in oggetto risulta particolarmente interessante nel caso di aree industriali come Porto Marghera soggette - nel corso degli ultimi 20 anni - ad una notevole contrazione delle attività legate alla petrolchimica ed alla chimica di base con impatti - a volte drammatici - sull’ambiente e la salute degli abitanti delle aree contermini.

Lo sviluppo di tecnologie avanzate richiede però un approccio di tipo trasversale e multidisciplinare con la necessità, da parte di ricercatori e/o sviluppatori tecnologici, di interagire costantemente con specialisti di aree e settori anche molto distanti dal loro.

Oggetto del presente lavoro di ricerca è la sperimentazione di fluidi allo stato supercritico nella rimozione “solvent free” e ossidazione di IPA e altri idrocarburi da sedimenti contaminati provenienti dall’area di Porto Marghera; per lo svolgimento delle attività di ricerca è stato progettato e realizzato un impianto pilota integrato in grado di effettuare l’estrazione di IPA e idrocarburi totali con anidride carbonica supercritica (SFE – CO₂) e, a seguire, effettuare l’ossidazione degli estratti con acqua supercritica (SCWO).

Nel corso della sperimentazione sull’impianto pilota integrato SFE – SCWO particolare attenzione è stata rivolta alla valutazione delle emissioni inquinanti in atmosfera.

Una specifica attività di ricerca ha riguardato i fenomeni di corrosione cui vanno soggetti i materiali metallici a contatto con l’acqua supercritica; tale problematica costituisce - ad oggi - un forte handicap per l’evoluzione

industriale della tecnologia SCWO con la necessità di utilizzare materiali compositi e/o leghe metalliche – es. Inconel 625 – particolarmente costosi e di difficile reperibilità.

Al fine di contribuire alla soluzione di questo vero e proprio “bottle neck” tecnologico è stata sviluppata una sperimentazione mirata alla valutazione dell’azione anticorrosiva da parte di coatings nanostrutturati depositati sulla superficie di materiali metallici di minore costo come, ad es., acciaio AISI 304.

L’attività di sperimentazione di fluidi (gas e acqua) allo stato supercritico nella decontaminazione di sedimenti lagunari è stata condotta nell’ambito del Progetto europeo LIFE+ 2010 “*Green Site: supercritical fluids technologies for river and sea dredge sediment remediation*” - concluso nel 2014 - all’ interno del quale lo scrivente è stato responsabile dei seguenti Task:

- ACTION 2 - Planning of a plant pilot engineering for the extraction (SFE – CO₂) and oxidation (SCWO) of PHAs from contaminated sediment
- ACTION 3 – Pilot plant construction
 - 3.1 Definition of components;
 - 3.2 Material purchases
- ACTION 5 - Monitoring and evaluation results

1.1 Area industriale di porto Marghera: generalità

Porto Marghera è una delle maggiori zone industriali costiere d'Europa estendendosi su una superficie complessiva di oltre 2.000 ettari di cui circa 350 occupati da canali navigabili e bacini, 130 riservati al porto commerciale ed il restante suolo occupato da infrastrutture stradali, ferroviarie, servizi, ecc.

L'area, dichiarata Area industriale in crisi complessa dal Decreto Direttoriale del MISE del 5 maggio 2011, è tutt'ora interessata da una profonda crisi industriale che ha comportato la progressiva dismissione di importanti impianti produttivi legati alla chimica di base e petrolchimica anche se sono in fase di realizzazione interessanti processi di riconversione industriale legati alla chimica verde ed alle fonti energetiche rinnovabili.

Gli Enti locali, Comune di Venezia in primis, hanno svolto un ruolo di primo piano nella redazione di strumenti urbanistici ed amministrativi finalizzati al superamento della fase di declino industriale ed al controllo dei fenomeni di inquinamento diffuso presenti nell'area industriale; a partire dalla metà degli anni'90 sono stati elaborati specifici strumenti urbanistici come l' *"Accordo di Programma per la Bonifica e la Riqualificazione Ambientale del Sito di Interesse Nazionale di Venezia - Porto Marghera e Aree Limitrofe"* del 16/04/2012 che ha determinato una forte accelerazione al complesso iter amministrativo di valutazione ed approvazione dei progetti di bonifica in sede nazionale nonché la semplificazione delle procedure tecniche di predisposizione ed esecuzione degli interventi di risanamento.

Una mappatura delle aree SIN - Sito di Interesse Nazionale - di Porto Marghera interessate da fenomeni di inquinamento e relativi interventi di monitoraggio e/o bonifica è visibile nella Fig 1.

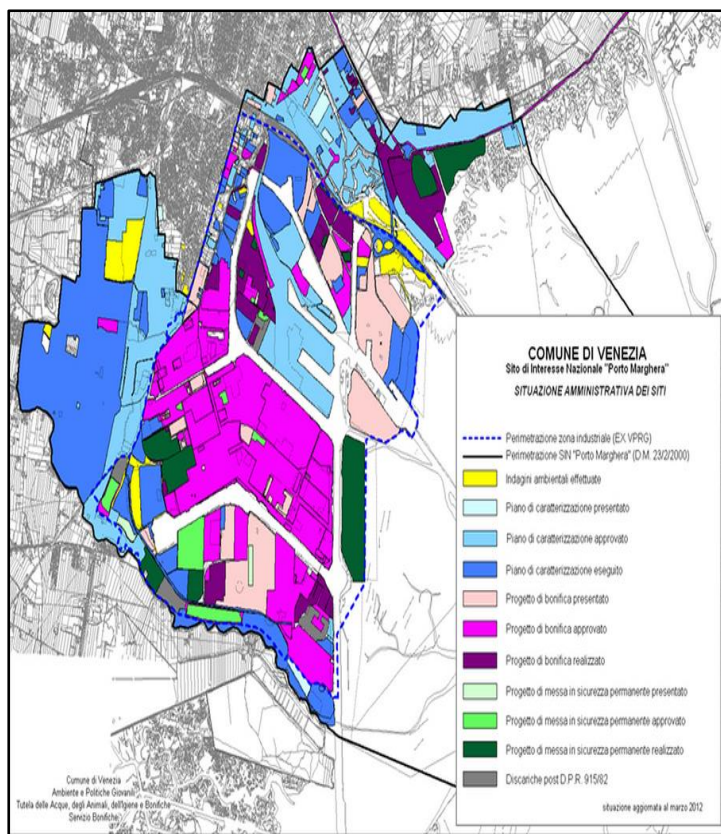


Fig. 1. Mappatura delle aree del SIN di Porto Marghera soggette a interventi di caratterizzazione e/o bonifica (Comune di Venezia 2012)

Le procedure relative alla bonifica di siti contaminati sono definite nella Parte IV al Titolo V del D.lgs. 152/2006. Le procedure amministrative sono di competenza del Ministero dell'Ambiente che opera attraverso un'apposita Conferenza di Servizi nazionale convocata ai sensi dell'art. 252 del D.lgs 152/06,

1.2 Sedimenti marini contaminati a Porto Marghera: aspetti quali – quantitativi

A seguito dell' Accordo di Programma per la Chimica del 1999 (DPCM 1999) ,il Magistrato alle Acque e l'Autorità Portuale di Venezia hanno redatto il Rapporto «*Stato di compromissione delle sponde e dei canali di Porto Marghera*»; lo studio classifica, secondo quanto definito dal Protocollo 1993 (Protocollo d'Intesa 1993), la qualità dei sedimenti lagunari da dragare nell'area SIN di Porto Marghera partendo dall'analisi delle quantità di fanghi da rimuovere, le profondità di scavo e la morfologia dei canali presenti nell'area industriale.

I dati emersi dallo Studio hanno consentito di valutare in circa 6.900.000 mc il volume dei sedimenti lagunari da dragare suddividendoli, in base al livello di contaminazione, in:

- Sedimenti di classe A+B: 2.300.000 mc;
- Sedimenti di classe C: 3.100.000 mc;
- Sedimenti di classe oltre C: 1.400.000 mc.

La suddivisione dei fanghi riportata fa riferimento a quanto stabilito dal Protocollo del 1993 che definisce criteri di caratterizzazione dei sedimenti della laguna (Tab.1) e le condizioni e modalità di riutilizzo e recapito.

Composto	Classe A	Classe B	Classe C	Classe > C
Conc.	mg/ Kg s.s	mg/ Kg s.s	mg/ Kg s.s	mg/ Kg s.s
As	15	25	50	>50
Cd	1	5	20	>20
Cr	20	100	500	>500
Cu	40	50	400	>400
Hg	0,5	2	10	>10
Ni	45	50	150	>150
Pb	45	100	500	>500
Zn	200	400	3000	>3000
Idrocarburi Tot	30	500	4000	>4000
IPA Tot	1	10	20	>20
PCBs	0,01	0,2	2	>2
Pesticidi clorurati	0,001	0,02	0,5	>0,5

Tab. 1. Caratterizzazione fanghi lagunari - Protocollo 1993

I sedimenti di classe compresa fra A e B possono essere riutilizzati per il ripristino di morfologie lagunari all'interno della conterminazione lagunare.

Circa 2.750.000 mc appartengono alla classe C riutilizzabili per ampliamenti ed innalzamenti di isole permanentemente emerse interne alla conterminazione lagunare o limitrofe; l'utilizzo dei sedimenti per la realizzazione di strutture emerse deve risultare conforme alla vigente normativa sui suoli come definito dal D.M. 471/1999.

Circa 1.400.000 mc appartengono alla classe cosiddetta >C che pongono i maggiori problemi di gestione; la localizzazione e caratterizzazione delle classi di sedimenti lagunari contaminati all'interno delle aree industriali è visibile nella Fig. 2

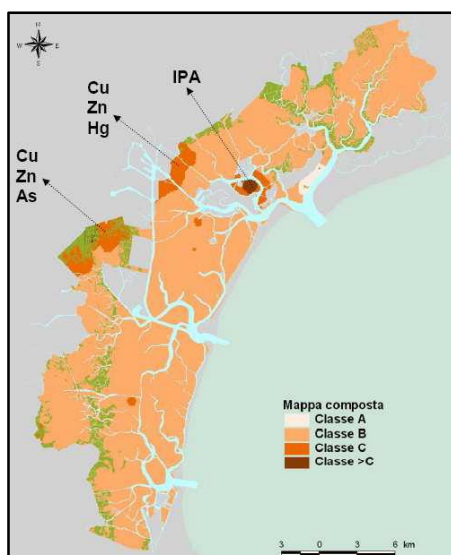


Fig. 2. Distribuzione quali – quantitativa degli inquinanti nei sedimenti di Porto Marghera - Fonte: Autorità Portuale di Venezia 1999

Un maggiore dettaglio di caratterizzazione degli inquinanti presenti nelle acque e sedimenti lagunari all'interno del SIN - Sito di Interesse Nazionale - di Porto Marghera è visibile nella Fig. 3 (ISAP 2005)

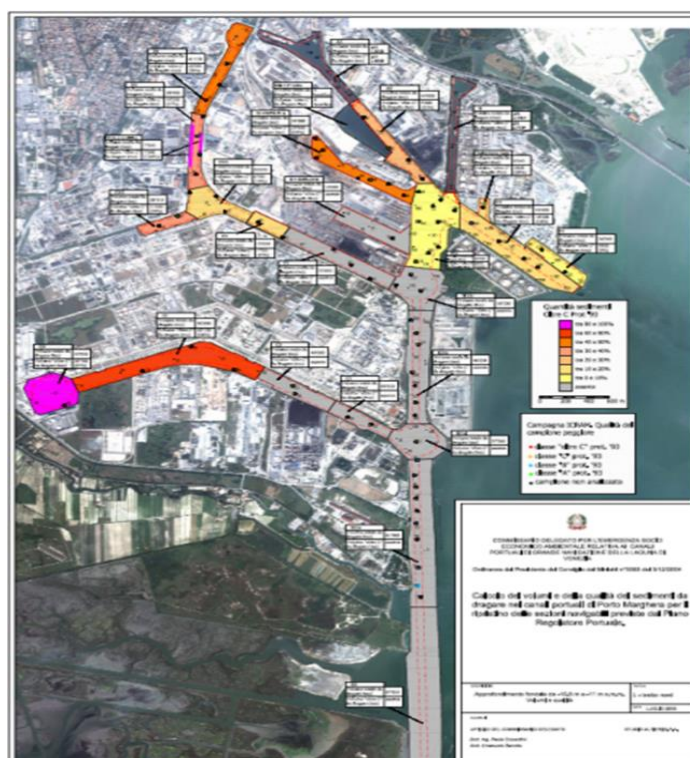


Fig 3. Indagine sui sedimenti e sulle acque dei canali di Porto Marghera e delle aree lagunari antistanti - ISAP 2005

Con l'obiettivo di definire metodologie di intervento riguardo lo smaltimento delle diverse classi di sedimenti inquinati è stato sottoscritto in data 7 aprile 2006 - tra Ministero dell'Economia e delle Finanze, Ministero dell'Ambiente, Ministero delle Infrastrutture e Trasporti per il tramite del Magistrato alle Acque di Venezia e Commissario Delegato per l'emergenza Socio Economico Ambientale relativa ai Canali Portuali di Grande

Navigazione - un accordo programmatico per la gestione dei sedimenti lagunari Classe C e >C con particolare riferimento ai trattamenti chimico – fisico- biologici necessari prima di un loro eventuale reimpiego (Fig. 4).

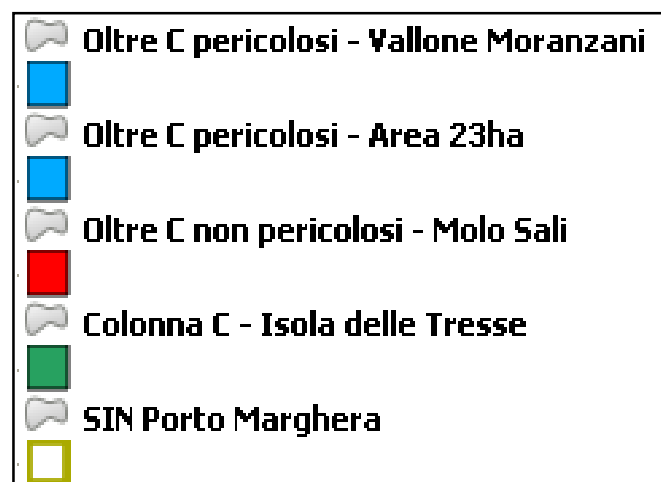


Fig. 4. Distribuzione aree di diffusione dei sedimenti inquinati – ISAP 2005

1.3 Fluidi allo stato supercritico: aspetti generali

Un fluido si definisce allo stato supercritico quando presenta valori di pressione e temperatura superiori a quelli definiti "critici".

Numerosi composti, in forma liquida o gassosa possono venire utilizzati quali solventi supercritici (etilene, propano, etano, benzene etc.) ma il più frequentemente utilizzato nei processi industriali di estrazione è l'anidride carbonica in virtù della bassa tossicità, inerzia chimica e non infiammabilità, l'alta diffusività e la bassa tensione superficiale (Reverchon et al., 2006).

Le proprietà estrattive della CO₂ in fase supercritica sono largamente utilizzate in una notevole gamma di processi industriali quali:

- Estrazione/frazionamento da matrici solide
- Frazionamento di soluzioni liquide (oleose, acquose)
- Purificazione da solventi residui
- Pastorizzazione/sterilizzazione di alimenti e manufatti
- Processamento di materiali polimerici
- Micronizzazione di polimeri per la produzione di sistemi per rilascio controllato di farmaci
- Separazioni di cromatografia preparativa
- Solventi per reazioni chimiche ed enzimatiche

Nello stato supercritico la CO₂ presenta una polarità simile al pentano con elevata lipofilia e una generale affinità con composti apolari; questa caratteristica determina altresì problematiche di solubilizzazione ed estrazione nei confronti di composti organici polari.

In Fig. 5 viene riportato il diagramma di stato dell'anidride carbonica con evidenziata l'area di riferimento dello stato supercritico - $T^{\circ} 304.15 \text{ K}$ e $P 7.38 \text{ MPa}$ - del fluido.

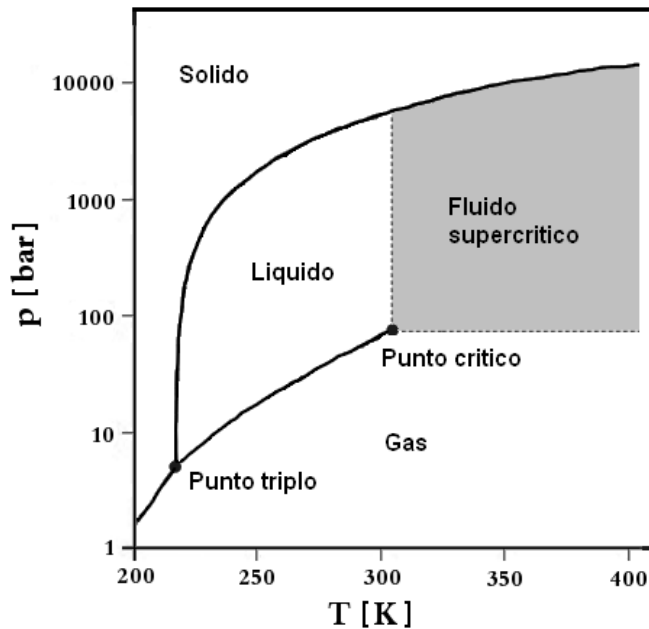


Fig. 5 Diagramma P-T dell'anidride carbonica.

Le proprietà fisiche dei fluidi a tali condizioni sono in parte analoghe a quelle di un liquido - densità (ρ) - ed in parte simili e quelle di un gas - viscosità (η) -.

In Tab.2 sono riportati i valori di diffusività, densità e viscosità tipici per fluidi allo stato gassoso, liquido e supercritico.

stato	densità ρ kg m^{-3}	viscosità η $\text{cP (} 10^{-3} \text{ Pa s)}$	Coeff. diff. D $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	P,T
gas	0.6	1	0.1	1 atm, T_{amb}
	2	3×10^{-2}	0.4	
supercritico	200	1×10^{-2}	0.7×10^{-3}	$> T_c, P_c$
	500	3×10^{-2}		
gas denso	400	3×10^{-2}	0.2×10^{-3}	$> T_c, 4P_c$
	900	9×10^{-2}		
liquido	600	0.2	0.2×10^{-5}	solvente org. 1 atm, T_{amb}
	1600	3	2×10^{-5}	

Tab.2. Proprietà fisiche dei fluidi nei diversi stati.

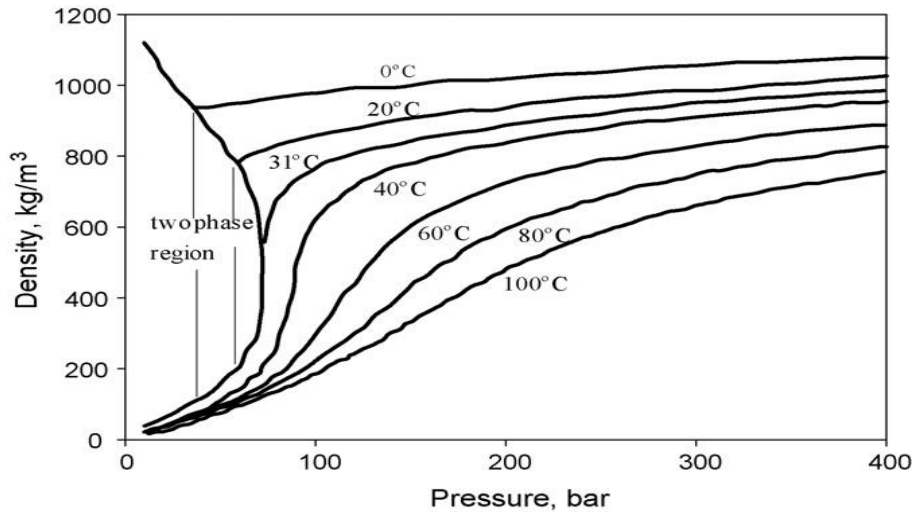


Fig.6 Modifica della densità della CO2 al variare di P e T (Marr, R., et al. 2000 modif.)

Nel caso dell'acqua, quando la pressione e la temperatura oltrepassano i 220 bar e 375 °C, si verifica una quarta fase, la fase supercritica, con proprietà intermedie tra liquido e vapore (Fig.7).

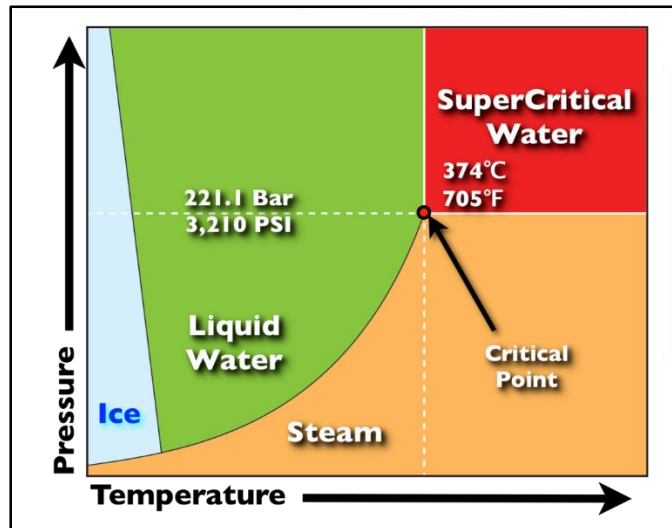


Fig. 7. Diagramma di fase dell'acqua supercritica (Kamler et al 2012)

L'unicità dell'acqua dipende principalmente dalla struttura atomica della molecola con il legame idrogeno che, in condizioni di normalità, presenta un punto di ebollizione sproporzionato alla sua massa, un' elevata costante dielettrica e un'alta polarità.

Al raggiungimento del “punto critico” le proprietà dell’acqua cambiano drasticamente, il legame idrogeno viene disgregato con conseguenti drastiche variazioni in alcune proprietà fisico - chimiche dell’acqua quali:

- Potere solvatante
- Legami idrogeno
- Polarità
- Costante dielettrica
- Diffusività molecolare
- Viscosità
- Densità

Nel caso della densità, ad es., in prossimità del punto critico si assiste ad una drastica diminuzione passando da 800 kg/m³ a 300°C a 150 kg/m³ a 450°C.

1.4 Gas supercritici: solventi green per l'estrazione di inquinanti organici da terreni e sedimenti

Le principali tecniche di “remediation” di terreni contaminati possono venire classificate in tre grandi gruppi:

- Tecniche biologiche o “bioremediation”
- Tecniche che utilizzano tecnologie di tipo chimico e fisico (es. soil washing, venting, etc)
- Tecniche di termodistruzione e/o inertizzazione (incenerimento, vapor extraction, vitrificazione)

L’impiego di gas allo stato supercritico nella rimozione di contaminanti da terreni e/o altre matrici ambientali, appartiene al secondo gruppo di tecnologie e si basa sul principio della maggiore o minore affinità chimico – fisica delle molecole organiche (es. idrocarburi, etc.) con le matrici organo – minerali che le contengono.

L’estrazione di composti organici – es. idrocarburi – da matrici complesse quali terreni e/o sedimenti può venire descritta in quattro stadi:

- ❖ Diffusione del fluido allo stato supercritico all’interno della matrice porosa;
- ❖ Solubilizzazione del soluto nel fluido supercritico in funzione della propria polarità;
- ❖ Formazione della miscela soluto – fluido supercritico;
- ❖ Rilascio del soluto al cambiamento delle condizioni di P e T del fluido di estrazione.

La cinetica di estrazione dipende principalmente dalla solubilità (Anitescu et al., 1997) del soluto organico nel fluido di estrazione e dalla velocità del flusso di CO₂ (in relazione all'affinità chimica e la porosità del supporto) in relazione al tempo di contatto con le componenti organiche reattive.

L'individuazione della solubilità dei componenti organici rappresenta sicuramente l'elemento chiave per la determinazione delle cinetiche SFE per cui sono stati elaborati alcuni modelli (Guigard, 1998; Brennecke, 1989) di tipo empirico e/o predittivo per alcuni dei principali gruppi di composti organici presenti negli idrocarburi:

- Modello che prevede l'impiego di equazioni di stato (EOS);
- Modello misto EOS – empirico;
- Approccio basato sulla densità del fluido supercritico;
- Approccio basato sui parametri di solubilità.

Una corposa attività di ricerca è stata condotta per la determinazione delle condizioni di estrazione di contaminanti da suoli e sedimenti inquinati da idrocarburi (Bjorklund et al., 2000, Anitescu et al., 2006, Sunarsoa et al., 2009, Lau et al., 2010).

L'efficienza dei processi SFE da matrici organo – minerali quali terreni, sedimenti etc. dipende anche dalle caratteristiche della matrice solida quali:

- Granulometria;
- Tessitura;
- Porosità;
- Interazioni chimico - fisiche di superficie con i contaminanti - CSC - determinate dalla presenza di allumosilicati e/ o frazioni humiche;
- Presenza di acqua nelle differenti condizioni di stato.

Nella Tab. 3 vengono rappresentate alcune condizioni di estrazione SFE – CO₂ di composti organici presenti normalmente in miscele di idrocarburi.

Composti	Pressione (bar)	Temperatura (K)	Ref.
Naftalene	0–207.7	373 - 404	Harris et al., 2007
Acenaftene, fluorantene, trifenilene	121.6–354.6	308–348	Yamini et al., 2000.
Pirene, crisene, perilene, benzoperilene	100–450	313–523	Miller et al., 1996
Antracene, fenantrene pirene, perilene	100–350	313 - 333	Anitescu et al., 1997 Anitescu et al., 1997 Anitescu et al., 2006
Acenaftene, fluorantene, trifenilene	121.6–354.6	308–338	Yamini et al., 2000
PCB e congeneri	100–300	313 - 333	Anitescu et al., 1999
Naftalene, fenantrene	48 - 280	308	Liu et al., 1996

Tab.3. Processi SFE riferiti a composti organici presenti in miscele di idrocarburi

Pochi studi (Cardellicchio et al., 1996, Notar et al., 2000, Librando et al., 2004,) sono stati condotti su scala significativa per la determinazione delle condizioni di SFE di idrocarburi – IPA in particolare - presenti in sedimenti marini e fluviali.

Il motivo risiede essenzialmente nelle peculiarità chimico – fisiche dei sedimenti (contenuto di acqua, granulometria, porosità, contenuto in sali, etc.) e gli equilibri dinamici (fluttuazioni continue delle condizioni Redox, pH, interazioni biotiche e abiotiche etc.) che si instaurano tra le diverse componenti organo – minerali dei sedimenti ed i contaminanti organici.

Uno degli obiettivi della Tesi è la valutazione, su scala di impianto pilota, di un processo SFE – CO₂ su campioni di sedimenti marini tipici delle aree portuali contaminate, in particolare da idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

1.5 Acqua supercritica: caratteristiche generali e potenzialità nel settore ambientale

Nel Capitolo 3 si è visto come l'aumento della temperatura modifichi le caratteristiche chimico - fisiche dell'acqua; in particolare si osserva una diminuzione della costante dielettrica, della viscosità e tensione superficiale mentre aumenta considerevolmente il coefficiente di diffusione.

La diminuzione della costante dielettrica risulta essere strettamente collegata alla diminuzione di polarità; questa relazione consente, già a temperature superiori a 80° C, di acquisire caratteristiche chimico – fisiche sempre più simili ad un comune solvente organico.

Nella Fig. 8 vengono evidenziate le variazioni delle principali proprietà dell'acqua al variare della temperatura:

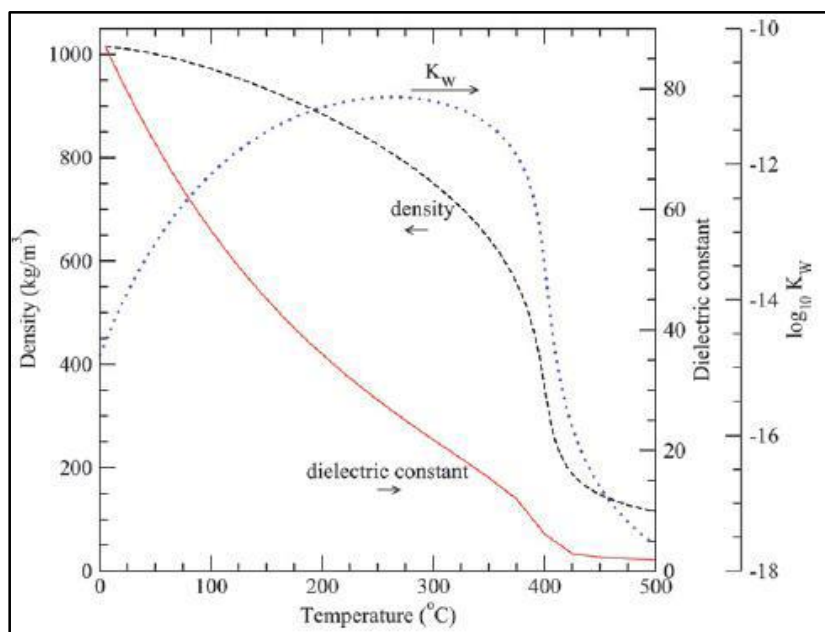


Fig.8. Variazioni delle principali proprietà dell'acqua in condizioni supercritiche (Kritzer and Dinjus, 2001)

In Fig. 9 sono riportate le caratteristiche fisico – chimiche dell'acqua allo stato supercritico in relazione con le costanti dielettriche di alcuni solventi organici (Kritzer and Dinjus, 2001).

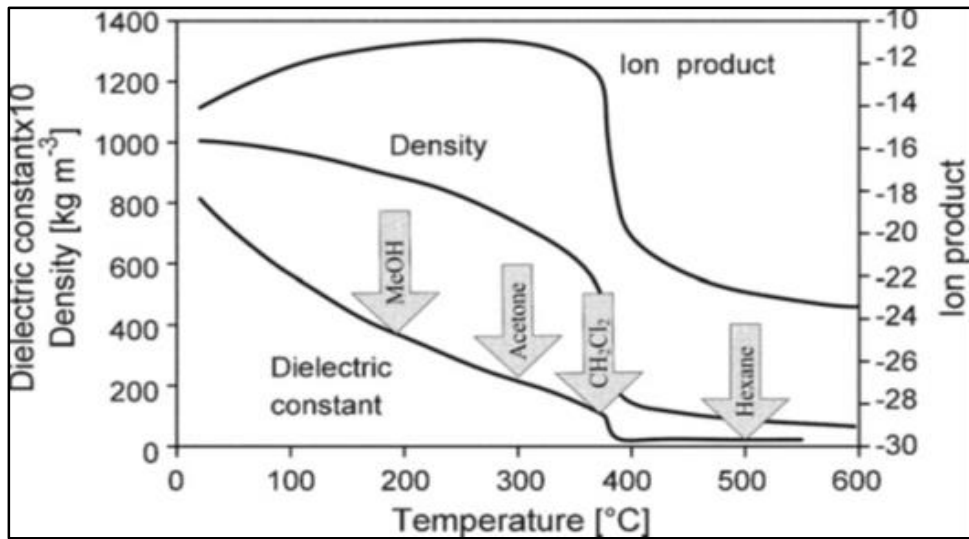


Fig.9. Proprietà fisiche dell'acqua in fase supercritica; confronto con le costanti dielettriche di alcuni solventi organici a T ambiente. (Kritzer and Dinjus, 2001)

Il concomitante aumento della solubilità dell'ossigeno nella fase supercritica aumenta notevolmente anche il potenziale ossidativo nei confronti dei composti organici (Mishra et al., 1995)

Altro elemento caratterizzante l'azione dell'acqua in fase supercritica riguarda la solubilità dei sali; in Fig. 10 viene evidenziata la variazione di solubilità, a pressione definita, per diversi sali al variare della temperatura.

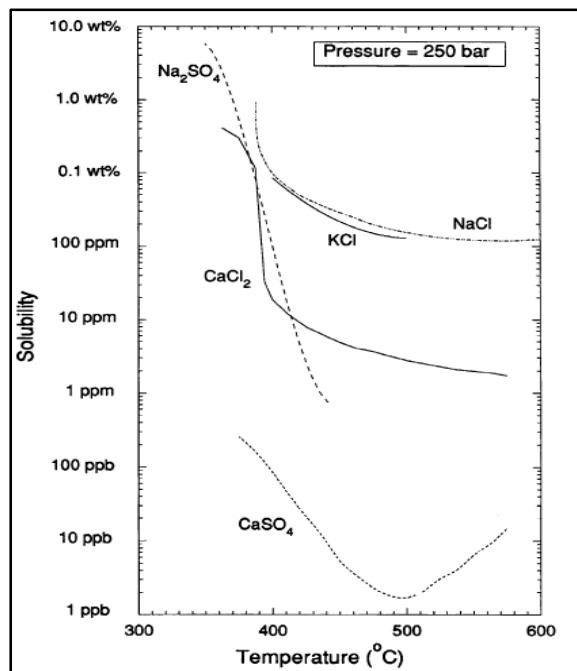


Fig. 10. Variazioni della solubilità di alcuni sali in condizioni supercritiche al variare della temperatura (Broll. D et All. 1999)

Come è possibile notare - per temperature superiori a 400°C - si ha una forte diminuzione della solubilità per la maggior parte dei sali tranne Cl e Na per i quali si raggiunge un asintoto a circa 100 ppm.

Le principali caratteristiche chimico fisiche dell'acqua nelle diverse condizioni vengono evidenziate in Tab. 4

Condizioni	Acqua	Acqua Subcritica		Acqua Supercritica	
		250	300	400	450
Temp. (°C)	25	250	300	400	450
Pressione (bar)	1	50	250	250	500
Densità (g/cm ³)	1	0,80	0,6	0,17	0,58
Costante dielettrica (F/m)	78,5	27,1	14,1	5,9	10,5
Prodotto ionico (pKw)	14	11,2	12	19,4	11,9
Calore specifico (KJ/kg*°C)	4,22	4,86	10,1	13,0	6,8
Viscosità dinamica (mPa*s)	0,89	0,11	0,064	0,03	0,07

Tab.4. Proprietà dell'acqua a diverse condizioni chimico - fisiche

Tali proprietà chimico fisiche, se da un lato consentono di superare problematiche connesse con i tradizionali processi di ossidazione catalitica come, ad es. la pirolisi, dall'altro determinano l'instaurarsi di una serie di fenomeni corrosivi a carico dei materiali metallici quali, ad es. fenomeni di pitting, corrosione intercristallina e corrosione da stress (Was et al., 2007).

Sulla base delle caratteristiche sopra esposte l'acqua in fase supercritica, agendo simultaneamente come reagente e come catalizzatore, è in grado di svolgere rapide ossidazioni della sostanza organica.

Un'estesa letteratura (Fang et al., 1999; Holgate et al.,1995; Li et al., 1999; Sasaki et al., 2000; Quintain et al. 2002; Wenzhi et al. 2008; Donghai.,et al. 2012) descrive i progressi nell'impiego dell'acqua supercritica nella ossidazione di sub strati organici e/o reflui agro – industriali.

Particolarmente significativi sono i progressi nel settore del trattamento di reflui industriali recalcitranti ai normali trattamenti chimico – fisici e biologici; nella Tab. 5 vengono indicate le applicazioni SCWO più significative nel settore del trattamento di reflui industriali:

Composti	Riferimenti
Pesticidi, DDT, clorofenolo e clorobenzene, esaclorocicloesano, reflui farmaceutici	Veriansyah et al., 2007
Acido acrilico, reflui dell'industria dei polimeri	Gong et al., 2009
Reflui industria dei coloranti	Gong et al., 2008
PCBs e reflui clorurati	Kawasaky et al., 2006; Marulanda et al., 2010; Wei et al., 2007; Schroer et al., 2006
Reflui industria petrolchimica	Portela et al., 2008

Tab. 5. Sperimentazione SCWO su reflui industriali

Gli idrocarburi sia alifatici che aromatici alogenati - es. PCB - (Marulandaand et al., 2010) vengono completamente ossidati con formazione di CO e CO₂; l'azoto presente nelle si trasforma in azoto molecolare e piccole quantità di N₂O con produzione trascurabile di NO_x; gli eteroatomi (Cl, P, S) vengono normalmente trasformati in acidi minerali quali HCl, H₃PO₄ e H₂SO₄ (Wenzhi et al., 2008; Sunarsoa et al., 2009) i quali, in presenza di idrossidi, danno origine a sali inorganici.

2. IMPIANTI SPERIMENTALI: PILOTA INTEGRATO SFE - SCWO

L'attività di ricerca, finalizzata alla progettazione, costruzione e sperimentazione di un impianto pilota integrato SFE – SCWO per la bonifica di sedimenti marini contaminati, è stata caratterizzata da un approccio multidisciplinare e trasversale tra settori tecnologici diversi, in particolare:

1. Ingegneria e impiantistica chimica con riferimento al peculiare settore dei fluidi - acqua e gas - allo stato supercritico:
 - *Individuazione e caratterizzazione dei principali parametri di processo;*
 - *Cinetiche termodinamiche nelle differenti fasi di applicazione dei processi estrattivi e ossidativi;*
 - *Requisiti di sicurezza per processi che prevedono alte pressioni, alte temperature e utilizzo di liquidi altamente corrosivi.*

2. Nuovi materiali e tecnologie innovative per la resistenza ai fenomeni di corrosione particolarmente intensi nel caso dell'acqua in fase supercritica;

3. Tecnologie di analisi chimica per la caratterizzazione dei flussi solidi, liquidi e gassosi in ingresso e uscita dalle sezioni SFE e SCWO.

L'attività preliminare ha riguardato una approfondita valutazione – mediante consultazione di documenti tecnici, reviews e letteratura scientifica - delle principali componenti funzionali di sistemi SFE e SCWO attualmente in uso e/o in fase di sperimentazione.

2.1 Estrazione con anidride carbonica allo stato supercritico SFE – CO₂

Nella fase di progettazione di un impianto SFE sono necessarie informazioni, spesso difficili da ottenere, sugli equilibri di fase liquido – gas che si instaurano durante il processo estrattivo a seguito della modifica dei parametri di pressione e temperatura.

Nei processi di estrazione supercritica possono essere individuate almeno tre fasi (Fig.11):

1. Estrazione supercritica: la sostanza di interesse (estratto) viene separata della matrice e dissolta nella fase supercritica;
2. Separazione dell'estratto dalla CO₂: permette il recupero del prodotto dissolto e della fase gassosa;
3. Rigenerazione della fase supercritica: Il fluido viene riportato alle condizioni iniziali per ripetere l'estrazione.

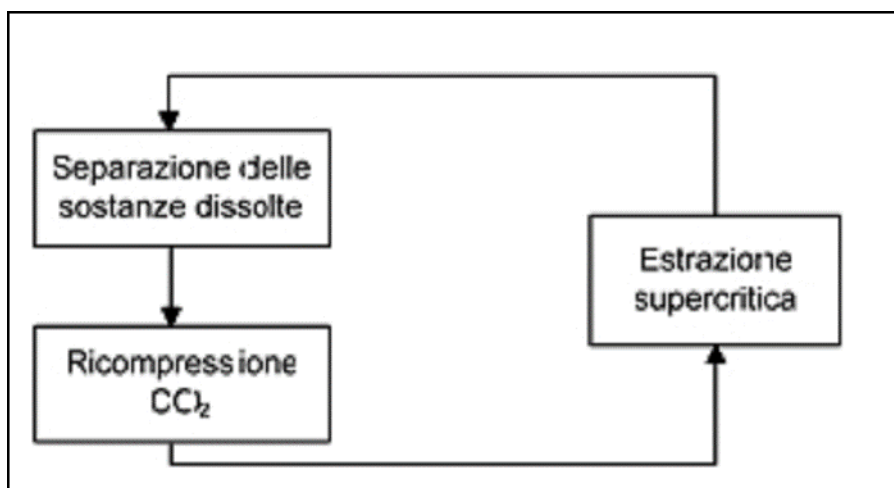


Fig. 11. Schema delle fasi estrattive in un ciclo FSE

La Fig. 11 rappresenta lo schema impiantistico generalmente utilizzato nel settore industriale per l'estrazione con anidride carbonica di composti apolari (caffeina, oli essenziali, etc) i quali, in virtù del basso livello termico della fase supercritica (38°C), mantengono inalterate le proprie caratteristiche funzionali ed organolettiche.

In Fig. 12 sono evidenziate le diverse fasi del processo di compressione/ decompressione.

La CO₂ portata in condizioni supercritiche (1) viene fatta fluire attraverso la matrice posizionata nell'estrattore (2) con solubilizzazione della sostanza di interesse e recupero dell'estratto mediante modifica delle condizioni di P e T (3).

L'estratto è raccolto al fondo del serbatoio di separazione mentre la CO₂ viene ricircolata all'estrattore dopo essere stata riportata alle condizioni iniziali; in questo caso viene condensata e sottoraffreddata (4) in modo da poter essere pompata (5) fino alla pressione di estrazione aumentando progressivamente la temperatura fino al raggiungimento del livello termico ottimale (6).

Perdite di CO₂ si verificano con il prelievo della fase solubilizzata e durante le operazioni di apertura e chiusura degli estrattori (modalità batch) (7).

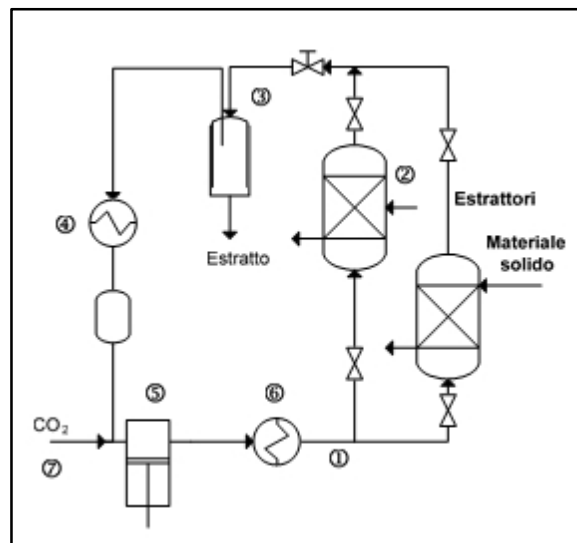


Fig. 12. SFE – CO₂ di materiale solido con estrattori in parallelo (Bertucco et al.,2001)

Al termine della fase estrattiva la matrice esausta viene scaricata; a livello di impianti di estrazione industriale vengono generalmente predisposti più reattori in parallelo – modalità semi batch – in modo da alternare cicli di estrazione con fasi di scarico e ripristino delle condizioni operative.

2.1.1 Estrazione con co - solvente

Il potere solvente della CO₂ può essere incrementato con aggiunta di un secondo solvente (Fig.13) generalmente organico (es. MeOH, EtOH) in forma liquida; in Fig. 13 il co - solvente viene portato alla pressione di esercizio dell'estrattore e successivamente miscelato con il flusso di anidride carbonica in ingresso.

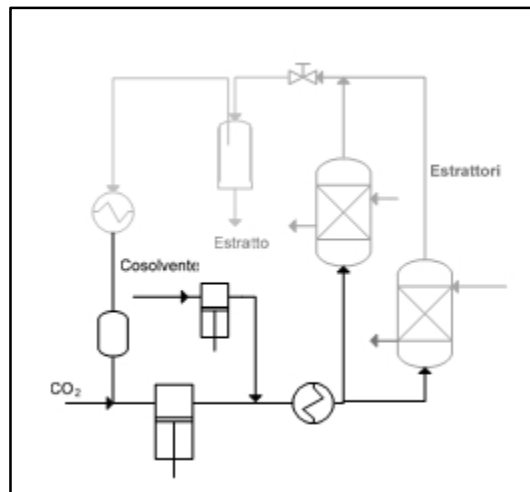


Fig. 13. SFE con riflusso da matrice liquida.

Le miscele estratto – solvente organico separate dalla anidride carbonica vengono riportate a condizioni di pressione e temperatura sotto la soglia critica mediante separatori posizionati a valle del sistema.

2.1.2 Recupero delle sostanze dissolte

Il potere solvente della fase supercritica dipende in modo diretto dalla densità modulabile attraverso la variazione di pressione del fluido.

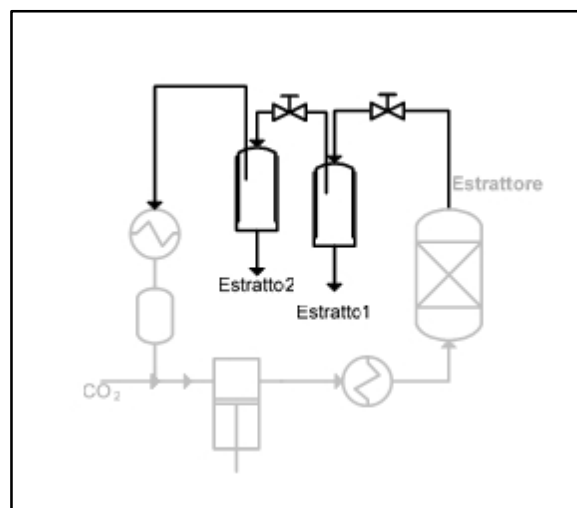


Fig.14. Recupero dell'estratto per riduzione della pressione.

In Fig. 14 la CO₂ in condizioni supercritiche viene fatta fluire attraverso la matrice posizionata nell'estrattore e la componente estratta, costituita da una miscela CO₂ – soluto o CO₂ – soluto – co – solvente, viene immessa in appositi separatori.

La ricomprensione della CO₂ viene effettuata tramite pompa la quale, riportandola alle condizioni supercritiche, la reinmette nel reattore dando inizio ad un altro ciclo di estrazione.

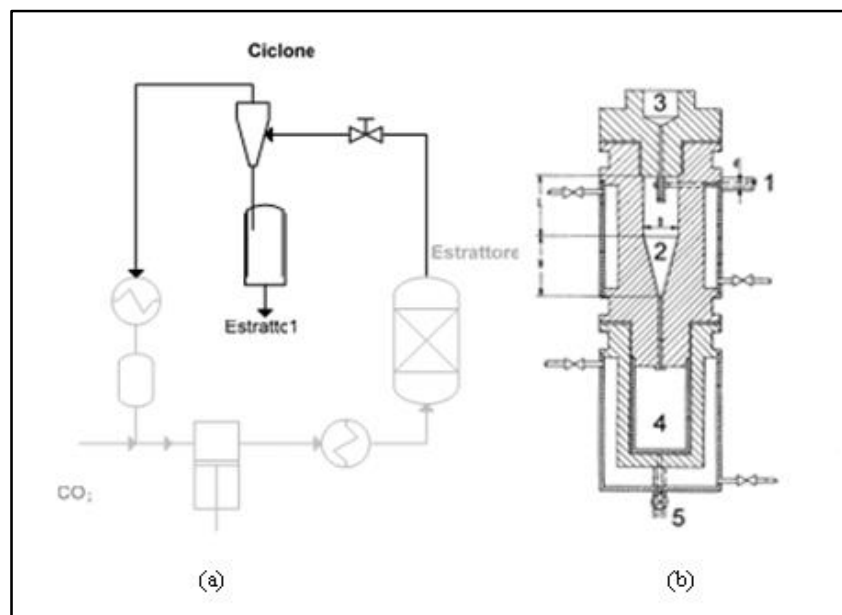


Fig.15. Utilizzo di un ciclone per migliorare il recupero dell'estratto (a) dettaglio del separatore ciclonico (b) (Perrut, 1988).

In Fig. 15 viene evidenziato un dettaglio costruttivo di un separatore ciclonico (Perrut 1988).

Nel caso della sperimentazione in oggetto sono stati realizzati un separatore di tipo ciclonico e un separatore di tipo gravimetrico; nel primo caso, la miscela bifasica dopo essere stata portata alla pressione di separazione viene immessa tangenzialmente nel corpo del ciclone (1) provocando la rotazione di una massa mobile (2); le gocce di fluido separate per forza centrifuga vengono raccolte nel serbatoio inferiore (4), mentre il gas fuoriesce dalla parte superiore (3).

Lo schema generale di un impianto SFE completo di reattore di estrazione e di due separatori – centrifugo e gravimetrico – è visibile nella Fig.16.

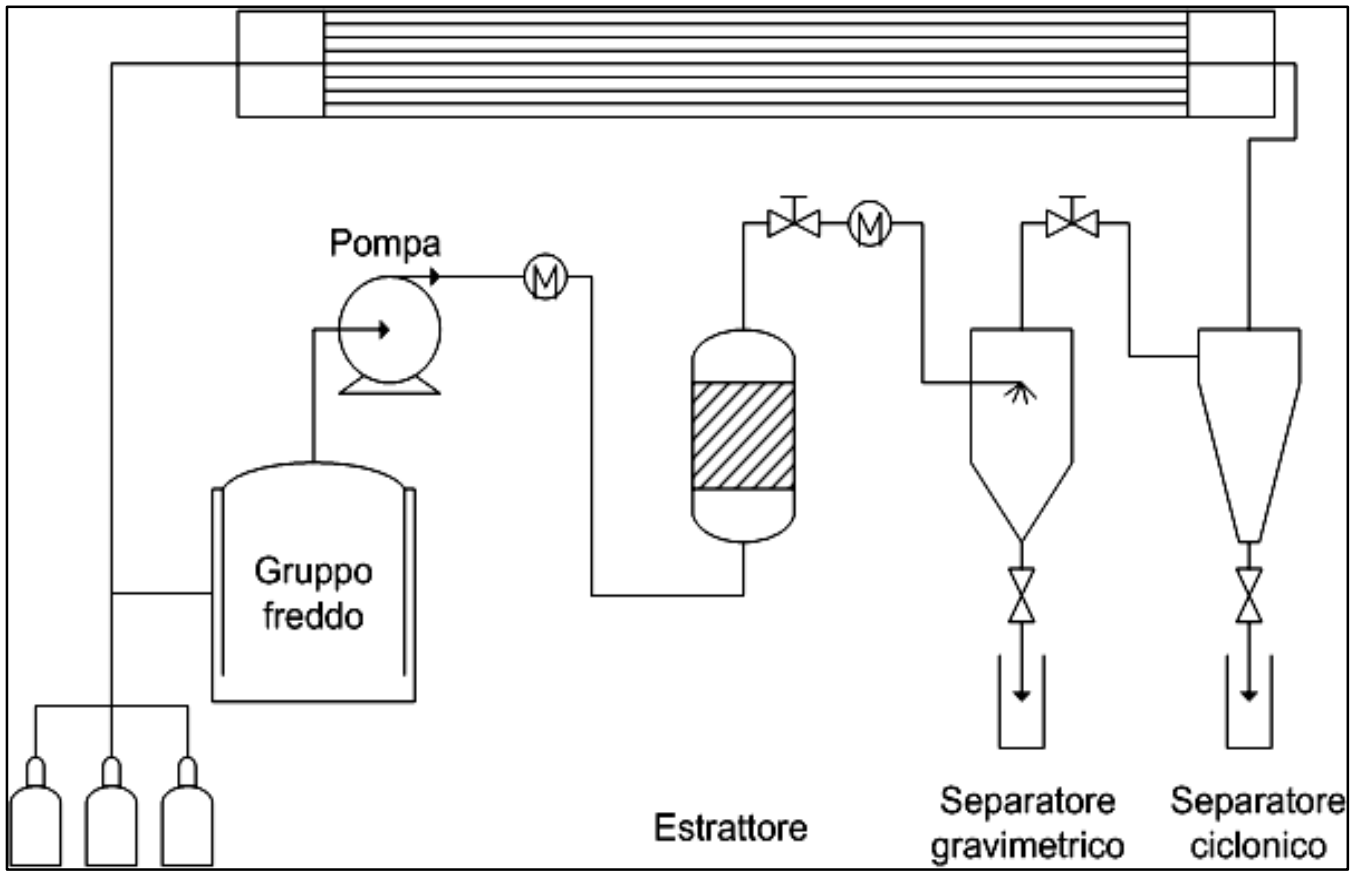


Fig. 16. Layout generale impianto SFE

2.2 Ossidazione di liquidi organici in acqua supercritica

L'azione del sistema SCWO prevede la presenza di tre flussi che convergono nel reattore di ossidazione, in particolare:

- Flusso 1 - Acqua di processo

L'acqua di processo viene pompata ad una pressione di 275 bar e preriscaldata a 400°C prima di entrare nel reattore; viene aggiunto - proveniente da un compressore ad alta pressione - un flusso di O₂ che innesca la reazione di ossidazione all'interno del reattore dove la temperatura aumenta fino a 600°C e l'ossigeno si miscela completamente con l'acqua supercritica.

L'effluente risultante viene raffreddato a temperatura ambiente mediante un flusso di acqua circolante nella camicia esterna del reattore mentre la pressione del fluido in uscita viene ridotta a pressione atmosferica.

- Flusso 2 – Fluido organico

L'estratto, proveniente dai separatori SFE, viene convogliato in un serbatoio di alimentazione e portato a condizioni supercritiche - 374°C e 221 bar - attraverso una pompa e uno scambiatore miscelato con aria proveniente da un compressore nelle stesse condizioni di temperatura e pressione; in una seconda fase viene inviato al reattore di ossidazione all'interno del quale la formazione di una "fiamma idrotermale" determina l'ossidazione istantanea delle sostanze organiche.

- Flusso 3 – Acqua di raffreddamento

Una pompa alimenta acqua nelle stesse condizioni di pressione e T del reattore; il liquido permea attraverso la parete porosa consentendo la regolazione della temperatura (che scende a 400°C nella parte inferiore) e l'eliminazione dei sottoprodotti solidi dell'ossidazione (sali).

Nella Fig. 17 viene rappresentato uno schema a blocchi di impianto SCWO.

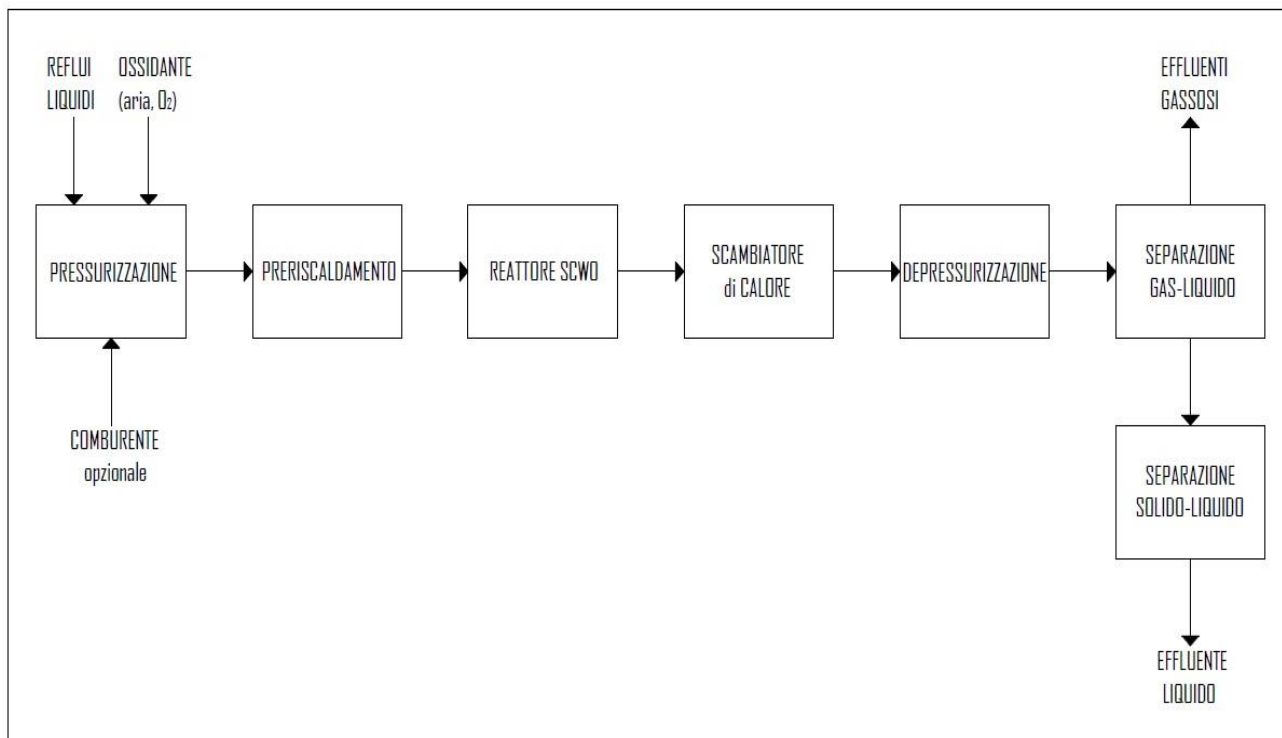


Fig. 17. Schema a blocchi impianto SCWO (Veriansyah and Kim, 2007 modif.)

2.3 Progettazione esecutiva e costruzione dell'impianto pilota SFE - SCWO

La fase di ingegnerizzazione dell'impianto pilota integrato SFE – SCWO è stata così articolata:

- Dimensionamento volumetrico e funzionale dei sistemi SFE e SCWO
- Elaborazione dello schema di processo dell'impianto e P&I
- Progettazione e realizzazione dei reattori SFE e SCWO
- Collaudo dell'impianto integrato

Nella progettazione delle componenti funzionali e dei circuiti idraulici (reattori, scambiatori di calore, flussi idraulici, etc.) è stato utilizzato il software ASPEN PLUS™ della Soc. Aspen Technology Inc.

2.4 Dimensionamento volumetrico e funzionale dei sistemi SFE e SCWO

Nella Tab.6 vengono riportati i parametri relativi al dimensionamento volumetrico ed energetico dei principali componenti funzionali dell'impianto integrato SFE – SCWO.

Impianto SFE – CO₂	Dimensione (litri)	Potenza (kW)
Estrattore	6	2
Separatore gravimetrico	3	0.5
Separatore ciclonico	1.5	0.5
Pompe	Portata (Kg/h)	
Pompa CO ₂	40	6
Pompa acqua	40	6
Impianto SCWO		
Reattore ossidazione	3	24
Separatore gravimetrico	3	0.5
Separatore ciclonico	1.5	0.5
Pompe	Portata (Kg/h)	
Pompa alimentazione fluido	40	6
Pompa acqua raffreddamento	15	3
Compressore	44	14

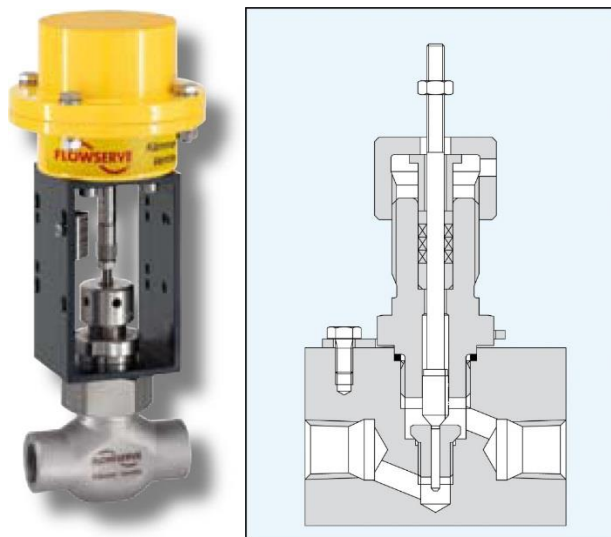
Tab. 6. Dimensionamento volumetrico ed energetico dell'impianto SFE e SCWO

In considerazione delle particolari condizioni operative dell'impianto integrato, la scelta delle componenti accessorie (scambiatori, pompe supercritiche, valvole, piping, etc) ha comportato un lungo lavoro di valutazione e selezione - a scala mondiale - dei possibili fornitori; allo scopo sono stati predisposti elenchi con indicazione delle caratteristiche generali delle diverse componenti impiantistiche (Fig.18).

Ad ogni specifica è seguita la redazione di apposite schede tecniche dove sono stati indicati gli elementi funzionali e le performances dei singoli dispositivi (Fig.19) nonché le prescrizioni di legge in materia di sicurezza e qualità (Fig.20).

Lista dei componenti		Descrizione tecnica dei componenti
Pompa CO2	1	Pompa a doppia membrana pressione massima 330 bar portata massima 30-35 Kg/h
Pompa Acqua	1	Pompa a doppia membrana pressione massima 330 bar portata massima 70 Kg/h
Pompa alimentazione	1	Pompa a doppia membrana pressione massima 330 bar portata massima 40 Kg/h
Compressore	1	compressore pressione massima 300 bar portata massima 30-35 Kg/h
Sonde di temperatura	10	Sonde di temperatura in alloy 625 lunghezza variaibile intervallo di temperatura compreso tra 0-1000°C
Misuratori di pressione	10	Trasduttori di pressione in acciaio AISI 316L con intervallo di pressione 0-600 bar con segnale 4-20mA
Misuratori di portata	4	Misuratori di portata ad effetto coriolis in acciaio AISI 316 L per portate comprese tra 0 e 100 kg/h
valvole	23	Valvole Swagelock pressione massima 350 bar tenute metalliche
Riscaldatore	1	CENTRALINA DI TERMOREGOLAZIONE OLIO DIATERMICO
Condensatore	3	Scambiatore a tubi concentrici alimentato con acqua e glicole raffreddato attraverso un gruppo frigorifero
Gruppo frigorifero	1	Refrigeratore di liquido condensato ad aria
Resistenze microtubolari	30	Resistenze microtubolari per il riscaldamento dei fluidi di processo
Separatore ciclonico	2	Serbatoio con camicia di termostatazione
Separatore Gravimetrico	1	Serbatoio con camicia di termostatazione
Serbatoi di accumulo CO2	1	Serbatoio con coibentazione
Tubazione Alta temperatura	50	Tubazioni di processo Acciaio ALLOY 600 SEAMLESS

Fig. 18. Ceck – list dispositivi impianto SCWO




Valvole di regolazione della pressione			
Sigla	V#		
N° unità	1		
Tipologia	Valvola a spillo elettropneumatica		
Fluido circolante	CO ₂ allo stato supercritico Acqua in condizioni subcritiche		
Condizioni operative		Condizioni di progetto	
Temperatura	20-80°C	Temperatura	20-100°C
Pressione	1-300 bar	Pressione	500 bar
Materiali			
Struttura valvola	Acciaio inossidabile AISI 316L		
Guarnizioni	PTFE		
Caratteristiche			
Pressione aria necessaria per il funzionamento della valvola: 4bar Pressione massima di esercizio: 350 bar			
Modelli disponibili:			
Modello	Marca	Costo complessivo €	
Small flow 080037-IP	FLOWSERVE	4200	
3713-IP	FLOWSERVE		
KA	FLOWSERVE		
			

Fig.19. Scheda tecnica e visualizzazione valvola di ripartizione per fluidi ad alta pressione

Modulo A1		Dis. S3-DW01				Doc. S3- PC/01		
S	DESCRIZIONE	NORMA/PROCEDURA DI RIFERIMENTO	CRITERI DI ACCETTABILITÀ	VERIFICHE			CERTIFICATO DI RIFERIMENTO / NOTE	
				COSTRUTTORE	ENTE DI COLLAUDO	CLIENTE		
	VERIFICHE PRELIMINARI E DISEGNO - Mod. A1	Verifica della progettazione e dei criteri costruttivi a cura del costruttore	Direttiva 97/23/CE	H	Data : Firma :			
	CONTROLLO DEI CERTIFICATI DEI MATERIALI E DELLE SUBFORNITURE	EN 10204 3.1. + PED Procedura Rintracciabilità	Procedura COSTRUTTORE	H	Data : Firma :	W		
	PREPARAZIONE LEMBI PER SALDATURA TRACCIATURA / FORAT.	Disegno costruttivo Specifiche di saldatura	Disegno costruttivo Raccolta ČSŮ ISPEŠL	H	Data : Firma :	W		
	CONTROLLO DELLE SALDATURE ESEGUITE PND	Raccolta ČSŮ - ISPEŠL Controlli nella tabella del disegno	Raccolta ČSŮ - ISPEŠL Tab. S.9.1	H	Data : Firma :	W		Certificato PT e Certificato RT
	CONTROLLO VISIVO E DIMENSIONALE DEL RECIPIENTE.	Disegno costruttivo EN970 Raccolta S S9.2	Disegno costruttivo Raccolta S S9.2	H R	Data : Firma :	W Firma :		
	VERIFICA RINTRACC. MATERIALI	Direttiva 97/23/CE EN 13445-5 Schema materiali	EN 13445-5 e procedura	H	Data : Firma :	W		Schema materiali
	PROVA IDRAULICA	Disegno costruttivo	Disegno costruttivo	H	Data : Firma :	H Data :		Verbale di prova idraulica

Fig. 20. Scheda Normative di sicurezza e Certificazione dei componenti

L'attività di progettazione attraverso il software ASPEN PLUS™ unita alla valutazione strutturale e funzionale delle componenti tecnologiche ha portato alla elaborazione del P&I dell'impianto integrato SFE – SCWO (Fig.21)

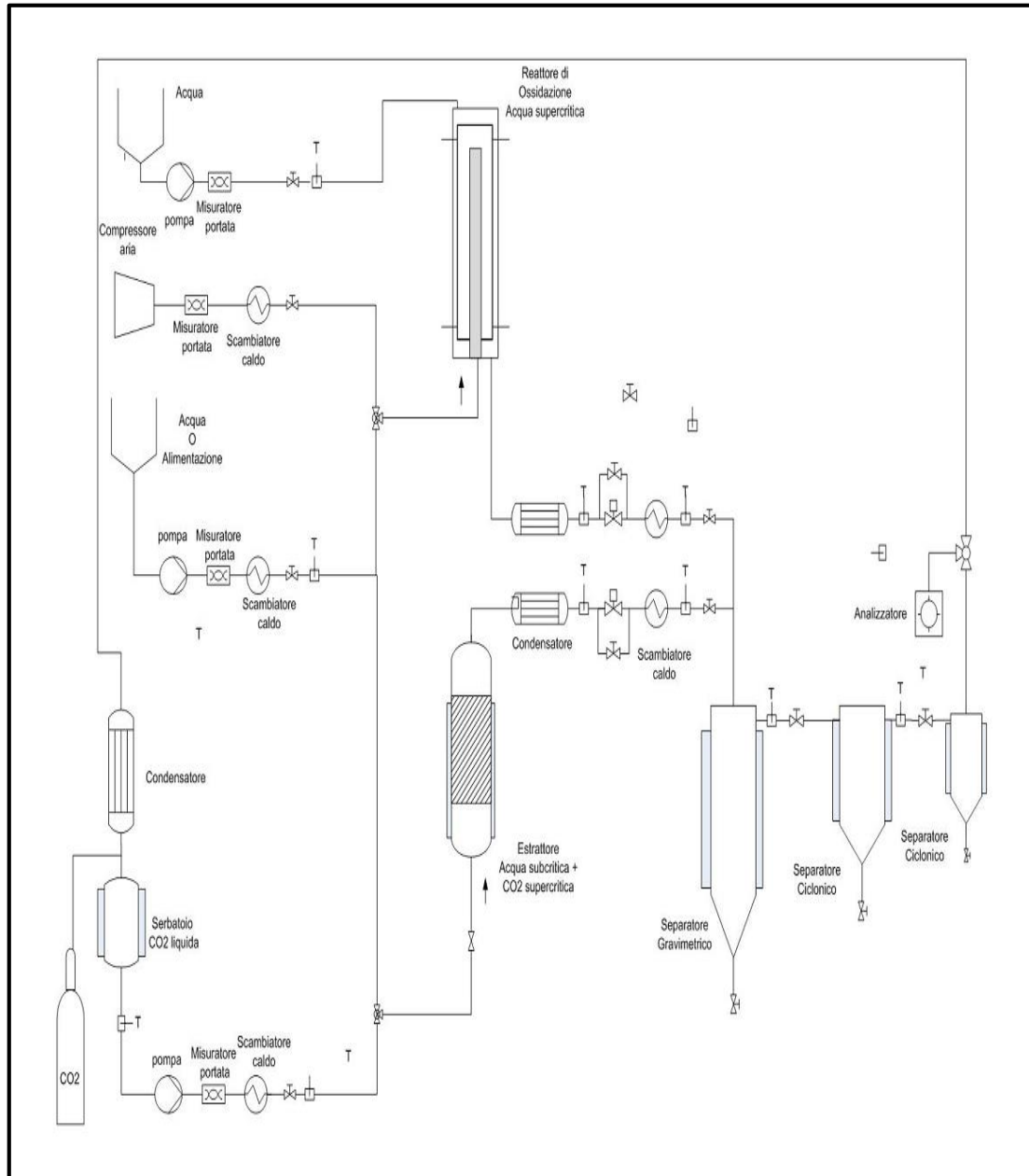


Fig.21. P&I integrato impianto SFE – SCWO

In Fig.22 viene evidenziato il P&I di dettaglio del sistema SFE

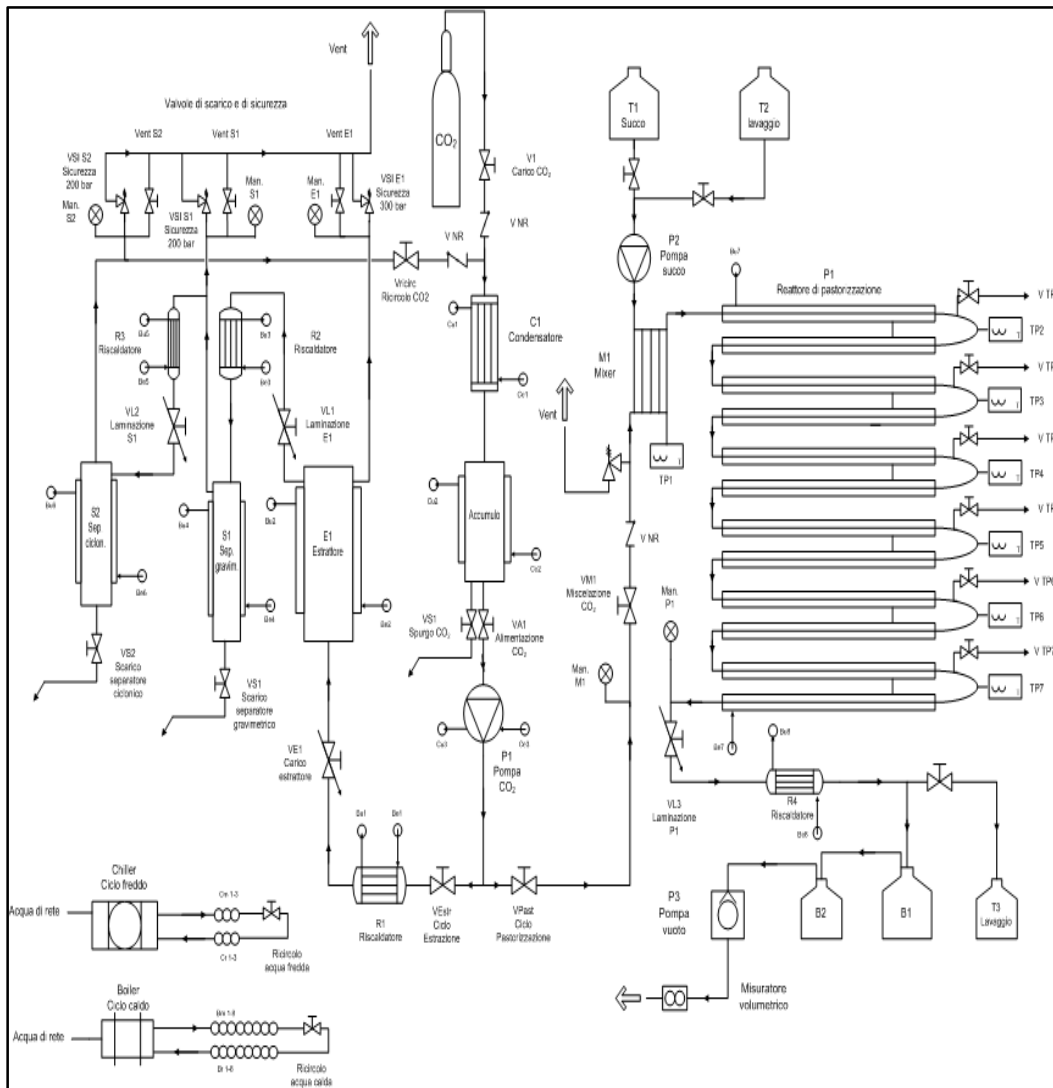


Fig. 22. P&I della componente SFE

2.5 Principali elementi funzionali dell'impianto integrato SFE - SCWO

In considerazione della notevole complessità dell'impianto integrato vengono di seguito riportati solo gli schemi progettuali delle componenti principali del sistema quali il reattore di estrazione SFE – CO₂ ed il reattore di ossidazione SCWO.

2.5.1 Reattore SFE – CO₂

Nella Fig. 23 viene riportato il dettaglio costruttivo del reattore di estrazione SFE – CO₂.

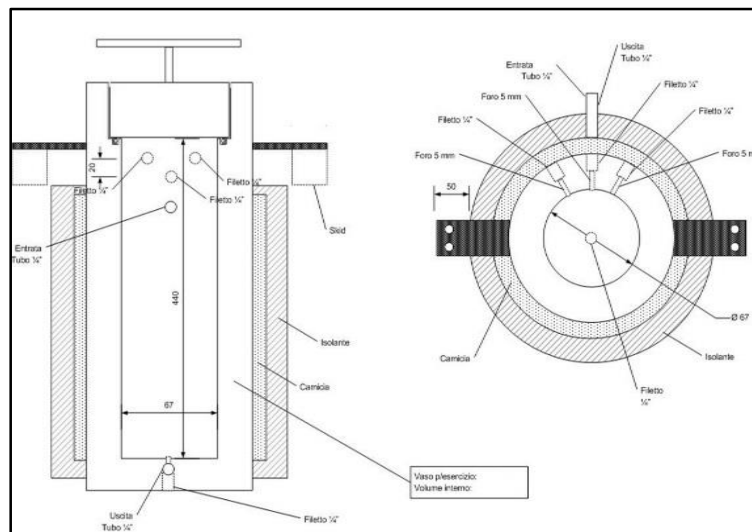


Fig. 23. Dettaglio costruttivo reattore di estrazione SFE

Nelle Fig. 24 e 25 vengono evidenziati il reattore di estrazione con i componenti del sistema di caricamento del sedimento - rappresentato da un cilindro in acciaio AISI 304 - e dei relativi sistemi di chiusura costituiti da setti porosi in acciaio sinterizzato AISI 304.



Fig. 24. Estrattore SFE con dispositivi di caricamento della fase solida e coperchio superiore di chiusura



Fig. 25 Particolari del sistema di chiusura e dell'interno del reattore SFE – CO₂

Nella Fig.26 vengono illustrate le fasi di caricamento del cestello con matrice solida ed il successivo inserimento di questo nel reattore SFE – CO₂.



Fig.26 Caricamento del cestello ed inserimento nel reattore SFE

2.5.2 Reattore SCWO

Nella Fig.27 viene riportato il disegno interno del reattore con in evidenza il corpo di contenimento (sx), la camicia interna con i circuiti di raffreddamento del fluido e l'elemento centrale alla cui sommità si sviluppa la fiamma idrotermale.

Nella figura a destra è visibile il reattore SCWO dopo assemblaggio delle diverse componenti.

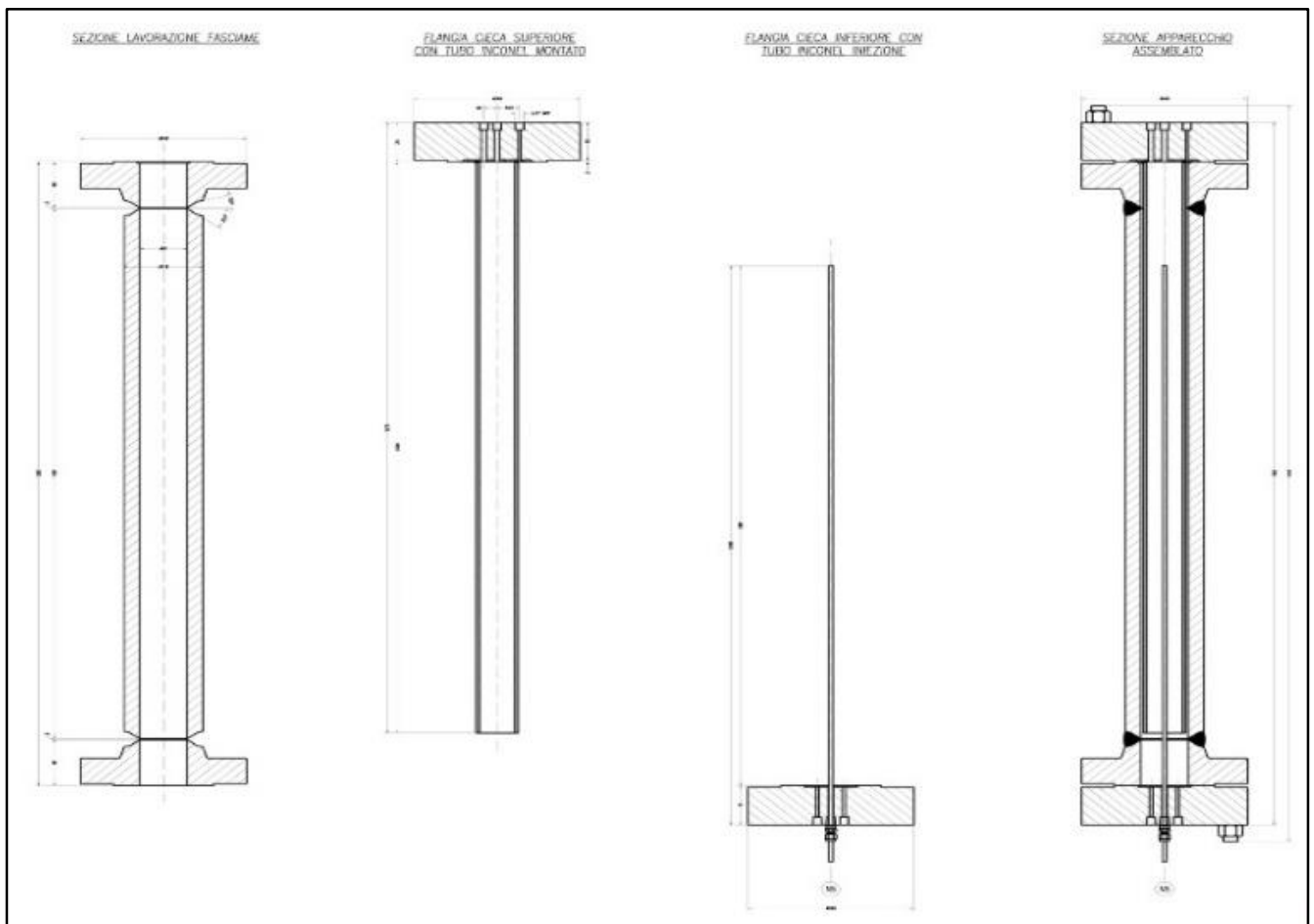


Fig. 27. Reattore di ossidazione SCWO – particolare delle diverse componenti

Nell' immagine successiva (Fig. 28) è visibile il corpo del reattore a differenti stati di assemblaggio e inserimento nell'apposito skid; in Fig.29 viene mostrata la parte superiore del reattore SCWO con il posizionamento dei condotti di immissione del fluido supercritico e l'uscita del liquido di raffreddamento.



Fig.28. Reattore SCWO con (sx) e senza coibentazione esterna (dx)



Fig. 29. Particolare della parte superiore del reattore SCWO con in evidenza i condotti per la fuoriuscita dell'acqua di processo e di raffreddamento

Nella Fig. 30 è rappresentato lo skid completo SFE – SCWO; in evidenza la parte frontale (sx) con i dispositivi (accumulo gas, estrattore, cicloni di separazione) per l'estrazione con gas supercritico mentre a dx sono visibili - in primo piano - lo scambiatore di calore ed il reattore SCWO.



Fig. 30. Immagine anteriore e posteriore dell'impianto integrato SFE – SCWO

3. MATERIALI, METODI E PROCEDURE DI TEST

L'analisi dei dati storici relativi all'inquinamento di suoli e sedimenti dragati nell'area portuale di Venezia ha evidenziato la presenza, come contaminanti più diffusi, di idrocarburi totali e, in particolare, di IPA derivati dallo sversamento di reflui dell'attività chimica e petrolchimica a Porto Marghera; si è quindi deciso di ricercare campioni di sedimenti fortemente contaminati dalle aree industriali contermini – es. Canale dei Petroli – utilizzandoli per la creazione di campioni "ad hoc" standardizzati contenenti concentrazioni significative di IPA.

3.1 Preparazione di campione di sedimento contaminato da IPA

Il protocollo per la realizzazione di campioni è risultato particolarmente laborioso ed il reperimento del campione di sedimento dalle caratteristiche desiderate ha richiesto diverso tempo ma ha consentito l'ottenimento di campioni standardizzati dalle caratteristiche mineralogiche paragonabili alla maggior parte dei sedimenti presenti nell'area oggetto di indagine.

Per l'ottenimento dei campioni "ad hoc" si è utilizzato un sedimento lagunare reale (Fig.31) con elevate concentrazioni in IPA (5780 mg/kg s.s.ca) e idrocarburi totali (13800 mg/kg s.s.ca).



Fig. 31. Recupero di sedimento contaminato da area Canale dei Petroli – Porto Marghera

Il sedimento così caratterizzato è stato miscelato con sabbia pura in modo da riprodurre campioni con le seguenti concentrazioni in IPA:

- **Campione 1** – concentrazione IPA 50 mg/Kg s.s.
- **Campione 2** – concentrazione IPA 75 mg/Kg s.s

In entrambi i casi le concentrazioni in IPA superano abbondantemente le soglie di concentrazione dei sedimenti > C ovvero 20 mg/kg s.s.

In Fig. 32 è visibile la fase di preparazione dei campioni "ad hoc" di sedimento contaminato con IPA per lo svolgimento delle prove di estrazione SFE – CO₂.



Fig. 32. Preparazione campioni di sedimento "ad hoc"

Nelle Tab.7 e 8 sono riportate le specie chimiche presenti nei campioni 1 e 2 prodotti per la sperimentazione SFE – CO₂.

CAMPIONE 1 IPA 50 ppm ca.	1	2	3	Conc. media	Dev. standard
	Mg/kg s.s			Mg/kg s.s	
Naftalene	1,900	1,800	1,400	1,700	0,3
Acenaftlene	0,540	0,430	0,400	0,457	0,1
Acenaftene	4,700	3,800	3,500	4,000	0,6
Fluorene	8,900	5,600	4,700	6,400	2,2
Fenantrene	14,700	13,100	12,300	13,367	1,2
Antracene	1,750	1,580	1,670	1,667	0,1
Fluorantrene	8,700	8,200	7,200	8,033	0,8
Pirene	5,400	4,800	4,200	4,800	0,6
Benzo(a)antracene	1,730	1,660	1,820	1,737	0,1
Crisene	1,490	1,390	1,620	1,500	0,1
Benzo(b)fluorantene	1,100	1,030	1,170	1,100	0,1
Benzo(k)fluorantene	0,480	0,570	0,510	0,520	0,0
Benzo(J)fluorantene	0,540	0,440	0,600	0,527	0,1
Benzo(a)pirene	0,940	0,910	1,030	0,960	0,1
Benzo(e)pirene	0,700	0,670	0,760	0,710	0,0
Perilene	0,272	0,263	0,300	0,278	0,0
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,490	0,460	0,550	0,500	0,0
Dibenzo(a,h)antracene	0,161	0,152	0,181	0,165	0,0
Benzo(g,h,i)perilene	0,470	0,450	0,540	0,487	0,0
Dibenzo(a,i)pirene	0,049	0,045	0,053	0,049	0,0
Dibenzo(a,e)pirene	0,047	0,046	0,056	0,050	0,0
Dibenzo(a,l)pirene	0,076	0,071	0,092	0,080	0,0
Dibenzo(a,h)pirene	0,012	0,013	0,013	0,013	0,0
TOT IPA	55,0	48,0	45,0	49,3	5,1
TOT Idrocarburi	53,0	48,2	62,0	54,4	7,0

Tab. 7. Concentrazione inquinanti nel campione 1 nelle tre aliquote analizzate, media e deviazione standard relativa

CAMPIONE 2 IPA 75 ppm ca.	1	2	3	Conc. media	Dev. standard
	Mg/kg d.w			Mg/kg d.w	
Naftalene	2,700	2,600	2,900	2,733	0,2
Acenaftilene	0,710	0,650	0,570	0,643	0,1
Acenaftene	6,500	5,400	5,700	5,867	0,6
Fluorene	8,700	7,200	7,000	7,633	0,9
Fenantrene	22,800	19,800	20,500	21,033	1,6
Antracene	2,900	2,800	2,510	2,737	0,2
Fluorantrene	15,000	11,800	10,500	12,433	2,3
Pirene	8,900	6,900	6,100	7,300	1,4
Benzo(a)antracene	3,000	2,800	2,400	2,733	0,3
Crisene	2,640	2,570	2,100	2,437	0,3
Benzo(b)fluorantene	1,470	1,770	1,550	1,687	0,1
Benzo(k)fluorantene	0,960	0,840	0,730	0,843	0,1
Benzo(J)fluorantene	0,760	0,780	0,630	0,723	0,1
Benzo(a)pirene	1,560	1,550	1,290	1,467	0,2
Benzo(e)pirene	1,140	1,110	0,960	1,073	0,1
Perilene	0,460	0,460	0,380	0,433	0,0
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,820	0,810	0,690	0,773	0,1
Dibenzo(a,h)antracene	0,280	0,264	0,225	0,256	0,0
Benzo(g,h,i)perilene	0,790	0,790	0,700	0,760	0,1
Dibenzo(a,i)pirene	0,073	0,081	0,080	0,078	0,0
Dibenzo(a,e)pirene	0,079	0,079	0,081	0,080	0,0
Dibenzo(a,l)pirene	0,132	0,131	0,131	0,131	0,0
Dibenzo(a,h)pirene	0,021	0,023	0,024	0,023	0,0
TOT IPA	83,0	71,0	68,4	74,0	7,9
TOT Idrocarburi	122,0	130,0	141,0	131,0	9,5

Tab. 8. Concentrazione inquinanti nel campione 2 nelle tre aliquote analizzate, media e deviazione standard relativa

3.2 Verifica funzionale dell'impianto integrato SFE - SCWO

L'impianto pilota integrato, in virtù dell'elevata innovatività, ha richiesto una meticolosa procedura di test e collaudi al fine di verificare la funzionalità dei singoli componenti in un ambito di sicurezza: in particolare sono state condotte le seguenti attività:

- Prove di inizializzazione: collaudo per la verifica della funzionalità di tutti i sistemi e reattori sviluppati.
- Prove in bianco: messa in marcia dei sistemi e loro valutazione mediante utilizzo di materiali inerti o comunque sostanze non inquinanti; in particolare sono state valutate le capacità di carico dei reattori, le temperature e le pressioni raggiungibili nel reattore SFE e nel reattore SCWO.

Le prove in oggetto hanno consentito, inoltre, la valutazione della sensoristica di processo verificando - per il sistema SFE - l'ottimizzazione dei flussi (supercritici e non) nei diversi comparti dell'impianto (estrattore, separatori) e, per il reattore SCWO, i livelli termici e stabilità della fiamma idrotermale al variare del flusso di carbonio in ingresso.

3.3 Procedura test impianto SFE - CO₂

Di seguito vengono riportate le diverse fasi nelle quali si è articolata la verifica strutturale e funzionale del sistema SFE - CO₂:

- Accensione reattore CO₂ in fase supercritica, verifica dei parametri di processo;
- Prova di circuitazione della CO₂ supercritica (a vuoto, ovvero senza campione nel reattore di estrazione); conduzione di prove e controlli a differenti pressioni;
- Collaudo della tenuta del sistema ed individuazioni di eventuali perdite a differenti pressioni; tale controllo è stato effettuato mediante i sistemi di sensori installati, perdite di carico e controlli idraulici su collegamenti e giunture;
- Valutazione del sistema di recupero e ricompressione della CO₂ a vuoto;
- Verifica della funzionalità dei sistemi di apertura e chiusura dei vasi a pressione.

Prove preliminari volte alla individuazione dei parametri ottimali di processo (portate, temperature e pressioni) sono state condotte mediante l'utilizzo di campioni inerti (acqua e sabbia).

3.3.1 Prove in bianco con acqua

Utilizzo nel reattore di estrazione di un volume pari a 1, 3, 5, 7 litri di acqua distillata.

Sono state realizzate per ogni carico le valutazioni previste per le prove di inizializzazione verificandone le eventuali variazioni ovvero:

- Accensione reattore CO₂ in fase supercritica, verifica dei parametri di processo;
- Prova di circuitazione della CO₂ supercritica a vuoto ovvero senza campione nel reattore di estrazione.
- Valutazione del sistema di recupero e ricompressione della CO₂ a vuoto.
- Valutazione della presenza di eventuali allarmi e valutazione della funzionalità del sistema di remote control e relativo quadro sinottico (PLC).
- Valutazione presenza di acqua residua nell'estrattore al termine della prova e rilevazione di eventuali perdite.

3.3.2 Prove in bianco con sabbia ed acqua

Utilizzo nel reattore di estrazione di 1, 3, 5 kg di sabbia e acqua distillata in rapporto 80% sabbia e 20% in peso di acqua.

Sono state realizzate per ogni carico le valutazioni previste per le prove di iniezione valutandone le eventuali variazioni quindi si è operato nel seguente modo:

- Accensione reattore CO₂ in fase supercritica, verifica dei parametri di processo;
- Prova di circuitazione della CO₂ supercritica con campione di acqua e sabbia nel reattore;
- Valutazione del sistema di recupero e ricompressione della CO₂;
- Valutazione della presenza di eventuali allarmi e valutazione della funzionalità del sistema di remote control e relativo quadro sinottico;
- Prove di campionamento tramite apertura dei vasi a pressione (reattore, separatori);
- Valutazione dal reattore di estrazione dello stato del campione di sabbia ed acqua alla fine della prova e delle eventuali perdite in massa;
- Valutazione dalla fase di condensazione dell'estratto liquido, presenza di acqua limpida e dell'assenza di trascinamenti (es. sabbia) nei separatori.

3.3.3 Procedura test impianto SCWO

Fasi della verifica strutturale e funzionale del sistema SCWO:

- Accensione del reattore mediante acqua ed alcool isopropilico (9-10 %) e valutazione dei tempi di stabilizzazione della fiamma idrotermale;
- Stabilizzazione della fiamma idrotermale e verifica dei flussi di alcool isopropilico ed acqua;
- Valutazione della presenza di eventuali allarmi e funzionalità del sistema di remote control e relativo quadro sinottico (PLC);
- Realizzazione di test di mantenimento della fiamma idrotermale mediante modifica delle percentuali di alcool isopropilico;
- Valutazione della presenza di residui nel reattore come, ad es., formazione di sali o altri depositi.

3.4 Procedura per la certificazione delle unità in pressione

La Direttiva 97/23/CE (PED) relativa al controllo dei rischi e sicurezza degli impianti a pressione prevede la conformità a requisiti di sicurezza di impianti e singole attrezzature che operano ad una pressione massima ammissibile superiore a 0,5 bar.

La certificazione condotta sull'impianto integrato SFE – SCWO è stata così articolata:

- Incarico ad Ente certificatore per la conduzione di verifiche di progetto ed ispettive con fornitura di documentazione tecnica esaustiva;
- Esame dell'Ente certificatore del fascicolo tecnico, con commenti ed eventuale approvazione;
- Eventuali ispezioni su materiali e apparati in pressione da parte dell'Ente certificatore;
- Eventuali approvazioni particolari dei materiali da parte dell'Ente certificatore;
- Ispezioni sui componenti da parte dell'Ente certificatore;
- Valutazione delle qualifiche di procedimenti di lavorazione (es. saldature) e degli operatori addetti;
- Emissione del certificato di conformità in assenza di non-conformità da parte dell'Ente certificatore.

Il superamento positivo dei collaudi funzionali e l'espletamento delle procedure di certificazione di sistemi e apparati ha consentito l'avvio della fase di sperimentazione con impiego di sedimenti contaminati con IPA.

4. RISULTATI

4.1 Estrazione SFE – CO₂ di IPA da campioni di sedimento

Le prove di estrazione sono state condotte su tre aliquote di campione A e B rispettivamente di circa 50 mg/kg sul secco e circa 75 mg/kg in IPA sul secco; tali concentrazioni rappresentano circa 2 e 4 volte la concentrazione massima prevista per la classe > C (20 mg/Kg sul secco).

Le condizioni del processo SFE – CO₂ sono state monitorate dal pannello PLC evidenziato in Fig. 33

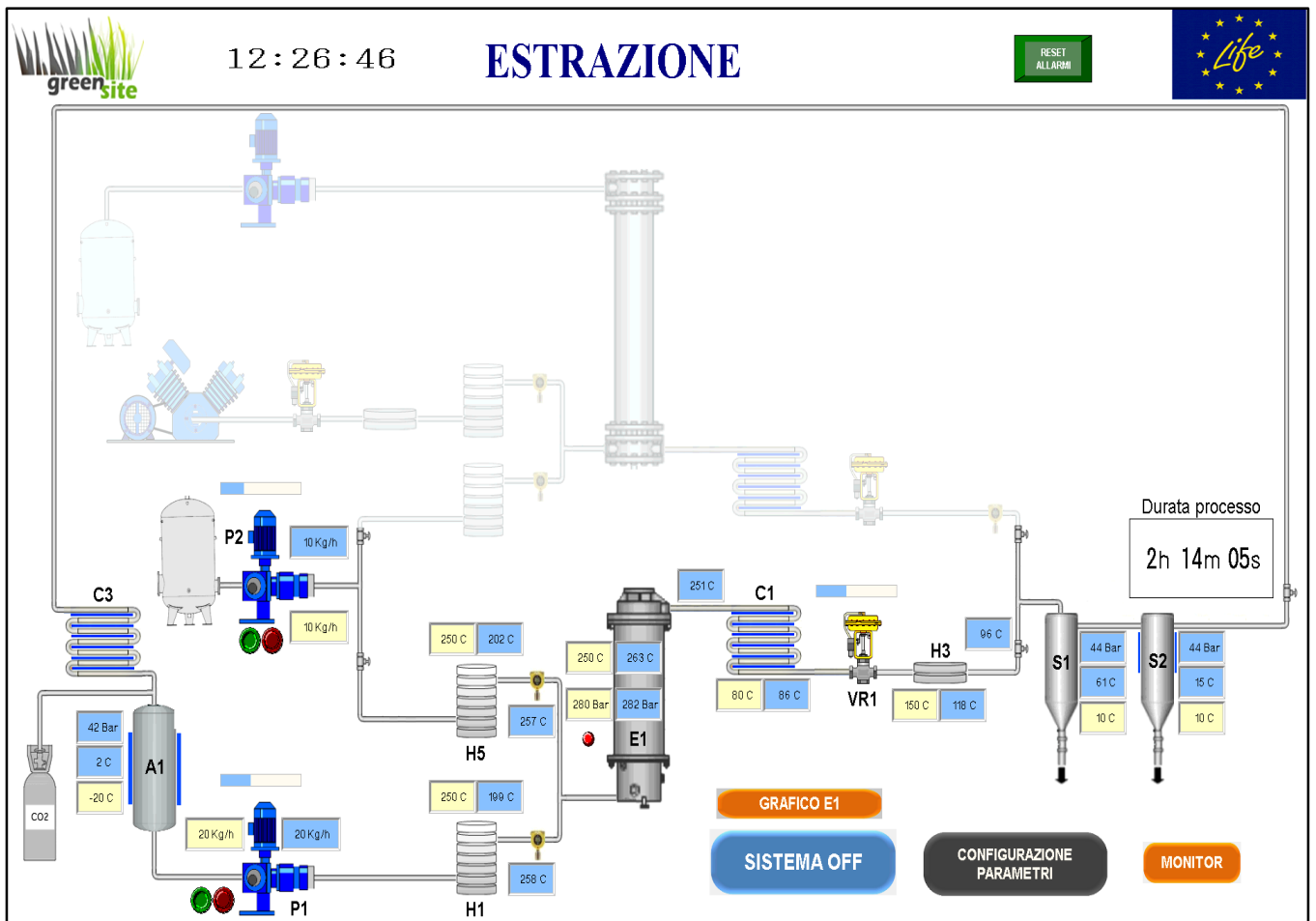


Fig. 33. Immagine da PLC delle condizioni di estrazione di IPA su impianto SFE – CO₂

All'inizio della sperimentazione il tempo di estrazione è stato di 90 minuti; dopo alcuni test, grazie all'elevata efficienza di rimozione di IPA e idrocarburi totali, si è operata una riduzione a 60 minuti per ciclo.

L'analisi dei liquidi estratti è stata condotta prelevando campioni liquidi dal fondo dei separatori S1 e S2 ogni 15 minuti verificando la concentrazione di inquinanti in essi contenuta; l'estratto raccolto è stato successivamente utilizzato nelle prove di ossidazione SCWO (Fig. 33 a,b) .



Fig. 33a. Reattore estrazione SFE con campionature di sedimenti



Fig.33b. Spillamento dell'estratto SFE da separatore ciclonico S1

Il risultato della estrazione di IPA presenti nei campioni A e B è visibile nelle Tab. 9 e Tab. 10.

Camp. A: 50 mg/kg s.s IPA									
		1 ^a Test		2 ^a Test		3 ^a Test		4 ^a Test	
Contaminanti	Conc. prima del trattamento	Campione trattato	Estraz. %	Campione trattato	Estraz. %	Campione trattato	Estraz. %	Campione trattato	Estraz. %
	mg/kg s.s	mg/kg s.s		mg/kg s.s.		mg/kg s.s.		mg/kg s.s	
IPA totali	49,3	0,061	99,9	0,32	99,4	0,49	99,0	0,96	98,1
Idrocarburi totali	54,4	8,9	83,6	<5	95,4	5	90,8	<5	100,0
		90 min.		90 min.		60 min.		60 min.	

Tab. 9. Efficienza rimozione SFE di IPA e idrocarburi totali - campione A

Camp. B: 75 mg/kg s.s IPA									
		1 ^a Test		2 ^a Test		3 ^a Test		4 ^a Test	
Contaminanti	Conc. prima del trattamento	Campione trattato	Estraz. %	Campione trattato	Estraz. %	Campione trattato	Estraz. %	Campione trattato	Estraz. %
	mg/kg s.s.	mg/kg s.s		mg/kg s.s		mg/kg s.s.		mg/kg s.s	
IPA totali	74,0	0,74	99,0	1,19	98,4	0,44	99,4	1,29	98,3
Idrocarburi totali	131,0	<5	100,0	6,7	94,9	8,7	93,4	16,1	87,7
		90 min.		90 min.		60 min.		60 min.	

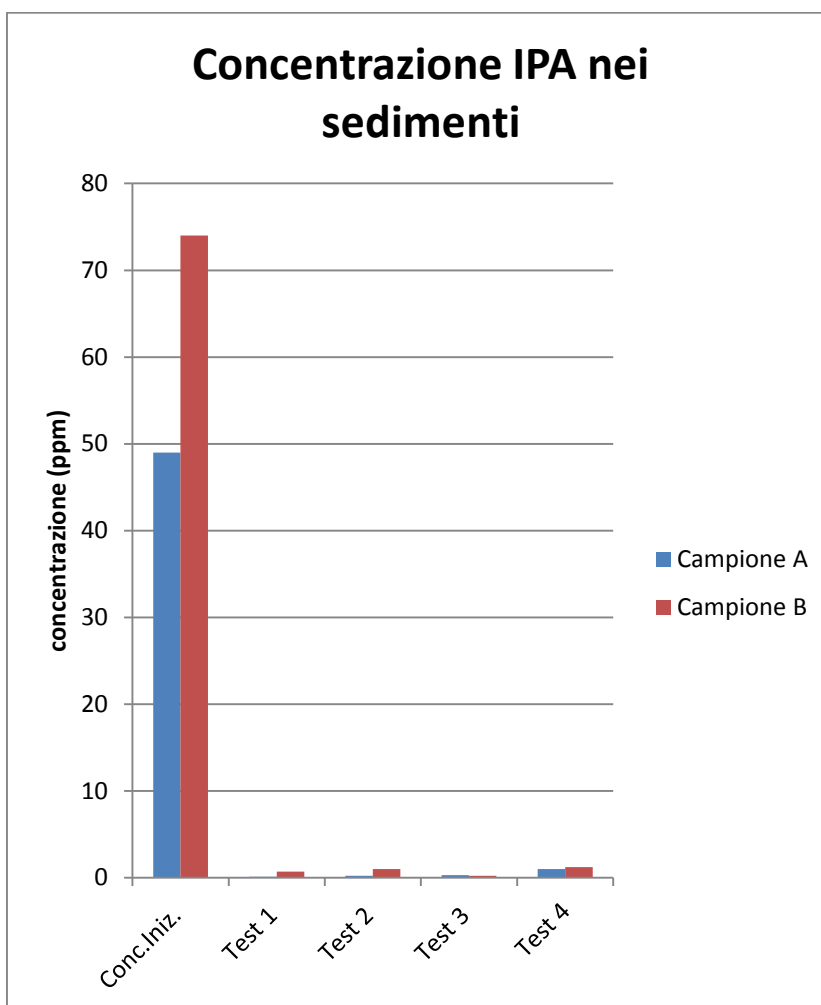
Tab.10. Efficienza rimozione SFE di IPA e idrocarburi totali - campione B

Come evidenziato nelle tabelle Tab.9 e 10, un'alta percentuale (>98%) di rimozione delle componenti organiche - IPA e idrocarburi totali - è stata ottenuta anche con un tempo di estrazione di 60 minuti.

Le condizioni di P e T testate sia per l'estrazione da Campione A che da Campione B sono:

- **P_{estr. E1}** **260 – 280 bar**
- **T_{estr. E1}** **125 - 140 °C**
- **Flx. CO₂** **35 - 40 Kg/h**

Nella Tab.11 è visibile la riduzione della concentrazione di IPA nei campioni A e B a seguito dei diversi test di estrazione SFE – CO₂; in tutte le prove le concentrazioni finali di IPA e idrocarburi totali rientrano (*vedi Par. 2.1*) nei limiti di Classe A secondo la classificazione Protocollo 1993 dei sedimenti.



Tab. 11. Riduzione del contenuto di IPA nei differenti test di estrazione SFE – CO₂

4.2 Ossidazione SCWO di IPA da estratti SFE – CO₂

Le prove di ossidazione con l'impianto pilota SCWO sono state effettuate concentrando gli estratti ottenuti nelle diverse prove di estrazione SFE.

Come indicato nel Par. 7.2 al fine di simulare il comportamento della fiamma idrotermale all'interno del reattore SCWO, sono stati condotti test in bianco preliminari con soluzioni idroalcoliche (alcol isopropilico) verificando come la condizione minima per l'autoalimentazione del processo ossidativo dipenda dalla presenza di almeno il 7% w/w di sostanza organica nel flusso di alimentazione del reattore.

A seguito di questa indicazione, le prove di ossidazione sono state condotte introducendo una miscela acqua + alcool isopropilico sostituita progressivamente con una miscela acqua + idrocarburo pari a circa il 7 - 8% w/w.

Le prove condotte hanno evidenziato l'accensione spontanea della fiamma alle condizioni previste (400°C e 300 bar) ed il suo mantenimento in condizioni stabili (circa 800°C e 300 bar) sia con la miscela acqua + alcool usata per l'accensione, sia con la miscela acqua + idrocarburo.

Per i test di ossidazione su campione reale (Fig. 34, 35) sono state eseguite due prove con miscele di idrocarburi totali con concentrazione variabile pari a 65 - 68 g/L.

La capacità di trattamento del reattore SCWO è stata di 30 l/h di soluzione acqua/ idrocarburi totali mentre la durata del processo ossidativo nei diversi test è stata di qualche frazione di secondo.

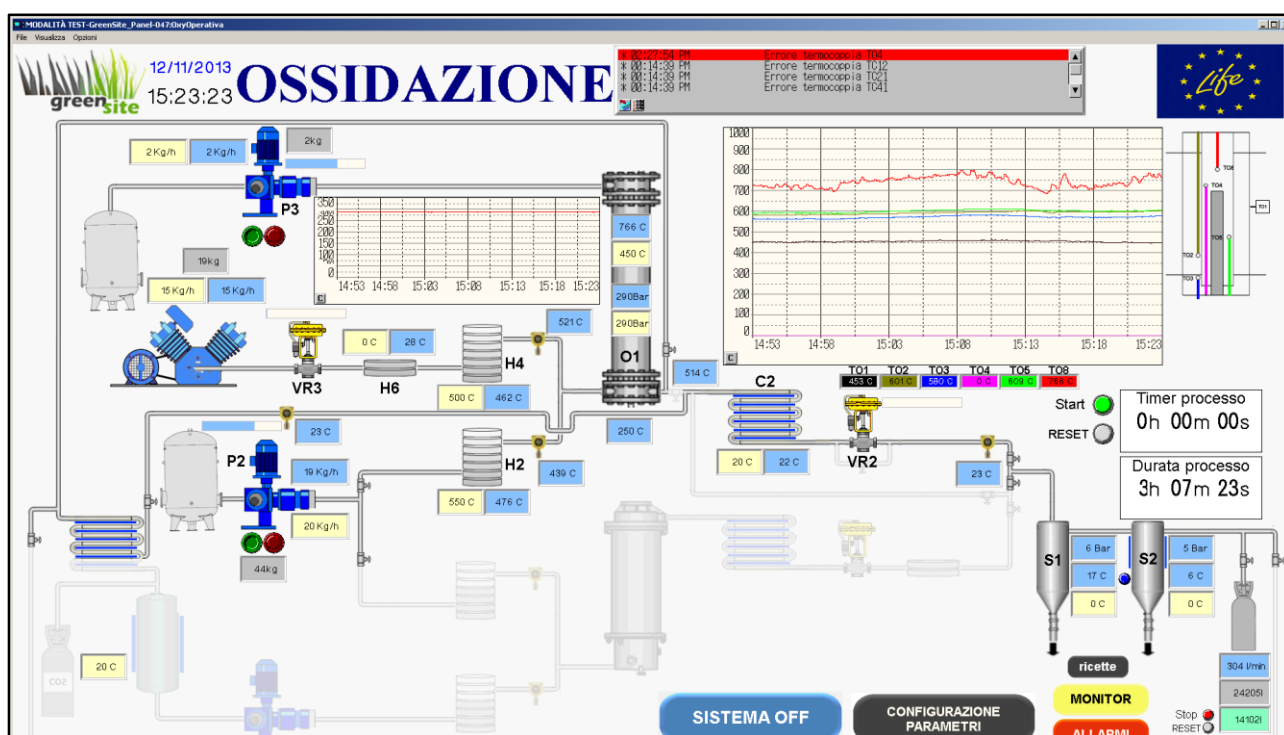


Fig. 34 Visione del pannello di controllo durante una fase del processo SCWO



Fig.35 Raccolta campioni di fluido dopo trattamento SCWO

1 TEST		Estratto SFE	Ossidazione solo alcool isopropilico (7,5%)	Ossidazione estratto	Riduzione contaminanti %	Limiti emissione D.Lgs 152/2006 (scarico in acque superficiali)
pH		5,98	4,58	2,59		
Idroc. TOT	mg/L	68400	<0,1	<0,1	99,99	5
Conducibilità	μS/cm		29,5	343		
TDS	mg/L		<10	<10		80
N TOT	mg/L		<0,1	0,68		20
Cloruri	mg/L		0,728	0,62		1200
Solfati	mg/L		0,75	21,6		1000

Tab.12. Rimozione SCWO contaminanti da Campione 1

2 TEST		Estratto SFE	Ossidazione solo alcool isopropilico (7,5%)	Ossidazione estratto	Riduzione contaminanti %	Limiti emissione D.Lgs 152/2006 (scarico in acque superficiali)
pH		6,14	3,71	2,21		
Idroc. TOT	mg/L	66700	<0,1	7,5	99,98	5
Conducibilità	μS/cm		50,3	878		
TDS	mg/L		<10	<10		80
N TOT	mg/L		<0,1	0,87		20
Cloruri	mg/L		0,371	0,666		1200
Solfati	mg/L		5,15	93		1000

Tab.13. Rimozione SCWO contaminanti da Campione 2

I risultati ottenuti (Tab.12 e 13) sul liquido dopo l'ossidazione dimostrano che l'efficienza del processo è tale da provocare l'ossidazione completa del 99,9% degli IPA e degli idrocarburi totali.

Il liquido in uscita può essere inviato in fognatura previa sola correzione del pH.

Al termine delle prove sperimentali sono stati rilevate alcune problematiche inerenti il funzionamento del reattore SCWO, in particolare:

- a. Presenza di incrostazioni sulla superficie interna del reattore dovute, in particolare, alla problematica rimozione dei sali inorganici prodotti nel corso del processo ossidativo;
- b. Evidenti fenomeni di corrosione all'interno della camera del reattore e nei supporti dell'elemento centrale causati dall' azione dell'acqua supercritica e dalla presenza di ioni cloro a diversi stati di ossidazione. Processi corrosivi sono stati evidenziati anche sul corpo esterno delle sonde di controllo termico inserite all'interno del reattore SCWO.
- c. Corrosione delle guarnizioni in grafite con perdite di pressione dal reattore SCWO (Fig.36)



Fig. 36. Depressurizzazione del reattore SCWO per effetto della corrosione delle guarnizioni

4.3 Valutazione delle emissioni liquide e gassose da pilota SCWO

Durante la seconda prova sono state campionate ed analizzate le emissioni prodotte durante la fase di ossidazione SCWO; tale attività ha comportato - in considerazione degli elevati livelli di P e T° presenti nell'impianto - lo sviluppo di apposite procedure di campionamento e analisi dei gas che consentano l'individuazione di parametri ambientali significativi.

Lo schema di campionamento gas/ liquido utilizzato è riportato nella Fig.37

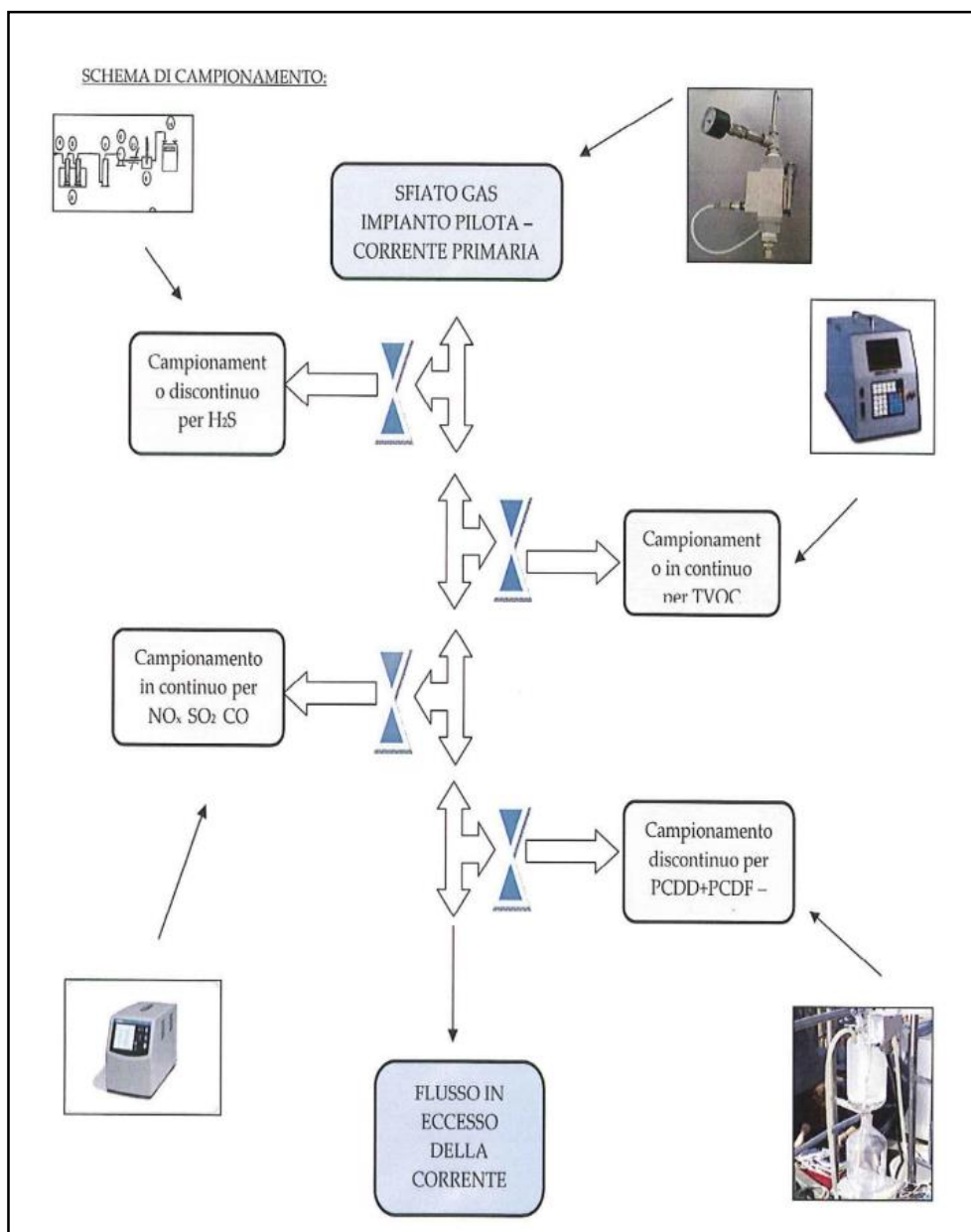


Fig. 37. Schema di campionamento emissioni da impianto SCWO

La necessità di operare la rilevazione in continuo degli off – gas dal reattore SCWO ha comportato lo sviluppo di una strumentazione (Fig.38) per la raccolta di campioni mediante appositi raccordi tipo Swagelok in grado di consentire il campionamento discontinuo di acido solfidrico, IPA, PCB e PCDD+PCDF e l'analisi in continuo mediante GC - MS di monossido di carbonio (CO), diossidi di Azoto totali (NO₂), ossidi di Zolfo (SO₂) idrocarburi incombusti (TVOC) e biossido di carbonio (CO₂).



Fig. 38. Sistema di campionamento e analisi GC – MS dei gas in uscita da reattore SCWO

		Analisi gas durante ossidazione con alcool isopropilico (7,5%)	Analisi gas durante ossidazione SCWO	Limiti emissioni D.Lgs 152/2006
vapore acqueo	%	<1	<1	
TVOC	mg/Nmc	8,4	9,3	
O ₂	% v/v	9	4,7	
CO ₂	% v/v	8,77	11,77	
CO	mg/Nmc	156	14,2	
NO _x	mg/Nmc	<0,1	<0,1	
SO ₂	mg/Nmc	4,2	1,5	
singoli IPA congeneri	ng/Nmc		<2	
Σ IPA	ng/Nmc		25	100.000
Σ PCDD+PCDF	ng/Nmc (I-TEQ)		0,003	10.000

Tab. 14. Analisi effluenti gassosi da impianto SC

Come evidenziato nella Tab.14 i risultati della ossidazione SCWO di idrocarburi totali - in termini di sostanze prodotte in fase gassosa - sono addirittura migliori di quelli ottenuti dall' ossidazione con solo alcool isopropilico; ciò si evidenzia dalla più bassa concentrazione di O₂ e di CO e dal maggior livello di CO₂ che indica chiaramente un processo di combustione molto più performante.

Come è visibile in Tab. 14 sono state monitorate sostanze di maggiore pericolosità quali PCDD/PCDF confermando, sulla base dei limiti della normativa vigente (D.L. 152/2006), l'assoluta mancanza di questi prodotti a monte del processo SCWO.

5. PROBLEMATICHE DI CORROSIONE

La realizzazione di impianti basati su processi di ossidazione/ gassificazione con acqua in fase supercritica impone la soluzione di alcune problematiche legate ai materiali; in particolare la corrosione dei materiali metallici utilizzati nella costruzione dei reattori ad acqua supercritica rappresenta uno dei maggiori problemi nello sviluppo di questa tecnologia.

Le principali cause di corrosione possono essere così elencate:

- Elevate concentrazioni di agenti ossidanti;
- Variazioni estreme di pH (3 – 12) e T (> 600 C);
- Livelli di pressione elevati nel reattore e nel piping;
- Presenza di specie ioniche, radicali liberi, sali e intermedi organo – minerali.

Numerosi studi e ricerche sono state condotte per definire e valutare gli effetti della corrosione sulle superfici a contatto con acqua supercritica (Was et al. 2007).

La gamma di materiali comunemente impiegata prevede l'impiego di acciai della serie 304 – 306 austenici e non (Betova et al, 2007, Gao et al., 2007, Fujisawa et al. 2005, Sun et al. 2009) leghe metalliche a base di nichel (Schroer et al. 2006) , leghe di titanio e tantalio (Asselin et al., 2010), Inconel e leghe ceramiche di differente struttura e composizione (Brunner, 2009, Zhang et al., 2009).

5.1 Ossidazione / corrosione di materiali metallici: aspetti generali

I materiali metallici, a contatto con ambienti aggressivi liquidi o gassosi, tendono a raggiungere uno stato termodinamicamente più stabile; in linea generale i principali meccanismi di corrosione sono:

- Corrosione chimica (o a secco, oppure ossidazione): ambienti privi di acqua allo stato di liquido o di vapore in presenza di alte temperature

Metallo + agenti aggressivi = Prodotti di corrosione

- Corrosione elettrochimica (o ad umido): ambienti che presentano acqua allo stato liquido o di vapore con processi anodici di dissoluzione del metallo (libera elettroni) e processi catodici di riduzione di specie metalliche presenti nell'ambiente.

Metallo + O₂ + H₂O = Prodotti di corrosione

La quantità di metallo uniformemente corrosa (depositata) ad un anodo (catodo) in una soluzione acquosa in un tempo t viene descritta dall'equazione di Faraday:

$$w = itM / nF = jAtM / nF$$

dove:

w = peso del metallo corrosa

i = corrente (A)

M = massa atomica del metallo (g/mole)

n = n° elettroni per atomo prodotto o consumati nel processo corrosivo

F = costante di Faraday (96500 C/mole)

j = densità di corrente (A/cm²)

A = area dell'elettrodo (cm²)

L'attacco corrosivo può essere valutato come:

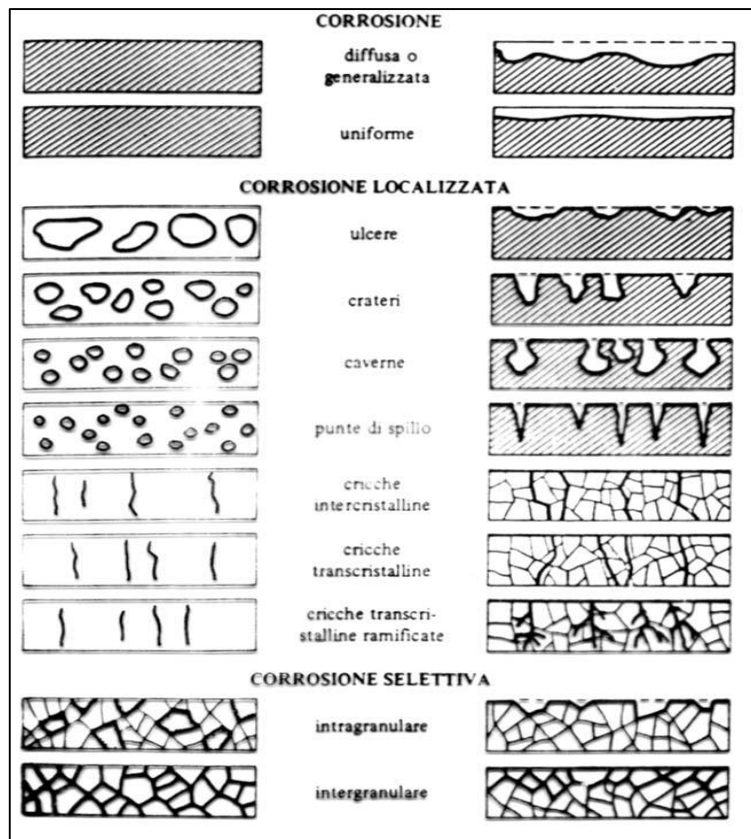
- Intensità della corrosione: Diminuzione di massa per unità di superficie e unità di tempo - mg/dm²/ gg

$$J_{corr} = \Delta m / A \Delta t$$

- Velocità di corrosione (o di penetrazione): Unità di misura mm/anno

$$V_{corr} = \Delta s / \Delta t$$

La raffigurazione generale dei processi corrosivi sulla superficie dei materiali metalli viene evidenziata nella Tab.15



Tab.15. Fenomeni di corrosione di superfici metalliche

Il comportamento degli acciai inossidabili nei confronti dei processi corrosivi dipende, in particolare, dalla presenza e correlazione ionica dei cloruri, dalla concentrazione di ossigeno disciolto, dal pH, temperatura e contenuto in carbonio dell'acciaio stesso.

Rispetto a questo punto è stato definito un parametro utile a classificare gli acciai inossidabili verso la resistenza alla corrosione localizzata denominato *Pitting Resistance Equivalent* (Pre):

$$Pre = \%Cr + 3.3 \cdot \% (Mo + W) + 16 \cdot \%N$$

I principali fenomeni di corrosione a carico dei materiali utilizzati per la costruzione degli impianti SCWO possono essere così elencati (Marrone and Hong, 2009)

- Corrosione superficiale diffusa
- Corrosione localizzata di tipo "pitting"
- Formazione di cricche intercrystalline e transcrystalline
- Corrosione galvanica
- Corrosione selettiva di intra e intergranulare

Nella Fig. 39 vengono evidenziati fenomeni di corrosione su materiali metallici quali AISI 304, 316L, Inconel 625 e 690, a contatto con acqua supercritica alla temperatura di 500 C°.

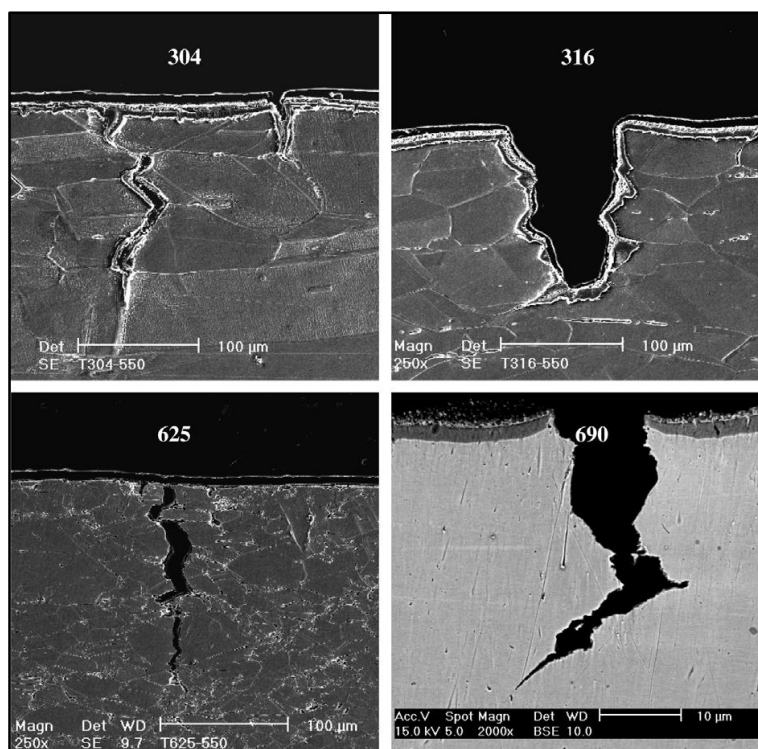


Fig. 39. Microfotografie dei fenomeni di corrosione in acqua supercritica a 500 C° su AISI 304,(a), AISI316L (b), Inconel 625 (c), Inconel 690 (d) (Was et al., 2007)

Per concentrazioni di cloruri fino a 600 ppm può essere impiegato Alloy G mentre per concentrazioni di cloruri superiori a 1000 ppm le sole opzioni possibili sono leghe di nichel C4, C276, C22 o il Titanio.

5.2 Fenomeni di corrosione nell'impianto SFE – SCWO

Nel corso dell'attività di sperimentazione si sono rilevati, a conferma dei dati di letteratura, estesi fenomeni corrosivi a carico di componenti strutturali e funzionali del reattore pilota SFE – SCWO.

In particolare, le pareti interne del reattore SCWO e alcuni elementi del circuito idraulico di adduzione della miscela acqua supercritica – IPA (sonde di controllo, valvole di adduzione, supporti interni) hanno manifestato già dal terzo ciclo di prove, evidenti segni di corrosione superficiale del tipo diffuso (parete interna del reattore) con fenomeni localizzati di “pitting” in particolare a carico dei rivestimenti delle sonde di temperatura (Fig. 40) e dei supporti in AISI 304 (Fig.41) dell'elemento interno del reattore SCWO.

La presenza di soluzioni acquose contenenti concentrazioni di IPA >50 ppm ha determinato la comparsa di fenomeni corrosivi di tipo diffuso anche sulle pareti interne e sul cilindro del reattore di estrazione SFE realizzato in AISI 304 con presenza di corrosione selettiva di tipo intragranulare nelle chiusure filtranti (“fritte”) in acciaio sinterizzato AISI 304.



Fig.40. Corrosione di tipo diffuso in termocoppie con involucro AISI304



Fig. 41. Supporti interni del reattore SCWO – dettaglio - prima (sx) e dopo (dx) del contatto con acqua supercritica

5.3 Sperimentazione di rivestimenti nanotecnologici ad azione anticorrosiva

Il problema dell'elevata corrosione dei materiali metallici utilizzabili nella costruzione di SCWO può essere efficacemente affrontato mediante lo sviluppo e l'applicazione di rivestimenti nanotecnologici di superficie.

L'attività di ricerca ha riguardato la sperimentazione di processi nanotecnologici quali Physical Vapor Deposition - PVD – e Cold Spray al fine di verificare la resistenza alla corrosione dell' acciaio AISI 304 meno costoso di leghe Nichel e Titanio, Inconel, etc ma funzionale - in termini di resistenza a T e P - alla costruzione di reattori SCWO.

5.4 Trattamenti di superficie con tecnologia PVD: aspetti generali

Da qualche anno l'utilizzo di tecniche al plasma per la deposizione di layer nanostrutturati su materiali metallici e/o polimerici si è diffuso nel settore meccanico e dell' automotive.

L'acronimo PVD – Physical Vapor Deposition - indica un processo di deposizione superficiale di specie metalliche veicolate, in presenza di vuoto, da plasma ottenuto da specie gassose in fase ionizzata (Navinšek et al.).

Gli ioni, a causa dell'energia cinetica posseduta e dalla differenza di potenziale applicata al pezzo da rivestire, sono attratti sulla superficie degli oggetti dove condensano e formano il rivestimento desiderato (Fig.42).

Le tecniche di deposizione PVD consentono la deposizione di film sottili superficiali (1- 5 um) che sviluppano proprietà funzionali, di tipo chimico – fisico, sulle superfici metalliche interessate; in particolare:

- Anticorrosione
- Antiaderenza
- Antiusura
- Antigraffio
- Autolubrificanti
- Idrofobicità

La deposizione superficiale avviene all'interno di camere da vuoto (Fig.43) in presenza dei precursori metallico – ceramici attivati dal plasma (ossidi, nitruri, carburi, metalli, etc.) con temperature generalmente inferiori a 100°C.

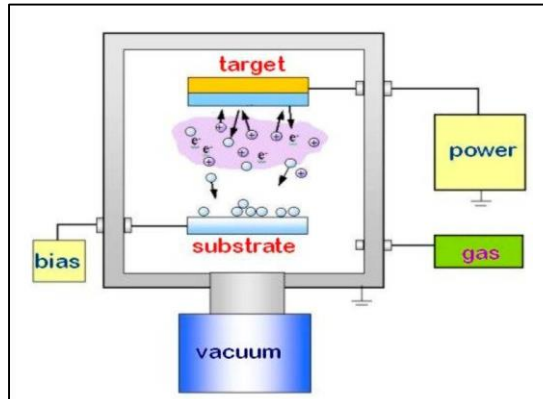


Fig. 42. Schema generale impianto PVD – Nanofab Venezia

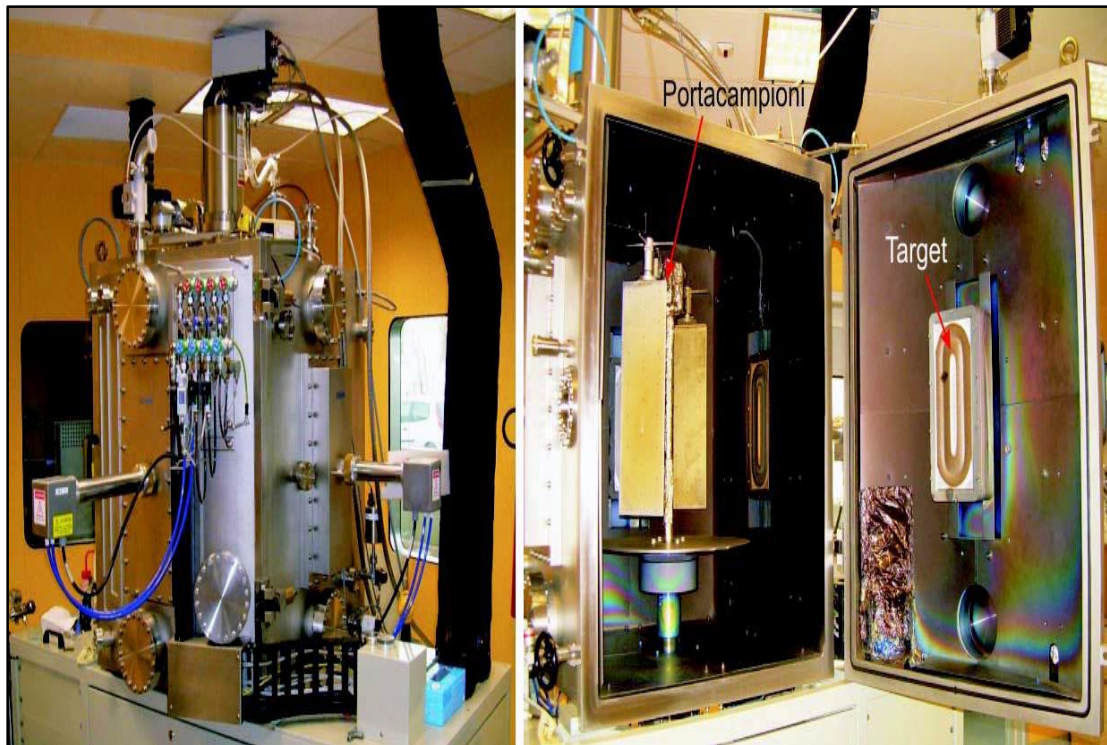


Fig.43. Camera di trattamento PVD – Lab. Nanofab Venezia –

I trattamenti PVD più diffusi - ad es. - nel settore aeronautico e spaziale sono rappresentati da rivestimenti ad elevata durezza a base di nitruri - TiN (Nitruro di titanio) o CrN (Nitruro di cromo) - con elevate caratteristiche di resistenza all'usura; in particolare i rivestimenti a base di CrN e CrAlN (Nitruro di Cromo e Alluminio) sono in grado di abbinare resistenza meccanica (usura abrasiva) e chimica (ossidazione e corrosione), mentre i rivestimenti a base di Ti-MoS₂ (Disolfuro Titanio Molibdeno) conferiscono alle superfici trattate anche proprietà tribologiche (autolubrificanti) utili per la componentistica soggetta a scorrimento.

Con la tecnica PVD sono stati sperimentati i seguenti rivestimenti:

- **PVD - Cr/CrN:**
- **PVD - Cr/CrN/CrAlN**
- **PVD – Ti-MoS₂**

I depositi sono stati effettuati su lastrine in AISI 304 successivamente sottoposte a prove di resistenza alla corrosione secondo il Protocollo ASTM 117B.

5.4.1 Rivestimento PVD – Cr/CrN

Rivestimento costituito di un layer di adesione di cromo metallico ed un rivestimento ceramico a base di nitruro di cromo; il layer di adesione - dello spessore di circa 1/3 del coating complessivo - ha la funzione di ridurre gli stress all'interfaccia con il substrato metallico incrementando l'adesione del rivestimento.

Lo strato ceramico CrN costituisce lo strato superficiale caratterizzato da elevata durezza e resistenza all'abrasione. Lo spessore complessivo del rivestimento è di circa 5µm.

Nella Tab.16 sono riassunte le condizioni di trattamento dei campioni di AISI 304 e nella Fig.44 è visibile una lastrina dopo deposizione.

TECNICA DI DEPOSIZIONE	PVD- Cr/CrN
Target	Cr 99.9%
Preparazione substrati	Sabbiatura – lavaggio ultrasuoni – pulizia con solvente (manuale)
Spessore rivestimento	~ 5 μm (2 μm Cr + 3 μm CrN)
Tempo di deposizione	4 h
Durezza	> 2000HV
Struttura	Reticolo fcc , policristallino (dimensione media dei grani indicativa 50 -250 nm)
Coefficiente di attrito verso AISI 440C a secco	0.35 – 0.55
Resistenza a corrosione secondo ASTM117B (valutata su substrati lucidati)	> 400 h (indicativa)
Resistenza in temperatura	Fino a 500°C

Tab.16. Condizioni operative impiegate nei trattamenti PVD - Cr/CrN



Fig. 44. Piastrina piana in AISI 304 con trattamento PVD - Cr/CrN

5.4.2 Rivestimento PVD - Cr/CrN/CrAIN

Rivestimento costituito da un layer di adesione in cromo metallico, un rivestimento ceramico intermedio in nitruro di cromo ed uno strato superficiale in CrAIN (Al ~ 30% ca.).

Come nel caso di Cr/CrN, il layer di adesione (1/3 ca.) ha la funzione di ridurre gli stress all'interfaccia tra superficie metallica e layer ceramico incrementando l'adesione del rivestimento al supporto.

Il layer ceramico intermedio CrN è caratterizzato da elevata durezza e resistenza all'abrasione, con buona adesione nei confronti del cromo e proprietà intermedie tra il layer di adesione Cr ed il rivestimento superficiale in CrAIN. Il rivestimento superficiale è costituito da CrAIN (spessore di circa 1µm); il materiale ha caratteristiche prettamente ceramiche con durezza superiore a 2500HV, elevata resistenza all'abrasione e alla corrosione.

Se surriscaldato (per brevi periodi) forma uno strato superficiale passivante in grado di proteggere efficacemente il metallo da fenomeni corrosivi anche intensi. Il coating *Cr/CrN/CrAIN* presenta uno spessore complessivo pari a circa 5 µm.

Nella Tab.17 sono riassunte le condizioni di trattamento PVD - Cr/CrN/CrAIN dei campioni in AISI 304 e nella Fig.45 sono visibili delle lastre dopo deposizione.

TECNICA DI DEPOSIZIONE	PVD - Cr/CrN/CrAIN
Target	Cr 99.9%; Al 99.9%
Preparazione substrati	Sabbiatura – lavaggio ultrasuoni – pulizia con solvente (manuale)
Spessore rivestimento	~ 5 µm (2 µm Cr + 2 µm CrN + 1 µm CrAIN)
Tempo di deposizione	6 h
Durezza	> 2500HV
Struttura	Reticolo fcc , policristallino (dimensione media dei grani indicativa 50 -250 nm)
Coefficiente di attrito verso AISI 440C a secco	0.35 – 0.55
Resistenza a corrosione secondo ASTM117B (valutata su substrati lucidati)	> 400 h (indicativa)
Resistenza in temperatura	Fino a 900°C (24 ore continue)

Tab.17. Condizioni operative impiegate trattamenti PVD - Cr/CrN/CrAIN

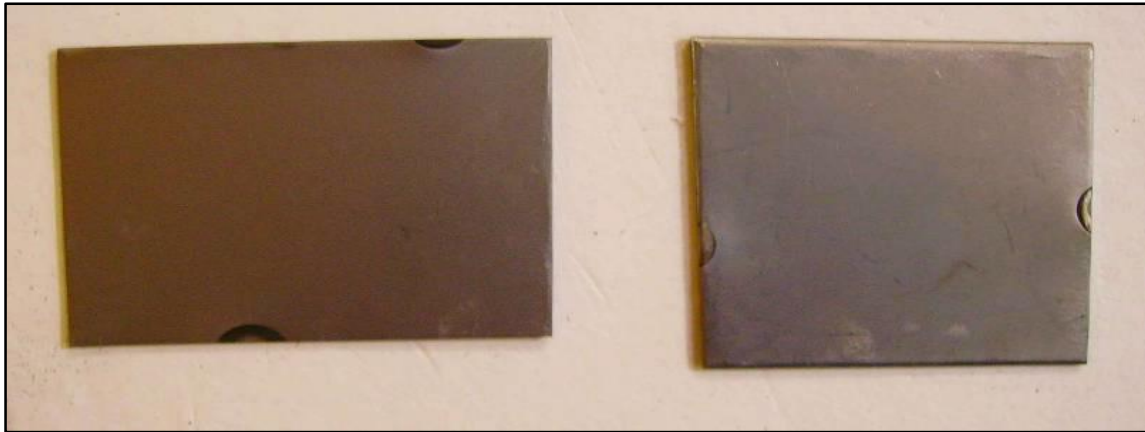


Fig. 45. Piastrine piane in acciaio AISI 304 con trattamento PVD - Cr/CrN/CrAlN

5.4.3 Rivestimento PVD – Ti-MoS₂

Rivestimento costituito da un layer di adesione in titanio metallico e rivestimento ceramico a base di disolfuro di molibdeno e titanio (Titanio 10-20 % ca.); questo rivestimento presenta basso coefficiente di attrito ed elevate caratteristiche autolubrificanti ideali per applicazioni su componentistica in movimento.

Come nel caso dei rivestimenti precedenti il layer di adesione metallico ha la funzione di ridurre gli stress all'interfaccia con il substrato ed incrementare l'adesione del rivestimento al substrato. Lo spessore di questo strato è circa 1/2 del coating e lo strato ceramico-composito in Ti-MoS₂ rappresenta lo strato funzionale. Il rivestimento complessivo presenta uno spessore di circa 2 µm con durezza intorno a 1000HV; in presenza di elevata umidità il disolfuro perde le proprietà lubrificanti poiché reagisce chimicamente fino a formare ossido di molibdeno.

Nella Tab.18 sono riassunte le condizioni di trattamento PVD – Ti-MoS₂ dei campioni di AISI 304.

TECNICA D DEPOSIZIONE	PVD – Ti-MoS₂
Target	MoS ₂ 99.9% Ti 99%
Preparazione substrati	Sabbiatura – lavaggio ultrasuoni – pulizia con solvente (manuale)
Spessore rivestimento	~ 2 µm (1 µm Ti + 1 µm Ti-MoS ₂)
Tempo di deposizione	3 h
Durezza	> 1000HV
Struttura	Reticolo fcc , policristallino (dimensione media dei grani indicativa 50 -250 nm)
Coefficiente di attrito verso AISI 440C a secco	0.018 – 0.15

Tab.18. Condizioni operative impiegate nei trattamenti PVD – Ti-MoS₂



Fig. 45a. Piastrine piane in acciaio AISI 304 con trattamento PVD - Ti-MoS2

Nella Fig. 45a viene riportato il campione trattato con PVD - Ti-MoS2.

5.4.4 Risultati

I risultati della sperimentazione relativa alle caratteristiche di coating in PVD - Cr/CrN e PVD - Cr/CrN/CrAIN su campioni in AISI 304 sono riportati nella Tab 19 .

Rivestimenti	Adesione	Durezza	Attrito	Temperatura	Corrosione	Velocità deposizione
PVD - Cr/CrN	+++	+++	--	+	++	++
PVD - Cr/CrN/CrAIN	++	++	--	+++	+++	--

++++ ottimo, +++ molto buono, ++ buono, + sufficiente, - accettabile, -- basso, --- scarso

Tab.19. Confronto tra caratteristiche funzionali tra PVD - Cr/CrN e PVD - Cr/CrN/CrAIN coatings.

Il rivestimento in PVD - Cr/CrN/CrAIN presenta le migliori caratteristiche funzionali in termini di resistenza alla temperatura e corrosione mentre il rivestimento PVD – Ti-MoS2 non presenta caratteristiche interessanti per il trattamento di materiali metallici utilizzabili nella costruzione di impianti ad acqua supercritica.

5.5 Trattamenti di superficie con tecnologia Cold Spray: aspetti generali

La tecnologia Cold Spray, messa a punto in ambito aeronautico e aerospaziale, consente la deposizione a pressione ambiente di nanopolveri ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) di specie intermetalliche (es. Ni – Al) sulla superficie di metalli aumentandone, in particolare, la resistenza all'attacco acido.

Questa tecnologia permette - dopo opportuno trattamento termico - la realizzazione di rivestimenti di elevato spessore ($> 1 \text{mm}$) dove la dispersione, l'omogeneità e la concentrazione delle fasi intermetalliche può essere modulata grazie ai parametri di processo ed alle condizioni di trattamento termico.

La tecnologia Cold Gas Dynamic Spray utilizzata nella presente sperimentazione impiega gas ad alta pressione (azoto) con accelerazioni delle polveri superiori alla velocità del suono e creazione di rivestimenti di tipo "metallurgico" fortemente adesi al supporto.

Ai fini meccanici, il materiale composito così ottenuto è in grado di garantire un buon compromesso tra resistenza all'impatto - legato alle caratteristiche meccaniche della matrice - e resistenza all'usura;

In Fig.46 è visibile la distribuzione delle fasi intermetalliche Ni – Al depositate sulla superficie del materiale metallico trattato.

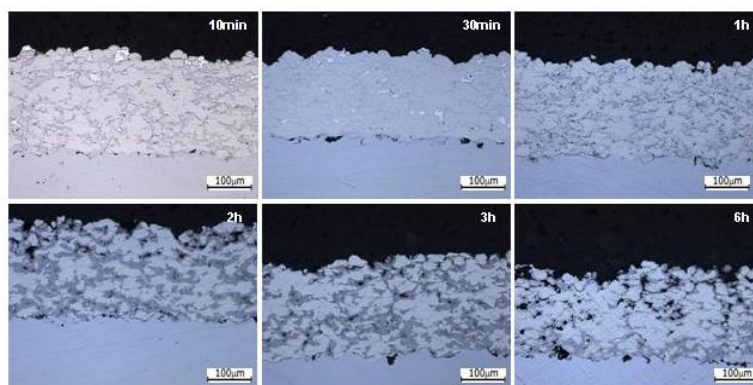
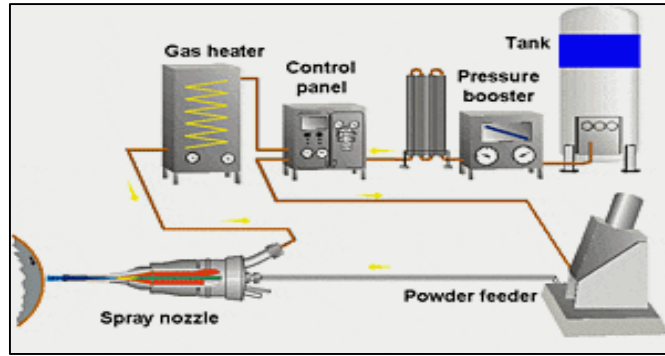
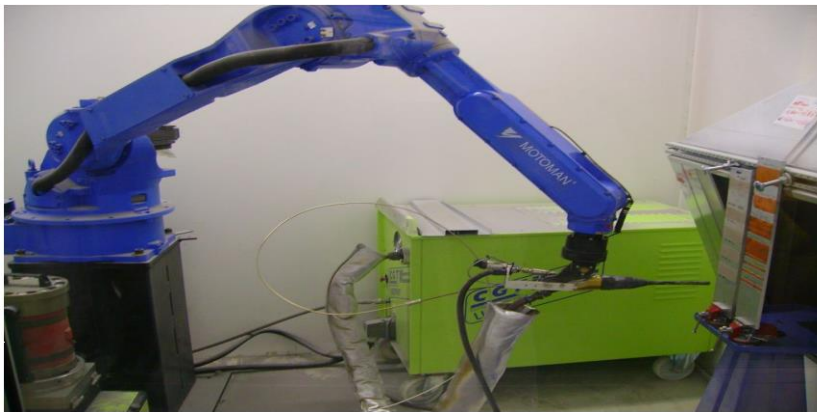


Fig.46. Immagini LOM (200x) depositi Cold Spray Ni – Al durante trattamento termico a 500°C. Lab. Nanofab – Venezia

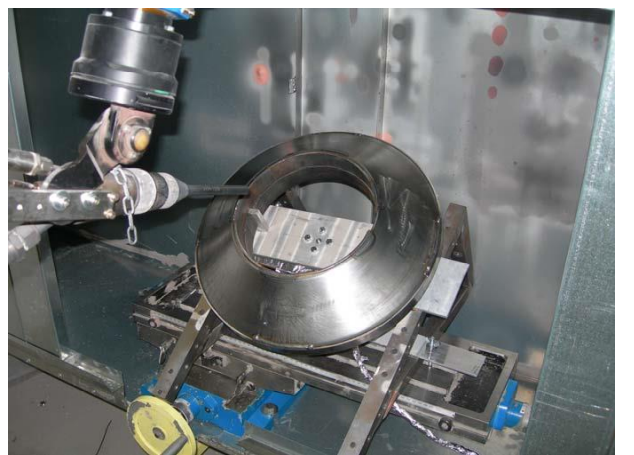
Nelle Fig. 47 a, b, c sono visibili lo schema generale del processo Cold Spray e l'impianto attualmente presente presso i laboratori Nanofab di Venezia.



(a)



(b)



(c)

Fig. 47 Schema generale (a) e particolari (b,c) dell'impianto Cold Spray. Lab. Nanofab – Venezia

5.5.1 Risultati

La sperimentazione condotta ha riguardato la valutazione della resistenza alla corrosione di campioni di acciaio AISI 304 sottoposti a trattamento Cold Spray con deposizione di miscele di nanopolveri di Nichel e Alluminio in layers con spessore di 1 mm ca.

Indagini sperimentali preliminari sono state condotte su lastre in AISI 304 dello spessore di 2 mm e superficie 5 cm (Fig.48) utilizzando una miscela bimetallica di nanopolveri atomizzate sferiche (\varnothing 1 μ m ca.) di metalli puri Ni e Al a diverse percentuali (50:50, 90:10, 95:5).

La presenza di alluminio nella miscela bimetallica comporta generalmente una maggiore deformabilità del rivestimento e - di conseguenza - migliori prestazioni in termini di aderenza ai substrati rispetto alle polveri di Nichel.

Dopo la deposizione, un successivo trattamento termico dei campioni trattati ha comportato la formazione di composti intermetallici NiAl e NiAl₃ caratterizzati da durezza superficiali fino a 1000HV e resistenza alla corrosione chimica, secondo quanto definito dal protocollo ASTM 117B.

Le condizioni operative utilizzate nelle diverse fasi del trattamento Cold Spray sono riportate nella Tab. 20

Miscela di polveri utilizzata	Ni 95 – Al5%
Materiale di supporto	AISI 304
Spessore rivestimento	~ 1mm
Tempo di deposizione	2 – 20 min
Trattamento termico	500°C – 45min
Durezza matrice	~ 300HV
Durezza fasi disperse	~ 1000HV
Resistenza attacco acido ASTM117B	500h

Tab.20. Condizioni operative impiegate nei trattamenti Cold spray



Fig.48. Lastrine in acciaio AISI 304 con coating Cold Spray Ni – Al 50% -50%, 90%-10% e 95%-5%

Al termine della sperimentazione preliminare è stata individuata, per la prosecuzione delle prove di resistenza alla corrosione, la miscela Ni 95%- Al5%

Una prova sperimentale di particolare importanza è stata condotta mediante spruzzatura Cold Spray di una miscela Ni 95% - Al 5% sulla superficie di un campione in acciaio AISI 304 riprodotto una sezione di parete di reattore SCWO.

Oltre alla valutazione della resistenza alla corrosione in ambiente acido (ASTM 117B) è stata valutata anche la durezza in gradi Vickers (HV) dello strato trattato al fine di valutarne la resistenza superficiale (Fig. 49).

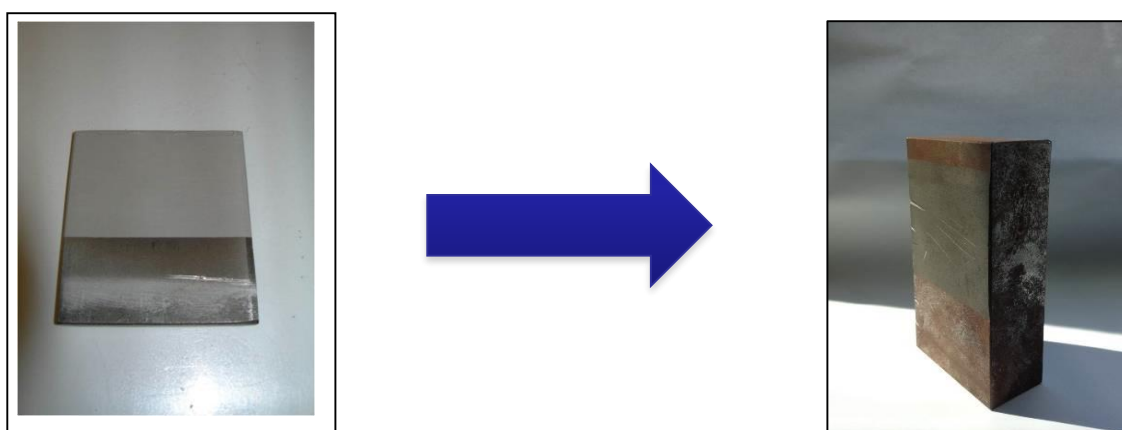


Fig.49. Campionatura di parete del reattore SCWO in AISI 304 con coating Ni95% – Al5% prima e dopo immissione in nebbia acida per tre settimane (ASTM 117B). Sono evidenti sulla superficie trattata del campione di destra le prove di indentatura.

Alla fine della prova di resistenza all'attacco acido sono state realizzate microfotografie SEM (Fig. 50a,b) al fine di evidenziare il livello di aderenza tra riporto nanostrutturato e superficie del supporto metallico; da evidenziare l'assenza di "cricche" sul profilo del riporto Cold Spray.

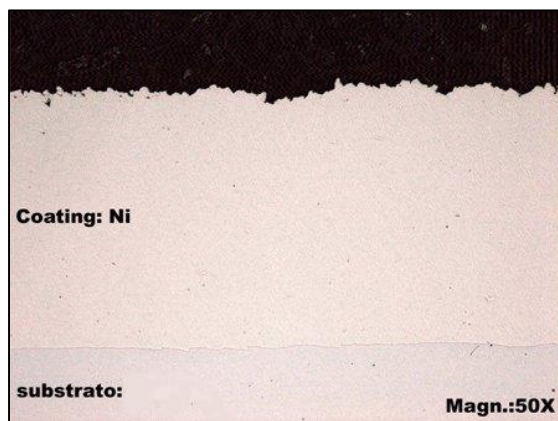


Fig.50a. Microfotografia SEM su coating bimetallico Ni95% –Al5% su AISI 304

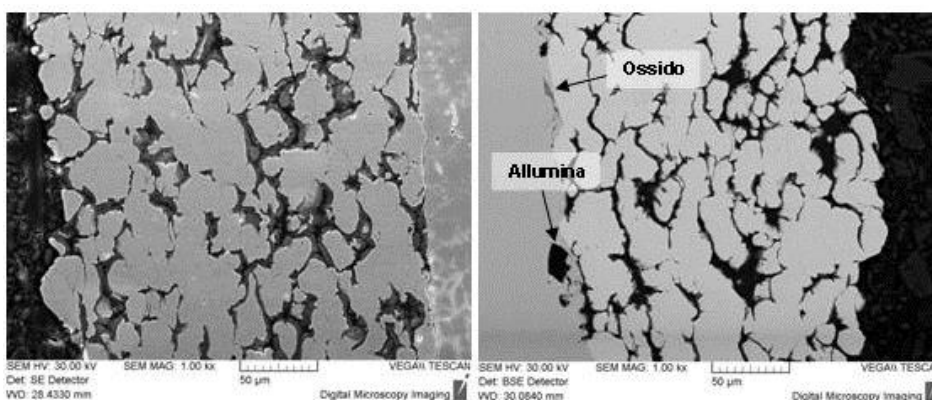


Fig.50b. Immagini SEM relative ai deposito Cold Spray su substrato decapato (sx) e sabbiato (dx).

Dai risultati del test in nebbia acida si evidenzia come il rivestimento bimetallico Ni95% – Al5% depositato sulla superficie del campione in AISI 304 presenta un' elevata resistenza alla corrosione in ambiente acido; in particolare, la presenza del Nichel nella miscela bimetallica determina - a fronte di una limitata (< 1000 HV) durezza superficiale - un' elevato grado di plasticità che – grazie anche alla notevole adesività dall'alluminio - consente una maggiore resistenza alla dilatazione termica del supporto contrastando la formazione di "cricche" superficiali e l'insacco di fenomeni corrosivi nella massa di metallo sottostante.

5.6 Prospettive

L'attività sperimentale svolta consente di evidenziare alcuni aspetti legati alla peculiarità dei trattamenti nanotecnologici di superficie su materiali metallici, in particolare:

- Trattamenti di superficie con tecnologia PVD

La deposizione dei coatings PVD presenta elevata uniformità su tutta la superficie dell'elemento trattato per cui – anche in considerazione dei limiti posti dai volumi delle camera di trattamento PVD disponibili – si ipotizza l'impiego dei trattamenti PVD per tutta la componentistica (es. valvole e componenti accessorie) interessata dal passaggio di liquidi corrosivi e/o in presenza di livelli di pH estremi.

Di contro, a fronte di una maggiore durezza superficiale del rivestimento PVD - Cr/CrN/CrAlN è stato rilevato che la rigidità del coating ed il limitato spessore ($< \sim 5 \mu\text{m}$) esponcano il materiale di base – soggetto normalmente a significativi fenomeni di dilatazione termica - alla formazione di “cricche” superficiali con conseguente innesco di fenomeni corrosivi che andrebbero progressivamente ad interessare gli strati sottostanti del metallo.

- Trattamenti di superficie con tecnologia Cold Spray

La tecnologia Cold Spray, operando in condizioni di pressione e temperatura ambientali, si sta affermando rapidamente in tutti quei settori (es. Gas & Oil, petrolchimica etc) in cui viene richiesta la resistenza alla corrosione termica e chimica di ampie superfici impiantistiche (es. piping oleodotti); la ricerca sviluppata nel corso della Tesi ha evidenziato la possibilità di realizzare coatings intermetallici Ni95% - Al5% di notevole spessore (1 – 5 mm) con elevata resistenza alla corrosione acida ed ai fenomeni di dilatazione termica del materiale di base facendone il candidato ideale per il trattamento delle componenti interne dei reattori SCWO.

Di contro, la configurazione sferica ed il diametro limitato dei reattori SCWO non consente un orientamento ottimale dell'ugello di spruzzamento delle miscele bimetalliche rendendo necessario lo sviluppo di sistemi di spruzzatura Cold Spray adattabili alle differenti geometrie reattoristiche.

L'attività sperimentale condotta non esaurisce di certo la gamma delle potenzialità offerte dalle nanotecnologie nel trattamento superficiale dei materiali utilizzabili nella costruzione di impianti SCWO; molte altre tecnologie (PECVD, DLC, trattamenti SOL- GEL, Sputtering, etc) andrebbero indagate per individuare i trattamenti più idonei per la risoluzione dei problemi funzionali dei reattori SCWO e che limitino il ricorso a materiali costosi e di difficile reperibilità.

6. CONCLUSIONI

Il trasferimento di tecnologie tra settori diversi rappresenta uno degli elementi caratterizzanti dello sviluppo “green” in settori strategici come l’industria chimica, la bioindustria, l’energetica ed il risanamento ambientale. Come evidenziato nelle parti introduttive, i fluidi supercritici e le nanotecnologie rappresentano elementi di forte innovazione per il manifatturiero avanzato combinando multifunzionalità, elevate performances e limitati impatti su prodotti e ambiente.

Scopo della presente Tesi di Dottorato è stata la valutazione dell’efficacia di fluidi - gas e acqua – allo stato supercritico nell’ estrazione (SFE – CO₂) e successiva ossidazione (SCWO) di IPA e idrocarburi presenti nei sedimenti lagunari dell’area industriale di Porto Marghera.

Mentre l’estrazione con gas supercritico viene attualmente impiegata in molti settori industriali, la tecnologia dell’acqua supercritica è oggetto di intensa sperimentazione a livello mondiale (OECD 2014) nell’ambito dello sviluppo dei reattori nucleari di IV generazione (SCWR).

Oltre a testare la capacità ossidativa nei confronti di idrocarburi fortemente impattanti (es. IPA) su salute e ambiente è stato affrontato, nell’ambito della sperimentazione, il problema della corrosione cui vanno soggetti i materiali metallici a contatto con il fluido supercritico; l’attività in oggetto ha comportato la sperimentazione di rivestimenti nanotecnologici superficiali su materiali metallici (es. acciaio AISI 304) molto più economici rispetto a quelli (es. Inconel 625, Ni – Ti Alloy, etc.) generalmente utilizzati in condizioni estreme di pH, pressione e temperatura.

L’attività di sperimentazione è stata articolata nei seguenti punti:

- Progettazione e realizzazione di un impianto integrato SFE – SCWO;
- Definizione e messa a punto di protocolli per il testaggio dell’impianto pilota integrato;
- Conduzione di prove di estrazione e ossidazione di IPA e idrocarburi totali presenti in campioni di sedimenti lagunari;
- Sperimentazione di rivestimenti nanostrutturati su campioni metallici in acciaio AISI 304 per la verifica della resistenza a processi corrosivi causati, in particolare, dal contatto con acqua supercritica.

Dai risultati ottenuti è stata dimostrata l’efficacia dei gas e dell’acqua in fase supercritica nella rimozione e successiva ossidazione di IPA e miscele di idrocarburi presenti ad elevate concentrazioni nei sedimenti portuali senza comportare emissioni in atmosfera.

L' estrazione con anidride carbonica supercritica di miscele IPA e idrocarburi totali (50 e 75 mg/ kg di s.s) da sedimenti lagunari è stata superiore al 99% con tempi di rimozione dell'ordine di 60 minuti ca. impiego di 30 – 35 Kg/h di CO₂ e consumi energetici (per ciclo estrattivo di 6 Kg) pari a circa 20 kWh.

La rimozione degli idrocarburi così operata permette la riclassificazione (Protocollo 1993) dei sedimenti da oltre C ad A consentendone il riutilizzo in opere di ricomposizione lagunare.

L'applicazione del trattamento FSE – CO₂ di sedimenti contaminati da idrocarburi su larga scala è condizionata dalla risoluzione di alcune problematiche tecnologiche e funzionali quali:

- Contenuto di acqua nei sedimenti > 12 – 15 %
- Realizzazione di impianti modulari di estrazione in continuo sperimentando, ad es., geometrie a vite continua per l'alimentazione del reattore di estrazione in controcorrente con un flusso di CO₂ consentendo – fermo restando il mantenimento della pressione interna - un aumento significativo dei volumi di sedimenti inquinati da trattare.

La sperimentazione del reattore SCWO ha evidenziato risultati molto interessanti per il trattamento di fluidi acquosi con concentrazione di 66 – 68 gr/l in IPA e idrocarburi totali; il processo ossidativo avviene istantaneamente ed i residui sono rappresentati principalmente da CO₂ e composti inorganici derivanti dalla salificazione di eteroatomi (Cl, Br).

Il consumo energetico, per volumi di 40 – 45 l/h di fluido trattato, è stato pari a circa 35 - 40 kWh al lordo di potenziali recuperi termici dal reattore.

Il processo di reazione idrotermale supercritica avviene in circuito completamente chiuso e la verifica delle performances del processo ossidativo è stata ottenuta mediante analisi GC – MS in continuo di flussi prelevati a valle del reattore SCWO; l'attività analitica condotta ha verificato l'assenza, nei flussi in uscita, di IPA ed altri elementi chimici fortemente impattanti quali PCDD+PCDF dimostrando l'elevata efficienza del processo SCWO.

La performance del reattore SCWO indica chiaramente come questa tecnologia si presti particolarmente al trattamento di liquidi ad elevato contenuto organico la cui concentrazione in carbonio, standardizzata sopra il 7%, consente un'efficiente autosostentamento della fiamma idrotermale ed un' azione ossidativa anche nei confronti di specie chimiche – es. diossine, etc. – molto impattanti.

Riguardo gli sviluppi in campo ambientale dell'acqua allo stato supercritico risulta necessario lo studio, mediante modelli matematici avanzati (Fluidodinamica computazionale – CFD – etc.) dei profili termici e fluidodinamici che si sviluppano nel corso dei processi ossidativi anche in previsione di un recupero energetico dal sistema.

Altro scenario di sviluppo è rappresentato dalla ricerca di soluzioni reattoristiche più efficienti in grado di impedire, o limitare fortemente, i fenomeni di intasamento del reattore SCWO ad opera dei sali inorganici prodotti durante l'ossidazione; al riguardo l'evoluzione di una geometria reattoristica di tipo "transpiring wall" potrebbe rappresentare una soluzione impiantistica interessante per l'industrializzazione di impianti SCWO.

Ulteriore elemento di innovazione riguarda la sperimentazione di trattamenti nanotecnologici finalizzati all'aumento della resistenza dei materiali metallici all'azione corrosiva dell'acqua supercritica; la deposizione Cold Spray di una miscela di nanopolveri Ni95% - Al5% su campioni in acciaio AISI 304 ha evidenziato, in particolare, un significativo aumento della resistenza di AISI 304 alla corrosione rappresentando – a fronte di ulteriori approfondimenti sperimentali – un' interessante alternativa all'utilizzo di leghe metalliche di costo elevato e difficile reperibilità nella costruzione di impianti SCWO.

Questa Tesi di Dottorato ha rappresentato, al di là dei risultati tecnologici e delle potenzialità di sviluppo, un'interessante momento di confronto multidisciplinare tra settori diversi - ingegneria, chimica industriale, nanotecnologie e nuovi materiali, chimica analitica ambientale, scienze ambientali - condizione, a mio parere, fondamentale per lo sviluppo di Know – how e tecnologie ambientali avanzate ad elevato valore aggiunto.

7. BIBLIOGRAFIA

"Accordo di Programma Quadro per l'attuazione degli interventi di confinamento, tramite marginamento delle sponde, delle aree a terra incluse nel perimetro del Sito di Bonifica di Interesse Nazionale di Venezia - Porto Marghera e di gestione dei sedimenti più inquinati presenti nei canali industriali e portuali" 2006.

Accordo di Programma per la Bonifica e la Riqualificazione Ambientale del Sito di Interesse Nazionale di Venezia - Porto Marghera e Aree Limitrofe" 16/04/2012.

Anitescu, G., Tavlarides, L.L., 1997 Solubilities of solids in supercritical fluids II. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + CO₂/co-solvent, *J. Supercrit. Fluids* 11 37–51.

Anitescu, G., Tavlarides, L.L., 1997 Solubilities of solids in supercritical fluids I. New quasi statistic experimental method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + pure fluids, *J. Supercrit. Fluids* 10 175–189.

Anitescu, G., L.L. Tavlarides, L.L. 1999 Solubility of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO₂, CO₂/MeOH and CO₂/*n*-C₄H₁₀, *J. Supercrit. Fluids* 14 197–211.

Anitescu, G., Tavlarides, L.L., 2006 *The Journal of Supercritical Fluids* Volume 38, Issue 2, September, Pages 167-180.

Bertucco A., Vetter G., (Eds) 2001 *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, Elsevier Sci., Amsterdam.

Brennecke, J.F., 1989 C.A. Eckert, Phase equilibria for supercritical fluid process design, *AIChE J.* 35 1409–1427.

Bröll D¹, Kaul C, Krämer A, Krammer P, Richter T, Jung M, Vogel H, Zehner P. 1999 Chemistry in Supercritical Water. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1999 Oct 18;38(20):2998-3014.

Brunner, G. 2009 Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes. Volume 47, Issue 3, Pages 382-390 20th Year Anniversary Issue of the *Journal of Supercritical Fluids* *The Journal of Supercritical Fluids*.

Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e impiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia 1993 Protocollo d'Intesa sui fanghi tra il Ministero dell'Ambiente, Regione Veneto, Provincia di Venezia e i Comuni di Venezia e Chioggia.

Cardellicchio, N., Cavalli, S., Ragone, P., 1996 Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments and GC–MS analysis, *Polycycl. Aromat. Compd.* 9 365–372.

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale".

DPCM - Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera - 12 febbraio 1999,

Donghai Xu, Shuzhong Wang*, Xingying Tang, Yanmeng Gong, Yang Guo, Yuzhen Wang, Jie Zhang; 2012 Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge. *Chemical engineering research and design* 90. 288–297.

Fang Z, Smith RL, Inomata H, Arai K. 1999 Phase behavior and reaction of polyethylene terephthalate water systems at pressures up to 173MPa and temperatures up to 490 °C. *J Supercrit Fluids*;5(3):229–43.

Gong, W.J., Li, F., Xi, D.L., 2008. Oxidation of industrial dyeing wastewater by supercritical water oxidation in transpiring-wall reactor. *Water. Environ. Res.* 80, 186–192.

Gong, W.J., Li, F., Xi, D.L., 2009. Supercritical water oxidation of acrylic acid production wastewater in transpiring wall reactor. *Environ. Eng. Sci.* 6, 131–136.

Guigard, S.E., W.H. Stiver, W.H., 1998 A density-dependent solute solubility parameter for correlating solubilities in supercritical fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 3786–3792.

Harris, R.A., Wilken, M., Fischer, K., Letcher, T.M., Raal, J.D., Ramjugernath, D., 2007 High pressure vapor–liquid equilibrium measurements of carbon dioxide with naphthalene and benzoic acid, *Fluid Phase Equilib.* Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments 260 60–64.

Holgate HR, Meyer JC, Tester JW. 1995 Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water. *AIChE J*;41 (3):637–48.

ISPRA-ex ICRAM e MAV, 2004 Piano di caratterizzazione dei canali industriali inclusi nella perimetrazione del Sito di bonifica di Interesse Nazionale di Venezia Porto Marghera.

ISAP 2005 - Indagine sui sedimenti e sulle acque dei canali di Porto Marghera e delle aree lagunari antistanti" MAV/CVN – ICRAM.

Jaka S., Suryadi I., 2009, Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review, *Journal of Hazardous Materials* Volume 161, Issue 1, 15 January 2009, 1-20.

Jonathan Kamler and J. Andres Soria. 2012. Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery. *Gasification for Practical Applications*", Chapter 6 Edited by Yongseung Yun, ISBN 978-953-51-0818-4.

Kawasaki, S.I., Oe, T., Anjon, N., Nakamori, T., Suzuki, A., Arai, K., 2006. Practical supercritical water reactor for destruction of high concentration polychlorinated biphenyls (PCB) and dioxin waste streams. *Process Saf. Environ. Prot.* 84, 317–324.

Kritzer P and Dinjus E.;2001 An assessment of supercritical water oxidation (SCWO). Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chem Eng J* ;83:207–14.

Li L, Portela JR, Vallejo D, Gloyna EF. 1999 Oxidation and hydrolysis of lactic acid in near-critical water. *Ind Eng Chem Res*;38(7):2599–606.

Lau, E.V., S. Gan, S., 2010 Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils, *International Journal of Analytical Chemistry*, Volume 2010 (2010), Article ID 398381 9.

Librando, V., Hutzinger, O., Tringali, G., Aresta, M., 2004 Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples, *Chemosphere* 54 1189–1197.

Liu, G.T., Nagahama, K., 1996 Solubility of organic solid mixture in supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids* 9 152–160.

Marr, R., Gamse, T., 2000, Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review, *Chem. Eng. Process.* 39 19–28.

Marulanda, V., Bolanos, G., 2010. Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: laboratory-scale data and economic assessment. *J. Supercrit. Fluids* 54, 258–265.

Miller, D.J., Hawthorne, S.B., Clifford, A.A., Zhu, S., 1996 Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical carbon dioxide from 313K to 523K and pressures from 100 bar to 450 bar, *J. Chem. Eng. Data* 41 779–786.

Mishra, V.S. Mahajani, V.V. and Joshi, J.B., 1995, Wet air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1), 2-48.

Nilsson, T., Bowad, S., Pilosz, K., Mathiasson, L., Hawthorne, S.B., 2000 Introducing selective supercritical fluid extraction as a new tool for determining sorption/desorption behavior and bioavailability of persistent organic pollutants in sediment, *J. Biochem. Biophys. Methods* 43 295–311.

Notar, M., Leskovsek, H., 2000 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments using a new ASE-SFE extraction technique, *Frensenius J. Anal. Chem.* 366 846–850.

OECD 2014 Nuclear Energy Agency for the Generation IV International Forum: Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems

Protocollo d'Intesa sui fanghi dell'8 aprile 1993 tra il Ministero dell'Ambiente, la Regione Veneto, la Provincia di Venezia e i Comuni di Venezia e Chioggia, recante "*Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e impiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia*"

Portela, J.R., Sánchez-Oneto, J., Vadillo, V., Jarana, B.G., Nebot, E. and Martínez de la Ossa E., 2008, Direct Injection of Oil Waste in a Supercritical Water Oxidation Reactor at Pilot Plant Scale. Proceedings 11th European Meeting on Supercritical Fluids. New Perspectives in Supercritical Fluids: Nanoscience, Materials and Processing. Barcelona, 4th–7th May.

Quitain AT, Faisal M, Kang K, Daimon H, Fujie K. 2002 Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. *J Hazard Mater B*;93:209–20.

Reverchon, E, et al., De Marco, I., 2006, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids* 38 146–166.

Sasaki et al., Sasaki M, Fang Z, Fukushima Y, Adschiri T, Arai K. 2000 Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Ind Eng Chem Res*;39:2883–90.

Schroer, C., Konys, J., Novotny, J., Hausselt, J., 2006. Aspects of the corrosion kinetics for binary nickel–chromium alloys under conditions found in supercritical water oxidation plants processing chlorinated substances. *Corrosion* 65, 444–459.

Sunarsoa, J, Suryadi I, Widya M., 2009 Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. *Journal of Hazardous Materials* Volume 161, Issue 1, Pages 1-20.

Tassinato. G, Cravin. G., " Supercritical fluids technologies for sediment remediation", Seminario "Innovazione sulla gestione e bonifica di siti contaminati", Ecomondo, Fiera di Rimini. 9 novembre 2012

Tassinato, G. Supercritical fluids and ionic liquids: new horizons of green chemistry. Convegno "Tecnologie innovative per l'efficienza infrastrutturale e la salvaguardia ambientale", Sala Congressi Santa Apollonia Venezia 13 Dicembre 2013

VPRG per Porto Marghera - DGRV n. 350 del 09/02/1999.

Veriansyah, B., Kim, J.D., 2007. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: a review. *J. Environ. Sci.* 19, 513–522.

Was, G.S., Ampornrat, P., Gupta, G., Teyseyre, S., West, E.A., Allen, T.R., Sridharan, K., Tan, L., Chen, Y., Ren, X., Pister, C., 2007. Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water. *J. Nucl. Mater.* 371, 176–201.

Wei, C.H., Yan, B., Hu, C.S., 2007. PCBs treatment by sub-supercritical water catalytic oxidation, thermolysis and reduction. *Prog. Chem.* 19, 1275–1281.

Wenzhi He*, Guangming Li, Lingzhao Kong, Hua Wang, Juwen Huang, Jingcheng Xu; 2008 Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes; *Resources, Conservation and Recycling* 52 691–699

Yamini, Y., Bahramifar, N., 2000 Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data* 45 53–56.

Yamini, Y., Bahramifar, N., 2000 Solubilities of mixed acenaphthene, fluoranthene, and triphenylene in supercritical carbon dioxide and the separation of binary solid mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data* 45 1129–1132.